

建设用地土壤污染防治

第 4 部分：土壤挥发性有机物监测质量保 证与质量控制技术规范

Soil pollution prevention and control of land for construction—
Part 4: Technical specifications for quality assurance and quality
control for soil volatile organic compounds monitoring

2020-10-10 发布

2020-11-15 实施

广州市市场监督管理局
广州市生态环境局

联合发布

目 次

前言..... III

引言..... V

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 术语和定义..... 1

4 人员..... 2

 4.1 现场监测人员..... 3

 4.2 实验室分析、校核人员..... 3

 4.3 报告审核人员..... 3

 4.4 报告签发人员..... 3

5 仪器与设备..... 3

 5.1 采样设备..... 3

 5.2 现场快速检测设备..... 3

 5.3 实验室检测设备..... 4

6 样品采集..... 4

 6.1 点位布设..... 4

 6.2 采样孔位置与深度..... 4

 6.3 采样..... 4

 6.4 样品保存和流转..... 5

 6.5 现场记录..... 5

 6.6 现场质量控制样品..... 5

7 实验室分析..... 6

 7.1 设施和环境条件..... 6

 7.2 分析方法..... 6

 7.3 样品制备..... 6

 7.4 试剂和材料..... 6

 7.5 样品分析..... 6

 7.6 实验室质量控制..... 7

 7.7 记录与报告..... 8

8 质量监督计划..... 8

9 质控数据统计..... 9

附录 A（资料性） 主要检测分析方法测试精密度和准确度允许范围..... 10

附录 B（资料性） 质控数据统计表..... 11

前 言

本文件按照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。

本文件为DB4401/T 102的第4部分。DB4401/T 102拟分为以下部分：

- 第1部分：污染状况调查技术规范
- 第2部分：污染修复方案编制技术规范
- 第3部分：土壤重金属监测质量保证与质量控制技术规范
- 第4部分：土壤挥发性有机物监测质量保证与质量控制技术规范

.....

本文件由广州市生态环境局提出并归口。

本文件起草单位：广州市环境监测中心站、广州检验检测认证集团有限公司、广州市环境技术中心。

本文件主要起草人：胡丹心、张蕖、何文祥、周展锋、李芳芳、周志洪、陈敏毅、魏远升、林淮、叶建平、黄志娣、张倩华、周卫霞、周志军、周思虎。

引 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国土壤污染防治法》，保护土壤生态环境，保障人居环境安全，加强广州市建设用地土壤环境监督管理，规范广州市土壤污染状况调查工作，制定本文件。

DB4401/T 102计划编制若干部分，本文件为第4部分，规定了土壤污染防治相关挥发性有机物监测工作的质量保证和质量控制技术要求，从而保证土壤挥发性有机物监测数据的代表性、准确性和有效性。本部分与第1部分：污染状况调查技术规范、第2部分：污染修复方案编制技术规范、第3部分：土壤重金属监测质量保证与质量控制技术规范等文件共同组成土壤污染防治技术规范。

建设用地土壤污染防治 第4部分：土壤挥发性有机物监测

质量保证与质量控制技术规范

1 范围

本文件规定了建设用地土壤挥发性有机物监测中术语和定义以及人员、仪器与设备、样品采集、实验室分析、质量监督计划、质控数据统计等质量保证与质量控制技术要求。

本文件适用于建设用地土壤调查监测过程中所涉及的GB 36600“建设用地土壤污染风险筛选值和管制值”中土壤挥发性有机物的监测质量控制。其他土壤挥发性有机物项目的监测质量控制可参照本文件执行。

本文件不适用于建设用地的放射性及致病性生物污染监测。

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。

- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 32722 土壤质量 土壤样品长期和短期保存指南
- GB 36600 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）
- 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
- HJ 25.5 污染地块风险管控与土壤修复效果评估技术导则
- HJ/T 166 土壤环境监测技术规范
- HJ 168 环境监测 分析方法标准制修订技术导则
- 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 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法
- HJ 630 环境监测质量管理技术导则
- 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 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
- 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 1019 地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则
- DB4401/T 102.1 建设用地土壤污染防治 第1部分：污染状况调查技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

挥发性有机物 volatile organic compounds

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

在样品中不含有，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

在样品中添加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

实验室空白 laboratory blank

将一份空白（水、石英砂或基体改性剂等）放入样品瓶中密封，按与样品相同的操作步骤进行试验，用于检查样品检测过程中是否受到污染。

3.5

运输空白 trip blank

采样前在实验室将一份空白（水、石英砂、基体改性剂或甲醇等）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。

[来源：HJ 605-2011，3.5，有修改]

3.6

全程序空白 whole program blank

采样前在实验室将一份空白（水、石英砂、基体改性剂或甲醇等）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。

[来源：HJ 605-2011，3.6，有修改]

4 人员

4.1 现场监测人员

现场监测人员应经培训并通过能力确认，具有环境、土壤等相关专业知识，熟悉采样和现场监测流程，掌握土壤采样、现场监测、样品保存与流转的技术要求和相关设备的操作方法，了解水文地质钻探知识。

4.2 实验室分析、校核人员

实验室分析、校核人员应经培训并通过能力确认，掌握本专业环境检测技术，具备样品流转、保存、分析、质控等相应技术能力。

4.3 报告审核人员

报告审核人员应充分了解相关环境质量和污染排放/控制标准的适用范围，并具备对监测结果进行符合性判定的能力，熟悉报告编制、报告审核等环节要求，且具有从事生态环境监测相关工作2年以上经历。

4.4 报告签发人员

报告签发人员应具备报告审核能力，掌握较丰富的建设用地土壤监测相关专业知识，具有相适应的专业背景或教育培训经历，具备中级及以上专业技术职称或同等能力，具有从事生态环境监测相关工作3年以上经历。

5 仪器与设备

5.1 采样设备

5.1.1 钻探设备

应结合地块所在地区的地层条件、钻探作业条件选择经济有效的钻探设备，防止土壤扰动、发热，减少挥发性有机物的挥发损失。可采用冲击钻探法或直压式钻探法等钻孔方式，不应采用空气钻探法和回转钻探法。钻孔过程中应使用套管，套管之间的螺纹连接处不应使用润滑油。

5.1.2 采样工具

应使用非扰动采样器、一次性注射器或不锈钢专用采样器等。

5.1.3 盛装容器

应使用具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的40 mL、60 mL螺纹棕色玻璃瓶等符合分析方法要求的容器。

5.1.4 便携式冷藏箱

具备温度显示功能（或内置经计量检定或校准合格的温度计），保存温度应能达到4℃以下。

5.2 现场快速检测设备

视目标化合物和现场条件可选择便携式光离子化检测仪（PID）或便携式火焰离子化检测仪（FID）等便携式有机物快速测定仪对土壤中挥发性有机物进行初步检测筛查。便携式有机物快速测定仪使用前应检查其性能及状态。选择便携式光离子化检测仪（PID）应确保仪器的紫外灯电能高于目标化合物的电离电位。土壤样品现场快速检测结果应及时做好记录。

5.3 实验室检测设备

5.3.1 仪器与设备的检定和校准

按GB 36600所规定使用的分析方法选用适用的仪器设备。用于检测的仪器设备需经过检定或校准，确保其在有效期内使用。

5.3.2 仪器与设备的运行和维护

应制定仪器与设备管理程序和操作规程，定期维护保养，做好仪器与设备使用和维护记录，保证仪器与设备处于完好状态。

5.3.3 质控检查

每年应制定仪器与设备年度核查计划，并按计划执行。

6 样品采集

6.1 点位布设

点位布设应具代表性，真实反映地块的污染状况，符合HJ 25.1、HJ 25.2及DB4401/T 102.1相关标准的要求。

6.2 采样孔位置与深度

采样孔位置与深度应依据地块实际情况，符合HJ 25.1、HJ 25.2及DB4401/T 102.1相关标准的要求。

6.3 采样

6.3.1 表层土壤和深层土壤的采样均应采用钻孔方式，可根据土层特征选择合适的土壤机械钻探设备或土壤手工钻探设备。钻探前需清理钻探作业面。取样时应尽量保持岩芯的完整性。应尽量选择无浆液钻进，全程套管跟进，防止钻孔坍塌和上下层交叉污染。

6.3.2 应使用非扰动采样器、一次性注射器或不锈钢专用采样器等进行样品的采集，禁止对样品进行均质化处理，不应采集混合样。

6.3.3 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。

6.3.4 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。

6.3.5 防止采样过程的交叉污染。两次钻孔之间钻探设备应进行清洗；同一钻孔在不同深度采样时应対取样设备进行清洗；非扰动采样器的一次性采样管不可重复用于采集土壤样品；不同土壤样品采集应更换手套；与土壤接触的其他采样工具重复使用时应用自来水洗净，必要时再用蒸馏水淋洗。

6.3.6 钻孔采样应在无雨天气下进行，防止雨水冲刷土壤造成交叉污染。采样环境应光线充足，原则上不建议夜间钻孔采样。确需夜间钻孔采样时，应采取有效的照明措施，确保能够正确识别土层的结构特征。

6.3.7 样品检测进样方式为手工进样吹扫捕集时，可使用符合5.1.3要求的60 mL样品瓶（或大于60 mL的其它规格的样品瓶）采集1份样品，用于污染物检测和干物质含量测定；进样方式为顶空进样或带自动进样器的吹扫捕集时，同一采样点应至少采集3份样品，同时单独采集1份样品用于测定干物质含量及可能存在的高浓度挥发性有机物。

6.4 样品保存和流转

6.4.1 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。

6.4.2 采样现场、运输过程、实验室样品存放区均应配备冷藏设施，确保样品采样后4℃以下避光保存。

6.4.3 选择安全快捷的运输方式，样品运输过程中严防样品损失、混淆和沾污。

6.4.4 样品的有效保存时间为从样品采集完成到样品上机测试前。保存期限一般不超过7天，分析方法有规定时，按分析方法执行。

6.4.5 样品运输过程和实验室存放区域均应无挥发性有机物干扰。

6.4.6 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。

6.5 现场记录

6.5.1 样品采集记录

样品采集记录应现场填写，并保证其完整性和准确性。记录内容应包括采样孔编号、采样孔定位信息、采样工具、盛装容器、采样量、保存条件、样品唯一性标识、采样位置（深度范围）、样品质地、样品的颜色和气味、现场检测结果、采样日期和时间、钻孔柱状信息、采样人员、审核人员等信息。钻孔柱状信息应明确各地层深度、地层地质结构、土壤分层情况、岩心土壤污染情况等。

6.5.2 样品标识

样品标签应包含样品唯一性标识、检测项目、采样日期等信息，贴到样品瓶上，字迹清晰可辨。

6.5.3 影像记录

土壤采样过程中应对钻孔位置、钻孔过程、采样过程、样品及岩芯箱等关键信息拍照或录像记录，所有影像资料均应含有钻孔编号、采样单位名称、采样日期等信息。

- a) 钻孔位置：应能体现钻孔位置定位信息。
- b) 钻孔过程：应能体现钻孔作业中开孔、套管跟进、钻杆更换和取土器使用、原状土样采集、设备清洗等操作环节。
- c) 采样过程：应能体现采样工具、采集位置、土壤装样过程、现场检测仪器使用等关键信息，采样过程拍摄视频记录备查。
- d) 样品及岩芯箱：应能体现整个钻孔土层的结构特征、岩芯深度等信息。

6.6 现场质量控制样品

每天每车次应至少采集一个运输空白和一个全程序空白样品。

7 实验室分析

7.1 设施和环境条件

根据区域功能和控制要求，配置排风、防尘、避震和温湿度控制设备或设施；避免环境或交叉污染对监测结果产生影响。

挥发性有机物检测实验区域应远离可能产生挥发性有机物干扰的试剂、材料或活动。

7.2 分析方法

建设用地土壤挥发性有机物分析方法按GB 36600执行。指定方法以外的分析方法，如适用性满足要求，也可采用。方法检出限一般应低于筛选值1/4。

初次使用标准方法前，应进行方法验证。包括对方法涉及的人员和技术能力、设施和环境条件、采样及分析仪器设备、试剂材料、标准物质、原始记录和监测报告格式、方法性能指标（如校准曲线、检出限、测定下限、准确度、精密度）等内容进行验证，并根据标准的适用范围，选取不少于一种实际样品进行测定。方法验证执行HJ 168的规定。方法验证的过程及结果应形成报告，并附全过程原始记录，保证过程可追溯。

7.3 样品制备

分析挥发性有机物的土壤样品一般采用鲜样分析，按分析方法要求对样品进行处理。

7.4 试剂和材料

挥发性有机物检测使用的器具、材料、试剂等应在检测活动开展前进行空白验收，空白试验结果应满足本文件7.5.2.1要求。

分析所用的标准物质应首选有证标准物质。当没有有证标准物质时，也可以用纯度较高（一般不低于98%）、性质稳定的化学试剂直接配制标准溶液。

7.5 样品分析

7.5.1 仪器性能检查

气相色谱-质谱法（GC/MS法）分析之前应进行仪器性能检查，得到的4-溴氟苯（BFB）质谱图应符合相关方法规定的要求。如果替代物中含有BFB，此步骤可与空白试验合并。

7.5.2 实验室空白、运输空白、全程序空白

7.5.2.1 空白试验（包括实验室空白、运输空白、全程序空白）的测定结果应满足如下任一条件：

- a) 目标物浓度小于方法检出限；
- b) 目标物浓度小于相关环保标准限值的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。

7.5.2.2 空白试验结果计算

使用空白试剂水为空白试样时，以取样量5 g、干物质含量100%计；

使用石英砂为空白试样时，取样量取石英砂实际称量值，干物质含量以100%计。

7.5.2.3 每批样品（最多20个）均应在与测试样品相同的前处理和分析条件下至少进行一次实验室空白分析，其测定结果应满足7.5.2.1空白试验的控制要求。

7.5.2.4 高含量样品检测后，应分析实验室空白样品，直至实验室空白检测满足7.5.2.1的控制要求，才可以进行后续分析。

7.5.3 校准曲线

校准曲线至少需5个浓度梯度（空白除外），覆盖被测样品的浓度范围，且最低点浓度应接近方法测定下限，所要定量的目标物相对响应因子（RRF）的相对标准偏差（RSD）应 $\leq 20\%$ （GC/MS法），或线性、非线性校准曲线相关系数大于等于0.99。连续进样分析时，每24 h或每分析20个样品应测定一次校准曲线中间浓度点，目标物的测定值与标准值间的相对误差应 $\leq 20\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

7.5.4 目标物定性

目标物以保留时间（或相对保留时间）和标准物质谱图进行比较定性。

- a) 使用保留时间定性时，目标物的保留时间偏差不应超过30 s。
- b) 使用相对保留时间定性时，样品中目标物相对保留时间与校准曲线中该目标物的相对保留时间的差值应在0.06 以内。
- c) 使用GC/MS分析时，应使用质谱图辅助定性，目标物在标准质谱图中的丰度高于30%的所有离子应在样品质谱图中存在，且样品质谱图中的相对丰度与标准质谱图中的相对丰度的偏差绝对值应小于20%。

7.6 实验室质量控制

7.6.1 实验室内质量控制

7.6.1.1 精密度控制

每批样品（最多20个）应选择一个样品进行平行分析，使用GC/MS法的平行样品替代物相对偏差应 $\leq 25\%$ 。当目标物测定结果为10倍检出限以内（含10倍检出限），平行样品目标物测定结果的相对偏差应 $\leq 50\%$ ；当目标物测定结果大于10倍检出限，平行样品目标物测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

当分析方法有规定时，按分析方法执行。各分析方法精密度允许范围参考附录A表A.1。

7.6.1.2 准确度控制方式

实验室分析准确度控制可选用有证标准物质检测或基体加标试验两种方式。

a) 有证标准物质

准确度控制选用的有证标准物质不可与校准曲线所用标准物质同一起来源。

b) 基体加标试验

- 1) 基体加标应在样品前处理前加入，每批样品（最多20个）应测定一个基体加标样品，加标样品与测试样品应在相同的前处理和分析条件下进行。加标量视被测组分含量而定，加标后浓度宜在曲线中间浓度点附近，不超出曲线测定上限。加标液浓度宜高，体积应小，不应超过试样体积的1%。

- 2) GC/MS法目标物和替代物加标回收率应在70%~130%范围内。气相色谱法（GC法）基体加标样品分析结果中挥发性芳香烃加标回收率应在35%~110%范围内，其它挥发性有机物应在35%~120%范围内。
- 3) 若出现基体效应影响基体加标回收率时，应采取措施减少基体效应后重新检测。当基体效应无法消除，基体加标回收率不能满足上述要求时，如基体加标平行样分析结果的相对偏差 $\leq 25\%$ ，且实验室空白加标回收率在80%~120%范围内，可判定检测结果可以接受，监测报告中需标注存在基体效应。
- 4) 当分析方法有规定时，按分析方法执行。各分析方法准确度允许范围参考附录A表A.1。

7.6.2 实验室间质量控制

实验室可采用能力验证、实验室间比对等质量控制措施，确保检测能力和水平，保证出具数据的可靠性和有效性。

7.7 记录与报告

7.7.1 应保证监测数据的完整性，确保全面、真实、客观地反映测试结果，不应选择性地舍弃数据或人为干预测试结果。

7.7.2 测试结果小数位数应与方法检出限一致，最多保留3位有效数字；测试结果低于方法检出限时，用“ND”表示，注明“ND”表示未检出，同时给出方法检出限。

7.7.3 土壤样品结果计算中，样品含水率可由HJ 613中干物质含量计算：

$$w=1-f$$

式中：

w——土壤样品中的含水率，%；

f——土壤样品中的干物质含量，%。

7.7.4 实验室分析人员应及时填写原始记录，校核人员应检查记录是否完整、录入计算机时是否有误、数据是否异常等。原始记录应有分析人员和校核人员的签名。仪器设备直接输出的数据和谱图应以纸质或电子介质的形式完整保存，电子介质储存的记录应采取适当措施备份保存，防止记录丢失、失效或篡改。

7.7.5 监测报告实行三级审核制度。应对记录和数据的准确性、逻辑性、可比性和合理性进行审核。审核范围应包括样品采集、样品保存、样品流转与运输、分析检测原始记录等。原始记录中应包括质控的记录。质控样品测试结果符合要求，质控核查结果无误，监测报告方可通过审核。

8 质量监督计划

8.1 应根据需求制定质量监督计划，也可根据任务特点开展不定期的质量监督。

8.2 质量监督计划至少应包括质量监督范围和内容、质量监督人员、质量监督对象、频次和时间安排、结果评价方法等。

- a) 质量监督范围和内容应涵盖土壤环境监测任务的各要素和各环节。
- b) 确定质量监督人选，根据质量监督人员的专业方向和特长，确定检查内容。
- c) 明确被监督的对象或工作环节。
- d) 质量监督计划应是连续的或一定频次的（定期或不定期），对重点监督内容可采用连续的监督。质量监督计划应与监测任务周期和任务量相匹配，可随任务周期或任务量的变化而调整。
- e) 明确质量监督量化评价方法。

8.3 对于易出现错误或易忽视的监测环节，应加强质量监督，增加监督频次。

8.4 质量监督的程度、性质和水平应考虑到监测人员的资格、经验、培训和技术知识以及所承担的监测任务。

9 质控数据统计

实验室在完成分析测试任务后，应对最终报出的所有样品分析测试结果的可靠性和合理性进行全面、综合的评价，编制质控数据统计表，内容包括：空白试验数据、精密度数据和准确度数据及各指标数量、符合性判定与合格率等。质控数据统计表可参考附录B表B.1。

附录 A

(资料性)

主要检测分析方法测试精密度和准确度允许范围

各分析方法精密度及准确度允许范围参考表 A. 1

表 A. 1 主要检测分析方法测试精密度和准确度允许范围

执行方法	精密度	准确度
HJ 605-2011	$RD \leq 25\%$ (替代物)	70%~130% (替代物)
HJ 642-2013	$RD \leq 25\%$ (替代物)	80%~130% (替代物) 80%~120% (空白加标目标物)
HJ 735-2015 HJ 736-2015	$\leq 10MDL$, $RD \leq 50\%$ $> 10MDL$, $RD \leq 20\%$	70%~130% (目标物和替代物)
HJ 741-2015	$RD \leq 25\%$ (基体加标)	80%~120% (空白加标)
HJ 742-2015	$RD \leq 20\%$ (基体加标)	80%~120% (空白加标) 35.0%~110% (基体加标)

附录B
(资料性)
质控数据统计表

质控数据统计表可参考表 B. 1。

表 B. 1 质控数据统计表

监测单位：														项目名称：																
报告编号：														项目类别：										监测时间：						
序 号	分 析 项 目	样 品 个 数	全程序空白				运输空白				现场平行样				实验室空白				实验室平行样				加标回收样				标准样品			
			个 数	样 品 比 例%	数 据 范 围	合 格 率%	个 数	样 品 比 例%	数 据 范 围	合 格 率%	个 数	样 品 比 例%	相 对 偏 差 范 围	合 格 率%	个 数	样 品 比 例%	数 据 范 围	合 格 率%	个 数	样 品 比 例%	相 对 偏 差 范 围	合 格 率%	个 数	样 品 比 例%	加 标 回 收 率 范 围	合 格 率%	个 数	样 品 比 例%	合 格 率%	
注：																														