

附件 3

《污染地块土壤和地下水中挥发性有机物  
采样技术导则（征求意见稿）》  
编制说明

《污染地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则》

标准编制组

二〇一八年六月

项目名称：污染地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则

项目统一编号：2015-21

承担单位：北京市环境保护科学研究院

编制组主要成员：夏天翔 姜林 钟茂生 贾晓洋 张丽娜 李培中 丁爱  
中 陈素云 王彤 胡清

标准所技术管理负责人：朱静

监测司项目负责人：赵国华

# 目 录

<b>1 项目背景</b> .....	<b>1</b>
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
1.3 关于标准名称的修改.....	2
<b>2 标准制修订必要性分析</b> .....	<b>3</b>
<b>3 国内外相关标准情况</b> .....	<b>5</b>
3.1 国外相关标准情况.....	5
3.1.1 土壤中挥发性有机物采样.....	5
3.1.2 地下水中挥发性有机物采样.....	7
3.2 国内相关标准情况.....	9
3.2.1 土壤中挥发性有机物采样.....	9
3.2.2 地下水中挥发性有机物采样.....	15
<b>4 标准制修订的基本原则和技术路线</b> .....	<b>19</b>
4.1 标准制修订的基本原则.....	19
4.2 标准制修订的技术路线.....	19
<b>5 标准的层次结构</b> .....	<b>20</b>
<b>6 标准主要技术内容及依据</b> .....	<b>22</b>
6.1 适用范围.....	22
6.2 规范性引用文件.....	22
6.3 术语和定义.....	22
6.4 采样前期准备.....	29
6.4.1 采样计划.....	29
6.4.2 设备和器具.....	29
6.4.3 定位和探测.....	33
6.4.4 现场检测.....	33

6.5 土壤采样.....	33
6.5.1 钻探取土.....	33
6.5.2 样品筛查.....	36
6.5.3 样品采集.....	43
6.5.4 样品保存与流转.....	49
6.6 地下水采样.....	50
6.6.1 监测井建设.....	50
6.6.2 样品采集.....	52
6.6.3 样品保存与流转.....	61
6.7 质量保证和质量控制.....	62
6.7.1 质量保证.....	62
6.7.2 质量控制.....	62
6.8 废物处置.....	64
6.9 健康防护.....	64
<b>7 与国内外同类标准对比与分析.....</b>	<b>66</b>
<b>8 对实施本标准的建议.....</b>	<b>67</b>
<b>9 主要参考文献.....</b>	<b>68</b>

# 《污染地块土壤和地下水中挥发性有机物 采样技术导则》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

根据环境保护部办公厅于 2015 年 3 月 9 日下发的《关于开展 2015 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2015〕329 号），批准由北京市环境保护科学研究院承担“污染场地土壤和地下水中 VOCs 采样技术导则”的制修订任务，项目统一编号：2015-21。

项目协作单位包括：轻工业环境保护研究所、北京师范大学、北京市勘察设计研究院有限公司、北京华测北方检测有限公司和南方科技大学工程技术创新中心（北京）。

### 1.2 工作过程

2015 年 4 月，开展标准制修订前期准备工作，成立标准编制组，进一步明确承担单位和各协作单位的分工。开展国内外相关标准与资料前期调研，编制“污染场地土壤和地下水中 VOCs 采样技术导则”开题论证报告与标准草案。

2015 年 12 月 21 日，召开并顺利通过项目开题论证会。开题论证会纪要如下：“一、标准主编单位调研了国内外相关标准规范，开展了现场数据分析工作，前期工作基础较扎实；二、标准编制的技术路线科学合理；三、标准主编单位对标准的定位明确，满足场地环境管理需求。论证委员会通过该标准的开题论证，提出的建议如下：1、建议将题目修改为“污染场地 VOCs 采样技术导则”，内容包括土壤、地下水、土壤气 VOCs 采样技术要求；2、与《场地环境监测技术导则》（HJ 25.2-2014）等进行衔接。”

2016 年 12 月，制定污染场地土壤、地下水和土壤气中 VOCs 采样技术要求，按照开题论证会纪要，编制完成“污染场地 VOCs 采样技术导则”征求意见稿（草案）以及编制说明（草案）。

2017 年 5 月，补充开展现场采样技术应用分析，提交“污染场地 VOCs 采样技术导则”征求意见稿以及编制说明。

2017 年 6 月 16 日，召开征求意见稿第一次技术审查会，未通过。专家意见如下：“鉴于“十三五”土壤环境管理需求，将标准名称修改为“污染地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则”，删除土壤气采样的相关内容。在编制说明中补充完善与相关标准衔接的分析，完善相关技术要求确定依据。进一步规范文本表述”。污染地块中土壤气采样技术不仅针对 VOCs，还应包括具有挥发性的其他污染物（氰化物、汞等），因此专家建议应另行编制“污染地块土壤气采样技术导则”。目前，该导则的编制工作正在进行中。

2017 年 6 月至 7 月，标准主编单位按照第一次技术审查会专家意见对标准文本及编制

说明进行了相应修改。2017年7月13日，标准主编单位在北京组织召开了“污染地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则”征求意见稿专家咨询会。专家组听取了标准主编单位所作的标准方法研究报告和验证报告的内容介绍，经质询、讨论，形成以下意见：标准主编单位针对2017年6月16日的专家组技术审查意见，进行了补充完善。修改建议如下：1、标准文本依照已经发布的相关标准，进一步规范文本结构、文字表述；补充采样前期准备相关内容；补充完善资料性附录。2、编制说明应进一步规范结构和整体性。除此以外，标准主编单位另选择了三位专家对本次形成的标准文本和编制说明进行了函审。

2017年8月，标准主编单位根据专家咨询意见对标准文本和编制说明进行了修改完善，并于2017年9月至10月，组织专家再次进行了函审。

2017年11月，标准主编单位根据专家函审意见进行了修改完善，形成“污染地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则”征求意见稿及其编制说明。

2018年1月16日，召开征求意见稿第二次技术审查会，通过。专家意见如下：“标准文本中修改完善挥发性有机物定义，对设备和材料进行归类，规范标准用词。编制说明中补充现场仪器设备指标的设置依据。按照HJ 565的要求，对文本进行编辑性修改。”

### 1.3 关于标准名称的修改

根据“污染场地土壤和地下水中VOCs采样技术导则”开题论证会纪要，将题目修改为“污染场地VOCs采样技术导则”。

根据“污染场地VOCs采样技术导则”征求意见稿第一次技术审查会专家意见，将题目修改为“污染地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则”。

## 2 标准制修订必要性分析

挥发性有机物（VOCs）一般是指沸点范围在 50~260℃，室温下饱和蒸气压超过 133.3 Pa，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，美国超基金污染场地中约 78%存在 VOCs 污染。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，部分污染地块土壤和地下水中 VOCs 污染非常严重，具有含量高、分布广的特点。以我国北方某化工厂为例，土壤中氯仿（三氯甲烷）的最大含量约 1 000 mg/kg，最大超标深度约 26 m；土壤中苯的最大含量约 10 mg/kg，最大超标深度约 15 m（图 2-1）。

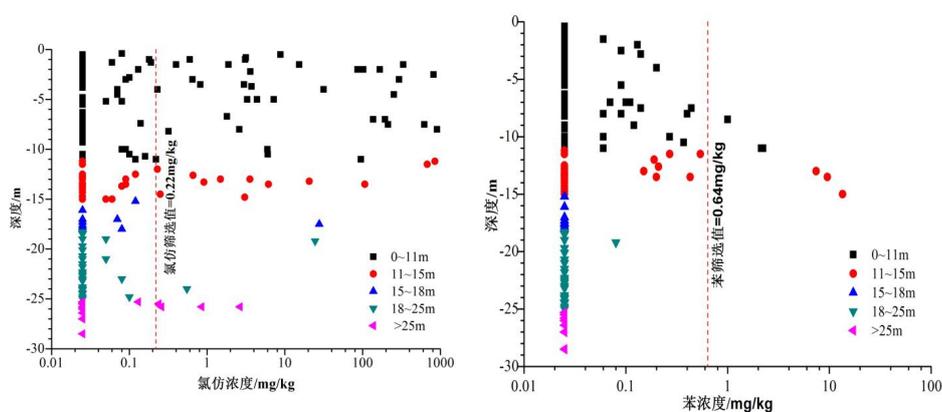


图 2-1 某污染地块土壤中氯仿（左）和苯（右）的垂向分布

由于具有易挥发的特性，污染地块土壤和地下水中的 VOCs 能够通过一系列的迁移转化过程进入大气或室内空气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污染土壤或地下水中 VOCs 在固相、液相、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，污染区域土壤气体中的 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或对流传质作用，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 被位于污染区室内外的人群呼吸吸入，造成健康危害。

典型污染地块呼吸暴露概念模型见图 2-2。

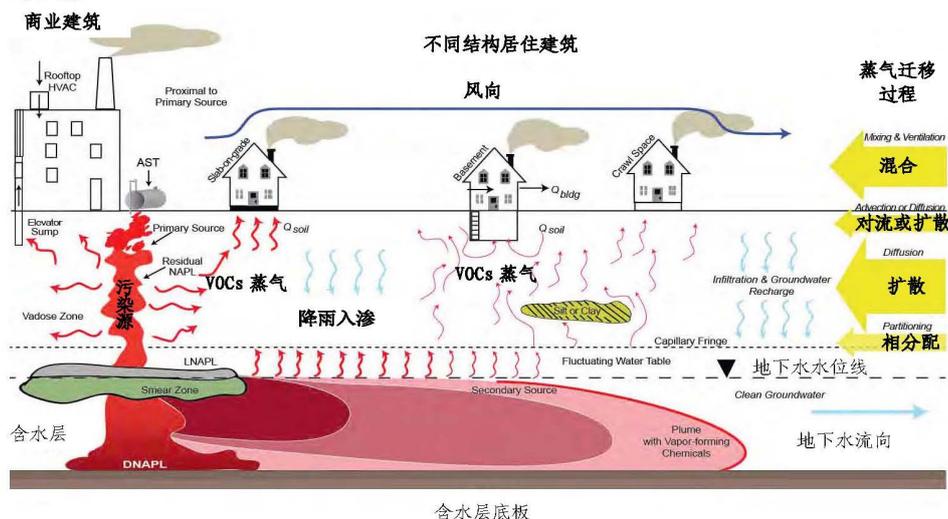


图 2-2 污染地块呼吸暴露概念模型

近年来，我国发生的多起污染地块相关事件，与 VOCs 呼吸暴露可能引起的健康危害密切相关，污染地块 VOCs 环境管理已经成为我国环境保护工作的热点之一。由于污染地块中的部分 VOCs 具有较强的挥发性、降解性，国内外的部分研究表明，不同的采样方法引起的土壤和地下水中 VOCs 检测结果差异明显（来源：文献[USEPA, 1991; 姜林等, 2014.]），因此如何采集具有代表性的土壤和地下水样品显得尤其重要。

我国已经发布的污染地块系列标准中的 HJ 25.1、HJ 25.2，环境监测技术规范中的 HJ/T 164、HJ/T 166 以及监测方法中的 HJ 605、HJ 686、HJ 741 等，均对土壤和地下水采样技术要求进行了相应规定，但针对 VOCs 的采样，存在技术要求过于分散、不完全一致、规定的采样环节较少、部分关键技术规定操作性差等问题，由此导致污染地块环境监测过程中获取的 VOCs 数据可靠性较低，难以客观反映地块中土壤和地下水污染的实际情况。

综上所述，本标准的制订将作为现有环境保护标准体系的必要补充，属于污染地块系列环境保护标准之一，能够起到衔接污染地块系列标准与环境监测系列标准的重要作用。本标准的制订能够规范污染地块土壤和地下水中 VOCs 的采样过程，为提升污染地块 VOCs 调查和监测结果的可靠性提供重要支持。同时，污染地块 VOCs 的环境管理也是当前发达国家的研究热点之一，该标准的制订将推动我国相关采样方法、技术和设备的研究与创新。

### 3 国内外相关标准情况

#### 3.1 国外相关标准情况

##### 3.1.1 土壤中挥发性有机物采样

VOCs 主要通过固相吸附赋存于土壤中，其含量易于发生动态变化，挥发是最为主要的迁移方式。由于土壤中 VOCs 的易挥发性，土壤样品在采集、保存、运输过程中均可能损失，因此大多数国外相关标准均对土壤中 VOCs 采样的全过程做了技术规定。

部分国外污染地块土壤中 VOCs 采样技术标准如下：

标准 1—ASTM. D4547. Standard guide for sampling waste and soils for volatile organic compounds. 2009.

该标准描述了可用于固废、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过程的技术要求。该标准并不涉及采样方案设计、实验室样品保存和分析相关内容，同时也未对土壤钻探过程进行专门规定。该标准重点对两种常见的预处理方法进行了详细规定。两种常见的预处理方式为甲醇提取和气相分配（也就是吹扫-捕集法和顶空法），该标准建议应根据数据质量目标（DQO, Data Quality Objectives）选择合适的方法。此外，该标准明确了可以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。

标准 2—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.

该标准主要针对 USEPA 5035 相关内容，规定了土壤 VOCs 样品采集、贮藏、保存以及预处理的具体要求。USEPA 5035 将土壤采样分为三类：低含量 VOCs 土壤、高含量 VOCs 土壤以及油类污染土壤。USEPA 5035 提供了采样方法选择的过程：首先是判断目标污染物的含量高低（是否高于 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ），其次是选择合适的样品保存方法以满足数据质量目标，最后确定合适的样品采集工具和保存方法。该标准中样品保存方法分类如下：

- 方法一：使用 VOCs 样品瓶进行保存（现场使用化学试剂）
  - 1A—现场使用甲醇作为保护剂
  - 1B—现场使用硫酸氢钠作为保护剂
  - 1C—现场使用水作为提取剂（实验室冷冻）
  - 1D—现场使用水作为提取剂（现场冷冻）
  - 1E—现场使用水作为提取剂，样品在 48 h 内完成分析
- 方法二：使用多功能采样器进行保存（现场不使用化学保存剂）
  - 2A—在实验室内将样品推至装有化学试剂的 VOCs 样品瓶
  - 2B—在实验室内将样品推至空的 VOCs 样品瓶

- 2C—样品在 48 h 内分析完成分析
- 方法三：使用空的 VOCs 样品瓶保存样品
  - 3A—实验室冷冻
  - 3B—现场冷冻
  - 3C—样品在 48 h 内分析完成分析

该标准提供了上述 11 种可能采取的土壤 VOCs 样品保存方法的具体操作。同时，也明确说明了“方法一：使用 VOCs 样品瓶进行保存（现场使用化学试剂）”能够最大程度的抑制样品中的 VOCs 挥发和生物降解损失。此外，该标准也提到了在特定条件下，可对钻探获取的土芯进行现场冷冻、密封保存，在土芯获取之后的 2 h 内再进行样品收集。

标准 3—ISO. 18400-102. Soil Quality-Sampling-Part 102: Selection and application of sampling techniques. 2017.

ISO 18400 系列标准对土壤采样做了非常系统的规定，采样技术相关内容主要集中在 ISO 18400-102 中，样品保存、运输和前处理相关内容主要集中在 ISO 18400-105 中，土壤采样质量保证和质量控制相关内容主要集中在 ISO 18400-106 中。ISO 关于土壤中 VOCs 的采样相关要求，零散分布于上述相关标准中。例如，ISO 18400-102 中明确了土壤 VOCs 样品应采集原状土；ISO 18400-105 中对土壤 VOCs 样品的保存容器进行了规定，应采用甲醇作为保护剂防止土壤中 VOCs 的挥发和降解；ISO 22155 中针对土壤 VOCs 样品的保存容器，强烈推荐选择“预装甲醇的样品瓶”或“不锈钢专用采样器”。

标准 4—New Jersey Department of Environmental Protection. Field sampling procedures manual. 2005.

该手册详细介绍了场地调查和监测过程中的现场采样技术要求，从采样计划的制定到样品保存整个过程，提出了采样操作要求以及针对土壤、地下水、土壤气、地表水等不同环境介质的多种采样方法。具体内容包括：采样计划、质量保证、现场准入、现场踏勘、采样设备、样品收集、现场分析、地球物理调查技术、土壤气调查、资料整理、样品运输、放射性污染评估、人员保护、人员离场措施等。该手册在土壤采样部分，针对土壤中 VOCs 采样技术要求进行了规定，主要包括：土壤 VOCs 样品的采样深度、土壤 VOCs 样品的采集工具（一次性注射器、普通非扰动采样器、Encore™ 多功能采样器等）、土壤 VOCs 样品的采集技术、土壤 VOCs 样品的保存方法（密封 VOCs 样品瓶，不添加化学保存剂；密封样品瓶，加水；Encore™ 多功能采样器；密封 VOCs 样品瓶，添加硫酸氢钠保存剂；密封 VOCs 样品瓶，添加甲醇保存剂；密封广口瓶，不添加化学保存剂，填满）、保存和运输、样品水分测定和样品筛查等。

标准 5—USACE. Sampling and on-site analytical methods for volatiles in soils and groundwater, field guidance manual. 1999.

该手册简要描述了污染场地土壤和地下水中 VOCs 样品的采样程序、设备和原则。比较

了5种深层土壤钻探方法的效率差异,并对从土芯收集土壤样品至样品瓶的过程以及样品前处理进行了规定。该手册提供了现场筛查土壤样品中VOCs总量的推荐方法,以判断土壤中目标污染物含量是否超过200 μg/kg,具体如下:首先使用40 ml的VOCs分析样品瓶(放置约10 g清洁土壤样品、10 ml空白试剂水以及适量目标污染物)配制对照样品(目标污染物含量为200 μg/kg);其次使用40 ml的VOCs分析样品瓶(放置约10 g污染土壤样品、10 ml空白试剂水)配制待查样品;之后,利用光离子化检测器对样品瓶中的样品进行筛查,如果待查样品的读数明显高于对照样品,则采用甲醇作为保护剂。同时,该手册明确了样品的保存方法仍然需要根据调查目的、污染物的检测限以及数据质量目标等进行选择。

标准6—Washington State Department of Ecology. Collecting and preparing soil samples for VOC analysis. 2004.

该文献主要内容包括:USEPA 5035A方法的介绍,土壤VOCs样品不同采样方法(现场保存、实验室保存和其他替代方法)的优缺点,高、低含量样品的保存方法等。该文献列出了现场采集土壤VOCs样品的主要步骤。其中,针对高、低含量的判断,可采用现场筛查或者实验室筛查两种方法,同时也需要考虑目标污染物相应的环境管理标准。

上述标准中均对土壤中VOCs采样过程中的样品采集、样品筛查和样品保存做了相应的技术规定,而仅部分标准规定了现场钻探过程的技术要求(表3-1)。

表3-1 国外部分土壤中VOCs采样标准的技术环节

	现场钻探	样品采集	样品筛查	样品保存
标准1	×	√	√	√
标准2	×	√	√	√
标准3	√	√	√	√
标准4	√	√	√	√
标准5	√	√	√	√
标准6	×	√	√	√

注:“√”表示该标准包括对相应采样环节的技术规定;“×”表示该标准不包括对相应采样环节的技术规定。

### 3.1.2 地下水中挥发性有机物采样

地下水中的VOCs通常以溶解态存在于水体中,挥发、稀释和自然生物降解作用易引起水体中VOCs浓度变化。目前国外地下水传统采样器的种类主要包括:采样桶式、惯性式、负压提升式、气体驱动式、潜水电泵式等,已经在大量地下水污染调查中被广泛采用,而较为新型的被动采样方法由于能够减少对水体的扰动,正逐渐被推广采用。地下水采样过程中造成水体中VOCs挥发损失的主要途径包括:(1)几乎所有的采样方式由于放置采样器或泵均会造成井内水体的扰动,从而导致水体中VOCs的挥发损失;(2)为获取代表性的水体,一般需要通过洗井措施,抽提3~5倍井体积水,洗井产生的扰动同样会造成水体中VOCs的挥发损失;(3)地下水样品转移至样品瓶过程中,过高的流速易引起VOCs的挥发损失;(4)不当的钻探方式、采样方法等也会增加地下水中VOCs的挥发损失。因此,国外相关

标准主要针对地下水中 VOCs 的采样设备、洗井过程、采样过程和样品保存等关键环节进行规定。

与土壤中 VOCs 采样技术标准略有不同，国外很少仅针对地下水中 VOCs 采样制订相关标准，而是在地下水采样技术相关标准中对 VOCs 采样进行规定。

部分国外污染地块地下水中 VOCs 采样相关技术标准如下：

标准 1—ASTM. D4448 – 01. Standard guide for sampling groundwater monitoring well. 2013.

该标准针对地下水采样设备、采样程序和现场保存等进行了规定，但未包括地下水监测井布点、深度、结构、建井和成井洗井相关内容。该标准描述了多种地下水采样方法和设备，其中针对地下水中 VOCs 采样的相关规定包括：采用低速采样方法可获得更具代表性的样品；应使用流速调节阀控制贝勒管出水流速；不推荐采用蠕动泵进行采样；可采用被动式采样方法；应采用具有聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的样品瓶保存样品等。

标准 2—ISO. 5667-11. Water Quality-Sampling-Part 11: Guidance on sampling of groundwaters. 2009.

ISO 5667 系列标准对水体采样做了非常系统的规定，与地下水采样技术相关的主要集中在 ISO 5667-11 中，该标准主要包括采样策略、采样计划、监测井安装、采样过程、安全防护、样品标识、质量保证和质量控制等内容。该标准明确了可采用贝勒管、惯性泵、气囊泵以及低速潜水泵进行地下水中 VOCs 采样。

标准 3—New Jersey Department of Environmental Protection. Field sampling procedures manual. 2005.

该手册在地下水采样部分，针对 VOCs 采样的相关规定包括：当采集用于测定不同类型污染物的地下水样品时，应优先采集用于测定 VOCs 的样品；由于低速采样方法能够降低对水体的扰动，因此能够减少 VOCs 的损失；可以使用被动式采样方法监测地下水中 VOCs 浓度；如果地下水样品中 VOCs 浓度过高，应及时清洁或更换采样导管，以防止二次污染；蠕动泵不得用于地下水 VOCs 采样等。

标准 4—Ohio EPA. Technical guidance manual for ground water investigations. Chapter 10. Ground water sampling. 2006.

该指南主要包括：地下水监测井建设；现场环境以及采样技术对地下水采样结果的可能影响；如何制定采样计划；采样和洗井设备；现场采样过程（按照井管体积的洗井采样方法、低速洗井采样方法、最少洗井量采样方法、抽汲至干井情况下的采样方法、被动式采样方法）；样品过滤；样品操作、保存、运输，洗井产生的废水处置；设备清洗；资料整理等内容。涉及地下水中 VOCs 采样的相关内容主要包括：低速采样能够减少样品曝气扰动和湍流，适用于 VOCs 样品采集；不应采用蠕动泵；采用 40 ml 玻璃瓶保存样品；样品采集过程中的流速应控制在 100~500 ml/min；优先采集 VOCs 样品；质量控制样品设置等。

标准 5 — South Australia EPA. EPA guidelines: regulatory monitoring and testing groundwater sampling. 2007.

该指南主要包括：地下水采样计划制定；钻探与成井；采样设备和保存容器；采样方法；样品标记、运输和保存；质量保证和质量控制等。涉及地下水中 VOCs 采样的相关内容主要包括：打开井盖后应使用便携式设备检测井口的 VOCs 浓度；可使用被动式方法采集地下水 VOCs 样品；低速洗井采样能够防止 VOCs 挥发损失等。

标准 6 — USEPA Region 9. Field sampling guidance document#1220. Groundwater well sampling. 2004.

该指南包括：地下水样品保存；采样设备和工具；试剂；采样过程（采样准备、洗井、样品采集、过滤等）；质量保证和质量控制；健康防护等。其中，针对 VOCs 采样提出了针对性要求，主要包括：采样过程要尽量减少扰动引起的 VOCs 挥发损失；可使用的采样设备包括正压气囊泵、齿轮驱动的潜水泵，注射采样器以及贝勒管（应根据现场条件和其他限制因素选择合适的采样设备）；样品瓶应按规定步骤使用和保存等。

标准 7 — Wisconsin Department of Natural Resources. Groundwater sampling field manual. 1996.

该手册主要包括：地下水监测井采样程序；采样准备；水位测量；探测非水相液体；洗井和采样；样品收集；现场参数测试；样品过滤；样品保存；质量保证和质量控制。此外，该指南也对供水井采样进行了相应规定。其中，针对 VOCs 样品收集过程，提出了一些具体要求，如：不允许过滤，关掉附近的汽油引擎，样品注入样品瓶的操作等。

上述地下水采样相关标准包括了地下水采样的不同环节，其中几乎所有的标准均包括采样洗井、样品采集和样品保存环节，而对地下水监测井的钻探、安装和成井洗井环节仅在部分标准中有相关技术规定（表 3-2）。

表 3-2 国外部分地下水中 VOCs 采样标准的技术环节

	现场钻探	水井安装	成井洗井	采样洗井	样品采集	样品保存
标准 1	×	×	×	√	√	√
标准 2	×	×	×	√	√	√
标准 3	√	√	√	√	√	√
标准 4	×	×	×	√	√	√
标准 5	√	√	√	√	√	√
标准 6	×	×	×	√	√	√
标准 7	×	×	×	√	√	√

注：“√”表示该标准包括对相应采样环节的技术规定；“×”表示该标准不包括对相应采样环节的技术规定。

## 3.2 国内相关标准情况

### 3.2.1 土壤中挥发性有机物采样

为了尽量减少采样对土壤样品的污染与扰动，国内一般选用冲击钻探法、直压钻探法、

回转钻探法等。大多选择冲击钻探法，该方法的优点包括：（1）一次可完成较大的钻进深度，并能获取连续、完整的土芯；（2）取土器的取芯直径较大；（3）工作消耗较低，操作简便灵活；（4）采样效率高，适用范围广；（5）钻进过程中不需要加入泥浆，不污染土芯。对于一些相对松软的地层，国内部分地块利用 Geoprobe 钻机采用直压钻探法进行了采样。

在样品采集方面，国内目前大多采用普通非扰动采样器，将 5~10 g 的土壤样品转移至 40 ml 棕色样品瓶，为减少样品的挥发、降解损失，一般在样品瓶中预加适量的甲醇溶液。之后，4℃左右冷藏保存，送实验室检测。少数情况下，也采用广口瓶进行土壤样品保存，填满、密封后 4℃左右冷藏保存，送实验室检测。

国内对土壤中 VOCs 采样的技术要求，主要集中在污染地块系列标准、环境监测技术规范以及一些土壤和沉积物监测方法中（表 3-3）。

表 3-3 国内部分相关标准对土壤中 VOCs 采样的技术要求

标准名称	章	条、款
一、污染地块系列标准		
《场地环境调查技术导则》（HJ 25.1-2014）	6 第二阶段场地环境调查	6.3 现场采样 6.3.4 土壤样品采集 6.3.4.2 采集含挥发性污染物的样品时，应尽量减少对样品的扰动，严禁对样品进行均质化处理。
《场地环境监测技术导则》（HJ 25.2-2014）	7 样品采集	7.1 土壤样品的采集 7.1.4 挥发性有机物污染、易分解有机物污染、恶臭污染土壤的采样，应采用无扰动的采样方法和工具。钻孔取样可采用快速击入法、快速压入法及回转法，主要工具包括土壤原状取土器和回转取土器。槽探可采用人工刻切块状土取样。采样后立即将样品装入密封的容器，以减少暴露时间。 7.1.5 易挥发、易分解及含恶臭的样品必须进行单独采样，禁止对样品进行均质化处理，不得采集混合样。 7.1.6 土壤样品的保存和流转 7.1.6.1 挥发性有机物污染的土壤样品和恶臭污染土壤的样品应采用密封性的采样瓶封装，样品应充满容器整个空间；含易分解有机物的待测定样品，可采取适当的封闭措施（如甲醇或水液封等方式保存于采样瓶中）。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。 7.1.6.2 挥发性有机物浓度较高的样品装瓶后应密封在塑料袋中，避免交叉污染，应通过运输空白样来控制运输和保存过程中交叉污染情况。 7.1.6.3 具体土壤样品的保存和流转应按照 HJ/T 166 的要求进行。
	8 样品分析	8.1 现场样品分析 8.1.3 采用便携式仪器设备对挥发性有机物进行定性分析，可将污染土壤置于密闭容器中，稳定一定时间后测试容器中顶部的气体。
	9 质量控制与质量保证	9.1 采样过程 9.1.4 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，即从实验室带到采样现场后，又返回实验室的与运输过程有关，并与分析无关的样品，以便了解运输途中是否受到污染和样品是否损失。

标准名称	章	条、款
二、环境监测技术规范		
《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)	6 样品采集	6.5 污染事故监测土壤采样 事故土壤监测要设定 2~3 个背景对照点, 各点(层)取 1 kg 土样装入样品袋, 有腐蚀性或要测定挥发性化合物, 改用广口瓶装样。含易分解有机物的待测定样品, 采集后置于低温(冰箱)中, 直至运送、移交到分析室。
	9 样品保存	9.1 新鲜样品的保存 对于易分解或易挥发等不稳定组分的样品要采取低温保存的运输方法, 并尽快送到实验室分析测试。测试项目需要新鲜样品的土样, 采集后用可密封的聚乙烯或玻璃容器在 4℃ 以下避光保存, 样品要充满容器。避免用含有待测组分或对测试有干扰的材料制成的容器盛装保存样品, 测定有机污染物用的土壤样品要选用玻璃容器保存。温度: <4℃, 可保存时间: 7 d。备注: 采样瓶装满装实并密封。
三、土壤和沉积物环境监测方法		
《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)	7 样品	7.1 样品的采集 土壤和沉积物样品的采集分别参照 HJ/T 166 和 GB 17378.3 的相关测定。可在采样现场使用用于挥发性有机物测定的便携式仪器对样品进行目标物含量高低的初筛。所有样品均应至少采集 3 份平行样品, 并用 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。 7.1.1 手工进样方式的采样方法 本采样方法适用于无自动进样器的吹扫捕集装置。 用铁铲或药勺将样品尽快采集至 60 ml 样品瓶(或大于 60 ml 其他规格的样品瓶)中, 并尽量填满。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。 7.1.2 自动进样方式的采样方法 本采样方法适用于带有自动进样器的吹扫捕集装置。 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(精确至 0.01 g), 记录其重量并在标签上注明。采样时, 用采样器采集适量样品到样品瓶中, 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。 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 40ml 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:若初步判定样品中目标物含量小于 200 μg/kg 时, 采集约 5 g 样品; 若初步判定样品中目标物含量大于等于 200 μg/kg 时, 应分别采集约 1 g 和 5 g 样品。
		7.2 样品的保存 样品采集后应冷藏运输。运回实验室后应尽快分析。实验室内样品存放区域应无有机物干扰, 在 4℃ 以下保存时间为 7 d。
	11 质量保证和质量控制	11.4 样品 11.4.2 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, 否则需查找原因, 采取措施排除污染后重新采集样品分析。

标准名称	章	条、款
《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)	7 样品	<p>7.1 样品的采集与保存</p> <p>7.1.1 样品采集</p> <p>按照 HJ/T 166 的相关规定进行土壤样品的采集和保存。按照 GB 17378.3 的相关规定进行沉积物样品的采集和保存。采集样品的工具应用金属制品,用前应经过净化处理。可在采样现场使用用于挥发性有机物测定的便携式仪器对样品进行目标物含量高低的初筛。所有样品均应至少采集 3 份平行样品。</p> <p>用铁铲或药勺将样品尽快采集至 60 ml 样品瓶(或大于 60 ml 其他规格的样品瓶)中,并尽量填满。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。置于便携式冷藏箱内,带回实验室。</p> <p>注 2:当样品中挥发性有机物浓度大于 1 000 μg/kg 时,视该样品为高含量样品。</p> <p>注 3:样品采集时切勿搅动土壤及沉积物,以免造成土壤及沉积物中有机物的挥发。</p> <p>7.1.2 样品保存</p> <p>样品送入实验室后应尽快分析。若不能立即分析,在 4℃ 以下密封保存,保存期限不超过 7 d。样品存放区域应无有机物干扰。</p>
	11 质量保证和质量控制	<p>11.3 样品</p> <p>11.3.2 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。其分析结果应满足空白试验的控制指标,否则需查找原因,排除干扰后重新采集样品分析。</p>
	13 注意事项	<p>13.1 为了防止通过采样工具污染,采样工具在使用前要用甲醇、纯净水充分洗净。在采集其他样品时,要注意更换采样工具和清洗采样工具,以防止交叉污染。</p> <p>13.2 在样品的保存和运输过程中,要避免沾污,样品应放在密闭、避光的冷藏箱中冷藏贮存。</p>
《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)	6 样品	<p>6.1 采集与保存</p> <p>6.1.1 样品采集</p> <p>按照 HJ/T 166 的相关规定进行土壤样品的采集和保存。按照 GB 17378.3 的相关规定进行沉积物样品的采集和保存。样品采集工具使用前应经过净化处理。可在采样现场使用便携式挥发性有机物测定仪器对样品进行浓度高低的初筛。所有样品均应至少采集 3 份平行样品。样品应尽快采集到 60 ml 样品瓶(或大于 60 ml 其他规格的样品瓶)中并填满,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。置于便携式冷藏箱内,带回实验室。</p> <p>注 1:样品采集时切勿搅动土壤及沉积物,以免造成土壤及沉积物中有机物的挥发。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。</p> <p>6.1.2 样品保存</p> <p>样品送入实验室后应尽快分析。若不能立即分析,样品应在无有机物干扰的 4℃ 以下环境中密封保存。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。</p>
		<p>6.2 试样制备</p> <p>6.2.2 高含量样品</p> <p>如果现场初步筛选挥发性有机物为高含量或低含量,测定结果大于 300 mg/kg 时应视为高含量试样。</p>

标准名称	章	条、款
《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）	6 样品	6.1 样品的采集 按照 HJ/T 166 和 GB 17378.3 的相关要求采集土壤样品和沉积物样品。可在采样现场使用便携式 VOC 测定仪对样品进行浓度高低的初筛。低浓度样品均应至少采集 3 份平行样品。采样前在样品瓶中放置磁力搅拌子，密封，称重（精确到 0.01 g）。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。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。样品采集后置于便携式冷藏箱内带回实验室。 注 1：现场初步筛选挥发性卤代烃含量测定结果大于 200 μg/kg 时，视该样品为高含量样品。
		6.2 样品的保存 样品到达实验室后，应尽快分析。若不能及时分析，应将样品低于 4℃ 保存，保存期为 14 d。样品存放区域应无有机物干扰。
	12 注意事项	12.1 为了防止采样工具污染，采样工具在使用前要用甲醇、纯净水充分洗净。在采集其他样品时，要注意更换采样工具和清洗采样工具，以防止交叉污染。
		12.2 在样品的保存和运输过程中，要避免沾污，样品应放在便携式冷藏箱中冷藏贮存。
《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）	6 样品	6.1 样品的采集 按照 HJ/T 166 和 GB 17378.3 的相关要求采集土壤样品和沉积物样品。可在采样现场使用便携式 VOC 测定仪对样品进行浓度高低的初筛，并标记。所有样品均应至少采集 3 份平行样品。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，快速清除掉采样瓶螺纹及外表面上粘附的样品，密封采样瓶。 注 1：现场初步筛选挥发性卤代烃含量测定结果大于 200 μg/kg 时，视该样品为高含量样品。
		6.2 样品的保存 样品到达实验室后，应尽快分析。若不能及时分析，应将样品低于 4℃ 保存，保存期为 14 d。样品存放区域应无有机物干扰。
	12 注意事项	12.1 为了防止采样工具污染，采样工具在使用前要用甲醇、纯净水充分洗净。在采集其他样品时，要注意更换采样工具和清洗采样工具，以防止交叉污染。
		12.2 在样品的保存和运输过程中，要避免沾污，样品应放在便携式冷藏箱中冷藏贮存。

标准名称	章	条、款
《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)	6 样品	<p>6.1 样品的采集和保存</p> <p>根据HJ/T 166、GB 17378.3相关要求对土壤和沉积物样品的采集和保存。采集样品的工具应用金属制品,用前应经过清洗。所有样品均应至少采集3份平行样品。</p> <p>6.1.1样品采集时加饱和氯化钠溶液</p> <p>22 ml顶空瓶中加入10.0 ml饱和氯化钠溶液,称重(精确到0.01 g)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,置于冷藏箱内,带回实验室。</p> <p>6.1.2样品采集时未加饱和氯化钠溶液</p> <p>用铁铲或药勺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。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。置于便携式冷藏箱内,带回实验室。采样瓶中的样品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。</p> <p>注2:可在采样现场使用用于挥发性有机物测定的便携式仪器对样品进行目标物含量高低的初筛。当样品中挥发性有机物浓度大于1 000 µg/kg时,视该样品为高含量样品。</p> <p>注3:样品采集时切勿搅动土壤及沉积物,以免造成土壤及沉积物中有机物的挥发。</p> <p>样品送入实验室后应尽快分析。若不能立即分析,在4℃以下密封保存,保存期限不超过7 d。样品存放区域应无有机物干扰。</p>
	10 质量保证和质量控制	<p>10.4 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。</p>
	12 注意事项	<p>12.1 为了防止通过采样工具污染,采样工具在使用前要用甲醇、纯净水充分洗净。在采集其他样品时,要注意更换采样工具和清洗采样工具,以防止交叉污染。</p> <p>12.2 样品的保存和运输过程中,要避免沾污,样品应放在密闭、避光的冷藏箱中冷藏贮存。</p>
《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)	6 样品	<p>6.1 样品的采集和保存</p> <p>按照HJ/T 166的相关规定进行土壤样品的采集和保存。采集样品的工具应用铁铲和不锈钢药勺。所有样品均应至少采集3份代表性样品。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。快速清除掉样品瓶螺纹及外表面上粘附的样品,密封样品瓶。置于便携式冷藏箱内,带回实验室。采样瓶中的样品用于样品测定和土壤中干物质含量及沉积物含水率的测定。</p> <p>注1:必要时,可在采样现场使用用于挥发性芳香烃测定的便携式仪器对样品进行浓度高低的初筛。当样品中挥发性芳香烃浓度大于1 000 µg/kg时,视该样品为高含量样品。</p> <p>注2:样品采集时切勿搅动土壤及沉积物,以免造成有机物的挥发。</p>
		<p>6.3 空白试样的制备</p> <p>6.3.1 运输空白试样</p> <p>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。</p>

标准名称	章	条、款
	12 注 意 事 项	12.1 为了防止通过采样工具污染，采样工具在使用前要用甲醇、纯净水充分洗净。在采集其他样品时，要注意更换采样工具和清洗采样工具，以防止交叉污染。
		12.2 样品的保存和运输过程中，要避免沾污，样品应放在密闭、避光的冷藏箱中冷藏贮存。

国内上述标准中，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. 未针对 VOCs 的易挥发性，对土壤采样钻探过程提出相关技术要求。
2. 样品筛查仅提到了可使用便携式有机物快速测定仪进行土壤中 VOCs 总量的筛查，但对于仪器的选择、操作流程等均未做规定。如光离子化检测器对电离电位高于仪器光源电能的目标污染物无法进行筛查。
3. 样品现场保存容器可根据现场筛查得出的污染物含量的高低，选择 60 ml 样品瓶（或大于 60 ml 其他规格的样品瓶）、40 ml 棕色样品瓶、22 ml 顶空瓶（加入 10.0 ml 饱和氯化钠溶液），但便携式有机物快速测定仪无法在现场快速判断目标污染物含量高低，实际采样过程中无法作为样品保存方法选择的依据。
4. 此外，还存在针对土壤中 VOCs 采样的相关规定过于零散、文字表述不一致等问题。

### 3.2.2 地下水中挥发性有机物采样

国内地下水采样主要使用惯性泵、气囊泵、气提泵、潜水泵、井口抽水泵、贝勒管等设备，其中用于地下水中 VOCs 采样的设备主要有贝勒管、气囊泵和潜水泵三类。

贝勒管是国内用于地下水中 VOCs 采样的最常见方法，该方法比较适用于井管内径小、地下水埋深较浅的情况，否则将导致洗井体积过大，操作费时费力，因此并不适用。此外，如贝勒管现场采样操作不当，易引起水体扰动、二次污染等问题，将对地下水检测结果产生明显影响。

利用气囊泵或潜水泵可进行低速洗井采样，采样时将泵的进水口置于采样部位，平稳缓慢地抽出井内采样部位积水，含水层局部涌水使采样部位积水得到更新，直至现场检测指标趋于稳定后，结束洗井，之后可直接进行样品采集。

样品采集时，一般将地下水样品装入 40 ml 棕色样品瓶中（预先加入浓度为 4 mol/L 的 HCl 溶液 2 滴），瓶内不应有气泡，装填满后再用具聚四氟乙烯-硅胶衬垫的瓶盖旋紧，同一样品采集 2~3 份，密封后放入到 4℃ 左右的环境下保存、运输，样品在 7 d 内检测完毕。

国内对地下水中 VOCs 采样的技术要求，主要集中在污染地块系列标准、环境监测技术规范以及一些水质监测方法中（表 3-4）。

表 3-4 国内部分相关标准对地下水中 VOCs 采样的技术要求

标准名称	章	条、款
一、污染地块系列标准		
《场地环境调查技术导则》(HJ 25.1-2014)	6 第二阶段场地环境调查	<p>6.3 现场采样</p> <p>6.3.5 地下水水样采集</p> <p>6.3.5.1 地下水采样一般应建地下水监测井。监测井的建设过程分为设计、钻孔、过滤管和井管的选择和安装、滤料的选择和装填,以及封闭和固定等。监测井的建设可参照 HJ/T 164 中的有关要求。所用的设备和材料应清洗除污,建设结束后需及时进行洗井。</p> <p>6.3.5.2 监测井建设记录和地下水采样记录的要求参照 HJ/T 164。样品保存、容器和采样体积的要求参照 HJ/T 164 附录 A。</p>
《场地环境监测技术导则》(HJ 25.2-2014)	7 样品采集	<p>7.2 地下水样品的采集</p> <p>7.2.7 地下水采样应在洗井后两小时进行为宜。测试项目中有挥发性有机物时,应适当减缓流速,避免冲击产生气泡,一般不超过 0.1 L/min。</p>
二、环境监测技术规范		
《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164-2004)	3 地下水样品的采集和现场监测	<p>3.2 采样技术</p> <p>3.2.2 采样方法</p> <p>3.2.2.7 测定溶解氧、五日生化需氧量和挥发性、半挥发性有机污染物项目的水样,采样时水样必须注满容器,上部不留空隙。</p>
	附录 A (规范性附录) 水样保存、容器的洗涤和采样体积	<p>项目名称: 苯系物、烃类;</p> <p>采样容器: G (硬质玻璃瓶);</p> <p>保存剂及用量: 用 1+10HCl 调至 pH≤2, 加入 0.01~0.02 g 抗坏血酸除去余氯;</p> <p>保存期: 12 h, 低温(0~4℃)避光保存;</p> <p>采样量(ml): 1000, 单项样品的最少采样量;</p> <p>容器洗涤: I (洗涤剂洗 1 次, 自来水洗 3 次, 蒸馏水洗 1 次)。</p>
三、水质环境监测方法		
《水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法》(HJ 620-2011)	6 样品	<p>6.1 样品采集</p> <p>采样用 40 ml 采样瓶 (具聚四氟乙烯衬的硅橡胶垫的棕色螺口玻璃瓶或其他同类采样瓶)。如果水样含有余氯,向采样瓶中加入 0.3~0.5 g 抗坏血酸或硫代硫酸钠。采样时样品沿瓶壁注入,防止气泡产生,水样充满后不留液上空间。所有样品均采集平行样。每批样品要带一个全程序空白。采用水样采集相同的装置及试剂,用实验用水充满顶空瓶,其他步骤同水样采集和保存方法。</p>
		<p>6.2 样品保存</p> <p>水样采集后应立即放入 4℃ 左右冷藏箱内,送回实验室应尽快分析,如不能及时分析,可在 4℃ 左右冰箱中保存,样品存放区域无有机物干扰,7 天内完成样品分析。</p>

标准名称	章	条、款
《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 639-2012)	7 样品	<p>7.1 样品的采集</p> <p>海水、地下水、地表水和污水的样品采集分别参照 GB 17378.3、HJ/T 164 和 HJ/T 91 的相关规定执行。所有样品均采集平行双样，每批样品应带一个全程序空白和一个运输空白。</p> <p>采集样品时，应使水样在样品瓶中溢流而不留空间。取样时尽量避免或减少样品在空气中暴露。</p> <p>注 2：样品瓶应在采样前用甲醇清洗，采样时不需用样品进行荡洗。</p>
		<p>7.2 样品的保存</p> <p>采样前，需要向每个样品瓶中加入抗坏血酸，每 40 ml 样品需加入 25 mg 的抗坏血酸。如果水样中总余氯的量超过 5 mg/L，应先按 HJ 586 附录 A 的方法测定总余氯后，再确定抗坏血酸的加入量。在 40 ml 样品瓶中，总余氯每超过 5 mg/L，需多加 25 mg 的抗坏血酸。采样时，水样呈中性时向每个样品瓶中加入 0.5 ml 盐酸溶液，拧紧瓶盖；水样呈碱性时应加入适量盐酸溶液使样品 pH 小于等于 2。采集完水样后，应在样品瓶上立即贴上标签。</p> <p>当水样加盐酸溶液后产生大量气泡时，应弃去该样品，重新采集样品。重新采集的样品不应加盐酸溶液，样品标签上应注明未酸化，该样品应在 24 h 内分析。</p> <p>样品采集后冷藏运输。运回实验室后应立即放入冰箱中，在 4℃ 以下保存，14 d 内分析完毕。样品存放区域应无有机物干扰。</p>
	11 质量保证和质量控制	<p>11.7 样品</p> <p>11.7.1 每批样品至少应采集一个运输空白样和全程序空白样品。空白中目标化合物浓度应小于下列条件的最大值：（1）方法检测限；（2）相关环保标准限值的 5%；（3）样品分析结果的 5%。若空白试验未满足以上要求，则应采取排除污染并重新分析同批样品。</p>
《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法》(HJ 686-2014)	7 样品	<p>7.1 样品的采集</p> <p>地下水、地表水和污水的样品采集分别参照 HJ/T 164 和 HJ/T 91 的相关规定执行。所有样品均采集平行双样，每批样品应带一个全程序空白和一个运输空白。</p> <p>注 1：采样瓶应在采样前充分清洗，样品采集时不需用水样荡洗。</p>
		<p>7.2 样品的保存</p> <p>采集的样品应尽快分析，确需保存时，应采取措施，各种情况的保存措施见表 1。</p> <p>容器：40 ml 棕色玻璃瓶</p> <p>保存方法：0.5 ml 盐酸溶液，4℃ 保存（无余氯）；加入约 25 mg 抗坏血酸，再加 0.5 ml 盐酸溶液，4℃ 保存（有余氯）</p> <p>保存时间：14 d</p>

标准名称	章	条、款
	11 质 量 证 和 量 控 制	<p>11.1 空白分析</p> <p>11.1.2 运输空白 采样前在实验室将一份空白试剂水放入样品瓶中密封，将其带到现场。采样时对其瓶盖一直处于密封状态，随样品运回实验室，按与样品相同的分析步骤进行处理和测定，用于检查样品运输过程中是否受到污染。</p> <p>11.1.3 全程序空白 采样前在实验室将一份空白试剂水放入样品瓶中密封，将其带到现场。与采样的样品瓶同时开盖和密封，随样品运回实验室，按与样品相同的分析步骤进行处理和测定，用于检查样品采集到分析全过程是否受到污染。 如全程序空白中目标化合物高于检出限时，不能从样品结果中扣除空白值。应检查所有可能对全程序空白产生影响的环节，仔细查找干扰源。如果确实发现采样、运输或保存过程存在影响分析结果的干扰，需对出现问题批次的样品进行重新采样分析。</p>
		<p>11.2 平行样品的测定 虽然每个样品均采集平行双样，一般每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）分析一个平行样，平行样品测定结果的相对偏差小于 20%。 注 6：鉴于挥发性有机物的特殊性，不做室内平行分析，每个样品瓶中的样品只允许分析一次。</p>
	13 注 意 项	<p>13.1 苯系物测定的干扰主要来源于甲醇峰的拖尾，影响苯的测定，因此样品分析过程中应尽量少引入甲醇。</p>
		<p>13.2 样品采集时要溢满采样瓶，要求不留孔隙，采样后严禁开瓶，并尽快分析。</p>

国内现行标准中，对地下水中 VOCs 的采样技术规定，主要集中在样品的采集、样品保存、质量保证和质量控制等环节，存在的主要问题如下：

1. 未针对 VOCs 的易挥发性，提出监测井建设、采样方法的选择、采样洗井、样品采集操作流程、健康防护等相关技术要求。

2. 存在针对地下水中 VOCs 采样的相关规定过于零散、文字表述不一致等问题。

## 4 标准制修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制修订的基本原则

(1) 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，选择符合我国实际的污染地块土壤和地下水中 VOCs 采样的技术方法。

(2) 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。对于采样过程中的钻探、建井、样品采集、现场筛查、样品保存与流转等全过程进行技术规定；针对土壤和地下水中 VOCs 的迁移、转化特点进行采样技术规定；通过现场实证，确保关键采样技术的可操作性。

(3) 采样所需的设备和材料较易获取，可在全国范围内推广使用。

### 4.2 标准制修订的技术路线

编制组采用文献调研、现场应用、专家咨询等方式开展了本标准的制订工作，技术路线见图 4-1。

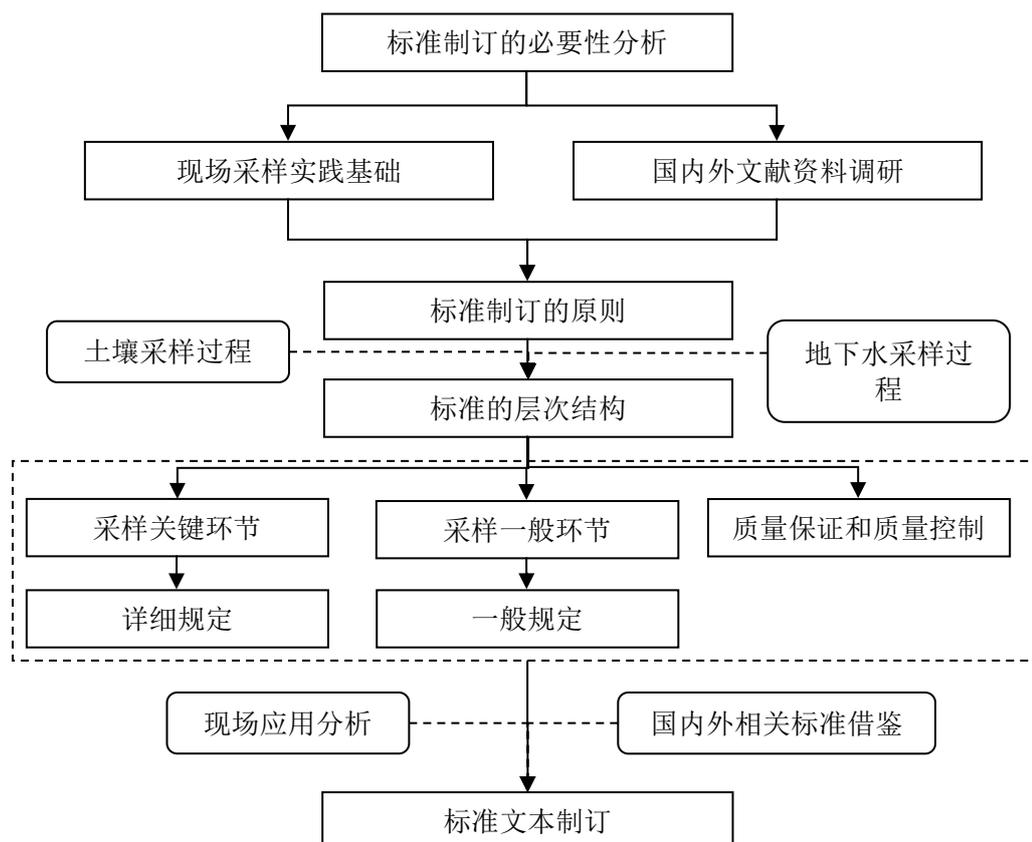


图 4-1 技术路线图

## 5 标准的层次结构

由于 VOCs 具有易挥发的特性，土壤和地下水中 VOCs 的采样方法、采样设备、采样操作、样品保存与流转等均可能对监测结果造成不同程度的影响，因此对 VOCs 的采样应全过程保证采样的规范性，减少污染物挥发损失。

土壤中 VOCs 采样全过程包括采样前期准备、钻探取土、样品筛查、样品采集、样品保存与流转共 5 个主要步骤，每个步骤又包括若干技术环节（表 5-1）。其中，样品筛查、样品采集中的部分环节对土壤中 VOCs 采样的影响最为直接，本标准将作为关键技术环节进行规定。

表 5-1 土壤中 VOCs 采样关键技术环节

采样步骤	技术环节	一般技术环节	关键技术环节
采样前期准备	采样计划	√	
	设备和器具	√	
	定位和探测	√	
	现场检测	√	
钻探取土	钻探方法	√	
	钻探设备	√	
	钻探过程	√	
	取土器选择	√	
	钻探记录	√	
样品筛查	仪器选择		√
	操作流程		√
	数据使用	√	
	筛查记录	√	
样品采集	采集位置		√
	采集工具		√
	采集方法		√
	样品封装	√	
	采样记录	√	
样品保存与流转	现场样品保存	√	
	运输、贮存	√	

地下水中 VOCs 采样全过程包括采样前期准备、监测井建设、样品采集、样品保存与流转共 4 个主要步骤，每个步骤又包括若干技术环节（表 5-2）。其中，监测井建设和样品采集中的部分环节对地下水中 VOCs 采样的影响最为直接，本标准将作为关键技术环节进行规定。

表 5-2 地下水中 VOCs 采样关键技术环节

采样步骤	技术环节	一般技术环节	关键技术环节
采样前期准备	采样计划	√	
	设备和器具	√	
	定位和探测	√	
	现场检测	√	
监测井建设	钻探设备	√	
	建井过程	√	
	井管材质		√
	监测井结构		√
	成井洗井		√
	建井记录	√	
样品采集	采样方法选择		√
	采样洗井		√
	样品采集		√
样品保存与流 转	现场样品保存	√	
	运输、贮存	√	

此外，本标准还提供了土壤和地下水采样过程中的质量保证和质量控制、废物处置和健康防护相关要求，并提供了必要的资料性附录以辅助现场采样工作顺利开展。

## 6 标准主要技术内容及依据

### 6.1 适用范围

本标准仅针对污染地块土壤和地下水中 VOCs 的采样过程进行技术规定,涉及采样前期准备、现场钻探、样品筛查、样品采集、样品保存与流转、质量保证和质量控制、废物处置、健康防护,而调查策略、布点方案、实验室分析检测等应按其他相关标准执行。

本标准规定了污染地块环境调查和监测过程中可采用的土壤和地下水中 VOCs 的采样方法,原则上符合 VOCs 采样基本要求的其他方法同样可以采用,对于新兴的 VOCs 采样技术应结合实际情况开展方法验证,论证其可行性。

### 6.2 规范性引用文件

本标准中引用的国内现行标准共 14 项,如下:

HJ 25.1 场地环境调查技术导则

HJ 25.2 场地环境监测技术导则

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 620 水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法

HJ 639 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

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

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

HJ 686 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法

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

HJ 741 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱法

HJ 742 土壤和沉积物 挥发性芳香烃的测定 顶空/气相色谱法

HJ 925 便携式溶解氧测定仪技术要求及检测方法

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

### 6.3 术语和定义

本标准与 HJ 25.1、HJ 25.2 同属污染地块系列环境保护标准。

HJ 25.1 中包括 4 个术语,分别为:场地、潜在污染场地、场地环境调查、敏感目标;HJ 25.2 中包括 4 个术语,分别为:场地、污染场地、关注污染物、土壤混合样。其中,“场地”的定义均来自于 HJ 682。

本标准使用的术语及定义,如下:

#### **地块**

该术语未出现在 HJ 682 中,本标准采用与 HJ 682 中“场地”基本相同的定义,即:某

一范围内的土壤、地下水、地表水以及该范围内所有构筑物、设施和生物的总和。

### 挥发性有机物

该术语在 HJ 682 中的定义为：沸点在 50~260℃ 之间，在标准温度和压力（20℃ 和 1 个大气压）下饱和蒸气压超过 133.322 Pa 的有机化合物。美国 Washington Administrative Code 中“WAC 173-340-200”对挥发性有机物的定义为：“EPA 方法（502.2, 524.2, 551, 601, 602, 603, 624, 1624C, 1666, 1671, 8011, 8015B, 8021B, 8031, 8031A, 8033, 8260B）中列出的有机化合物，以及具有相似蒸气压或沸点的有机化合物”。此外，部分国家、地区和组织对 VOCs 定义见表 6-1。

表 6-1 部分国家、地区和组织对 VOCs 的定义

国家/地区/组织		描述内容
国际组织	WHO(世界卫生组织)	挥发性有机物：熔点低于室温而沸点在 50~260℃ 之间的挥发性有机化合物的总称。
	国际标准化组织 (ISO)4618/1—1998	挥发性有机物：在常温常压下，任何能自然挥发的有机液体和/或固体，一般都视为可挥发性有机物。
	巴斯夫	挥发性有机化合物：在 101325 Pa 压力下，任何沸点低于或等于 250℃ 的有机化合物。
欧盟	欧盟 VOCs 指令(1999/13/EC)	挥发性有机物：指在 293.15 K 温度下，蒸气压大于或等于 0.01 kPa 的任何的有机化合物。
德国	德国 DIN55649—2000 标准	挥发性有机物：在常温常压下，任何能自然挥发的有机液体和/或固体，一般都视为可挥发性有机化合物。
美国	USEPA(对有机有害大气污染物的分类)	挥发性有机物：25℃ 时蒸气压大于 0.1 mmHg 柱至 380 mmHg 柱的任何有机化合物。
美国	ASTM D3960—98	挥发性有机物：任何能参加大气光化学反应的有机化合物。
	USEPA(40 CFR PART60)	挥发性有机物：指参与大气光化学反应的任何有机化合物。
	USEPA(环境空气国家实施计划)	挥发性有机物：除 CO、CO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外，任何参加大气光化学反应的含碳化合物。不包括豁免名单内的化合物。
日本	日本大气污染防治法第17条	挥发性有机物：指沸点在 50~260℃ 的各种有机化合物的总称。
中国	《室内空气质量标准》(GB18883—2002)	总挥发性有机化合物(TVOC)：利用 Tenax—GG 或 Tenax—TT 采样，非极性色谱柱(极性指数小于 10)进行分析，保留时间在正己烷和正十六烷之间的挥发性有机化合物。
	《合成革与人造革工业污染物排放标准》(GB21902—2008)	挥发性有机物：指常压下沸点低于 250℃，或者能够以气态分子的形态排放到空气中的所有有机化合物(不包括甲烷)，简写作 VOCs。
	《石油炼制工业污染物排放标准》(GB31570-2015)	挥发性有机物：参与大气光化学反应的有机化合物，或者根据规定的方法测量或核算确定的有机化合物。
	《石油化学工业污染物排放标准》(GB31571-2015)	挥发性有机物：参与大气光化学反应的有机化合物，或者根据规定的方法测量或核算确定的有机化合物。

国家/地区/组织	描述内容
《北京市大气污染物综合排放标准》(DB11/501—2017)	挥发性有机物：参与大气光化学反应的有机化合物，或者根据规定的方法测量或核算确定的有机化合物。
《天津市工业企业挥发性有机物排放控制标准》(DB12/524-2014)	挥发性有机物：在293.15 K条件下蒸汽压大于或等于10 Pa，或者特定适用条件下具有相应挥发性的全部有机污染物（不包括甲烷），简称VOCs。

主要来源：文献[张卿川等, 2014; 江梅等, 2017.]

目前，与本标准相关的环境监测标准中未对挥发性有机物进行定义，且不同的监测标准适用的有机化合物种类存在较大差别（表 6-2）。例如，HJ 639 适用于 57 种挥发性有机化合物（如通过验证，也可适用于其他挥发性有机化合物），HJ 605 适用于 65 种挥发性有机化合物（如通过验证，也可适用于其他挥发性有机化合物）。

如表 6-2 所示，我国现有监测标准中挥发性有机物的沸点在-30~218℃之间，二氯二氟甲烷的沸点仅为-30℃，远低于 HJ 682 中挥发性有机物的沸点范围（50~260℃之间）。在标准温度和压力（20℃和 1 个大气压）下部分有机化合物的饱和蒸气压明显低于 HJ 682 中挥发性有机物的饱和蒸气压范围（大于 133.322 Pa，即 1 mmHg），例如：六氯丁二烯的饱和蒸气压仅为 0.2 mmHg（26.664Pa）。因此，有必要对 HJ 682 中挥发性有机物的定义进行适当修改，以使得本标准更好地衔接现有环境监测方法。

综上所述，本标准对挥发性有机物的定义如下：“沸点低于或等于 260℃，或在标准温度和压力（20℃和 1 个大气压）下饱和蒸气压超过 133.322 Pa 的有机化合物”。

此外，污染地块中的挥发性有机物一般属于有毒有害物质。2017 年 11 月，环保部发布《工矿用地土壤环境管理办法（试行）》（征求意见稿），将有毒有害物质定义为：“指列入《中华人民共和国水污染防治法》规定的有毒有害水污染物名录、《中华人民共和国大气污染防治法》规定的有毒有害大气污染物名录、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》规定的国家危险废物名录，以及优先控制化学品内的物质。优先控制化学品名录由环境保护部会同相关部门制定”。2017 年 12 月，为落实国务院《水污染防治行动计划》，环境保护部、工业和信息化部、国家卫生和计划生育委员会，三部委联合发布《关于发布<优先控制化学品名录（第一批）>的公告》，共发布 22 项优先控制化学品。鉴于上述文件中的“有毒有害物质”和“优先控制化学品”仍未明确所有污染物的种类，因此本标准中未将污染地块中的挥发性有机物限定为“有毒有害物质”或“优先控制化学品”。

表 6-2 我国部分环境监测标准中适用的挥发性有机物

序号	挥发性有机物名称		CAS 号	标准编号										蒸气压 mmHg	沸点 ℃
	中文	英文		HJ 605	HJ 620	HJ 639	HJ 642	HJ 679	HJ 686	HJ 735	HJ 736	HJ 741	HJ 742		
1	二氯二氟甲烷	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	√	*	*	*	*	*	√	√	*	*	4332	-30
2	氯甲烷	methyl chloride	74-87-3	√	*	*	*	*	*	√	√	*	*	3800	-24
3	氯乙烯	vinyl chloride	75-01-4	√	*	√	√	*	*	√	√	√	*	2508	-14
4	溴甲烷	Methyl bromide	74-83-9	√	*	*	*	*	*	√	√	*	*	1444	3
5	氯乙烷	chloroethane	75-00-3	√	*	*	*	*	*	√	√	*	*	1000	12
6	三氯氟甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4	√	*	*	*	*	*	√	√	*	*	690	24
7	1,1-二氯乙烯	vinylidene chloride	75-35-4	√	√	√	√	*	√	√	√	√	*	500	32
8	二氯甲烷	Dichloromethane	75-09-2	√	√	√	√	*	√	√	√	√	*	350	40
9	碘甲烷	Iodomethane	74-88-4	√	*	*	*	*	*	*	*	*	*	400	43
10	二硫化碳	Carbon disulphide	75-15-0	√	*	*	*	*	*	*	*	*	*	297	41
11	反-1,2-二氯乙烯	trans-1,2-dichloroethylene	156-60-5	√	√	√	√	*	√	√	√	√	*	180~265	48~60
12	丙烯醛	Acrolein	107-02-8	*	*	*	*	√	*	*	*	*	*	210	53
13	丙酮	Acetone	67-64-1	√	*	*	*	*	*	*	*	*	*	180	56
14	1,1-二氯乙烷	1,1-dichloroethane	75-34-3	√	*	√	√	*	*	√	√	√	*	182	57
15	氯丁二烯	2-chloro-1,3-butadiene	126-99-8	*	√	√	*	*	√	*	*	*	*	188	59
16	顺-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-dichloroethylene	156-59-2	√	√	√	√	*	√	√	√	√	*	/	/
17	三氯甲烷	Chloroform	67-66-3	√	√	√	√	*	√	√	√	√	*	160	62
18	溴氯甲烷	Bromochloromethane	74-97-5	√	*	√	*	*	*	√	√	*	*	115	68
19	2,2-二氯丙烷	2,2-dichloropropane	594-20-7	√	*	√	*	*	*	√	√	*	*	/	/
20	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	√	*	√	√	*	*	√	√	√	*	100	74
21	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	√	√	√	√	*	√	√	√	√	*	91	77
22	丙烯腈	Acrylonitrile	107-13-1	*	*	*	*	√	*	*	*	*	*	83	77

序号	挥发性有机物名称		CAS 号	标准编号										蒸气压 mmHg	沸点 ℃
	中文	英文		HJ 605	HJ 620	HJ 639	HJ 642	HJ 679	HJ 686	HJ 735	HJ 736	HJ 741	HJ 742		
23	1,1-二氯丙烯	1,1-Dichloropropene	563-58-6	√	*	√	*	*	*	√	√	*	*	/	/
24	2-丁酮	2-Butanone	78-93-3	√	*	*	*	*	*	*	*	*	*	78	79
25	苯	Benzene	71-43-2	√	*	√	√	*	√	*	*	√	√	75	80
26	乙腈	Acetonitrile	75-05-8	*	*	*	*	√	*	*	*	*	*	73	82
27	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	√	√	√	√	*	√	√	√	√	*	64	83
28	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	√	√	√	√	*	√	√	√	√	*	58	87
29	一溴二氯甲烷	bromodichloromethane	75-27-4	√	√	√	√	*	*	√	√	√	*	/	/
30	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5	√	*	√	√	*	*	√	√	√	*	40	97
31	二溴甲烷	Dibromomethane	74-95-3	√	*	√	*	*	√	√	√	*	*	/	/
32	反-1,3-二氯丙烯	trans-1,3-Dichloropropene	10061-02-6	*	*	√	*	*	*	√	√	*	*	28	108
33	顺-1,3-二氯丙烯	cis-1,3-dichloropropene	10061-01-5	*	*	√	*	*	*	√	√	*	*	/	/
34	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	√	*	√	√	*	*	√	√	√	*	19	114
35	甲苯	Toluene	108-88-3	√	*	√	√	*	√	*	*	√	√	21	111
36	环氧氯丙烷	Epichlorohydrin	106-89-8	*	*	√	*	*	√	*	*	*	*	13	117
37	4-甲基-2-戊酮	4-Methyl-2-pentanone	108-10-1	√	*	*	*	*	*	*	*	*	*	16	117
38	二溴一氯甲烷	chlorodibromomethane	124-48-1	√	√	√	√	*	*	√	√	√	*	/	/
39	1,3-二氯丙烷	1,3-Dichloropropane	142-28-9	√	*	√	*	*	*	√	√	*	*	/	/
40	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	√	√	√	√	*	√	√	√	√	*	14	121
41	2-己酮	2-Hexanone	591-78-6	√	*	*	*	*	*	*	*	*	*	11	128
42	1,2-二溴乙烷	1,2-Dibromoethane	106-93-4	√	*	√	√	*	*	√	√	√	*	12	131
43	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	√	*	√	√	*	*	*	*	√	√	9	132
44	1,1,2-三氯丙烷	1,1,2-trichloropropane	598-77-6	√	*	*	*	*	*	*	*	*	*	/	/

序号	挥发性有机物名称		CAS 号	标准编号										蒸气压 mmHg	沸点 ℃
	中文	英文		HJ 605	HJ 620	HJ 639	HJ 642	HJ 679	HJ 686	HJ 735	HJ 736	HJ 741	HJ 742		
45	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	√	*	√	√	*	√	*	*	√	√	7	136
46	1,1,1,2-四氯乙烷	1,1,1,2-tetrachloroethane	630-20-6	√	*	√	√	*	*	√	√	√	*	14	131
47	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	√	*	*	√	*	√	*	*	√	√	9	138
48	间二甲苯	m-Xylene	108-38-3	√	*	√	√	*	√	*	*	√	√	9	139
49	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	√	*	√	√	*	√	*	*	√	√	7	144
50	苯乙烯	Styrene	100-42-5	√	*	√	√	*	√	*	*	√	√	5	145
51	1,1,1,2-四氯乙烷	1,1,1,2-Tetrachloroethane	79-34-5	√	*	√	√	*	*	√	√	√	*	5	147
52	三溴甲烷	Bromoform	75-25-2	√	√	√	√	*	*	√	√	√	*	5	149
53	异丙苯	cumene	98-82-8	√	*	√	*	*	√	*	*	*	√	8	152
54	溴苯	Bromobenzene	108-86-1	√	*	√	*	*	*	*	*	*	*		
55	1,2,3-三氯丙烷	1,2,3-Trichloropropane	96-18-4	√	*	√	√	*	*	√	√	√	*	3	157
56	2-氯甲苯	2-Chlorotoluene	95-49-8	√	*	√	*	*	*	*	*	*	*	4	160
57	正丙苯	n-propylbenzene	103-65-1	√	*	√	*	*	*	*	*	*	*		
58	4-氯甲苯	4-Chlorotoluene	106-43-4	√	*	√	*	*	*	*	*	*	*		
59	1,3,5-三甲苯	Mesitylene	108-67-8	√	*	√	√	*	*	*	*	√	*	2	165
60	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	√	*	√	√	*	*	*	*	√	*	1	169
61	叔丁基苯	tert-Butylbenzene	98-06-6	√	*	√	*	*	*	*	*	*	*	/	/
62	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	√	*	√	√	*	*	*	*	√	√	/	/
63	1,4-二氯苯-d4	1,4-dichlorobenzene-d4	3855-82-1	√	*	*	*	*	*	*	*	*	*	/	/
64	仲丁基苯	sec-butylbenzene	135-98-8	√	*	√	*	*	*	*	*	*	*		
65	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	√	*	√	√	*	*	*	*	√	√	1.3	174
66	4-异丙基甲苯	4-Isopropyltoluene	99-87-6	√	*	√	*	*	*	*	*	*	*	/	/

序号	挥发性有机物名称		CAS 号	标准编号										蒸气压 mmHg	沸点 °C
	中文	英文		HJ 605	HJ 620	HJ 639	HJ 642	HJ 679	HJ 686	HJ 735	HJ 736	HJ 741	HJ 742		
67	1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	√	*	√	√	*	*	*	*	√	√	1	181
68	正丁基苯	Butylbenzene	104-51-8	√	*	√	*	*	*	*	*	*	*	/	/
69	1,2-二溴-3-氯丙烷	1,2-Dibromo-3-chloropropane	35407	√	*	√	*	*	*	√	√	*	*	0.8	196
70	六氯丁二烯	Hexachloro-1,3-butadiene	87-68-3	√	√	√	√	*	√	√	√	√	*	0.2	215
71	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	√	*	√	√	*	*	*	*	√	*	1	213
72	萘	Naphthalene	91-20-3	√	*	√	*	*	*	*	*	√	*	0.08	218
73	1,2,3-三氯苯	1,2,3-Trichlorobenzene	87-61-6	√	*	√	*	*	*	*	*	*	*	/	/

注：“√”表示该标准明确适用的污染物，“\*”表示该标准未明确适用的污染物；“/”表示不在文献[NIOSH, 2007]中。

## 稳定水位

采用 GB 50021 条文说明中的相关描述，即“稳定水位是指钻探时的水位经过一定时间恢复到天然状态后的水位；地下水位恢复到天然状态的时间长短受含水层渗透性影响最大，根据含水层性质的差异，第 7.2.3 条规定了至少需要的时间”；GB 50021 中“7.2.3 条”规定“初见水位和稳定水位可在钻孔、探井或测压管内直接量测，稳定水位的间隔时间按地层的渗透性确定，对砂土和碎石土不得少于 0.5 h，对粉土和黏性土不得少于 8 h，并宜在勘察结束后统一量测稳定水位”。

## 初见水位

采用 TB 10049 中术语对“初见水位”的描述，即“当钻孔揭露含水层时，初次发现的地下水面高程”。

## 低速采样

采用 ASTM D4448-01 中的定义，即：地下水洗井和采样速率不足以引起筛管周边水体向井管内的渗流速度发生明显变化的地下水采样方法。

## 6.4 采样前期准备

### 6.4.1 采样计划

**文本内容：“采样计划应包括：采样目的、监测点位、监测项目、采样数量、采样频次、采样时间和路线、采样人员及分工、采样质量保证和质量控制措施、采样器材和交通工具、需要现场监测的项目、安全保证等。”**

编制说明：

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：采样目的、监测井位、监测项目、采样数量、采样时间和路线、采样人员及分工、采样质量保证措施、采样器材和交通工具、需要现场监测的项目、安全保证等。”

### 6.4.2 设备和器具

**文本内容：包括土壤采样、地下水采样的主要设备与器具。**

编制说明：

1.本标准列出了土壤和地下水中 VOCs 现场采样所需要的主要设备与器具，均在后续的标准文本中出现。

2.文本中出现的试剂，由于种类较少，因此并未单独在采样前期准备中列出。

3.仪器设备指标的设置主要是为了满足本标准中相关采样环节的技术要求，同时还考虑了仪器设备应具有较好的市场可获得性，详见表 6-3。

表 6-3 仪器设备主要指标的设置依据

仪器设备名称	主要指标	相关技术要求	市场可获得性
水位仪	精度小于或等于 1 cm	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 井管中的水深以 cm 计算</li> <li>- 低速采样水位下降不得超过 10 cm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 深圳市某公司, 量程: 0~200 m, 精确度为 10 mm。</li> <li>- 北京某公司, 可精确到 mm。</li> </ul>
便携式 pH 计	精度小于或等于 0.1 单位, 附有温度补偿装置	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 成井洗井过程中, 对出水水质进行监测, pH 的变化在±0.1 以内</li> <li>- 采样洗井过程中, 对出水水质进行监测, pH 变化在±0.1 以内</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 北京某公司, 多参数便携式水质检测仪, 便携式 pH 计, 量程: 0~14, 分辨率: 0.01; 便携式氧化还原电位测定仪, 量程: -1999~1999 mV, 分辨率: 0.1 mV; 便携式溶解氧测定仪, 量程: 0~50 mg/L, 分辨率: 0.1 mg/L、0.01 mg/L; 便携式电导率测定仪, 量程: 0~200 μS/cm, 分辨率 0.001 μS/cm; 便携式水温计, 量程: -5~70℃, 分辨率: 0.1℃。</li> <li>- 美国某公司, 数字化分析仪, 可检测 11 种参数, 便携式 pH 计, 测量范围: 0~14, 分辨率: 0.1、0.01、0.001; 便携式氧化还原电位测定仪, 量程: ±1500 mV, 分辨率: 0.1 mV; 便携式溶解氧测定仪, 量程: 0~20 mg/L, 分辨率: 0.1 mg/L、0.01 mg/L; 便携式电导率仪, 量程: 0.01 μS/cm~200 mS/cm; 便携式水温计, 量程: -10~110℃, 分辨率: 0.1℃。</li> </ul>
便携式氧化还原电位测定仪	精度小于或等于 1 mV	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 采样洗井过程中, 对出水水质进行监测, 氧化还原电位变化在±10%以内, 或在±10 mV 以内</li> </ul>	
便携式溶解氧测定仪	测量范围为 0~20 mg/L, 最小分度值小于或等于 0.1 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 采样洗井过程中, 对出水水质进行监测, 溶解氧变化在±10%以内, 或在±0.3 mg/L 以内</li> </ul>	
便携式电导率测定仪	精度小于或等于 1%, 附有温度补偿装置	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 成井洗井过程中, 对出水水质进行监测, 电导率的变化在 10%以内</li> <li>- 采样洗井过程中, 对出水水质进行监测, 电导率变化在±10%以内</li> </ul>	
便携式水温计	精度小于或等于 0.1℃	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 采样洗井过程中, 对出水水质进行监测, 温度变化在±0.5℃以内</li> </ul>	
便携式浊度测定仪	精度小于或等于 1 NTU	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 成井洗井过程中, 对出水水质进行监测, 应使水样的浊度≤10 NTU, 或浊度连续三次测定变化在 10%以内</li> <li>- 采样洗井过程中, 对出水水质进行监测, 浊度&gt;10 NTU 时, 变化在±10%以内或浊度≤10 NTU</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 杭州某公司, 量程: 0~50 NTU、0~500 NTU, 分辨率: 0.01 NTU。</li> <li>- 美国某公司, 量程: 当小数点位置自动变化时, 为 0~1000 NTU; 或者当手动选择测量范围时, 为 0~9.99 NTU、0~99.9 NTU、0~1000 NTU; 分辨率: 在最低测量范围时为 0.01 NTU。</li> </ul>
便携式余氯测定仪	精度小于或等于 0.001 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 地下水样品采集时, 需提前判断地下水中是否存在余氯</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 美国某公司, 量程: 0.02~2.00 mg/L、0.1~8.0 mg/L, 分辨率: 0.001 mg/L。</li> <li>- 山东某公司, 量程: 0~2.5 mg/L, 分辨率: 0.001 mg/L,</li> </ul>

仪器设备名称	主要指标	相关技术要求	市场可获得性
专用不锈钢潜水泵	流速应能控制在 100~500 ml/min	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 用于低速采样，采样洗井过程中，流速应控制在 100~500 ml/min</li> <li>- 样品采集过程中，流速应控制在 100~500 ml/min</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 美国某公司，Redi-Flo2 电动潜水泵，扬程 85 m，直径小于 6 cm，流速 100~30000 ml/min。</li> </ul>
贝勒管	单阀门贝勒管、双阀门贝勒管。聚四氟乙烯、不锈钢或聚乙烯材质。贝勒管外径应小于井管内径的 3/4。配流速调节阀。	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 用于地下水采样过程中的成井洗井、采样洗井和样品采集</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 北京某公司，材质为 PVC、PE 和 Teflon，外径 0.5 英寸（1.27 cm）、1.6 英寸（4.064 cm），单阀或双阀，底部配重，可配合限流阀使用。</li> <li>- 上海某公司，材质为 PE、PVC，直径 0.7 英寸（1.778 cm）、1.5 英寸（3.81 cm）。</li> </ul>
气囊泵	流速应能控制在 100~500 ml/min	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 用于低速采样，采样洗井过程中，流速应控制在 100~500 ml/min</li> <li>- 样品采集过程中，流速应控制在 100~500 ml/min</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 北京某公司，流速在 100 ml/min 时能稳定工作，泵外径 1.75 英寸（4.445 cm），泵容量 100 ml，扬程 250 英尺（76.2 m）。</li> <li>- 美国某公司，流量：15 ml、29 ml、150 ml，外径分别为 1.7 cm、2.2 cm、4.2 cm，最大采样深度为 61 m。</li> </ul>
光离子光离子化检测器（PID）	便携式	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 用于土壤采样过程中的样品筛查</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 苏州某公司，光源：10.6 eV 氦气 PID 灯（标准型），9.8 eV 和 11.7 eV 灯可选；体积：宽度 340 mm×高度 90 mm×深度 60 mm；重量：0.72 kg；电池使用时间：锂电，长达 30 h，充电时间为 6.5 h；流量：220 ml/min，具有低流量报警；分辨率：1 ppb、0.001 mg/m<sup>3</sup>；量程：20,000 ppm、20,000 mg/m<sup>3</sup>。</li> <li>- 北京某公司，PID 光离子化检测器（标准型为 10.6 eV 灯，可选择 9.8 eV、11.7 eV 灯）；体积：218 mm×76.2 mm×50 mm；重量：553 g（含充电电池）；电池：可连续工作 10 h；分辨率：1 ppb、0.1 ppm、1 ppm；量程：0~9999 ppb、10~99.9 ppm、100~2000 ppm。</li> </ul>
火焰离子化检测器（FID）	便携式	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 用于土壤采样过程中的样品筛查</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 北京某公司，分辨率：0.1 ppm、0.01 ppm；响应时间：小于 3 s；量程：0.1~50,000 ppm；15 h 电池寿命。</li> </ul>

仪器设备名称	主要指标	相关技术要求	市场可获得性
			- 青岛某公司, 宽范围线性的动态量程, 对碳氢化合物(包括甲烷)具有高灵敏度, 非常稳定与重复响应。

### 6.4.3 定位和探测

文本内容：“采样前的定位和探测执行 HJ 25.1 的相关规定。”

编制说明：

1.HJ 25.1 中“6.3.2 定位和探测”的具体内容如下：“采样前，可采用卷尺、GPS 卫星定位仪、经纬仪和水准仪等工具在现场确定采样点的具体位置和地面标高，并在图中标出。可采用金属探测器或探地雷达等设备探测地下障碍物，确保采样位置避开地下电缆、管线、沟、槽等地下障碍物。采用水位仪测量地下水水位，采用油水界面仪探测地下水非水相液体。”

2.部分常用现场定位和探测设备分别见图 6-1 和图 6-2。



图 6-1 现场定位设备

左：便携式 GPS；右：全站仪



图 6-2 现场探测设备

从左至右：金属探测器；探地雷达；水位仪；油水界面仪

### 6.4.4 现场检测

文本内容：“采样前的现场检测执行 HJ 25.1 的相关规定。”

编制说明：

HJ 25.1 中“6.3.3 现场检测”的具体内容如下：“可采用便携式有机物快速测定仪、重金属快速测定仪、生物毒性测试等现场快速筛选技术手段进行定性或定量分析，可采用直接贯入设备现场连续测试地层和污染物垂向分布情况，也可采用土壤气体现场检测手段和地球物理手段初步判断场地污染物及其分布，指导样品采集及监测点位布设。采用便携式设备现场测定地下水水温、pH 值、电导率、浊度和氧化还原电位等”。

## 6.5 土壤采样

### 6.5.1 钻探取土

文本内容：“5.1.1 应结合地块所在地区的地质条件、钻探的作业条件和勘察的方案要求来选择经济有效的钻探方法，防止土壤扰动、发热，减少挥发性有机物的挥发损失。应采用快速击入法或快速压入法等钻探方法，避免采用空气钻探法和回转钻探法。常用钻探方法优缺点及对土层的适应性参见附录 A。”

编制说明：

1.不合适的土壤钻探方法易引起土壤扰动过大（如空气吹脱方式、人工挖掘方式等），从而加速 VOCs 扩散逃逸。此外，部分钻探方法（如回转钻探）易导致钻头附近土壤温度过高，同样可能增加土壤中 VOCs 挥发损失。

2.本标准参照 DB11/T 656 中“表 C.1 常用的场地钻探方法”，描述了常用的人工钻探方法和机械钻探方法的优缺点以及地层的适应性，辅助采样人员选择合适的钻探方法。

3.此外，声频钻探(sonic drilling)也可被用于土壤中 VOCs 样品的采集(文献[New Jersey Department of Environmental Protection. 2005.]),但该钻探方法在国内污染地块环境监测过程中一直未被应用，因此未将该钻探方法列入本标准中。

文本内容：“5.1.2 表层土壤和深层土壤均应采用钻孔方式，可根据土层特征，选择合适的土壤机械钻探设备和土壤手工钻探设备。”

编制说明：

1.HJ 25.2 规定“7.1.1.1 表层土壤样品的采集一般采用挖掘方式进行，一般采用锹、铲及竹片等简单工具，也可进行钻孔取样”。考虑到 VOCs 的易挥发性，本标准规定仅可采用人工钻孔或机械钻孔进行表层土壤取样。

2.本标准未对表层土壤的深度进行规定，主要依据 HJ 25.2 中“5.3.1 土壤”的相关内容：“土壤包括场地内的表层土壤和深层土壤，表层土壤和深层土壤的具体深度划分应根据场地环境调查结论确定。场地中存在的硬化层或回填层一般可作为表层土壤”。

3.常用手工钻探设备见图 6-3，机械钻探设备见图 6-4，其中汽车钻机属于复合式钻机，一般兼具回转钻进和直压钻进功能，本标准只允许使用直压钻进功能进行土壤钻孔。



图 6-3 手工钻探设备（管钻）

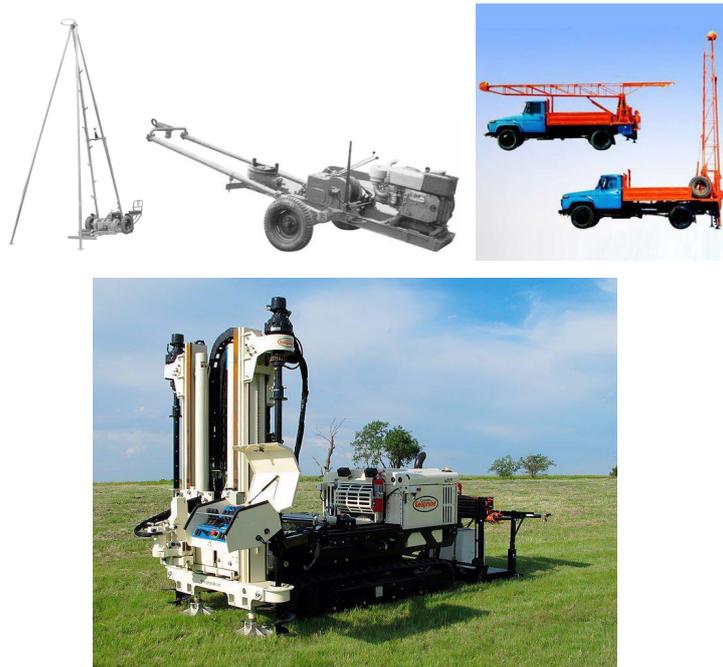


图 6-4 机械钻探设备

(上左：冲击式钻机；上右：汽车钻机（复合式）；下：直压式钻机)

文本内容：“5.1.3 土壤机械钻探设备应配置原状取土器，获取完整的原状土芯。”

编制说明：

HJ 25.2 规定“7.1.4 挥发性有机物污染、易分解有机物污染、恶臭污染土壤的采样，应采用无扰动式的采样方法和工具。钻孔取样可采取快速击入法、快速压入法及回转法，主要工具包括土壤原状取土器和回转取土器”。目前，较为普遍采用的土壤原状取土器包括：薄壁取土器、对开式取土器、直压式取土器等（图 6-5）。鉴于本标准不推荐采用回转法进行钻探，因此不采用回转取土器。



图 6-5 土壤原状取土器

左：薄壁取土器；右：对开式取土器；下：直压式钻机取土器 a

文本内容：“5.1.4 钻探过程中应使用套管，套管之间的螺纹连接处不应使用润滑油。”

编制说明：

钻探过程中套管的作用主要为“保护孔壁、隔离与封闭油、气、水层及漏失层”（来源：GB 9151），为使得套管连接快速、顺畅，钻探人员大多会使用润滑油涂抹套管连接处的螺纹，这一方式易对土芯造成污染，因此不应采用。文献[Oil Industry Environmental Working Group. 1999.]明确了应避免使用石油基润滑油，以防止污染土芯。

## 6.5.2 样品筛查

文本内容：“5.2.1 应根据仪器对目标化合物的灵敏度、目标化合物的电离电位、现场条件等，选择合适的便携式有机物快速测定仪，对土壤中挥发性有机物进行筛查。可参考表 1 中仪器对不同目标化合物的灵敏度，优先选择对目标化合物灵敏度高的仪器进行筛查；若选择光离子化检测器，应确保仪器的紫外灯电能高于目标化合物的电离电位。”

编制说明：

1.目前，VOCs 污染地块环境调查与监测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），见图 6-6。



图 6-6 便携式有机物快速测定仪

左：PID；右：FID

2.PID 使用紫外灯光离子化土壤中挥发出的 VOCs，响应机理是电离电位等于或小于光能量的化合物在气相中发出光电离。便携式 PID 通过紫外灯光源将有机物分子电离成为可被检测器识别的正负离子，然后检测器通过捕捉到这些离子化的正负电荷并将其转化为电流信号，从而实现气体浓度测量的换算。气体离子在检测器的电极上被检测后，很快与电子结合重新组成原来的气体和蒸汽分子，因此 PID 是一种非破坏性监测器，它不会“燃烧”或永久性改变待测气体分子。图 6-7 为 PID 工作原理示意图。

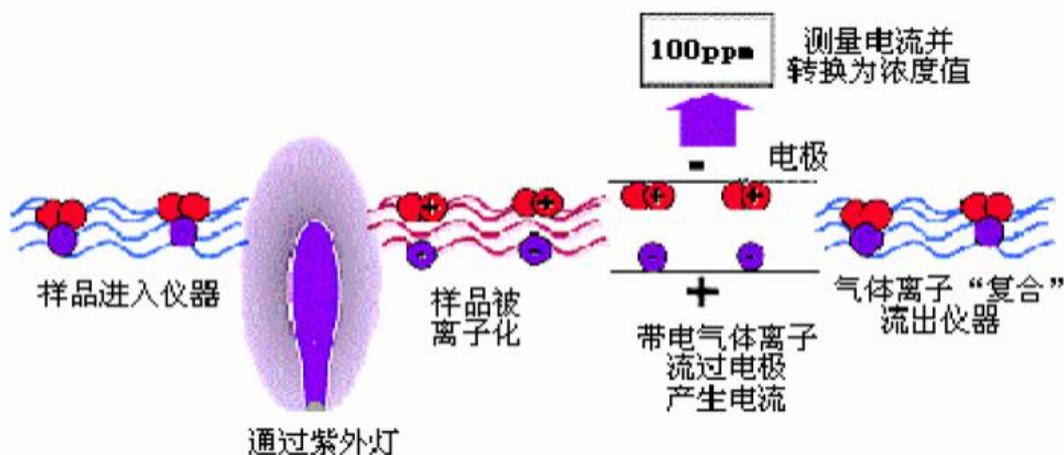


图 6-7 便携式 PID 工作原理示意

部分 VOCs 的电离电位 (IP) 如下：苯乙烯 (8.4 eV)、苯 (9.24 eV)、甲基乙基酮 (9.54 eV)、氯乙烯 (9.99 eV)、异丙醇 (10.1 eV)、乙烯 (10.5 eV)、乙酸 (10.66 eV)、二氯甲烷 (11.32 eV)、四氯化碳 (11.47 eV)。按充入的气体种类，紫外灯分为四种类型：氙灯 (11.7 eV)、氩灯 (10.2 eV)、氙灯 (8.3 eV)、氙灯 (9.5 eV)。氙灯应用最多、氩灯次之、氙灯应用最少 (使用寿命最短)。因此，必须根据土壤中目标污染物的种类，选择光源电能高于目标污染物电离电位的 PID 进行筛查。

PID 的主要性能特征是灵敏度高、选择性好且可调，还有体积小、重量轻、携带方便以及线性范围宽等。PID 的灵敏度取决于光强度。四种光源以氙灯 (10.2 eV) 的强度最大，其次是氩灯，氙灯最小。研究人员用 10.2 eV 灯测定了各类有机物的灵敏度，发现 PID 的摩尔响应值大小顺序是：芳烃>烯烃>烷烃；脂肪族酮>醛>酯>醇>烷烃；环状化合物>非环状化合物；支链化合物>直链化合物；(卤代化合物中) I>Br>Cl>F；(取代苯中) 给电子基团>受电子基团；(同系物中) 高碳数>低碳数。PID 的选择性取决于光能量，能量小，可光电离的化合物种类少，选择性高。(来源：文献[吴烈钧，2000])

目前，市场上常见的 PID 设备包括 9.8 eV、10.6 eV、11.7 eV 三种规格，可针对不同挥发性有机物进行筛查 (表 6-4)。原则上使用 11.7 eV 的 PID 能够检测更多种类的 VOCs，但该规格的 PID 使用寿命 (2~6 月) 远远低于其他两种规格的 PID (2~3 年)。此外，11.7 eV 的 PID 的灵敏度也明显低于另外两种规格。因此，一般情况下，大多采用 10.6 eV 的 PID 设备进行现场快速筛查。

表 6-4 不同挥发性有机物的电离电位及其适用的 PID

一类		二类		三类		四类		五类	
污染物	电离电位	污染物	电离电位	污染物	电离电位	污染物	电离电位	污染物	电离电位
丙酮	9.69	环氧氯丙烷	10.6	三氯氟甲烷	11.77	乙腈	12.2	1,3-二氯丙烯	/
1,2-二氯乙烯	9.65	溴甲烷	10.54	二氯二氟甲烷	11.75			1,1,1,2-四氯乙烷	/
碘甲烷	9.54	三溴甲烷	10.48	四氯化碳	11.47			1,2,3-三氯丙烷	/
2-丁酮	9.54	丙烯醛	10.13	三氯甲烷	11.42			1,2-二溴-3-氯丙烷	/
三氯乙烯	9.45	二硫化碳	10.08	二氯甲烷	11.32			六氯丁二烯	/
1,2-二溴乙烷	9.45	1,1-二氯乙烯	10	氯甲烷	11.28			顺-1,2-二氯乙烯	/
2-己酮	9.34	氯乙烯	9.99	1,1,2,2-四氯乙烷	11.1			2,2-二氯丙烷	/
四氯乙烯	9.32			1,1-二氯乙烷	11.06			1,1-二氯丙烯	/
4-甲基-2-戊酮	9.3			1,2-二氯乙烷	11.05			一溴二氯甲烷	/
苯	9.24			1,1,1-三氯乙烷	11			二溴甲烷	/
氯苯	9.07			1,1,2-三氯乙烷	11			顺-1,3-二氯丙烯	/
1,2-二氯苯	9.06			氯乙烷	10.97			二溴一氯甲烷	/
1,2,4-三氯苯	9.04			丙烯腈	10.91			1,3-二氯丙烷	/
1,4-二氯苯	8.98			1,2-二氯丙烷	10.87			1,1,2-三氯丙烷	/
2-氯甲苯	8.83			溴氯甲烷	10.77			溴苯	/
甲苯	8.82							正丙苯	/
氯丁二烯	8.79							4-氯甲苯	/
乙苯	8.76							叔丁基苯	/
异丙苯	8.75							1,3-二氯苯	/
间二甲苯	8.56							1,4-二氯苯-d4	/
邻二甲苯	8.56							仲丁基苯	/
对二甲苯	8.44							4-异丙基甲苯	/
苯乙烯	8.4							正丁基苯	/
1,3,5-三甲苯	8.39							1,2,3-三氯苯	/

1,2,4-三甲苯	8.27								
萘	8.12								
注：“一类”表示可使用 9.8 eV、10.6 eV 和 11.7 eV 的 PID 进行筛查，“二类”表示可使用 10.6 eV 和 11.7 eV 的 PID 进行筛查，“三类”表示可使用 11.7 eV 的 PID 进行筛查，“四类”表示目前没有可作为筛查使用的 PID，“五类”表示不确定是否可以使用现有的 PID 进行筛查。污染物的电离电位数据来源于文献[NIOSH, 2007]，“/”表示不在该文献中。									

3.FID 使用氢气燃烧产生的火焰离子化土壤中挥发出的 VOCs，烃类响应机理较简单，非烃类比较复杂。烃类首先产生热氢解作用，形成甲烷、乙烯和乙炔的混合物，然后这些非甲烷烃类与氢原子反应，进一步加氢成饱和烃。在低于 600℃温度下，C—C 键断裂，最后所有的碳均转化成甲烷。芳烃，如苯先加氢形成环己烷，再转化成甲烷。所以，FID 对烃类是等碳响应。对非烃类响应机理比较复杂，随所含官能团不同而异。基本规律是不与杂原子相连的碳均转化成甲烷。与杂原子相连碳的转化产物是两个竞争反应的结果，即氢化和脱氢反应的竞争。卤代烃在 FID 火焰中，也同时发生着消除反应和脱氢化反应，但它们均转化成甲烷分子。总之，含杂原子的有机物，由于 O、N、Cl 等杂原子均已计入分子量，但对 FID 响应值无贡献，还有可能进一步与相连杂原子的碳形成不响应的 CO、HCN。因此，按相对质量响应值计，这些化合物不符合等碳响应规律，即相对质量响应因子小于相应的烃类（来源：文献[吴烈钧，2000]）。

挥发性有机物进入便携式 FID 检测器后被氢气燃烧火焰离子化，这些离子体通过特定的电场，形成与离子体浓度成比例的电流，计电转化器将这些电流转化为电压信号传送给微处理器，最终通过一系列计算换算成气体浓度。图 6-8 为 FID 工作原理示意图。

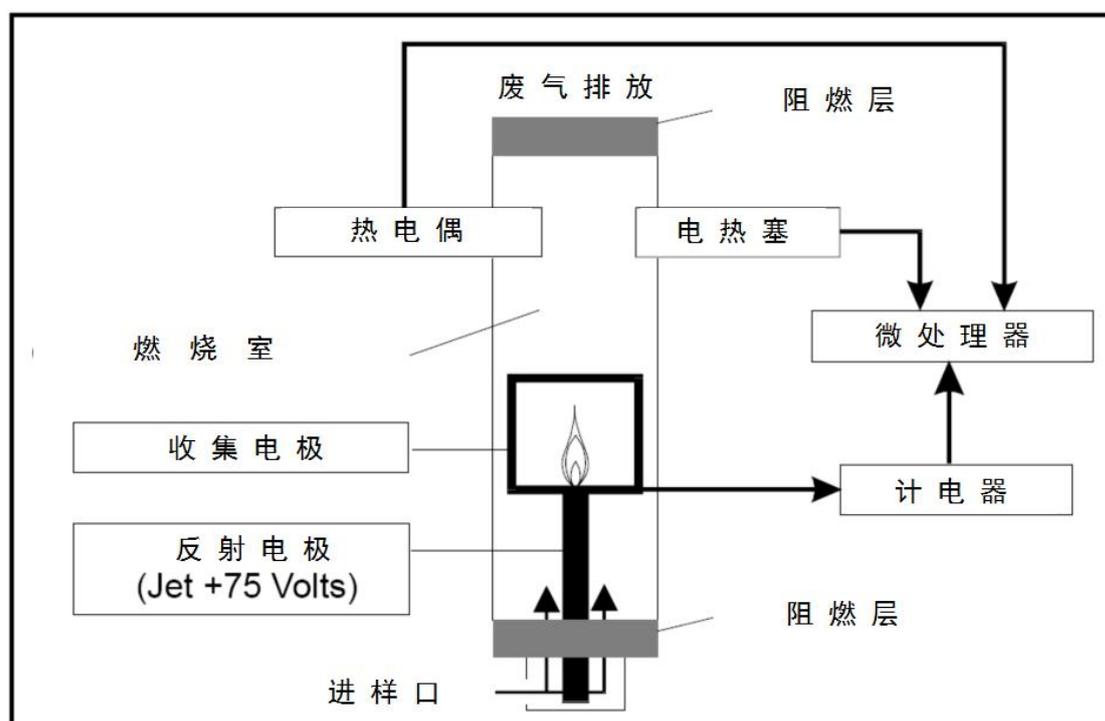


图 6-8 FID 工作原理示意

4.资料[RAE Systems Inc. RAE Systems PID training outline; RAE Systems Inc. Comparison of PIDs and FIDs.]表明：便携式 PID 对 VOCs 的灵敏度依次为：芳烃>烯烃、酮类、醚类、胺类>脂类、醛类、醇类、脂肪烃>氯代脂肪烃>乙烷>甲烷（无响应）；便携式 FID 对 VOCs 的灵敏度依次为：芳烃>长链化合物>短链化合物>卤代化合物。总体而言，PID 响应情况受有机化合物中不同结构的官能团影响，而 FID 响应情况主要受有机化合物碳链长度的影响。

例如，FID对丙烷、异丙醇和丙酮的响应值较为接近，原因在于它们均有三个碳原子；而PID对丙酮响应最强，异丙醇次之，丙烷最弱。FID的检测范围大致在1~50 000 ppm范围内，PID的检测范围大致在1~4 000 ppm或0.1~1 000 ppm之间。与FID相比，PID的检测限更低，但FID读数在高浓度(>1 000 ppm)范围内的线性关系更好。此外，较高的土壤水分对FID读数的影响较弱，而对PID读数存在明显影响。

5.综上，本标准建议根据仪器对目标化合物的灵敏度、目标化合物的电离电位、现场条件等，选择合适的便携式有机物快速测定仪，对土壤中挥发性有机物进行筛查。

文本内容：“5.2.2采用便携式有机物快速测定仪对土壤样品进行筛查时，操作流程如下：a) 按照设备说明书和设计要求校准仪器；b)将土壤样品装入自封袋中约1/3~1/2体积，封闭袋口；c)适度揉碎样品，对冻结的样品，应置于室温下解冻后揉碎；d) 样品置于塑料袋中约10 min后，摇晃或振动塑料袋约30 s，之后静置约2 min；e)将仪器探头伸入自封袋约1/2顶空处，紧闭自封袋；f)在探头伸入自封袋后的数秒内，记录仪器的最高读数。”

编制说明：

1.国内现行标准中明确了可采用便携式有机物快速测定仪进行现场筛查，但并未提供具体的筛查方法。本标准参照文献[Maine Department of Environmental Protection. 2012.]，规定了国内外最为常用的塑料袋顶空法筛查土壤中VOCs总量的方法。该文献规定了使用PID对汽油和燃油污染土壤进行筛查的操作流程，规定了针对不同情况下应选择不同重量的土壤进行筛查，分别为：200 g（针对土壤中污染物浸出对地下水的影响），20 g（针对居住和公园用地情景下的人群）和5 g（室外商业或挖掘-建设情景下的人群）。本标准5.2.2中规定“将土壤样品装入500 ml塑料袋中约1/3~1/2体积”（约为200 g的土壤），以尽量判断土壤是否存在VOCs污染。其余操作与该文献基本一致。

2.国内现行标准中规定可采取便携式有机物快速测定仪对土壤样品中VOCs含量高低进行判断，如HJ 736规定“现场初步筛选挥发性卤代烃含量测定结果大于200 µg/kg时，视该样品为高含量样品”，HJ 741规定“可在采样现场使用用于挥发性有机物测定的便携式仪器对样品进行目标物含量高低的初筛。当样品中挥发性有机物含量大于1 000 µg/kg时，视该样品为高含量样品。”

但是，便携式有机物快速测定仪读数反映的是总挥发性有机物的体积浓度，且无法识别挥发性有机物的种类。文献[USACE. 1999.]附录A中制定了如何筛查判断土壤中目标污染物的含量是否高于200 µg/kg的方法。通过在40 ml顶空瓶（衬垫中间设有直径约5 mm的圆孔，铝箔密封）中添加适量目标污染物（根据目标污染物的密度添加相应体积的目标污染物）、10 ml空白试剂水、10 g该地块清洁土壤，以配制含200 µg/kg目标污染物的对照土壤样品；在40 ml顶空瓶（衬垫中间设有直径约5 mm的圆孔，铝箔密封）中添加10 ml空白试剂水、10 g污染土壤，以配制待查土壤样品。将PID探头快速通过衬垫和铝箔，分别筛查待查土壤样

品和对照土壤样品中VOCs含量，如待查土壤样品的读数高于对照土壤样品，则判断待查土壤样品中目标污染物含量高于200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，应采取高含量样品保存方式（添加甲醇保存），否则应采取低含量样品保存方式（添加硫酸氢钠保存）。

编制组按照上述方法制备了对照样品（图6-9），筛查过程中，由于样品瓶密封性良好，PID抽气（500 ml/min左右）约1 s后，极易出现抽气泵停止工作现象。理论上，样品瓶中的空气体积约30 ml，仪器至少可以抽气3 s，因此推断可能是抽气造成的负压使得PID抽气泵无法进行正常抽气。考虑到进气时间过短（仅1 s），本标准不建议采取该方法进行目标污染物浓度高低的筛查。

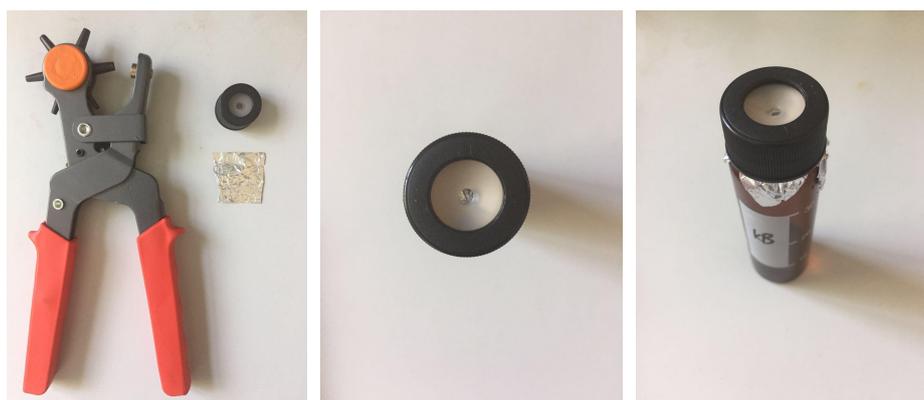


图 6-9 用于土壤中挥发性有机物筛查的 40 ml 样品瓶

**文本内容：**“5.2.3对于每个监测点位，按照HJ 25.2中相关规定采集不同深度的土壤样品，具体间隔须根据便携式有机物快速测定仪读数进行调整，一般应选择读数相对较高的土壤样品送实验室检测分析。”

**编制说明：**

1.HJ 25.2中“土壤监测点位的布设”规定“对于每个监测地块，表层土壤和深层土壤垂直方向层次的划分应综合考虑污染物迁移情况、构筑物及管线破损情况、土壤特征等因素确定。采样深度应扣除地表非土壤硬化层厚度，原则上建议3 m以内深层土壤的采样间隔为0.5 m，3 m~6 m采样间隔为1 m，6 m至地下水采样间隔为2 m，具体间隔可根据实际情况适当调整”。

2.通常，相同质地土壤中，便携式有机物快速测定仪读数相对较高的样品中VOCs总量高于读数较低的样品，因此便携式有机物快速测定仪读数可作为采样具体间隔调整的重要依据。

3.便携式PID和FID仅具有现场快速筛查土壤中VOCs总量的功能，而实验室测定方法通过色谱柱分离可识别目标污染物的种类和含量，由于检测原理存在本质差别，因此针对某一特征污染物，现场便携式PID或FID读数与实验室检测结果关联性弱，读数较高的土壤样品中目标污染物的实验室检测分析结果并不总是高于读数较低的土壤样品，这与编制组现场应

用情况一致（图6-10）。因此，并非任何情况下均应选择读数相对较高的土壤样品送实验室检测分析。

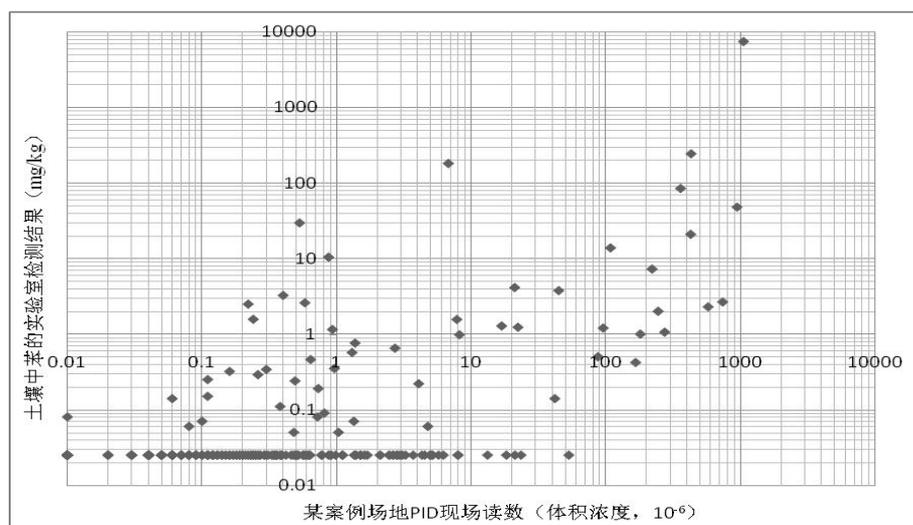


图 6-10 某污染地块土壤样品现场筛查读数与实验室检测结果比较

### 6.5.3 样品采集

**文本内容：“5.3.1 土壤样品采集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。”**

编制说明：

本标准与现行标准中的规定基本保持一致。HJ 25.1 规定“6.3.4.2 采集含挥发性污染物的样品时，应尽量减少对样品的扰动，严禁对样品进行均质化处理”，HJ 25.2 规定“7.1.5 易挥发、易分解及含恶臭的样品必须进行单独采样，禁止对样品进行均质化处理，不得采集混合样”。

**文本内容：“5.3.2 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。”**

编制说明：

1.污染地块土壤中的 VOCs 大多与其他种类污染物共同存在，由于 VOCs 容易挥发逃逸，而其他类型污染物相对稳定，因此通常情况下应优先采集 VOCs 样品。

2.文献[Alaska Department of Environmental Conservation. 2010.]中规定的样品采集顺序为：VOCs、SVOCs 和金属元素。

**文本内容：“5.3.3 使用非扰动采样器采集土壤样品，一次性塑料注射器和不锈钢专用采样器的使用执行 HJ 605 的相关规定。不应使用同一非扰动采样器采集不同土壤样品。”**

编制说明：

1.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、Encore™ 采样器和一次性注射器（图 6-11），Encore™ 采样器由于价格

较贵在国内很少使用。

2.本标准针对一次性塑料注射器的使用，与 HJ 605 中“7.1.2 自动进样方式的采样方法”相关内容基本一致，具体如下：“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”。通常，选择容积为 10 ml 的一次性塑料注射器。

3.为避免交叉污染，本标准禁止使用同一非扰动采样器采集不同土壤样品，即不允许使用同一非扰动采样器采集不同监测点位或同一监测点位不同深度的土壤样品。

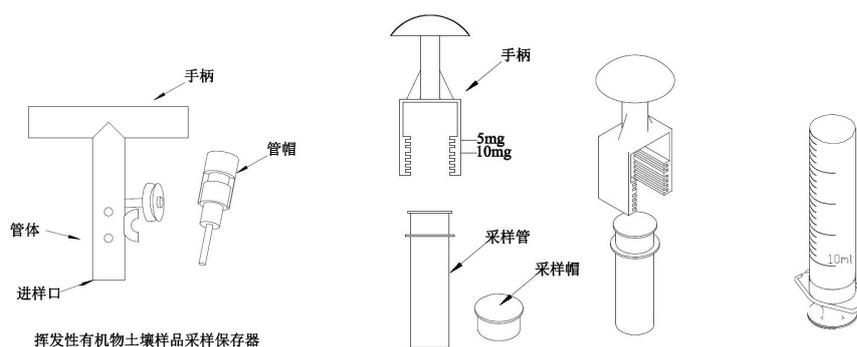


图 6-11 土壤非扰动采样器

(左：Encore 采样器；中：非扰动采样器；右：一次性塑料注射器)

文本内容：“5.3.4 如直接从原状取土器中采集土壤样品，应刮除原状取土器中土芯表面约 2 cm 的土壤（直压式取土器除外），在新露出的土芯表面采集样品；如原状取土器中的土芯已经转移至垫层，应尽快采集土芯中的非扰动部分。”

编制说明：

1.为避免土芯中的 VOCs 的挥发逃逸，应尽量减少土芯与外界空气的接触，通常情况下应直接从原状取土器中采集土壤样品。由于土芯表面与外界空气接触较多，且易受到钻探过程中的交叉污染，因此需采用刀片、勺子等工具适当刮除土芯表面土壤，在新露出的土壤切面进行样品采集（直压式取土器由于内径较小、交叉污染可能性低，可不刮除）。

2.如果土芯相对松散，无法完整的保存在原状取土器中，应从转移至垫层上的松散土芯中尽快采集土壤样品，应尽量选取其中的非扰动部分。

文本内容：“5.3.5 采集约 5 g 土壤样品，立即转移至 40 ml 土壤样品瓶。样品瓶中应预先加入 5 ml 或 10 ml 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 0.01 g）后，带到现场。土壤样品转移至样品瓶过程中应避免瓶中的甲醇溅出，转至样品瓶后应快速清除掉瓶口螺纹处黏附的土壤，拧紧瓶盖，清除样品瓶外表面上黏附的土壤。”

编制说明：

1.文献[California EPA. 2004.]中汇总了常见的土壤 VOCs 样品保存方法（表 6-5），均采

用 VOCs 分析瓶或多功能采样器进行样品保存。其中，如需达到 14 d 的最长保存时间，针对低含量样品 (<200 µg/kg) 应添加硫酸氢钠溶液作为保护剂，而对于高含量样品 (>200 µg/kg) 应添加甲醇溶液作为保护剂。

表 6-5 土壤 VOCs 样品保存方法

低含量样品 (<200 µg/kg)				
序号	样品容器	现场保存	实验室保存	保存时间 <sup>2</sup>
1	棕色 VOCs 分析瓶 <sup>1,3</sup>	硫酸氢钠溶液，4±2℃冷藏	4±2℃冷藏至分析	14 d
2	棕色 VOCs 分析瓶 <sup>1,5</sup>	水，4±2℃冷藏	样品采集后 48h 内<-7℃冷冻	7 d
3	棕色 VOCs 分析瓶 <sup>1,5</sup>	水，<-7℃冷冻 <sup>4</sup>	<-7℃冷冻	7 d
4	棕色 VOCs 分析瓶 <sup>1,5</sup>	水，4±2℃冷藏	4±2℃冷藏至分析	48 h
5	多功能采样器 <sup>3</sup>	4±2℃冷藏	样品采集后 48 h 内将样品推进硫酸氢钠溶液中，4±2℃冷藏	14 d
6	多功能采样器	4±2℃冷藏	样品采集后 48 h 内将样品推进样品瓶中，4±2℃冷藏	7 d
7	多功能采样器 <sup>3</sup>	4±2℃冷藏	4±2℃冷藏至分析	48 h
8	棕色 VOCs 分析瓶 <sup>1</sup>	4±2℃冷藏	样品采集后 48 h 内<-7℃冷冻	7 d
9	棕色 VOCs 分析瓶 <sup>1</sup>	<-7℃冷冻 <sup>4</sup>	<-7℃冷冻	7 d
10	棕色 VOCs 分析瓶 <sup>1,3</sup>	4±2℃冷藏	4±2℃冷藏至分析	48 h
高含量样品 (>200 µg/kg)				
序号	样品容器	现场保存	实验室保存	保存时间 <sup>2</sup>
1	棕色 VOCs 分析瓶 <sup>1,3</sup>	甲醇，4±2℃冷藏	4℃冷藏至分析	14 d
2	棕色 VOCs 分析瓶 <sup>1</sup>	水，4±2℃冷藏	样品采集后 48 h 内<-7℃冷冻	7 d
3	棕色 VOCs 分析瓶 <sup>1</sup>	水，<-7℃冷冻 <sup>4</sup>	<-7℃冷冻	7 d
4	棕色 VOCs 分析瓶 <sup>1</sup>	水，4±2℃冷藏	4±2℃冷藏至分析	48 h
5	多功能采样器 <sup>3</sup>	4±2℃冷藏	样品采集后 48 h 内将样品推进甲醇溶液中，4±2℃冷藏	14 d
6	多功能采样器	4±2℃冷藏	样品采集后 48 h 内将样品推进样品瓶中，4±2℃冷藏	7 d
7	多功能采样器 <sup>3</sup>	4±2℃冷藏	4±2℃冷藏至分析	48 h
8	棕色 VOCs 分析瓶 <sup>1</sup>	4±2℃冷藏	样品采集后 48 h 内<-7℃冷冻	7 d
9	棕色 VOCs 分析瓶 <sup>1</sup>	<-7℃冷冻 <sup>4</sup>	<-7℃冷冻	7 d

10	棕色 VOCs 分析瓶 <sup>1,3</sup>	4±2℃冷藏	4±2℃冷藏至分析	48 h
----	----------------------------	--------	-----------	------

注：1.现场采样密封后采样瓶不能再开启；2.保存时间从现场样品采集完后计算；3.更适合于易生物降解的芳香烃类 VOCs；4.如果样品不能在 48 h 内送至实验室，应现场冷冻；5.如土壤或污染物不能在低 pH 条件下保存，应使用蒸馏水替代硫酸氢钠溶液。

2.针对低含量试样 (<1 000 µg/kg)，HJ 741 中规定“6.1.1 样品采集时加饱和氯化钠溶液。22 ml 顶空瓶中加入 10.0 ml 饱和氯化钠溶液，称重（精确到 0.01 g）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，置于冷藏箱内，带回实验室”，USEPA5035 则采用 VOCs 分析瓶（预加硫酸氢钠）保存低含量样品（0.5~200 µg/kg）。

3.针对高含量试样，HJ 741 仅规定了在采样现场使用“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”进行样品保存，而 USEPA 5035 则推荐在采样现场使用“加入甲醇的 40 ml 棕色 VOCs 分析瓶”或专用的非扰动采样器（如 Encore™ 等）进行高含量样品 (>200 µg/kg) 保存。同时，USEPA 5035 中也明确了采用专用的非扰动采样器密封保存土壤条件下，样品在转移至吹扫管的过程中，将导致一些 VOCs 的损失。

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，建议甲醇用量一般为 5 ml，如不能保证土壤全部浸没在甲醇中，可使用 10 ml 甲醇。

4.ISO 22155 中第 6 章“样品采集、保存和前处理”中，强烈建议选择“预装甲醇的样品瓶”或“不锈钢材质的非扰动采样器”进行样品保存，以防止 VOCs 挥发损失。其中，“不锈钢材质的非扰动采样器”不大适用于多碎石的土壤样品（密封性相对较差）。该标准中未对不同含量的 VOCs 土壤样品采取不同的保存方法。

5.本标准不建议针对低含量土壤样品采取“预装硫酸氢钠或氯化钠的样品瓶”进行样品保存，主要原因如下：

a) 参考 ISO 22155 的相关规定，可不考虑土壤中 VOCs 的含量高低，统一采取“预装甲醇的样品瓶”进行不同含量样品的保存。

b) 采用“预装甲醇的样品瓶”进行样品保存的主要不足在于会稀释土壤中目标污染物的含量，导致低含量土壤样品 (<200 µg/kg) 中的目标污染物在稀释后无法检出。但现有的我国土壤 VOCs 测定方法的检出限大多在 1 µg/kg 左右，对于稀释后的土壤样品仍基本能够检出。例如，对于 1,2,3-三氯丙烷含量为 50 µg/kg 的土壤样品，如稀释倍数控制在 100 倍以内，理论上同样可以检出（HJ 735 中 1,2,3-三氯丙烷的检出限仅为 0.3 µg/kg）。

c) 现场无法通过快速准确的方法确定土壤中目标污染物的种类，并判断其含量是否高于 200 µg/kg。如采取 40 ml 样品瓶筛查的方法进行判断，需提前通过实验室检测分析等方

式获取土壤中目标污染物的种类。由于土壤中挥发性有机物通常超过一种，且不同土壤样品之间还存在较大差异，因此实际应用过程中，难以采用这一方式作为样品含量高、低的筛查方法。

6.综上所述，本标准推荐采用预加甲醇溶液的 40 ml 具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的棕色玻璃瓶（图 6-12）进行样品保存。



图 6-12 40ml 具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的棕色玻璃瓶

本标准规定的土壤中 VOCs 样品采集方法与现有的监测方法不一致，建议按照本标准规定的方法进行样品采集，主要不同之处如下：

a) 本标准取消了针对低含量土壤样品采取“预装硫酸氢钠或氯化钠的样品瓶”方法进行样品保存，理由如前所述。

b) 现有监测方法中均未要求在采样现场使用预先加入甲醇的样品瓶进行样品保存，而是针对高含量样品在实验室“试样的制备”环节将样品从现场样品瓶转移至分析样品瓶中，并添加甲醇进行提取，这一方式易导致土壤样品中的 VOCs 在从采样现场流转至实验室的过程中损失，同时实验室内的转移操作同样可能增加 VOCs 的损失，因此本标准建议采取在采样现场使用预先加入甲醇的样品瓶进行样品采集。

c) HJ 605 中使用的手工进样方式同样会明显增加 VOCs 损失的可能性，本标准建议不允许采用手工进样方式进行 VOCs 检测。

d) HJ 605 中规定“若初步判定样品中目标物含量小于 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，采集约 5 g 样品；若初步判定样品中目标物含量大于等于 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，应分别采集约 1 g 和 5 g 样品”。由于现场采样时，难以判断土壤中目标物含量是否高于 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，本标准建议土壤样品均采集 5g，以便于实际操作。

e) 磁力搅拌棒在现场实际采样过程中很少使用，本标准建议取消。主要原因在于：一是磁力搅拌棒清洗困难，一次性使用成本较高；二是现有的实验室机械和手动振荡方法基本能够确保土壤样品均匀分散于甲醇中。

7.编制组选择某典型 VOCs 污染地块，比较了不同土壤样品保存方法对检测结果的影响。

结果表明，与其他方法相比，采用“预加甲醇溶液的 40 ml 棕色样品瓶进行样品保存”能够明显减少 VOCs 的损失。具体情况如下：

以某苯系物污染地块中的土壤样品采集为例，比较了 4 种不同采集方法导致样品检测结果的差异。其中，采集方法 1：将样品人工装填至广口瓶内并压实密封；采集方法 2：采用非扰动采样器采集 10 g 样品后转移至加有 10 ml 甲醇保护剂的顶空瓶中密封；采集方法 3：采用非扰动采样器采集 10 g 样品后直接将其密封于采样器中；采集方法 4：用 Encore™ 采样器采样后将样品密封于采样器中。

对于以方法 1 采集的样品，首先需要剔除广口瓶表层的土壤样品，之后取瓶中部 10 g 样品转移至加有 10 ml 甲醇的顶空瓶中轻微振荡使土样与甲醇充分接触混合。样品静止后，取 800  $\mu$ l 上清液至 40 ml 装满纯水的顶空瓶中，最后将装有样品的顶空瓶上机进行污染物分析。

对于以方法 2 采集的样品，称重后首先对样品进行轻微振荡使土壤与瓶内的甲醇充分接触混合，之后使其静止并取 800  $\mu$ l 上清液至 40 ml 装满纯水的顶空瓶中，最后将装有样品的顶空瓶上机进行污染物分析。

对于以方法 3 及方法 4 采集的样品，收到样品后首先将密封于采样器中的土样迅速转移至加有 10 ml 甲醇的顶空瓶中并称重，之后轻微振荡使土样与甲醇充分接触混合。样品静止后，取 800  $\mu$ l 上清液至 40 ml 装满纯水的顶空瓶中，最后将装有样品的顶空瓶上机进行污染物分析。

实验室污染物分析均采用 USEPA 8260B 方法。

结果表明（表 6-6 至表 6-8）：方法 2 的样品检出率最高，其余 3 种方法的差异不明显。方法 2 的苯系物检出结果 71% 以上都大于其余 3 种方法。而且，对于挥发性较强的苯与甲苯，方法 2 的样品 91% 以上都大于其余 3 种方法，最大及平均检出浓度高出 2~3 个数量级。5 种不同土质样品检测结果表明，对于有机质含量较低的细砂，方法 2 的最高及平均检出浓度均高于其余 3 种方法 1~3 个数量级。

表 6-6 不同采样方法样品检出率比较

采样方法	总体检出率	污染物				
		苯	甲苯	乙苯	间&对-二甲苯	邻二甲苯
方法 1	55%	75%	58%	33%	58%	50%
方法 2	68%	100%	92%	42%	58%	67%
方法 3	55%	100%	58%	33%	50%	33%
方法 4	50%	67%	50%	42%	50%	42%

注：每种方法采集的样品量数均为 12 个，下同。

表 6-7 不同采样方法样品检测结果比较

采样方法	污染物				
	苯	甲苯	乙苯	间&对-二甲苯	邻二甲苯
方法 2>方法 1	100%	100%	83%	71%	75%

方法 2>方法 3	91%	100%	60%	100%	100%
方法 2>方法 4	100%	91%	60%	100%	75%
方法 3>方法 1	92%	43%	40%	29%	17%
方法 4>方法 1	60%	57%	80%	43%	67%
方法 4>方法 3	42%	86%	100%	100%	100%

注：“方法 2>方法 1”表示方法 2 采集的样品中检测结果高于方法 1 的样品数量百分比。

表 6-8 不同土质采样方法检测结果比较

采样方法	土质				
	细砂	粉砂	砂粉	粘粉	粉粘
方法 2>方法 1	100%	100%	100%	73%	71%
方法 2>方法 3	100%	100%	100%	82%	100%
方法 2>方法 4	100%	100%	100%	64%	100%
方法 3>方法 1	78%	13%	17%	58%	17%
方法 4>方法 1	63%	0%	83%	90%	17%
方法 4>方法 3	57%	67%	100%	75%	83%

注：“方法 2>方法 1”表示方法 2 采集的样品中检测结果高于方法 1 的样品数量百分比。

**文本内容：“5.3.6 应按照 HJ 605 的相关规定采集用于测定干物质含量的土壤样品。”**

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，将产生较大误差。

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。”

#### 6.5.4 样品保存与流转

**文本内容：“5.4.1 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。”**

编制说明：

1.HJ 25.2 规定“7.1.6.2 挥发性有机物浓度较高的样品装瓶后应密封在塑料袋中，避免交叉污染，应通过运输空白样来控制运输和保存过程中交叉污染情况”。

2.我国现行相关标准中，针对高含量土壤的规定并不一致。HJ 642 规定：可在采样现场使用便携式有机物快速测定仪对样品进行浓度高低的初筛，“当样品中挥发性有机物浓度大于 1 000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，视该样品为高含量样品”，而 HJ 735 和 HJ 736 均规定“现场初步筛选挥发性卤代烃含量测定结果大于 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，视该样品为高含量样品”，HJ 679 规定：“如果现场初步筛选挥发性有机物为高含量或低含量，测定结果大于 300  $\text{mg}/\text{kg}$  时应视为高含量试样”。

3.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

定义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。

4.如果通过实验室分析等手段能够判断污染物种类，理论上也可按照前述的 40 ml 样品瓶筛查方法，通过与对照样品进行比较，确定污染物含量的高低。但该方法在实际操作过程中，易出现抽气泵停止工作的情况，因此本标准不建议采用。

5.综上，本标准建议取消将特定浓度样品作为高浓度样品进行单独密封的要求，出于保守考虑，建议将所有土壤样品均单独密封在自封袋中。

**文本内容“5.4.2 土壤样品的运输、保存执行 HJ 25.2 的相关规定，样品最长保存时间执行 HJ 605、HJ 642、HJ 679、HJ 736、HJ 741 和 HJ 742 的相关规定”**

编制说明：

1.与现行标准基本保持一致。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”。

2.文献[California EPA. 2004.]明确了甲醇溶液封存条件下的最长保存时间为 14 d。但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，而 HJ 735 和 HJ 736 针对挥发性卤代烃土壤样品的保存期限为 14 d，HJ 679 中规定不添加任何保护剂条件下“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”。因此，本标准建议样品的最长保存时间应以满足相应的监测方法为准，执行拟采用的监测方法的相关规定。

## 6.6 地下水采样

### 6.6.1 监测井建设

**文本内容：“6.1.1 地下水采样一般应建地下水监测井，监测井的建设应符合 HJ/T 164 和 HJ 25.2 的相关要求。”**

编制说明：

与 HJ 25.1 中“6.3.5 地下水水样采集”基本一致，具体内容如下：“6.3.5.1 地下水采样一般应建地下水监测井。监测井的建设过程分为设计、钻孔、过滤管和井管的选择和安装、滤料的选择和装填，以及封闭和固定等。监测井的建设可参照 HJ/T 164 中的有关要求。所用的设备和材料应清洗除污，建设结束后需及时进行洗井。”

**文本内容：“6.1.2 根据水文地质条件，选择合适的监测井钻探设备，避免采用直接空气旋转钻。”**

编制说明：

HJ 25.2 规定“7.2.2 监测井可采用空心钻杆螺纹钻、直接旋转钻、直接空气旋转钻、钢丝绳套管直接旋转钻、双壁反循环钻、绳索钻具等方法钻井”。考虑到直接空气旋转钻对地下水中 VOCs 的扩散影响较大，因此本标准规定避免采用这类钻探方法。

**文本内容：“6.1.3 监测井的井管材料应有一定强度，耐腐蚀，对地下水无污染，与地下**

水中的挥发性有机物不发生反应，应参照表 2 选择合适的井管材质。”

编制说明：

1.HJ 25.2 中规定“7.2.4 监测井的井管材料应有一定强度，耐腐蚀，对地下水无污染”。

2.本标准增加“与地下水中的挥发性有机物不发生反应”。文献[Environment Agency, 2009.]表明：井管材料不仅易受地下水中的非水相液体腐蚀，还可能与地下水中溶解的部分 VOCs 发生反应，从而影响地下水中挥发性有机物的浓度（表 6-9）。

表 6-9 地下水中 VOCs 采样井管材质的适用性

井管材质	地下水中的污染物种类			
	低密度非水相液体 (石油烃)	高密度非水相液体 (有机氯溶剂)	溶解的苯系物	溶解的有机氯溶剂
不锈钢	非常适用	非常适用	非常适用	非常适用
高密度聚乙烯	不适用	非常适用	不适用	非常适用
硬质聚氯乙烯	非常适用	不适用	非常适用	不适用
丙烯-苯乙烯 -丁二烯共聚物	适用	不适用	不适用	不适用
聚四氟乙烯	非常适用	非常适用	非常适用	非常适用

文本内容：“6.1.4 井管的内径为 50~100 mm，以能够满足洗井和取水要求的口径为准，特殊情况下可依据实际需求适当放大。”

编制说明：

1.HJ/T 164 中监测井的建设与管理明确规定“监测井井管内径不宜小于 0.1 m”，DB11/T 656 规定“井管的内径要求不小于 50 mm，以能够满足洗井和取水要求的口径为准”。由于较大内径的监测井洗井产生的废水量将远远高于较小内径的监测井，且建井成本也明显增加，因此污染地块地下水监测井大多选择较小内径的井管。但是，内径过小的井管将导致采样过程中无法正常使用常规的采样泵或贝勒管（可参见表 6-3 中贝勒管和采样泵的外径范围）。因此，目前国内污染地块地下水监测井井管内径大多约在 70 mm 或 100 mm 左右。本标准建议，井管的内径为 50~100 mm，以能够满足洗井和取水要求的口径为准。

2.特殊情况下，如地下水埋深过大，可能需要使用更大尺寸的采样泵，相应的可适当放宽监测井的井管内径。

文本内容：“6.1.5 对于非承压水监测井，如果地下水中挥发性有机物密度比水轻，井管底部一般应低于稳定水位约 2 m，筛管中部位于地下水水面处；如果地下水中挥发性有机物密度比水重，井管底部一般应进入含水层底板约 0.5 m，筛管底部位于底板表面。对于承压水监测井，如果地下水中挥发性有机物密度比水轻，井管底部一般应低于含水层顶板约 2 m，筛管顶部应位于顶板处；如果地下水中挥发性有机物密度比水重，井管底部一般应进入含水层底板约 0.5 m，筛管底部位于底板表面。筛管长度应根据地块所在区域地下水水位历史变化情况、含水层厚度以及监测目的等进行调整，一般约为 1.5~3 m。”

编制说明：

1.地下水监测井建设过程中的钻探与结构设计应考虑地下水的承压性，以及污染物的密度是低于或高于水（密度会影响污染物在水体中的纵向分布）。通常情况下，井管底部位置、筛管位置以及筛管长度均可参照文献 [Delaware Department of Natural Resources & Environmental Control. 2013.]。

2.筛管长度设计还需根据地下水水位历史变化情况、含水层厚度以及监测目的等进行调整，如在需要采集地下水表层样品的情况下，筛管顶部应高于监测周期内的地下水最高水位。

**文本内容：“6.1.6 至少在监测井建设完成 8 h 后，进行成井洗井。”**

编制说明：

1.建井完成后，水泥填料的凝固需要一定时间，因此建议参考文献 [New Jersey Department of Environmental Protection. 2005.] 中的相关规定，8 h 后进行成井洗井。

2.HJ 25.2 规定“7.2.6 在监测井建设完成后必须进行洗井。所有的污染物或钻井产生的岩层破坏以及来自天然岩层的细小颗粒都必须去除，以保证出流的地下水中没有颗粒。常见的方法包括超量抽水、反冲、汲取及气洗等”，考虑到反冲、气洗方式对地下水中 VOCs 的扩散影响较大（来源：文献 [New Jersey Department of Environmental Protection. 2005.]），因此本标准规定避免采用此类方式。

3.地下水监测井的成井洗井通常需要至少洗出 3~5 倍井体积的水量（来源：文献 [Delaware Department of Natural Resources & Environmental Control. 2013.]）。

4.成井洗井应达到的效果，首先应符合 HJ 25.2 的相关要求；其次参考文献 [Ohio EPA. 2009.] 中的相关要求，成井洗井出水的浊度小于 10 NTU 即可。由于多数情况下成井洗井很难达到浊度小于 10 NTU 的要求，该标准中也提出了浊度大于 10 NTU 情况下的判断标准（浊度连续三次测定变化在 10% 以内以及电导率和 pH 的变化分别在 3% 和 ±0.2 以内，为与采样前洗井保持一致，本标准建议将电导率和 pH 的变化调整为 10% 和 ±0.1 以内）。文献 [Ohio EPA. 2009.] 对洗井效果的判断还包括对于井管中沉积物厚度的规定（小于 1% 筛管长度或筛管小于 3 m 的情况下沉积物厚度小于 3 cm），由于难以把握，因此本标准未采纳。

**文本内容：“6.1.7 洗井结束后，应使监测井至少稳定 24 h，之后采集地下水样品。”**

编制说明：

1.成井洗井后需要间隔一定时间才可以进行地下水采样，主要是为了确保监测井附近的地下水流场稳定以及地下水中的污染物与建井材料之间达到平衡。稳定时间的长短受地块条件和建井方式等影响。

2.文献 [USEPA. 1996.] 规定一般须超过一周。文献 [South Australia EPA. 2007.] 规定至少须超过 24 h，且可能需要达到一周，以确保达到稳定。由于地下水中 VOCs 分布易受到建井、洗井等影响，本标准建议稳定时间至少为 24 h，之后可进行采样。

## 6.6.2 样品采集

## 文本内容：“6.2.1 采样方法的选择”

编制说明：

1.文献[USEPA Region 9. 2004.]规定“正确的采集地下水中 VOCs 样品需要尽量减少对样品的扰动以减少挥发引起的损失。可用于有效采集地下水中 VOCs 样品的采样设备包括：正压气囊泵，齿轮驱动潜水泵，注射取样器和贝勒管。应根据现场条件和其他限制因素选择合适的采样设备，其中最为关键的因素就是尽量减少对样品的扰动”。

2.目前，国内污染地块地下水中 VOCs 采样使用最多的是贝勒管（图 6-13）。贝勒管采样的优点为：易于使用，成本低，多尺寸可选，多材质可选，不需要额外能源；缺点为：阀门易泄漏，样品容易与空气接触，样品容易受到沾污，不适合采集薄的表层水样。水位埋深过大条件下，使用贝勒管采样费时费力；而大口径监测井所需要的洗井体积过大，同样费时费力，因此均不宜采用。（来源：文献[USEPA Region 9. 2004.]）

按照 ASTM D6699-01，贝勒管可分为三种类型，分别为单阀门贝勒管、双阀门贝勒管和差压贝勒管（图 6-12），均可用于 VOCs 样品的采集。单阀门贝勒管的优点：成本低，采样原理简单。缺点：仅适用于采集表层水样，扰动样品，样品暴露于空气中。当进行地下水中 VOCs 采样时，需使用流速调节阀来控制出水流速。双阀门贝勒管的优点：适用于采集不同深度水样。缺点：容易受上部阀门以上水层的污染。差压贝勒管的优点：受到交叉污染的可能性最小，所采集的样品能够更好的代表特定深度的地下水。由于与空气的接触最少，因此非常适合采集地下水中 VOCs 样品。缺点：设备清洁困难，成本较高，采集的样品体积较少，快速放降过程易引起地下水扰动，下降过程中可能受上层水体的交叉污染。

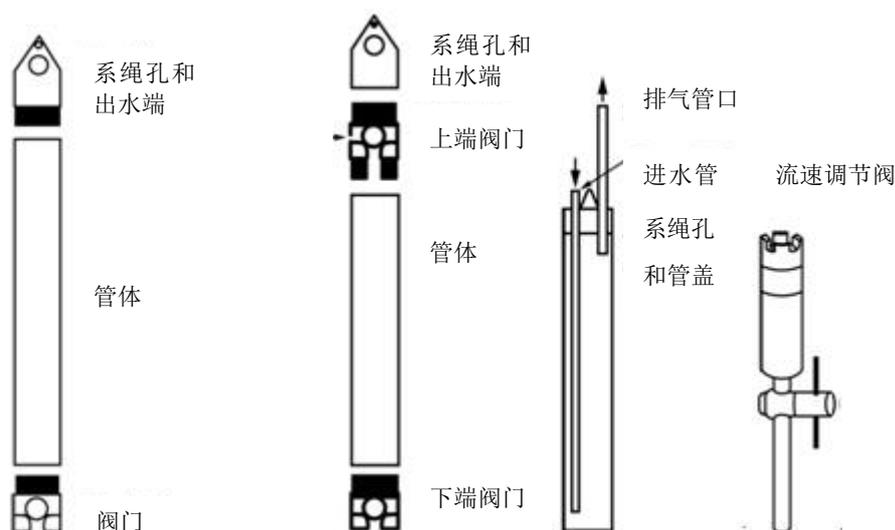


图 6-13 不同类型贝勒管

从左至右：单阀门贝勒管，双阀门贝勒管，差压贝勒管和流速控制阀

贝勒管采样所需配套设备和材料主要参考文献[USEPA Region 9. 2004; ASTM D6699-01; Ohio EPA. 2006.]。ASTM D6699-01 中列出了常见材质的贝勒管，其中聚乙烯材质的为一次

性使用。文献[Ohio EPA. 2006.]中规定“贝勒管外径应小于井管内径的 3/4，以保留足够的空隙”，主要目的在于防止贝勒管下降和上升过程中与管壁接触引起的晃动和二次污染。

3.为克服贝勒管采样的不足，国外大多采用低速采样技术，也制订了较多的技术标准，如文献[UEEPA Region 1. 2010; USEPA. 1996; USEPA Region 2. 1998.]。低速采样可选用多种可控制流速的采样泵，国内应用相对较多的为气囊泵和变频式潜水泵（图 6-14）。

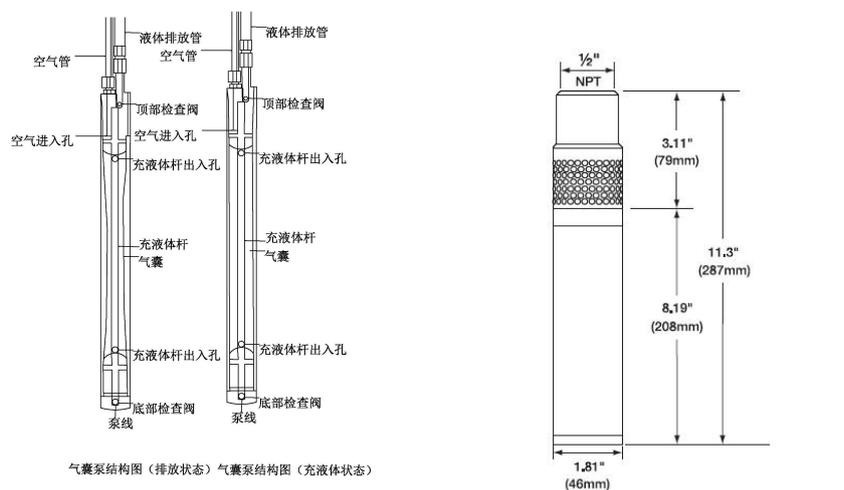


图 6-14 低速洗井采样

左：气囊泵原理示意图；右：变频式潜水泵示意图

文献[USEPA. 1996.]描述的低速采样的优点包括：采集的样品能够较好的代表周边流动的水体；对水体的扰动小，有效减少了样品中 VOCs 的挥发；采样设备相对稳定、易控制；水位下降幅度小；井管内的滞水与新流入的水体之间混合程度低；洗井体积非常小；采样的连续性较好；减少了人工采样产生的误差。缺点包括：开始采样时投入的成本较高；现场安装时间较长；需要来回运输采样设备；对采样的技术要求相对较高；采样人员一般不宜更换；对于采样过程获取的新数据，需要额外分析（采样条件变化等）。低速洗井的设备与材料主要依据文献[USEPA Region 1. 2010.]。

4.地下水存在非水相液体时，应按照 HJ 25.2 规定“7.2.5 低密度非水溶性有机物样品应用可调节采样深度的采样器采集，对于高密度非水溶性有机物样品可以应用可调节采样深度的采样器或潜水式采样器采集”。不应使用低速采样方法采集非水相液体样品，以免泵体和管线受到严重污染。

5.综上，本标准分别针对低速采样和贝勒管采样分别做了技术规定。此外，如含水层渗透性过低，将导致无法按照上述要求进行低速采样和贝勒管采样，本标准还提供了低渗透性含水层采样方法。

### 文本内容：“6.2.2 低速采样”

#### 一、采样洗井

1.国外相关标准（文献[UEEPA, Region 1. 2010; USEPA. 1996; USEPA Region 2. 1998.]

中对低速采样流速的要求一般为“100~500 ml/min”。

2.文献[USEPA. 1996.]规定了采用低速采样应确保水位下降低于 0.3 英尺（约 10 cm），以免过于扰动筛管周边水流。

3.ASTM D4448 – 01 规定“低速采样同样需要洗井，但一般不需要达到 3 倍井体积，而是出水水质达到稳定标准即可”。

4.关于采样洗井应达到的要求，我国现有标准中未做详细规定。

■ 文献[Ohio EPA. 2006.]中规定的水质稳定标准为：

pH:  $\pm 0.1$

电导率:  $\pm 3\%$

温度:  $\pm 0.5^\circ\text{C}$

氧化还原电位:  $\pm 10\text{ mV}$

溶解氧:  $\pm 0.3\text{ mg/L}$

浊度:  $>10\text{ NTU}$ ,  $\pm 10\%$ ;  $<10\text{ NTU}$

该标准建议，电导率和另外两项指标连续三次测量达到上述标准就可认为洗井符合要求，但测量时间间隔未做明确规定。

■ 文献[USEPA Region 9. 2004.]中规定的水质稳定标准为：

pH:  $\pm 0.1$

电导率:  $\pm 10\%$

温度: 连续 3 次一致

氧化还原电位:  $\pm 10\%$

溶解氧:  $\pm 10\%$

浊度:  $>10\text{ NTU}$ ,  $\pm 10\%$ ;  $<10\text{ NTU}$

该标准针对时间间隔要求为，洗井体积较小的情况下，时间间隔应减少，以获取充分的数据确保洗井达到稳定；而对洗井体积较大的情况下，时间间隔通常以 15 min 为宜。

■ ASTM D4448 – 01.中规定的水质稳定标准为：

pH:  $\pm 0.1$

电导率:  $\pm 3\%$

温度:  $\pm 0.2^\circ\text{C}$

氧化还原电位:  $\pm 10\text{ mV}$

溶解氧:  $\pm 10\%$

浊度:  $\pm 10\%$

该标准规定“每间隔 3 min 监测参数变化，连续两次上述参数变化幅度达到要求即可。同时，也明确了不建议采用过严的稳定标准，以防止过量体积洗井”。

常用现场便携式水质监测设备见图 6-15 所示。



图 6-15 便携式多参数水质分析仪（左）和便携式浊度计（右）

5. 综上，本标准参考上述国外标准，确定了采样洗井应达到的稳定标准。

## 二、操作流程

低速采样洗井和样品采集操作流程主要依据文献[USEPA Region 1. 2010.]。样品瓶中保护剂的添加主要执行国内现有监测方法标准，具体如下：

1. HJ 639 中“7.2 样品的保存”规定“采样前，需要向每个样品瓶中加入抗坏血酸，每 40 ml 样品需加入 25 mg 的抗坏血酸。如果水样中总余氯的量超过 5 mg/L，应先按 HJ 586 附录 A 的方法测定总余氯后，再确定抗坏血酸的加入量。在 40 ml 样品瓶中，总余氯每超过 5 mg/L，需多加 25 mg 的抗坏血酸。采样时，水样呈中性时向每个样品瓶中加入 0.5 ml 盐酸溶液，拧紧瓶盖；水样呈碱性时应加入适量盐酸溶液使样品 pH 小于等于 2。采集完水样后，应在样品瓶上立即贴上标签。当水样加盐酸溶液后产生大量气泡时，应弃去该样品，重新采集样品。重新采集的样品不应加盐酸溶液，样品标签上应注明未酸化，该样品应在 24 h 内分析。样品采集后冷藏运输。运回实验室后应立即放入冰箱中，在 4℃ 以下保存，14 d 内分析完毕”。

2. HJ 686 中“7.2 样品的保存”规定“采集的样品应尽快分析，确需保存时，应采取措施，各种情况的保存措施如下：容器：40 ml 棕色玻璃瓶；保存方法：“0.5 ml 盐酸溶液，4℃ 保存（无余氯）；加入约 25 mg 抗坏血酸，再加 0.5 ml 盐酸溶液，4℃ 保存（有余氯）”；保存时间：14 d”。

### 文本内容：“6.2.3 贝勒管采样”

编制说明：

#### 一、采样洗井

1. 关于“采样洗井”应满足的洗井体积。

HJ/T 164 规定“3.2.2.3 从井中采集水样，必须在充分抽汲后进行，抽汲水量不得少于井内水体积的 2 倍，采样深度应在地下水水面 0.5 m 以下，以保证水样能代表地下水水质。”

资料调研表明，如：文献[Ohio EPA. 2006; USEPA Region9. 2004.]，大多数国外相关标准均规定采样洗井的体积应至少达到 3 倍井体积。

2.关于采样洗井应达到的要求，与前述的低速洗井一致。

3.文献[USEPA Region 9. 2004.]规定如洗井体积达到3倍井体积后仍不能达到稳定标准，应继续洗井至5倍井体积。如仍然不能达到稳定标准，是否采样视具体情况而定。

## 二、操作流程

使用贝勒管进行地下水采样洗井和样品采集的操作流程主要依据文献[USEPA. 2007.]。

三、编制组选择某典型苯系物污染地块，开展了贝勒管采样和低速采样（气囊泵采样）应用比较，结果表明气囊泵采集的样品检测结果明显高于贝勒管，且采样效率更高，具体情况如下：

编制组通过实例比较了贝勒管采样和低速采样（气囊泵）两种采样方法的差别。在某苯系物污染地块中，监测井A（JCJA）和监测井B（JCJB）中均采用贝勒管和气囊泵进行洗井，持续量测汲出水的温度、pH值、溶解氧及氧化还原电位，直到最后连续3次符合各项参数的稳定标准。通过贝勒管洗井和气囊泵两种方法洗井后水的温度、pH值、溶解氧及氧化还原电位的监测结果并无明显差异（表6-10）。尽管如此，气囊泵洗井时间约为9~10 min，洗井体积约为3.6~4.8 L，而贝勒管洗井所用的时间约为99~116 min，洗井体积约为90~98 L。总的来看，气囊泵洗井的时间远远低于贝勒管洗井，采样洗井体积平均水平约为贝勒管方法的5%左右。

表6-10 地下水中VOCs采样洗井过程中出水水质指标、洗井时间和体积比较

测试指标	监测井 A		监测井 B	
	气囊泵	贝勒管	气囊泵	贝勒管
pH 值	7.15±0.08	7.16±0.08	7.17±0.12	7.17±0.05
水温（℃）	18.64±0.90	18.67±0.15	18.35±0.24	18.40±0.26
溶解氧（mg/L）	1.66±0.07	1.67±0.15	2.13±0.10	2.40±0.21
氧化还原电位（mV）	-173.7±16.8	-181.7±17.2	-186.0±17.5	-171.3±10.2
洗井时间（min）	8.67±3.06	99.33±17.39	10.00±1.73	115.67±24.99
洗井体积（L）	3.6±1.20	90.00±14.18	4.80±1.20	98.00±23.39

采用GB/T 5750.8-2006方法分析检测地下水中苯系物浓度，监测井A和监测井B中的检测结果表明（图6-16），气囊泵采集样品中苯的浓度明显高于贝勒管法采集样品，贝勒管采样得到的检测结果相当于气囊泵的40~50%。原因主要在于：贝勒管采样对水体扰动较大，贝勒管伸入及倒出样品均可导致VOCs损失，此外，样品在提升的过程中较长时间与外界空气的接触也可能降低VOCs的含量。

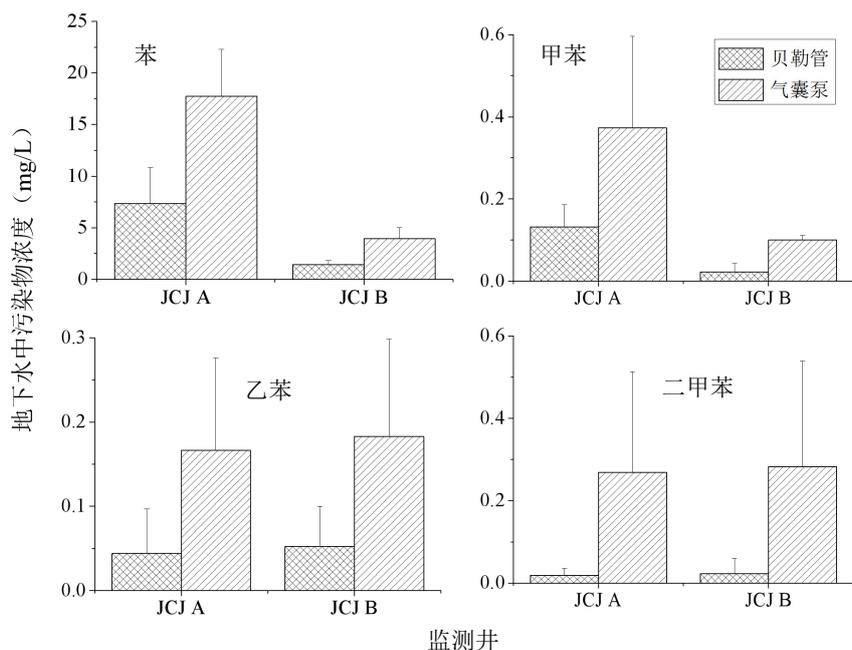


图 6-16 苯系物污染地下水气囊泵和贝勒管采样结果比较

尽管国内外一些现场采样结果表明,采用气囊泵等低速采样方法采集的地下水样品中的浓度往往高于采用贝勒管等传统方法采集的地下水样品,但不同方法之间结果的差异还受地下水条件, 污染物性质, 分层特性, 监测井筛管位置、长度等诸多因素影响 (USEPA. Ground-Water Sampling Guidelines for Superfund and RCRA Project Managers. 2002.), 因此本标准建议结合污染地块实际情况选择合适的采样方法。

#### 文本内容：“6.2.4 低渗透性含水层采样”

编制说明：

1.部分地块含水层渗透性过低（一般指流速低于 100 ml/min），若使用贝勒管进行洗井可能会出现“干井”现象，若采用低速采样方法将无法维持小于 10 cm 的水位下降要求或出现“干井”现象，因此有必要针对低渗透性含水层提出合适的采样方式。

2.文献[USEPA. 2002.]规定“水面位于筛管以上时，应将潜水泵置于筛管底部，缓慢抽出井内积水，当水位降至筛管上端时，尽快完成采样；水面位于筛管之间时，应将井内积水抽干，在 2 h 之后且水量恢复至满足采样要求时，尽快完成采样。”

3.文献[USEPA. 2002.]中明确了可使用被动式采样方式进行低渗透性含水层采样。根据采样机制，可以将地下水被动采样分为三类，分别为：扩散-吸附采样、瞬时采样和扩散采样。其中，扩散采样较易操作，且效果较好（来源：文献[ITRC. 2007.]），本标准推荐采用该方法作为低渗透性含水层 VOCs 采样的备选方法之一。

4.地下水被动式扩散采样方法（附录 E）。

文本内容：“附录 E:E.1 方法描述。将装有去离子水或蒸馏水的低密度聚乙烯膜或其它类似材料制成的半透膜被动采样袋置于相应的筛管位置，筛管周边地下水中的挥发性有机

物通过扩散作用穿过半透膜进入去离子水或蒸馏水中，一定时间后达到平衡，采集采样袋内的去离子水或蒸馏水。”

编制说明：

1.ASTM D4448-01 中对“地下水被动式采样”的定义为：在不存在水压梯度的条件下，收集地下水质量数据的方法。扩散采样属于地下水被动式采样的方法之一。

2.本标准规定了“被动式扩散采样袋”（PDB, Passive Diffusion Bag）技术采集地下水中 VOCs 样品的方法，采样袋见图 6-17。对该方法的描述主要参考文献[ITRC.2002.]，该方法成本相对较低，可针对多种 VOCs 样品进行采集。由于成本较低，利用该方法进行长期监测尤为合适。同时，该技术也可进行地下水分层采样。

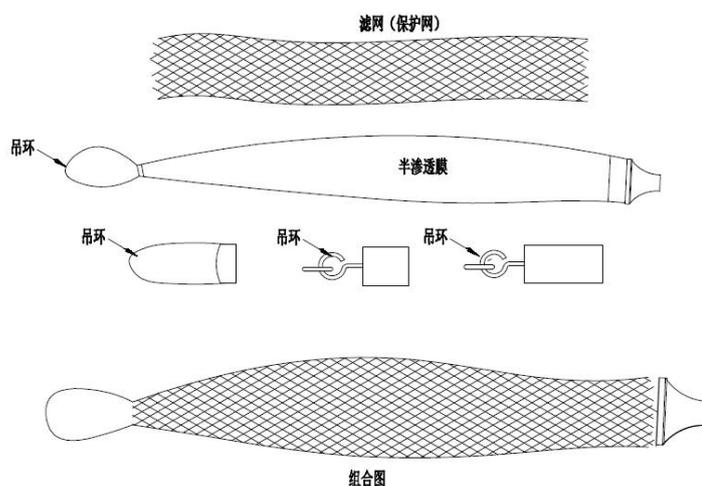


图 6-17 地下水被动式扩散采样袋

文本内容：“附录 E:E.2 地下水被动式扩散采样方法适用于绝大多数挥发性有机物，但不适用于甲基叔丁基醚、丙酮、苯乙烯、甲基异丁基酮。”

编制说明：

文献[ITRC.2002.]中规定了该方法适用于苯、溴氯甲烷、三溴甲烷、氯苯、四氯化碳、氯乙烷、三氯甲烷、一氯甲烷、2-氯乙基乙基醚、二溴氯甲烷、二溴甲烷、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、二氯二氟甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯、1,2-二氯丙烷、顺-二氯丙烯、反-1,3-二氯丙烯、乙苯、萘、1,1,2,2-四氯乙烷、四氯乙烯、甲苯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯、三氯氟甲烷、1,2,3-三氯丙烷、氯乙烯、总二甲苯（通过实验室内的模拟研究，以上 VOCs 在采样袋水样中的浓度与周围实验水体的浓度差别的平均值低于 11%）。不适用于甲基叔丁基醚、丙酮、苯乙烯、甲基异丁基酮，主要原因在于以上四种 VOCs 在采样袋水样中的浓度与周围实验水体的浓度差别相对较大（平均值超过 20%）。

文本内容：“附录 E:E.3.1 采样袋应使用具聚四氟乙烯涂层的不锈钢绳（或其它不易拉

伸材质的绳子)悬挂于固定深度。若筛管长度 $\leq 1.5$  m,应将采样袋放置于筛管中部附近;若筛管长度 $>1.5$  m且 $\leq 3$  m,可采用串联的多个采样袋进行分层采样,采样袋间隔约为0.5 m;若筛管长度 $>3$  m,一般不使用采样袋进行分层采样。”

编制说明:

1.文献[New Jersey, Field Sampling Procedures Manual. 2005.]中推荐使用特氟龙涂层的钢丝绳,以便于清洗后能够重复使用;同时,其他不易拉伸材质的绳子同样可以使用,但仅能使用一次。

2.分层采样相关技术要求主要参考文献[USGS. 2001.],其中在筛管长度大于3 m的情况下,一般不直接采用该方法进行分层采样,主要原因在于筛管周边地下水的扰动易引起井管水体中污染物的分层与筛管周边水体中污染物的分层不一致。

**文本内容:“附录 E:E.3.2 通常不需要采样洗井。为使去离子水或蒸馏水中挥发性有机物的浓度与筛管周边地下水中的浓度尽量一致,平衡时间至少达到 14 d,然后采集采样袋中的水样。”**

编制说明:

1.文献[New Jersey Department of Environmental Protection. 2005.]和文献[ITRC. 2002.]中均表明该采样方法通常不需要进行洗井,主要原因在于能够通过足够的稳定平衡时间使得采样袋中 VOCs 的浓度与筛管周边水体达到一致。

2.文献[New Jersey Department of Environmental Protection. 2005.]中认为尽管一些 VOCs 的平衡时间仅需要 2~3 d,但该手册仍推荐平衡时间不少于 2 周,以确保采样袋放置后井管内的水体与周边水体重新达到平衡,以及采样袋中的水体与井管内的水体达到平衡。文献[ITRC. 2002.]中同样规定平衡时间至少达到 2 周。上述文献均明确提到:在更低渗透率条件下,还应适当延长平衡时间。因此,本标准将平衡时间确定为至少达到 14 d。

**文本内容:“附录 E:E.3.3 地下水被动式扩散采样方法同样适用于非低渗透性含水层,建议将地下水被动式扩散采样方法与其它地下水采样方法进行比较,确定其适用性。”**

编制说明:

1.文献[ITRC. 2002.]均说明了被动式扩散采样方法应与其他采样方法(主要指低速采样)进行比较,主要原因:一、扩散采样方法的检测结果代表平衡周期内周边水体中污染物的平均浓度,而传统采样方法代表采样时的瞬时浓度;二、扩散采样方法仅能与较小深度(与采样袋长度相同,一般约为 30 cm)范围内的筛管周边水体浓度相接近,而传统采样技术由于存在地下水上下混合过程,从而是较大深度范围内的平均浓度。因此,一般建议将被动式采样方法检测分析结果与其它方法进行比较,确定其适用性。

2.编制组开展了地下水被动式扩散采样方法与低速采样(气囊泵)的比较应用,具体情况如下:

编制组选择某案例污染地块存在 VOCs 明显污染的地下水监测井,分别开展了地下水被

动式扩散采样（PDB）和气囊泵采样，采用 USEPA8260C 方法对样品进行了检测分析，结果表明：PDB 采集水样中 VOCs 的浓度明显高于气囊泵，且检出污染物种类更多（表 6-11），可见 PDB 采样方法对于该污染地块地下水中 VOCs 的监测具有较好的适用性。

表 6-11 地下水中 VOCs 被动式扩散采样与气囊泵采样检测结果比较

序号	污染物种类	筛选值 $\mu\text{g/L}$	PDB 采样 $\mu\text{g/L}$	气囊泵 $\mu\text{g/L}$
1	苯	10	29100	6590
2	萘	100	674	85.4
3	1,2,4-三甲苯	15	16	0.7
4	三氯甲烷	60	<0.5	<0.5
5	四氯化碳	2	<0.5	<0.5
6	三氯乙烯	70	1.1	0.5
7	甲苯	700	144	20.3
8	乙苯	300	93	2.5
9	四氯乙烯	40	0.6	<0.5
10	间&对-二甲苯	500	158	10.5
11	邻-二甲苯		24.8	3.1
12	苯乙烯	20	0.9	<0.5
13	正丙苯	\	0.8	<0.5
14	1,3,5-三甲苯	120	9.9	<0.5
15	异丙苯	\	4.6	<0.5
16	对异丙基甲苯	\	0.7	<0.5
17	氯苯	300	<0.5	<0.5
18	反 1,2-二氯乙烯	50	<0.5	<0.5

### 6.6.3 样品保存与流转

文本内容：“6.3.1 装有不同地下水样品的样品瓶，均应单独密封在自封袋中，避免交叉污染。”

编制说明：

与装有土壤样品的样品瓶采用一致的保存方法。

文本内容：“6.3.2 地下水样品的运输、保存和最长保存时间应符合 HJ 620、HJ 639 和 HJ 686 的相关要求。”

编制说明：

与现行标准基本一致。

1.HJ 620 规定“水样采集后应立即放入 4℃左右冷藏箱内，送回实验室应尽快分析，如不能及时分析，可在 4℃左右冰箱中保存，样品存放区域无有机物干扰，7 天内完成样品分析”。

2.HJ 639 规定“样品采集后冷藏运输”。未酸化的样品按照 HJ 639 要求，需在 24 h 内完成样品分析。

3.HJ 686 规定“采集的样品应尽快分析，确需保存时，应采取措施，各种情况的保存措施见表 1”，添加 0.5 ml 盐酸溶液（如有余氯需添加约 25 mg 抗坏血酸），4℃保存，最大保存时间为 14 d。

4. HJ 25.2 中对地下水样品的运输、保存未明确相关要求。

## 6.7 质量保证和质量控制

### 6.7.1 质量保证

**文本内容：“土壤和地下水采样过程的质量保证应符合 HJ 25.1、HJ 25.2、HJ/T 164 和 HJ/T 166 中的相关要求。”**

编制说明：

国内标准中针对土壤和地下水采样的质量保证主要要求如下：

HJ 25.1 中“6.3.6 其他注意事项”基本一致，具体内容如下：“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”具体内容如下：“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。”

HJ 25.2 “9 质量保证和质量控制”中的“9.1.5 款”具体内容如下：“现场采样记录、现场监测记录可使用表格描述土壤特征、可疑物质或异常现象等，同时应保留现场相关影像记录，其内容、页码、编号要齐全便于核查，如有改动应注明修改人及时间。”

HJ/T 164 “3.2.2 采样方法”中的相关内容如下：“3.2.2.11 采集水样后，立即将水样容器瓶盖紧、密封，贴好标签，标签设计可以根据各站具体情况，一般应包括监测井号、采样日期和时间、监测项目、采样人等。”“3.2.2.13 采样结束前，应核对采样计划、采样记录与水样，如有错误或漏采，应立即重采或补采。”

HJ/T 166 “13 质量保证和质量控制”明确了“质量保证和质量控制的目的是为了保证所产生的土壤环境质量监测资料具有代表性、准确性、精密性、可比性和完整性。质量控制涉及监测的全部过程”。

### 6.7.2 质量控制

**文本内容：“7.2.1 按照 HJ 605、HJ 642、HJ 679、HJ 736、HJ 741 和 HJ 742 的相关要求采集和分析土壤平行样，按照 HJ 620、HJ 639、HJ 686 的相关要求采集和分析地下水平**

行样。”“7.2.2 每批次土壤或地下水样品均应设置并分析 1 个全程序空白样。”“7.2.3 每批次土壤或地下水样品均应设置并分析 1 个运输空白样。”“7.2.4 每 10 个地下水样品或每批次(少于 10 个样品/批) 采集并分析 1 个设备空白样。”

编制说明:

1.国内标准中针对土壤和地下水采样的质量控制主要要求如下:

HJ 605规定“所有样品均应至少采集3份平行样品”“每批样品(最多20个) 应选择一个样品进行平行分析”“11.4.2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, 否则需查找原因, 采取措施排除污染后重新采集样品分析。”

HJ 620规定“所有样品均采集平行样。每批样品要带一个全程序空白。”“每分析一批(20个) 样品至少做10%的平行样品测定。”

HJ 639 规定“7.1 样品的采集”规定“所有样品均采集平行双样, 每批样品应带一个全程序空白和一个运输空白。”“11.7.1 每批样品至少应采集一个运输空白样和全程序空白样品。空白中目标化合物浓度应小于下列条件的最大值:(1) 方法检测限;(2) 相关环保标准限值的 5%; (3) 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。”

HJ 642规定“所有样品均应至少采集3份平行样品”“每一批样品(最多20个) 应选择一个样品进行平行分析”“11.3.2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。其分析结果应满足空白试验的控制指标, 否则需查找原因, 采取干扰后重新采集样品分析。”

HJ 686 规定“7.1 样品的采集”规定“所有样品均采集平行双样, 每批样品应带一个全程序空白和一个运输空白。”“11.1.2 运输空白。采样前在实验室将一份空白试剂水放入样品瓶中密封, 将其带到现场。采样时对其瓶盖一直处于密封状态, 随样品运回实验室, 按与样品相同的分析步骤进行处理和测定, 用于检查样品运输过程中是否受到污染。”“11.1.3 全程序空白。采样前在实验室将一份空白试剂水放入样品瓶中密封, 将其带到现场。与采样的样品瓶同时开盖和密封, 随样品运回实验室, 按与样品相同的分析步骤进行处理和测定, 用于检查样品采集到分析全过程是否受到污染。如全程序空白中目标化合物高于检出限时, 不能从样品结果中扣除空白值。应检查所有可能对全程序空白产生影响的环节, 仔细查找干扰源。如果确实发现采样、运输或保存过程存在影响分析结果的干扰, 需对出现问题批次的样品进行重新采样分析。”“11.2 平行样品的测定。虽然每个样品均采集平行双样, 一般每 10 个样品或每批次(少于 10 个样品/批) 分析一个平行样, 平行样品测定结果的相对偏差小于 20%。注 6: 鉴于挥发性有机物的特殊性, 不做室内平行分析, 每个样品瓶中的样品只允许分析一次。”

HJ 741规定“所有样品均应至少采集3份代表性样品”“10.4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。”

2.部分国外标准中针对土壤和地下水采样的质量控制要求如下：

文献[USEPA Region 9. 2004.]规定“一般每 10 个样品采集 1 个现场平行样、1 个设备空白样和 1 个现场空白样。”

文献[Ohio EPA. 2006.]规定“每 20 个样品至少采集 1 个现场平行样，每周采集 1 个现场平行样，每次现场采样均需要采集 1 个现场平行样”“每批次运输应采集 1 个运输空白样”“每 20 个样品至少采集 1 个设备空白样，每周采集 1 个设备空白样，每次现场采样均需要采集 1 个设备空白样”“现场空白样很少作为质量控制样品进行采集，通常是用来判断现场空气是否存在污染的依据。”

3.综上，现场质控样品一般包括现场平行样、运输空白样、全程序空白样（包括了现场空白样相关内容）。

a) 现场平行样的采集和分析以满足相应的监测方法标准为准。例如：HJ 639 和 HJ 686 均规定“所有样品均采集平行双样”，而 HJ 605 规定“所有样品均应至少采集 3 份平行样品”；HJ 686 规定“一般每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）分析一个平行”，而 HJ 642 规定“每一批样品（最多 20 个）应选择一个样品进行平行分析”。

b) 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”，HJ 639 和 HJ 686 规定“每批样品应带一个全程序空白和一个运输空白”，HJ 642 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”，HJ 741 规定“每批样品至少应采集一个运输空白”。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。

c) 由于地下水采样过程中采样设备易受到沾污，本标准建议参考国外相关标准设置设备空白样，设备空白样的数量参照 HJ 686。

d) 本标准规定了现场质控样品的种类、数量和设置方法，对于质控样品分析结果的处理，应按照相应监测方法中的相关要求进行处理，因此未作另行规定。

## 6.8 废物处置

**文本内容：“采样过程中产生的剩余土壤应回填原采样处或处置场所，洗井及设备清洗废水应使用固定容器进行收集，不应任意排放。”**

编制说明：

1.剩余土壤的处置方式参照 HJ/T 20 “6 样品保存”中的“6.10 款”，具体内容如下：“撤销的样品不许随意丢弃，应送回原采样处或处置场所。”

2.污染地块地下水采样过程产生的洗井及设备清洗废水中可能含有浓度较高的污染物，任意排放易引起周边环境受到污染，因此本标准建议使用固定容器进行收集，不应任意排放。

## 6.9 健康防护

文本内容：“现场采样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和地下水直接接触。”

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。

## 7 与国内外同类标准对比与分析

本标准是我国污染地块环境保护系列标准之一，针对 VOCs 的特殊性，对 HJ 25.1、HJ 25.2、HJ/T 164 和 HJ/T 166 中土壤和地下水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、水质中挥发性有机物相关监测方法（HJ 605、HJ 620、HJ 639、HJ 642、HJ 679、HJ 686、HJ 735、HJ 736、HJ 741、HJ 742），统一了零散分布于上述相关标准中的技术要求。

本标准较好借鉴了国外相关标准，并结合我国实际，规定了土壤中 VOCs 采样涉及的钻探取土、样品筛查、样品采集、样品保存与流转过程中的技术要求，规定了地下水中 VOCs 采样涉及的监测井建设、采样方法、采样洗井、样品采集、样品保存与流转过程中的技术要求。因此，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，本标准相对简练，主要原因在于国外土壤和地下水采样相关标准大多以指导性为主，而我国标准具有较多的强制性，因此不宜过于详细。

总体而言，本标准是国内现有污染地块系列标准、环境监测技术规范、土壤和沉积物中挥发性有机物测定方法、水质中挥发性有机物测定方法的重要补充。本标准的制订借鉴了国外标准的重要经验，也根据国内污染地块环境调查和监测中的现场采样实践进行了适当完善，具有较好的操作性。

## 8 对实施本标准的建议

本标准应配合已发布的 HJ 25.1、HJ 25.2 实施，并按照国内外污染地块土壤和地下水中 VOCs 采样技术发展状况和环境风险管理要求及时修订。

## 9 主要参考文献

- [1] Alaska Department of Environmental Conservation. Draft field sampling guidance. 2010.
- [2] ASTM. D4448 – 01. Standard guide for sampling groundwater monitoring well. 2013.
- [3] ASTM. D4547. Standard guide for sampling waste and soils for volatile organic compounds. 2009.
- [4] ASTM. D6699-01. Standard Practice for Sampling Liquids Using Bailers. 2010
- [5] 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.
- [6] Delaware Department of Natural Resources & Environmental Control. Monitoring well/piezometer installation/development and groundwater sampling. 2013.
- [7] Environment Agency. Guidance on the design and installation of groundwater quality monitoring points. 2009.
- [8] ISO. 18400-105. Soil Quality-Sampling-Part 105: Packing, transport, storage and preservation of samples. 2017.
- [9] ISO. 18400-106. Soil Quality-Sampling-Part 106: Quality control and quality assurance. 2017.
- [10] ISO. 22155. Soil quality-Gas chromatographic determination of volatile aromatic and halogenated hydrocarbons and selected ethers-Static headspace method. 2016.
- [11] ISO. 18400-102. Soil Quality-Sampling-Part 102: Selection and application of sampling techniques. 2017.
- [12] ISO. 5667-11. Water Quality-Sampling-Part 11: Guidance on sampling of groundwaters. 2009.
- [13] ITRC. Passive diffusion bag samplers ( Frequently Asked Questions). 2002.
- [14] ITRC. Protocol for use of five passive samplers to sample for a variety of contaminants in groundwater. 2007.
- [15] Maine Department of Environmental Protection. Compendium of field testing of soil samples for gasoline and fuel oil. 2012.
- [16] New Jersey Department of Environmental Protection. Field sampling procedures manual. 2005.
- [17] NIOSH(National Institute for Occupational Safety and Health). NIOSH pocket guide to chemical hazards. 2007.
- [18] Ohio EPA. Technical Guidance Manual for Ground Water Investigations. Chapter 8. Monitoring well development, maintenance, and redevelopment. 2009.
- [19] Ohio EPA. Technical Guidance Manual for Ground Water Investigations. Chapter 10.

- Ground Water Sampling. 2006.
- [20] Oil Industry Environmental Working Group. Sampling protocols and analytical methods for determining petroleum products in soil and water. 1999.
- [21] South Australia EPA. EPA guidelines: regulatory monitoring and testing groundwater sampling. 2007.
- [22] Texas Water Development Board. A field manual for groundwater sampling. 2003.
- [23] USACE. Sampling and on-site analytical methods for volatiles in soils and groundwater, field guidance manual.1999.
- [24] USEPA Region 1. Low stress (low flow) purging and sampling procedure for the collection of groundwater samples from monitoring wells. 2010.
- [25] USEPA Region 2. Ground water sampling procedure, low stress(low flow) purging and sampling. 1998.
- [26] USEPA Region 9. Field sampling guidance document#1220. Groundwater well sampling. 2004.
- [27] USEPA. Ground-Water Sampling Guidelines for Superfund and RCRA Project Managers. 2002.
- [28] USEPA. Groundwater well sampling. 2007.
- [29] USEPA. Method 5035. Closed-system purge-and-trap and extraction for volatile organics in soil and waste samples. 1996.
- [30] USEPA. Method 8260B. Volatile organic compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS). 1996.
- [31] USEPA. Expedited site assessment tools for underground storage tank sites. 2016.
- [32] USEPA. Field comparison of ground-water sampling devices for hazardous waste sites: an evaluation using volatile organic compounds. 1991.
- [33] USEPA.. Low-flow (minimal drawdown) ground-water sampling procedures. 1996.
- [34] USGS. User's Guide for Polyethylene-Based Passive Diffusion Bag Samplers to Obtain Volatile Organic Compound Concentrations in Wells Part 1: Deployment, Recovery, Data Interpretation, and Quality Control and Assurance, Water-Resources Investig Groundwater Sampling Procedures Using Passive-Diffusion Bags. 2001.
- [35] Washington State Department of Ecology. Collecting and preparing soil samples for VOC analysis. 2004.
- [36] Wisconsin Department of Natural Resources. Groundwater sampling field manual. 1996.
- [37] 北京市地方标准. DB11/T 656. 场地环境评价导则. 2009.
- [38] 北京市地方标准. DB11/T 811. 场地土壤环境风险评估筛选值. 2011.
- [39] 陈家洵. 微洗井采样方法简介. 2005.
- [40] 国家环境保护标准. HJ 25.1. 场地环境调查技术导则. 2014.
- [41] 国家环境保护标准. HJ 25.2. 场地环境监测技术导则. 2014.
- [42] 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

- 谱-质谱法. 2011.
- [43] 国家环境保护标准. HJ 620. 水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法. 2011.
- [44] 国家环境保护标准. HJ 639. 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法. 2012.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] 国家环境保护标准. HJ 682. 污染场地术语. 2014.
- [48] 国家环境保护标准. HJ 686. 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法. 2014.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] 国家环境保护行业标准. HJ/T 164. 地下水环境监测技术规范. 2004.
- [54] 国家环境保护行业标准. HJ/T 166. 土壤环境监测技术规范. 2004.
- [55] 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.
- [56] 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.
- [57] 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.
- [58] 吴烈钧. 气相色谱检测方法. 化学工业出版社. 北京. 2000.
- [59] 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.
- [60] 中华人民共和国国家标准. GB 9151. 钻探工程名词术语. 1988.
- [61] 中华人民共和国国家标准. GB 50021. 岩土工程勘察规范. 2009.
- [62] 中华人民共和国行业标准. TB 10049. 铁路工程水文地质勘察规范. 2004.