浅谈生态地球化学有机分析测试技术体系的构建

王磊，孟建卫，刘爱琴，杨利娟，冉卓
河北省地质实验测试中心，河北保定，071051

关键词：生态地球化学；有机分析测试技术；体系构建

为更好地服务生态文明建设，结合河北省实际情况，测试中心在现行国家或其他检测标准的基础上，广泛吸收国内外相关先进理论、关键技术，形成了一套较完整的生态地球化学有机分析测试技术体系。体系包括：①挥发性有机物的分析测试技术体系；②半挥发性有机污染物的分析测试体系；③醛酮酚类等化合物的分析测试体系；④多种痕量有机污染物的快速、高灵敏分析测试技术体系。

体系的建立为 2018 年农用地详查以及 2020 年重点行业企业用地土壤污染状况调查有机样品的检测工作奠定了技术基础，高效高质量地完成了所有有机样品的检测任务，为我省生态文明建设贡献了力量。

1　有机污染物分析项目及相关标准

土壤污染状况详查是一项重要国情调查（李文权，2019），根据《全国土壤污染状况详查技术文件》（环境保护部办公厅等，2017）中规定项目，结合河北省实际情况和《GB36600-2018 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（生态环境部和国家市场监督管理总局，2018）中污染项目，整理有机污染物分析项目（表 1）。

上述有机污染物分析项目的选择基于以下因素：①我国已制定实施的环境质量和排放标准规定项目；②我国污染地块环境调查阶段土壤样品中检出率较高的污染物；③毒性高、移动性强的污染物。相关检测标准见表 2。

2　配套分析技术方案确立

2.1　样品保存条件试验研究

在相关检测技术规范要求的基础上，研究了样品保存器具、保存剂、保存时间和温度等条件；研究了标准溶液及其他相关试剂和材料的配制及保存时间等条件。

2.2　样品前处理条件试验研究

研究了样品消解、提取、富集、净化等前处理的条件；研究了高浓度（含量）样品经稀释后使用该方法进行测定的适用性，提出了稀释操作的步骤；结合文献资料和试验，研究了对部分目标化合物干扰物质的消除方法。

2.3　分析测试条件试验研究

研究了试料制备的方法、仪器调试、校准参数等优化；建立校准曲线的最佳线性范围，充分考虑了与相关生态环境质量标准、生态环境风险管控标准、污染物排放标准中的限值浓度（含量）水平的衔接；一般至少 6 个校准点（包括零浓度）且尽可能均匀的分布在线性范围内，定量方法线性回归方程的相关系数不低于 0.999；提出若使用平均相对响应因子进行计算，一般要求相对响应因子的相对标准偏差不超过 20%；研究了测定的操作步骤和条件参数等。

2.4　方法的特性指标研究

研究了方法的特性指标包括检出限、测定范围（测定下限、测定上限）、准确度（精密度、正确度）等。

通过上述研究，每个方法均经过了方法验证，清晰地形成了土壤样品中 119 种有机污染物的分析测试方法。确定的配套分析技术方案见表 3。

3　质量控制的关键环节

为了达到质量目标所采取的技术措施和各种活动称为质量控制。质量控制通过各种有效手段监

收稿日期：2023-12-10；改回日期：2024-02-05；责任编辑：潘静。DOI：10.16509/j.georeview. 2024. s1. 093
作者简介：王磊，男，1980 年生，硕士，正高级工程师，主要从事地质实验测试分析工作；Email：wanglei8812@126.com。通讯作者：冉卓，女，1991 年生，硕士，工程师，主要从事地质实验测试分析工作；Email：1556996008@qq.com。

表 1　主要有机污染物分析项目

污染物类别	有机污染物分析项目
挥发性有机物 35 种	一溴二氯甲烷、溴仿、四氯化碳、氯仿、氯甲烷、二溴氯甲烷、1,2-二溴乙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙烯、顺式-1,2-二氯乙烯、反式-1,2-二氯乙烯、二氯甲烷、1,2-二氯丙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、四氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯、1,1,2-三氯丙烷、1,2,3-三氯丙烷、氯乙烯、苯、氯苯、乙苯、苯乙烯、甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、对二甲苯、1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、丙烯腈、吡啶
半挥发性有机物 2 种	六氯环戊二烯、2,4-二硝基甲苯
半挥发性有机物 4 种	1,2,4,5-四氯代苯、1-甲基萘、2-甲基萘、五氯苯
酚类化合物 21 种	苯酚、邻-甲酚、对-甲酚、间-甲酚、2,4-二甲酚、2-氯酚、2,4-二氯酚、2,6-二氯酚、4-氯-3-甲酚、2,4,6-三氯酚、2,4,5-三氯酚、2,3,4,6-四氯酚、2,3,4,5-四氯酚、2,3,5,6-四氯酚、五氯酚、2-硝基酚、4-硝基酚、2,4-二硝基酚、2-甲基-4,6-二硝基酚、2-（1-甲基-正丙基）-4,6-二硝基酚（地乐酚）、2-环己基-4,6 二硝基酚
硝基苯和多环 8 种	硝基苯、苯并[a]蒽、苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、二苯并[a,h]蒽、茚并[1,2,3-cd]芘、䓛
有机氯农药类 14 种	α-六六六、六氯苯、β-六六六、γ-六六六、七氯、α-氯丹、α-硫丹、γ-氯丹、p,p’-DDE、β-硫丹、p,p’-DDD、o,p’-DDT、p,p’-DDT、灭蚁灵
多氯联苯 12 种	3,3’,4,4’-四氯联苯（PCB77）、3,4,4’,5-四氯联苯（PCB81）、2,3,3’,4,4’-五氯联苯（PCB105）、2,3,4,4’,5-五氯联苯（PCB114）、2,3’,4,4’,5-五氯联苯（PCB118）、2’,3,4,4’,5-五氯联苯（PCB123）、3,3’,4,4’,5-五氯联苯（PCB126）、2,3,3’,4,4’,5-六氯联苯（PCB156）、2,3,3’,4,4’,5’-六氯联苯（PCB157）、2,3’,4,4’,5,5’-六氯联苯（PCB167）、3,3’,4,4’,5,5’-六氯联苯（PCB169）、2,3,3’,4,4’,5,5’-七氯联苯（PCB189）
苯胺和 3,3′-二氯联苯胺 2 种	苯胺和 3,3′-二氯联苯胺
邻苯二甲酸酯类 3 种	邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯、邻苯二甲酸二正辛酯
二噁英类 17 种	2,3,7,8-T_4CDF、2,3,7,8-T_4CDD、1,2,3,7,8-P_5CDF、2,3,4,7,8-P_5CDF、1,2,3,7,8-P_5CDD、1,2,3,4,7,8-H_6CDF、1,2,3,6,7,8-H_6CDF、2,3,4,6,7,8-H_6CDF、1,2,3,4,7,8-H_6CDD、1,2,3,6,7,8-H_6CDD、1,2,3,7,8,9-H_6CD、1,2,3,7,8,9-H_6CDF、1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF、1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD、1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF、O_8CDD、O_8CDF
石油烃类	石油烃(C_{10}~C_{40})

表 2　相关检测标准

污染物类别	检测标准
挥发性有机物 33 种	《HJ 642-2013 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 605-2011 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》
半挥发性有机物 9 种	《HJ 834-2017 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法》 《US EPA8270E-2018 气相色谱-质谱法测定半挥发性有机化合物》
多环芳烃类 15 种	《HJ 805-2016 土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》 《HJ 784-2016 土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法》
邻苯二甲酸酯类 3 种	《HJ 834-2017 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法》 《ISO 13913：2014 土壤质量-毛细管柱气相色谱质谱法测定部分邻苯二甲酸酯》
有机农药类 14 种	《HJ 835-2017 土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》 《HJ 921-2017 土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱法》 《HJ 1023-2019 土壤和沉积物 有机磷类和拟除虫菊酯类等 47 种农药的测定 气相色谱-质谱法》 《US EPA8141B-2007 气相色谱法测定有机磷化合物》
联苯胺类 1 种	《HJ 834-2017 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》 《土壤和沉积物 苯胺和联苯胺的测定 液相色谱-质谱法（待发布）》
多氯联苯、多溴联苯和二噁英类 5 种	《HJ 743-2015 土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》 《HJ 774-2008 土壤和沉积物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》
石油烃类	《HJ 1021-2019 土壤和沉积物 石油烃（C_{10}~C_{40}）的测定 气相色谱法》

表 3 配套分析技术方案

污染物类型	前处理技术	分析方法
挥发性有机污染物	顶空或动态密闭吹扫捕集	气相色谱质谱分析
半挥发性有机污染物	加速溶剂萃取	气相色谱质谱分析
二噁英类化合物	索氏提取或加速溶剂萃取	气相色谱高分辨质谱分析
石油烃类（C_{10}~C_{40}）	机械震荡或加速溶剂萃取	气相色谱氢焰离子化检测器分析
有机氯农药	加速溶剂萃取	气相色谱质谱分析
其他：阿特拉津、敌敌畏、乐果	加速溶剂萃取	液相色谱或气相色谱分析

督质量形成过程，消除每个环节上每个步骤引起不合格或不确定效果的因素，以达到质量目标，满足需求。

3.1 人员要求

对于从事生态地球化学分析的技术人员必须持证上岗，且应熟知样品采集、保存、分析等过程对实验的偏离程度。关键岗位人员应至少具有化学或相关专业专科以上的学历，或者具有 10 年以上实验测试工作经验。必要时应掌握化学分析测量不确定度评定的方法，并能就所负责的检测项目进行测量不确定度评定。

3.2 四级杆质谱仪的调谐与评价

调谐包括自动调谐和手动调谐两类方式，自动调谐中包括 AUTO 调谐、STUNE 调谐、BFB 调谐和 DFTPP 调谐等方式。多采用全氟三丁胺（PFTBA）中 m/z 69、219、502、614 等特征离子进行质量校正调谐。在定量分析有机污染物时，一般只用到 BFB 调谐和 DFTPP 调谐两种方式。

调谐后的结果，需经过评价。测定挥发性有机污染物时用四级杆质谱得到的 BFB 关键离子丰度应符合规定的标准，否则需对质谱仪的参数进行调整或者考虑清洗离子源。

测定半挥发性有机污染物时使用 DFTPP 调谐模式对质谱仪调谐，调谐后的结果，其质量碎片的离子丰度应全部符合规定的要求。

3.3 内标控制的选择

内标法在色谱定量分析中是一种重要的定量方法。使用内标法时，需要在样品测定前加入定量的标准物质，该物质与目标化合物应具有相似的色谱、质谱行为，一般为目标化合物的同位素化合物，它可被色谱柱分离，且不受其它组分峰的干扰，只要测定内标物和目标化合物的峰面积与相对响应值，即可求出目标化合物在样品中的含量。根据近十年的分析测试工作我们总结了一些经验，特别是借鉴测定大气中多环芳烃与邻苯二甲酸酯时，5 种多环芳烃氘代物内标对应的定量化合物不同于 US EPA TO-13A 标准，可以实现多环芳烃与邻苯二甲酸酯的同时测定，具有很强的借鉴意义。

4 生态地球化学有机分析测试技术体系的构建

在检测技术配套方案基础上，以有机污染物检测标准为依据，以样品前处理技术为起点，以分析技术为基础，构建生态地球化学有机分析测试技术体系见图 1。

体系包括：①以顶空、动态密闭吹扫捕集等设备与气相色谱/质谱联用为基础的卤代烃、单环芳烃、烷烃等挥发性有机物的分析测试技术体系；②以加速溶剂萃取—固相萃取净化—气相色谱/质谱为基础的有机氯农药、有机磷农药、多环芳烃、多氯联苯等半挥发性有机污染物的分析测试体系；③以光谱类仪器为基础的醛酮酚类等化合物分析测试体系；④利用气相色谱—串接质谱、超高效液相色谱—串接质谱、气相色谱—高分辨质谱等仪器建立针对多环芳烃衍生物、抗生素、二噁英类化合物等多种痕量有机污染物的快速、高灵敏的分析测试技术体系。通过系统研究本体系，建立了一些新方法，为生态地球化学有机分析等科学研究提供了精准的实验测试数据，先后参与完成的项目主要有：

（1）《河北省官厅水库、密云水库上游流域土壤污染状况调查与评价》样品（土壤、生态样品、水样品）的分析检测工作；

（2）《雄安新区农用地土壤污染状况详查》、《雄安新区重点企业土壤污染状况调查与评价》和《雄安新区环境质量现状综合调查》样品测试工作；

（3）《河北省农用地土壤样品污染状况详查》样品测试工作；

（4）《河北省重点行业企业用地土壤样品污染状况调查》样品测试工作。

5 结论

笔者等结合工作实践中积累的专业知识和经

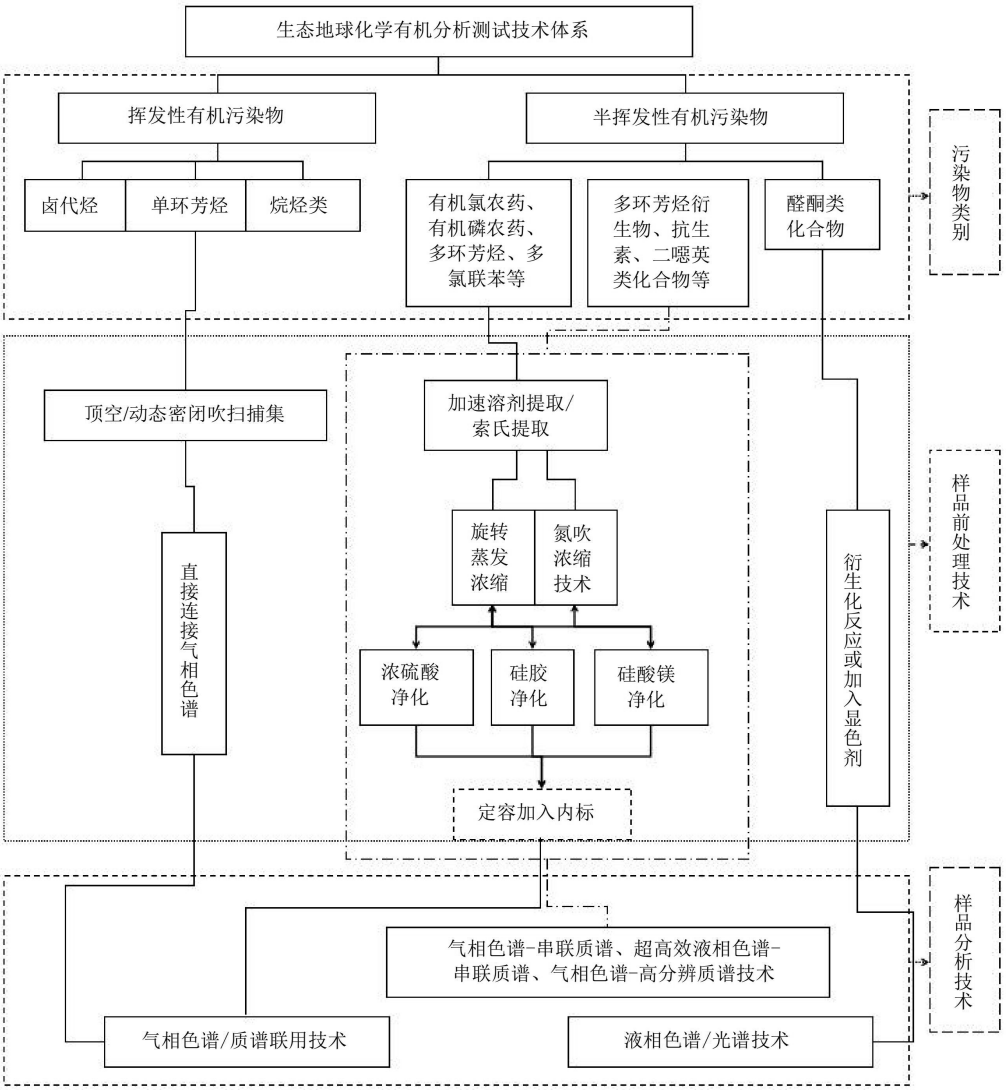

图 1　生态地球化学有机分析测试技术体系

验，浅谈了生态地球化学有机分析测试技术体系的构建。建立的生态地球化学样品中 119 种有机污染物的分析测试技术体系，通过在我省农用地土壤污染状况详查项目和重点行业企业用地土壤污染状况调查项目中的成功应用，证明了该技术体系稳定、可靠，为我省“净土行动”做出了突出贡献，提升了我省该领域的科技支撑力量。我们希望通过本文能够开拓地质实验测试技术人员的视野，激发科技创新活力，为地球化学灾害评价、预测和防治奠定基础（陈明等，2006），为构建“五位一体”的地质事业新发展贡献力量。

参 考 文 献 / References

陈明, 曹晓娟, 谭科艳, 牟永明, 曹淑萍, 冯鑫, 冯流. 2006. 土壤环境中化学定时炸弹的研究现状与展望. 地质学报, 80(10): 1607~1615.

环境保护部办公厅等. 2017. 环办土壤函[2017]1625 号《关于印发全国土壤污染状况详查样品分析测试方法系列技术规定的通知》.

李文权. 2019. 现代大地质实验测试技术研究—生态地球化学分析检测. 地质论评, 65(Z1): 305~306.

生态环境部和国家市场监督管理总局. 2018. GB 36600-2018 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行). 北京: 中国环境科学出版社.

WANG Le, MENG Jianwei, LIU Aiqin, YANG Lijuan, RAN Zhuo: The construction of organic geochemical analysis and testing technology for ecological environment

Keywords: ecological geochemistry; organic analysis and testing techniques; system construction