

USEPA  
方法 5035  
土壤和沉积物  
低浓度 VOC 样品  
高浓度 VOC 样品  
含油废弃物



## 优化 5035 方法---采用吹扫捕集气相色谱方法分析挥发性有机物质

USEPA SW-846 方法 5035 主要集中在分析土壤和淤泥中的挥发性有机物质(VOC)。现在很多地方的环保署已经采用 5035 方法代替了 5030 方法以分析土壤和淤泥样品。这两个方法的主要差别在于, 采样和分析的过程中样品采集和处理的方法。这篇文章关注于当执行 5035 方法时改进分析质量的过程。

现在 5035 方法已经被公认为是分析土壤和沉积物中的挥发性有机物的首选方法。5035 方法指出了当采用 5030 方法中的协议处理样品时, 样品的收集、保存中的问题以及分析物的损失。研究表明: 对于大多数挥发性物质来说, 在收集之后挥发性物质的损失高达 100%。而 5035 方法, 在从样品的收集到分析的整个过程都是采用密闭的系统, 因此使挥发性物质的损失降低到最小。

5035 方法的目的在于分析土壤或者其它固体废弃物中的低浓度挥发性物质(规定每种物质为 200 ppb 或者更低)。对于高浓度样品中的挥发性物质(大于 200 ppb), 通过加入甲醇进行提取, 然后取一份甲醇提取液采用 5030 方法进行分析。只有低浓度的固体或者淤泥样品采用 5035 方法进行分析; 而所有其它样品采用 5030 方法进行分析。

5035 方法是一种处于前端的进行样品处理的方法, 可以配合大量的后续检测方法。很多分析人员采用 5035 方法作为 8260 方法---毛细柱气相色谱-质谱方法检测挥发性有机物质---的前端, 但是 5035 方法也可以应用于非质谱检测器的其它类型检测器的气相色谱方法。8021B 方法是一种采用串联式的 PID-ELCD 检测器分析芳香族和卤化的挥发性有机物的方法。8015B 方法是一种采用 FID 检测器检测非卤代烃物质的方法, 也可以采用串联式的 PID-FID 检测器分析苯系物。

当采用 5035 方法作为法规执行土壤基体中的低浓度挥发性有机物的分析时, 必须遵照其制定的协议。内标、替代物质以及空白将被自动加入到样品中, 然后样品被立即进行吹扫并开始分析。所有 USEPA 关于固体

样品中的挥发性有机物分析的方法，包括 5035 方法，指定在吹扫阶段样品必须被加热。5035 方法还指定在吹扫阶段样品必须被搅拌。所有这些要求都有利于提高固体样品分析的精密度和回收率。

有两种类型的瓶子得到 5035 方法的批准，标准的 40 mL VOA 小瓶和专利的双头 SoilVial 小瓶。方法的最初始的草稿指定使用双头的小瓶。经过由 EnChem, Green Bay, Wisconsin 进行的研究表明：当瓶子被重复使用时，由于细菌的活性，SoilVial 瓶中的玻璃磨料加剧了分析物的损失，因此在使用之间需要进行瓶子的灭菌。USEPA 在正式公布的方法中允许采用针式吹扫的模式在标准的 40 mL VOA 小瓶中进行吹扫。双头的小瓶比标准的 VOA 小瓶昂贵许多，但是采用双头瓶带来的性能提高却并不明显。由此这个方法推荐采用 VOA 小瓶。

OI 分析仪器公司的 4552 型吹扫捕集自动进样器满足 5035 方法的所有要求。4552 型自动进样器是 PTA-30 型号的更新换代产品，而 PTA-30 型号是在原始方法草稿开发时使用的。盛放样品的小瓶被从样品托盘上取出，然后移动到瓶子检查位置以判断其是 VOA 瓶还是双头小瓶。如果样品在分析之前是采用了冷却循环装置进行冷藏保存的话，他们可以停留在均衡块位置恢复到适当的温度。然后样品被从均衡块位置移动到土壤吹扫站。采用一根精密的注射器和内标环加入空白水、内标和替代标样。在吹扫过程中样品在土壤站被加热和搅拌。样品被吹扫完成后，瓶子被返回到托盘，整个管线内部被冲洗干净，以便开始下一个样品的处理。

OI 分析仪器公司的 4552 型自动进样器采用多项独特的功能以实现可靠的采样，例如在吹扫针上面的显微机械加工的小孔以及气体管线内部的过滤装置，使堵塞的可能降低到最小。每个样品吹扫结束之后，整个管线采用正压的氦气冲洗掉所有的颗粒物。高效的设计以及默认的操作参数等功能，降低了污染和样品的重复运行，大大提高了系统的分析效率。

分析物的定量分析，要求 5035 方法需要将内标和替代标样加入到所有需要分析的样品中。内标的加入必须是重复性极高的，否则分析结果的精密度和准确度将受到影响。4552 采用一个带内部凹槽的转子，保证了内标加入的高精密。标样加入的重复性，其相对标准偏差优于 3%。

## 结论

OI 分析仪器公司的 4552 型自动进样器满足 5035 方法规定的各项优秀的指标。自动进样器能够高精度地加入空白水、内标和替代标样。遵照方法的规定，在吹扫阶段，自动进样器自动加热和搅拌样品。

## 方法 5035

# 密闭系统的吹扫捕集和提取进行土壤和废弃物样品中挥发性有机物的分析

### 1.0 范围和应用

1.1 这个方法描述了一个密闭系统的吹扫捕集过程分析固体物质（例如，土壤、沉积物和固体废弃物）中的挥发性有机物质（VOC）。在提供分析含有低浓度 VOC 样品的方法的同时，还包括了收集和制备含有高浓度 VOC 的样品以及含油废弃物的分析过程。对于那些高浓度的以及含油的物质，采用这里描述的过程进行样品的收集和制备，而采用 5030 方法中关于液体样品的吹扫捕集过程执行样品的引入。这些过程也可以与一些适当的气相色谱检测过程相配合，包括但不限于方法 8015、8021 和 8260。

1.2 低浓度土壤的方法利用一个与外界隔绝的、密封的样品瓶，从采样到最终的分析，这个密封绝不会破坏。由于样品在采集之后就不再暴露到大气，在样品运输、处理以及分析过程中 VOC 的损失是可以忽略不计的。低浓度土壤方法的可用浓度范围取决于后续的检测方法、基体以及不同的物质。虽然如此，通常的范围是 0.5 – 200 µg/kg。

1.3 这里包括的制备高浓度样品的过程采用 5030 方法进行吹扫。这里讲到的高浓度的样品，其浓度超过 200 µg/kg。

1.4 这里还包括制备易溶于水溶性溶剂的含油废弃物的过程。这些样品也采用 5030 方法进行吹扫。

1.5 5035 方法适用于大多数沸点低于 200°C 以及不溶于水或者微溶于水的挥发性有机物质。挥发性的、溶于水的物质也可以采用这种分析技术进行分析。虽然如此，由于其较差的吹扫效率，定量浓度（取决于 GC 或 GC/MS）大约差 10 倍左右。

1.6 5035 方法与 8015 方法（GC/FID）配合使用，可用于分析总石油烃类物质中轻的部分---脂肪族烃类物质，例如汽油。对于芳香族的物质（BTEX），采用 5035 和 8021 方法（GC/PID）配合使用。汽油部分物质的总量检测可以采用 8021 方法与 8015 方法串联使用，进行检测。

1.7 与其它执行挥发性物质的制备方法一样，需要进行样品的筛选，避免含有高浓度可吹出物质的样品，超过了低浓度方法的校准范围，导致污染吹扫捕集系统。另外，因为不能够破坏样品的一致性，因此不能够打开密封的样品容器而取出另外一份样品。为了进行筛选和重新分析，需要收集多份水样。

1.8 适用于低浓度样品的密闭系统的吹扫捕集设备不适用于在现场用甲醇保存的土壤样品。这类的样品需要用 5030 方法进行分析（见 6.2.2 节的注解）。

1.9 这个方法限定于在经过适当培训的分析人员的监管下使用。每位分析人员必须证明其有能力利

用这个方法得到可接受的数据。

## 2.0 方法总结

### 2.1 低浓度土壤方法 – 通常应用于土壤和其它固体样品的浓度的范围是 0.5 – 200 µg/kg。

挥发性有机物的检测通过在收集的时候，在现场称重大约 5-g 的样品，将其放入一个预先已经称重的、带螺旋帽和隔垫密封的小瓶中（见第 4 节），小瓶中已经放入了一个搅拌棒和硫酸氢钠的保存溶液。将小瓶密封好运输到实验室或者一个适当的分析地点。然后整个小瓶不要打开，直接放入到仪器的托盘上。在分析之前，立即自动加入无有机物的试剂水、替代标样和内标（如果使用的话），不需要开启样品瓶。盛有样品的小瓶被加热到 40°C，然后配合样品的搅动，采用惰性的气体将挥发性物质吹扫到适当的捕集阱上。吹出来的物质通过传输管线到达捕集阱。当吹扫结束时，捕集阱被加热，采用反向的氦气流将捕集到的样品中的物质脱附到气相色谱仪器，按照适当的检测方法进行分析。

### 2.2 高浓度土壤方法 – 通常应用于土壤和其它固体样品的 VOC 浓度的范围高于 200 µg/kg。

在 2.1 节中陈述的样品引入技术不适用于所有的样品，尤其是那些含有高浓度 VOC 的样品（高于 200 µg/kg）可能导致捕集挥发性物质材料过载，也可能超过检测仪器系统的工作范围（例如，GC/MS，GC/FID，GC/EC 等）。对于这项应用，在这个方法中描述了两种样品收集方法以及相应的样品吹扫过程。

2.2.1 第一种方法，就是收集大量的样品于小瓶或者其它适当的容器中，而不需要使用在 2.1 节中描述的保存溶液。在实验室中，从容器中取出一份样品并且加入到一份水溶性的溶剂中，以溶解这些挥发性有机物质。取一份溶液加入到盛有 5mL 试剂水的吹扫管中。替代标样和内标（如果使用的话）加入到溶液中，然后按照 5030 方法进行吹扫并且采用适当的检测方法进行分析。由于这个过程中需要开启小瓶从而取出一部分土壤，在处理过程中一些挥发性物质可能会损失掉。

2.2.2 第二种方法，就是收集大约 5-g 的样品，将其放入一个预先已经称重的、带螺旋帽和隔垫密封的小瓶中（见第 4 节），小瓶中已经加入了 5mL 水溶性的有机溶剂（例如，甲醇）。在分析的时候，将替代标样加入到小瓶中，然后从小瓶中取出一份溶液，按照 5030 方法进行吹扫并且采用适当的检测方法进行分析。

### 2.3 高浓度含油废弃物方法 – 通常应用于 VOC 的浓度范围高于 200 µg/kg 的含油样品，能够用水溶性的溶剂稀释。

含油的样品或者那些含有大量油类的样品，增加了分析的难度。这个过程通常适用于那些能够溶于水溶性溶剂的样品。

2.3.1 在证实了一份测试过的样品能够溶解于甲醇或者聚乙二醇之后，这个样品的另外一个部分加入替代标样并且溶于适当的溶剂。取一份溶液加入到盛有 5mL 试剂水的吹扫管中，注意要确认吹扫管中不要有浮在表面的油层。内标（如果使用的话）加入到溶液中，按照 5030 方法进行吹扫并且采用适当的检测方法进行分析。

2.3.2 对于那些不溶于水溶性溶剂的含有油类物质的样品，必须遵照 3585 方法进行制备。

### 3.0 干扰

3.1 吹扫气体中，以及来自吸附管前面流路脱气出来的有机物中的不纯物质，是污染的主要来源。必须在相同的分析条件下运行方法空白样，证明整个分析系统不存在污染。必须避免使用非聚四氟乙烯的塑料内衬、非聚四氟乙烯的螺纹密封剂或者在吹扫装置内部使用包含橡胶装置的流量控制器，因为这类的物质中脱气出来的有机物质在吹扫阶段将会浓缩在捕集阱中。它们将会在后续的检测阶段导致干扰和错误的峰形。

3.2 在运输和存储阶段，由于挥发性有机物质（尤其是二氯甲烷和碳氟化合物）可能通过样品的密封隔垫扩散而污染到样品。制备一份无有机物的试剂水空白，经过采样和处理的整个阶段，用于作为这类物质的一个检查。

3.3 残留造成的污染发生在高浓度样品和低浓度样品按顺序进行分析的时候。在实际应用中，在格外高浓度样品被分析完成后立即分析一份无有机物的试剂水，以检查其交叉污染。如果存在于一个格外高浓度样品中的目标物质，也在后续样品中发现存在了，分析人员必须证明这个未知物质的存在不是来自于残留污染。相反地，如果这些目标物质在后续的样品中不存在，就没有必要分析无有机物的试剂水了。

3.4 执行挥发性物质分析的实验室需要完全避免溶剂的存在。检测二氯甲烷时必须格外地注意。分析和样品存储区域需要与含有二氯甲烷的任何环境空气隔离开，否则将导致随机的背景干扰。因为二氯甲烷能够渗透过聚四氟乙烯的管线，因此所有气相色谱仪器的载气管线和吹扫气体管线必须是不锈钢或者铜管材质。实验室工作人员的衣服，如果事先在常规的液/液萃取操作中接触到了二氯甲烷，将会导致样品被污染。在执行挥发性有机物分析的实验室中如果存在其它的有机溶剂，也将导致随机的背景干扰，因此也必须遵照上述的提示。

## 4.0 设备和材料

### 4.1 样品容器

是否需要特殊的样品容器，取决于所采用的吹扫捕集系统（见 4.2 节）。一些系统是能够购买到的。一些系统采用带滤片的 40-mL 透明小瓶，配两个聚四氟乙烯表面的硅基隔垫。其它系统允许使用任何高质量的玻璃小瓶，容量至少能够盛放 5 g 的土壤或者固体样品以及至少 10 mL 的水，并且采用配置聚四氟乙烯表面的硅基隔垫的螺纹帽密封。参考吹扫捕集系统制造商的使用指南中，关于适当的小瓶、隔垫、瓶帽以及机械搅拌装置。

### 4.2 吹扫捕集系统

吹扫捕集系统包括这样一台设备，能够自动加入水、替代物和内标物质（如果使用的话）到一个盛放样品的小瓶中，在搅拌瓶中样品的同时，一路惰性的气体流吹扫出并且捕集住吹出的物质，然后在后续的阶段脱附到气相色谱仪器。类似的系统能够购买到且满足如下的指标。

4.2.1 吹扫装置需要能够接受一种小瓶，其容量应该大到足够盛放 5-g 的样品加上磁力搅拌棒，以及 10mL 水。设备必须能够加热土壤小瓶到 40°C 并且保持在这个温度，同时惰性的吹扫气体通过样品。设备需要能够引入至少 5mL 无有机物的试剂水到样品瓶中，并且捕集住置换出来的顶空部分的气体。而且在吹扫阶段，系统必须能够搅拌密封的样品（例如，利用在样品收集之前加入到瓶中的磁力搅拌棒、超声波或者其它手段）。吹扫出来的分析物质必须能够定量地传输到一根填充吸附剂的阱中。这根捕集阱必须能够传输吸附的 VOC 到气相色谱仪器（见 4.2.2）。

4.2.2 这个方法允许使用各种类型的捕集阱和捕集材料。捕集所需要的材料取决于要分析的物质。不论是选用哪一种捕集阱，必须要确认其具有足够的吸附和脱附的性能，满足指定的项目和 8000 方法以及相关检测方法的要求，以及所有目标物质的定量限的质控判据。最困难的分析项目通常是气体物质，尤其是二氯二氟甲烷。捕集阱必须能够脱附出来那些在稍后被柱子分离出来的目标物质。

**注意：** 当使用含木炭类的捕集阱时（尤其是 Vocarb 4000），需要检查溴化物质的响应，因为当使用较高的脱附温度时（尤其是高于 240 – 250 °C），将发生一些降解。2-氯乙基乙烯基醚会在 Vocarb 4000 上发生降解，而使用 Vocarb 3000 时就能够正常工作了。总之，就像上面讲到的，对于给定的项目，所有目标物质必须满足灵敏度的要求。

4.2.2.1 这个方法所使用的捕集阱为 25 cm 长，内径为 0.105”，采用 Carpack/Carbosieve 填充。

4.2.2.2 在其它 EPA 吹扫捕集方法中使用的捕集阱也是可行的。要求长度为 25 cm，内径为 0.105”。从入口开始，捕集阱含有列在下面的等量的吸附剂。推荐在入口处填充 1.0 cm 甲基硅涂附物质，以延长捕集阱的寿命。如果不需要分析二氯二氟甲烷或者其它氟碳类有相似挥发性的物质，可以不需要填充木炭，而增加聚合物填充到捕集阱的 2/3。如果只分析沸点高于 35 °C 的物质时，可以不需要填充硅胶和木炭，而增加聚合物填充整根捕集阱。

4.2.2.2.1 2,6-二甲撑氧化聚合物 – 60/80 目，色谱级（Tenax GC 或者等效物质）。

4.2.2.2.2 甲基硅填充物 - OV-1 (3%)于 Chromosorb-W，60/80 目或者等效物质。

4.2.2.2.3 椰子碳 – 来自于 Barnebey Cheney, CA-580-26 或者等效物质，通过 26 目的筛子筛过。

4.2.2.3 也可以使用没有列出在上面的捕集阱材料，但是需要提供能够满足 4.2.3 节中的指标。

4.2.3 捕集阱的脱附装置必须能够按照捕集阱材料制造商推荐的温度，在启动脱附气体流量之前，快速地加热捕集阱。

## 4.3 注射器和注射器阀

4.3.1 25-mL 玻璃气密注射器带 Luer-Lok 接口（其它尺寸也是可以使用的，取决于所使用的样品体积）。

4.3.2 两通的注射器阀，带 Luer 接口。

4.3.3 25- $\mu$ L 微型注射器，带一根 2'' \* 0.006'' 内径的 22°斜角的针。

4.3.4 微型注射器 - 10- $\mu$ L 和 100- $\mu$ L。

4.3.5 气密注射器 - 0.5-mL、1.0-mL 和 5-mL，带截止阀。

#### 4.4 其它

##### 4.4.1 玻璃瓶

4.4.1.1 60-mL，隔垫密封，收集用于筛选的样品，需要预先称重。

4.4.1.2 40-mL，螺旋帽，聚四氟乙烯内衬的隔垫密封。使用之前需要检查每个瓶子的密封表面要平整且光洁。

4.4.2 顶部取放的天平 – 能够准确地称量至 0.01g。

4.4.3 玻璃瓶 - 20-mL，带螺旋帽和聚四氟乙烯内衬，或者玻璃培养管带螺旋帽和聚四氟乙烯内衬，用于含油废弃物样品的稀释。

4.4.4 容量瓶 - A 级，10-mL 和 100-mL，带玻璃盖子。

4.4.5 2-mL 玻璃瓶，用于气相色谱的自动进样器 – 只适用于含有甲醇和聚乙二醇的含油废弃物样品的提取液。

4.4.6 抹刀，不锈钢 – 能够伸入到样品瓶中。

4.4.7 一次性的巴斯德吸液管。

4.4.8 磁力搅拌棒 – 聚四氟乙烯或者玻璃涂附，尺寸适于样品瓶。参考制造商关于搅拌棒的建议。搅拌棒可以重复使用，但是需要确保重复使用的过程中是足够清洁的。参考吹扫捕集设备制造商关于搅拌棒的适当清洁过程的说明。

#### 4.5 现场采样设备

4.5.1 吹扫捕集土壤采样器 – 3780 型或者等效设备。

4.5.2 另外，一次性的塑料注射器，针筒部分的直径应能够伸入土壤小瓶的颈部，便于收集样品。针筒末端的注射器部分在采样之前需要切断。一个注射器只能够用于收集一份样品。

4.5.3 便携式天平 – 现场使用，能够称量至 0.01g。

4.5.4 天平的质量标定物质 – 在现场使用的天平需要一个适当的参考质量标定物质进行检查，至少每天一次，或者在称重任何样品之前，或者按照采样计划的规定进行。所使用的标定物质的质量，取决于样品容器、样品、搅拌棒、试剂水再加上瓶帽和隔垫的总质量。

## 5.0 试剂

5.1 无有机物的试剂水 – 本方法中所有提到的水都指的是无有机物的试剂水，如第一章中的定义。

5.2 甲醇， $\text{CH}_3\text{OH}$  – 吹扫捕集级或者等效级别。存储时应远离其它溶剂。

5.3 聚乙二醇(PEG)， $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$  – 在目标物质的检出限浓度，无干扰。

5.4 低浓度样品的保存

5.4.1 硫酸氢钠， $\text{NaHSO}_4$  – ACS 试剂级或者等效级别。

5.4.2 样品瓶被运输到现场之前必须已经加入了保存剂，在加入样品之前保存剂必须存在。

5.5 参考相关的检测方法和 5000 方法中关于在这个过程中加入内标和替代物的规定。

## 6.0 样品收集、保存和处理

参考本章节中的介绍性内容，有机分析物，4.1 节中的关于样品收集的常规信息。这个方法的低浓度部分采用在现场填充和称重样品瓶，然后在分析过程中就绝不再打开了。这样，进行采样的人员应该配备一个便携的、能够称重至 0.01g 的天平。

6.1 样品瓶的准备

样品瓶的特殊的准备过程取决于样品的浓度范围，对于低浓度的土壤样品、或者高浓度的土壤样品以及固体废弃物样品，需要分别采用各自独立的准备过程。样品瓶需要在一个固定的实验室中或者一些可以控制的环境下进行准备、密封，并且运输到现场。在准备过程中必须戴手套。

6.1.1 低浓度土壤样品

下面的步骤适用于准备那些用于收集低浓度的土壤样品的样品瓶，然后按照 5035 方法中描述的密闭系统的吹扫捕集设备进行分析。

6.1.1.1 加一个清洁的磁力搅拌棒到每一个清洁的瓶中。如果某些吹扫捕集设备（4.2 节）采用非磁力搅拌的其它搅拌样品的方式（例如超声波或者其它机械方式），则不需要加入搅拌棒。

6.1.1.2 加保存试剂到每个瓶子。在运输瓶子到现场之前，加入保存溶液到每一个瓶子。加入大约 1 g 硫酸氢钠到每个瓶子。如果收集的样品量明显多于或者少于 5 g 的话，调整加入保存试剂的量按照：每 1 g 样品相应地加入 0.2 g 的保存试剂。足量的硫酸氢钠将确保样品的  $\text{pH} \leq 2$ 。

6.1.1.3 加 5 mL 无有机物的试剂水到每个瓶子。水与保存试剂混合将得到一个酸性的溶液，能够降低或者消除样品的生物活性的大部分，因此能够避免挥发性目标分析物的生物降解。

6.1.1.4 用螺纹帽子和隔垫密封瓶子。如果使用双头的、带滤片的瓶子，按照制造商的要求密封两端。

6.1.1.5 贴一张标签在每个瓶子上。这样就不需要在现场再贴标签了，需要确认在标签上已经写上瓶子的质量。（在现场写在标签上的任何字迹的质量都是可以忽略不计的）

6.1.1.6 称重准备好的瓶子精确到 0.01g，记录其质量并且写在标签上。

6.1.1.7 因为挥发性有机物会从液体部分扩散到瓶子的顶空部分，当瓶子打开时将损失掉，替代物、基体加标以及内标物（如果使用的话）只能在样品加入到瓶子之后加到瓶子中。这些标准需要在回到实验室之后在分析之前再加到瓶子中，既可以采用一个小规格的注射器穿刺隔垫注入，也可以由样品引入系统自动加入。

## 6.1.2 高浓度土壤样品，不需要保存溶液进行收集

当不加入保存溶液收集高浓度样品时，可以使用各种类型的样品容器，包括带隔垫密封的 60-mL 的玻璃瓶（见 4.4 节）。

## 6.1.3 高浓度土壤样品，在现场收集和保存

下面的步骤适用于在现场用甲醇保存收集高浓度的土壤样品的样品瓶，然后按照 5030 方法中描述的液体吹扫捕集设备进行分析。

6.1.3.1 加 10 mL 甲醇到每个样品瓶。

6.1.3.2 用螺纹帽子和隔垫密封瓶子。

6.1.3.3 贴一张标签在每个瓶子上。这样就不需要在现场再贴标签了，需要确认在标签上已经写上瓶子的质量。（在现场写在标签上的任何字迹的质量都是可以忽略不计的）

6.1.3.4 称重准备好的瓶子精确到 0.01g，记录其质量并且写在标签上。

**注意：** 含有甲醇的瓶子需要在使用的当天进行第二次的称重。如果发现瓶子中损失了甲醇（质量的减少>0.01g），则不可以用于样品的收集。

6.1.3.5 替代物、基体加标以及内标物（如果使用的话）需要在回到实验室之后在分析之前再添加到瓶子中。

#### 6.1.4 含油的废弃物样品

当含油的废弃物样品已知能够溶解于甲醇或者聚乙二醇时，样品可以按照 6.1.3 节中的描述，采用适当的溶剂进行制备。虽然如此，当废弃物的溶解度是未知的时候，样品可以按照 6.1.2 节中的描述不加保存剂收集在瓶子中。

### 6.2 样品的收集

按照采样计划中讲述的步骤收集样品。因为所有的采样步骤都是针对挥发性物质的分析，必须格外注意使样品的扰动最小化，从而使挥发性物质的损失最小。可以采用很多的技术将样品传输到相对狭窄的、低浓度土壤瓶子的开口中。因此包括的设备例如采样器，吹扫捕集土壤采样器和一个切口的塑料注射器。当处理称重的样品瓶的任何时刻，总是需要戴手套。

#### 6.2.1 低浓度土壤样品

6.2.1.1 采用适当的样品收集设备，收集大约 5 g 的样品，应尽可能是表面的土壤或者其它已经暴露到大气的固体物质；通常最常在几分钟之内。用一块清洁的布或者纸巾仔细地擦干净样品收集装置的外表面。

6.2.1.2 采用适当的样品收集装置，加入大约 5 g (2–3 cm) 的土壤到含有保存溶液的样品瓶中。快速地擦掉瓶子螺纹上粘附的土壤，然后立刻用螺旋帽和隔垫密封住瓶子。用冰存储样品于 4°C。

**注意：** 含有碳酸盐矿物质的土壤样品（可能是天然的，也可能是改质的）会与低浓度样品瓶中的酸性保存溶液接触发生泡腾反应。如果生成的气体量很少（例如，几 mL）如果密封快速的话，由于类似的泡腾导致的挥发性物质的损失是很小的。虽然如此，如果生成了大量的气体，不仅样品将损失大量的分析物，而且如果样品瓶是密封的话，气体压力将损害瓶子。因此，当已知样品或者怀疑样品含有高浓度的碳酸盐物质时，需要收集一份测试样品加到瓶子中，检查其泡腾情况。如果发生了快速或者剧烈的反应，倒掉样品，收集低浓度的样品于不含有保存溶液的瓶子中。

6.2.1.3 在实际操作中，使用一台便携式的天平称重盛有样品的、密封的瓶子，使加入的样品量为  $5.0 \pm 0.5$  g。之前天平需要在现场用与样品容器相配的、适当的称重标物进行校准

(4.5.5 节)。记录盛有样品的、密封瓶子的质量，精确到 0.01 g。

6.2.1.4 另外，用塑料注射器收集几个试验性的样品。称重每个试验性的样品并且留意土壤在注射器腔体中的长度。参考这些数值以决定土壤在注射器中的长度对应于  $5.0 \pm 0.5$  g。倒掉每个试验性的样品。

6.2.1.5 当收集的液体样品是用于挥发性物质分析之用时，至少收集两份重复的样品。这样可以使实验室能够有另外一个样品进行再次的分析。第二个样品应取自同一个土壤层，或者是与被采集固体废弃物的同样的区域，而且应尽可能接近收集原始样品的地点。

6.2.1.6 另外，因为不能破坏样品的一致性，土壤样品瓶不能被打开，因此至少收集一份额外的样品用于筛选、干重检测以及高浓度的分析（如果需要的话）。可以收集第三份样品于一个 60-mL 的玻璃瓶中或者第三个 40-mL 的土壤样品瓶中。虽然如此，第三个瓶子不需要含有样品保存溶液，因为这份样品是用于检测干重的。如果收集高浓度样品的瓶中含有甲醇，则需要收集另外两份样品，一份用于高浓度的分析，收集在含有甲醇的瓶中；另外一份用于干重检测的，收集于既不含有甲醇，也不含有低浓度保存溶液的瓶子中。

6.2.1.7 如果已知或者预期样品含有不同范围浓度的目标分析物时，需要分析多个样品份数，一个明智且实用的方法就是取另外一份样品于盛有保存溶液的低浓度土壤小瓶中，但是只取 1–2 g，而不是像 6.2.1.1 节中的 5-g。这份样品可以用于那些在 5-g 样品分析中超过仪器校准范围的分析物质的再次分析。

6.2.1.8 一些采样器还没有通过 EPA 关于样品存储设备的评审。初步结果显示，存储于采样设备中可以保持长达 48 小时，收集在这个设备中的样品需要尽快转移到土壤样品瓶中，或者在 48 小时内进行分析。

6.2.1.9 收集在含有甲醇的小瓶中的低浓度土壤样品不适用于在本方法中描述的密闭系统的吹扫捕集设备进行分析（见 6.2.2 节）。

## 6.2.2 高浓度土壤样品，在现场保存

收集在含有甲醇的小瓶中的土壤样品，实际上包含了保存和萃取两个过程。虽然如此，这个过程不适用于在本方法中描述的低浓度土壤的分析。

**注意：**使用甲醇保存的方法还没有正式通过 EPA 的评审，分析人员必须了解两个潜在的问题。首先，使用甲醇作为保存和萃取溶剂，导致了明显的稀释，使采用直接的吹扫捕集过程的低浓度的操作范围（0.5–200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）的定量限变差了。试剂的稀释倍数取决于溶剂和样品的量，但是通常超过 1000 倍时，使其难以证明兼容法规关于一些分析物的限值和实用的分析浓度。因为需要分析的物质是挥发性的，甲醇提取液不能够起到浓缩的作用，以克服稀释问题。这样一来，对于那些未知组成的样品，仍然需要收集一份用于这个密闭系统过程的分析，而另外一份保存于甲醇中的样品按照其它过程进行分析。第二个问题就是加甲醇到样品中将导致样品具有可燃性，使得使用后的样品成为一份危险的废弃物。

6.2.2.1 当样品已知含有的挥发性物质的浓度高到稀释后仍然处于适当的检测方法校准曲线范围之内的话，收集一份样品并且立刻放入到盛有吹扫捕集级别的甲醇的样品瓶中。

6.2.2.2 采用适当的样品收集设备，收集大约 5 g 的样品，应尽可能是表面的土壤或者其它已经暴露到大气的固体物质；通常最常在几分钟之内。用一块清洁的布或者纸巾仔细地擦干净样品收集装置的外表面。

6.2.2.3 采用样品收集装置，加入大约 5 g (2 – 3 cm) 的土壤到含有 10 mL 甲醇的样品瓶中。快速地擦掉瓶子螺纹上粘附的土壤，然后立刻用螺旋帽和隔垫密封住瓶子。用冰存储样品于 4°C。

6.2.2.4 在实际操作中，使用一台便携式的天平称重盛有样品的、密封的瓶子，使加入的样品量为  $5.0 \pm 0.5$  g。之前天平需要在现场用与样品容器相配的、适当的称重标物进行校准(4.5.5 节)。记录盛有样品的、密封瓶子的质量，精确到 0.01 g。

6.2.2.5 另外，用塑料注射器收集几个试验性的样品。称重每个试验性的样品并且留意土壤在注射器腔体中的长度。参考这些数值以决定土壤在注射器中的长度对应于  $5.0 \pm 0.5$  g。扔掉每个试验性的样品。

6.2.2.6 可以采用其它的样品质量或者甲醇的体积，分析人员需要能够证明整个分析过程的灵敏度对于当前的应用是适当的。

6.2.2.7 至少收集另外一份样品按照 6.2.1.6 节中的描述用于检测干重。收集在甲醇中的样品按照 6.3 节的描述进行运输，并且必须清楚地标记其含有甲醇，以便提示这个样品不要采用在这个过程中描述的密闭系统的吹扫捕集设备进行分析。

### 6.2.3 高浓度土壤样品，不在现场保存

在现场收集不带保存液的高浓度的土壤样品，通常按照类似于在 6.2.1 和 6.2.2 节中描述的其它类型样品部分的过程进行，明显的不同就是样品小瓶中，既不含有保存溶液，也不含有甲醇。虽然如此，当不采用在现场保存的方法时，最好收集大量的样品，尽可能地填满整个样品容器，使顶空最小。这样的收集过程通常不需要收集另外一份样品进行干重检测，但是收集第二份样品以便进行筛选的目的是明智的，以便最小化两份样品中的挥发性物质的损失。

### 6.2.4 含油的废弃物样品

含油样品的收集过程取决于对废弃物以及它在甲醇或者其它溶剂中的溶解度的知识。

6.2.4.1 当已知一个含油的废弃物样品能够溶解于甲醇或者聚乙二醇的话，采用类似于在 6.2.2 节中描述的过程，收集样品在含有这些溶剂的小瓶中（见 6.1.4 节）。

6.2.4.2 当含油废弃物的溶解度未知时，样品既可以按照 6.2.3 节中的描述，收集在一个不含有保存溶液的小瓶中，也可以在现场采用一个含有溶剂的小瓶，测试一些实验性的样品的溶解度。如果试验的样品能够溶解在溶剂中，则按照 6.2.2 节中的描述收集含油的废弃物样品。否则，按照 6.2.3 节中的描述收集一份未加保存液的样品。

### 6.3 样品的处理和运输

所有进行挥发性分析的样品需要冷却到大约 4°C，存放于适当的容器中，按照采样计划中的描述，加冰运输到实验室。

### 6.4 样品的存储

6.4.1 一旦返回到实验室，在 4°C 下存储样品直到分析。样品存储区域不能存在有机溶剂的气体。

6.4.2 所有样品应该在从收集开始的指定保存时间内尽快地分析完毕。没有在指定保存时间内分析完成的样品，必须标记出来，数据可以考虑为是较小的值。

6.4.3 当低浓度的样品是自然界中强碱性的或者高钙的话，硫酸氢钠保存溶液可能不足以将土壤/水的溶液的 pH 值降低到小于 2。因此，当低浓度的土壤是那些已知或者可能是强碱性的或者是高钙的样品时，需要增加一些步骤用于保存样品。这些步骤包括：对于非钙的样品，加入大量的硫酸氢钠保存溶液，且存储低浓度瓶子于-10°C（注意不要填充瓶子太满，这样会导致瓶子里的水膨胀损坏瓶子），或者大大减少低浓度土壤样品的最长保存时间。不论采取哪种方法，需要在采样和质量评价项目计划中进行详细的描述，并且分发到现场和实验室的所有相关分析人员。参考 6.2.1.2 节中的补充信息。

## 7.0 过程

这一章描述了样品筛选的过程，低浓度土壤方法，高浓度土壤方法以及含油废弃物样品的过程。高浓度的样品采用 5030 方法引入到 GC 系统。含油废弃物样品，如果其能够溶解于水溶性的溶剂，采用 5030 方法引入到 GC 系统，否则采用 3585 方法。

### 7.1 样品的筛选

7.1.1 强烈推荐在执行吹扫捕集或分析之前，进行所有样品的筛选。含有超过可吹出有机物上限的样品将污染吹扫捕集系统，不得不需要进行大量的清洁和仪器的维护工作。筛选的数据用于决定对于各个样品，哪一种是适当的样品制备步骤，低浓度密闭系统的直接吹扫捕集方法（7.2 节），高浓度的（甲醇提取）方法（7.3 节），或者非水性的液体（含油废弃物）按照甲醇或聚乙二醇稀释的步骤（7.4 节）。

7.1.2 分析人员可以选用一种适当的筛选技术。SW-846 方法推荐的两种筛选技术为：

7.2.1.1 自动顶空（方法 5021），采用配置了串联光离子检测器（PID）和电解电导率检测器（ELCD）的气相色谱仪，或者，

7.2.1.2 采用十六烷萃取样品（方法 3820）并且采用配置了 FID 和/或 ECD 的 GC 分析提取液。

7.1.3 分析人员可以注入一个含有需要分析的物质的校准标样，其浓度相当于低浓度土壤方法的校准曲线的上限。来自这个标样的结果可以用于决定筛选的结果是否接近低浓度土壤方法的上限。这里并不需要与类似这个标样注入相关的线性度或者其它性能判据，当然也可以采用其它的方式评估样品的浓度。

7.1.4 如果通过筛选过程评估得到的浓度处于选定的检测方法的校准范围之内，采用低浓度的密闭系统的吹扫捕集方法（7.2 节）。如果浓度超过低浓度土壤方法的校准范围的上限，则既可以采用高浓度的土壤方法（7.3 节），也可以采用含油废弃物的方法（7.4 节）。

7.2 低浓度土壤方法（大约的浓度范围是 0.5 – 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  – 浓度范围取决于检测方法和每个分析物的灵敏度）

### 7.2.1 初始校准

在采用这项引入技术用于 GC 或 GC/MS 方法之前，系统必须进行校准。常规的校准过程在方法 8000 中已经谈到了，而一些检测方法和方法 5000 中提供了关于校准和标样制备的特殊信息。通常，GC 方法采用外标校准（非 MS 检测），因为内标可能存在一些干扰问题。如果不存在干扰的话，或者当采用 GC/MS 方法时，采用内标校准。

7.2.1.1 连接一台满足 4.2 节中的指标的吹扫捕集设备到一台气相色谱或者气相色谱/质谱系统。

7.2.1.2 在使用之前，一根 Carboxpack/Carboxieve 捕集阱需要在 245°C 下用至少 20mL/min 的惰性反向气流过夜活化。如果使用的是其它填料的捕集阱时，按照制造商的推荐进行活化。将捕集阱的流出物排放掉，不要进入到分析仪器的柱子。在每天使用之前，捕集阱需要在 245°C 反向气流下活化 10 分钟。在每日活化时，捕集阱可以排放到分析仪器的柱子。虽然如此，在分析样品之前，柱子需要运行一个完整的炉温程序。

7.2.1.3 如果用在 4.2.2.2 节中讲到的标准捕集阱时，在使用之前，捕集阱需要在 180°C 下用至少 20mL/min 的惰性反向气流过夜活化，或者按照制造商的推荐进行活化。将捕集阱的流出物排放掉，不要进入到分析仪器的柱子。在每天使用之前，捕集阱需要在 180°C 反向气流下活化 10 分钟。在每日活化时，捕集阱可以排放到分析仪器的柱子。虽然如此，在分析样品之前，柱子需要运行一个完整的炉温程序。

7.2.1.4 建立吹扫捕集仪器的操作条件。调整仪器为注入 5mL 水，加热样品到 40°C，在启动吹扫过程之前样品在 40°C 保持 1.5 分钟，或者按照仪器制造商的推荐执行。

7.2.1.5 按照方法 8000 以及仪器制造商的规定，最少制备 5 个初始校准标样，含有所有需要分析的物质和替代标样。用于校准的无有机物的试剂水的体积必须是与样品分析相同的体积（通常是在运输到现场之间加入到瓶中的 5 mL 加上由仪器加入的无有机物的试剂水）。校准标样也需要含有大致等量的硫酸氢钠保存溶液（例如，~1 g），因为保存溶液的存在将影响分析物的吹扫效率。内标溶液必须与样品相同的方式由仪器自动加入。将盛有溶液的土壤瓶放到仪器的托盘上。为了校准替代物，使用 5 个不同浓度的标准，有必要禁止自动加入替代物到每个含有校准标样的瓶子中（参考制造商的规定）。在吹扫之前，加热样品瓶至 40°C 并保持 1.5 分钟，或者按照仪器制造商的推荐执行。

7.2.1.6 按照 7.2.3 节至 7.2.5 节中的描述执行吹扫捕集过程。

7.2.1.7 采用在方法 8000 中描述的过程计算每个分析物的校准因子（CF）或者响应因子（RF）。按照方法 8000 中的描述计算每个物质的平均的 CF（外标）或者 RF（内标）。评估校准数据的线性度，或者按照方法 8000 中的描述和特定的检测方法选择另外一种校准模式。

7.2.1.8 对于 GC/MS 分析，在使用校准曲线之前必须执行系统的性能检查（见方法 8260）。如果采用方法 8021 中描述的吹扫捕集过程，评估下面四种物质的响应：氯甲烷，1,1-二氯乙烷，溴仿和 1,1,2,2-四氯乙烷。他们可以用于检查吹扫流量是否适当，以及检查由于管线被污染或者系统中的活性点导致的降解。

7.2.1.8.1 如果吹扫流量太快的话，氯甲烷是最容易流失的物质。

7.2.1.8.2 如果吹扫流量太慢的话，溴仿是吹扫效率最差的物质之一。传输管线中的冷却点和/或活性点将严重影响响应值。

7.2.1.8.3 四氯乙烷和 1,1-二氯乙烷由于吹扫捕集系统中污染的传输管线和/或捕集阱中的活性点，将发生降解。

7.2.1.9 当按照方法 8021 分析较晚洗脱出来的物质时（例如，六氯丁二烯，1,2,3-三氯苯等），来自高浓度的样品甚至是标样的交叉污染和记忆效应，是一个常见的问题。在分析结束之后多次清洗吹扫腔体，通常能够解决这个问题。更新的吹扫捕集系统采用在吹扫捕集过程之后的对于系统的更有效的烘焙，克服了这个。而且，木炭填料的捕集阱只吸附更少的湿气，也弱化了问题。

## 7.2.2 校准验证

参考方法 8000 中关于校准验证的细节。选取一个处于校准范围终点的单标用作验证。这个标样也需要含有大约 1 g 的硫酸氢钠。

## 7.2.3 样品的吹扫捕集

这个方法的原意是对于 5-g 的样品尺寸，但是可以使用更小的样品尺寸。参考仪器制造商关于更大样品尺寸的说明，以避免堵塞吹扫设备。土壤瓶在现场被密封后，为了保证样品的完整性，必须一直保持密封。因为瓶子已经称重，当处理样品时必须戴手套。如果土壤粘在了瓶子或者瓶帽的外壁上，在称重之前必须仔细地擦干净。即使是在现场已经测量过样品的质量，仍然需要称重瓶子和填充物精确至 0.01 g，并且记录其质量。这第二次的称重是作为现场采样过程的一个检查，确保报告的样品质量是精确的。如果在现场的称重与实验室的称重结果相差明显，分析人员必须慎重考虑。

7.2.3.1 从储藏处取出样品瓶，使其恢复到室温。轻轻地摇动瓶子，确认瓶子中的样品能够自由移动，保证搅拌能够起作用。按照制造商的说明将样品瓶放到仪器的托盘上。

7.2.3.2 不要破坏样品瓶的密封，加入 5 mL 无有机物的试剂水、内标和替代物质。这个操作可以由自动进样器完成。也可以使用不同体积的无有机物的试剂水。重要的是：所有的样品、空白和校准标样必须具有相同体积的无有机物的试剂水。在吹扫之前，加热样品瓶至 40°C 大约 1.5 分钟，或者遵照制造商的说明执行。

7.2.3.3 对于选作基体加标的样品，遵照方法 5000 的 5.0 节中的描述，不论是手动还是自动，按照制造商的说明，加入基体加标溶液。加标溶液的浓度和加入的量，遵照方法 8000 的 8.0 节中的描述执行。

7.2.3.4 用氦气或者其它惰性气体以高达 40 mL/min 的流量吹扫样品(流量可以从 20 – 40 mL/min，取决于目标分析物) 11 分钟，同时样品采用磁力搅拌棒或者其它机械方式搅动。吹扫出来的分析物质从瓶子中流出，通过一根玻璃内衬的传输管线到达填充了适当吸附材料的捕集阱。

## 7.2.4 样品的脱附

7.2.4.1 非冷聚焦接口 – 在 11 分钟吹扫之后，置吹扫捕集系统于脱附模式，在无脱附气体流动之前，预热捕集阱于 245°C。启动 10 mL/分钟的脱附气体流量大约 4 分钟（对于方法 8015 中的分析物，1.5 分钟就足够了）。启动气相色谱的炉温程序，开始数据收集。

7.2.4.2 冷聚焦接口 – 在 11 分钟吹扫之后，置吹扫捕集系统于脱附模式，确认冷聚焦接口处于 -150°C 或更低，快速加热捕集阱至 245°C，同时以 4 mL/min 的惰性气体反向冲洗大约 5 分钟（对于方法 8015 中的分析物，1.5 分钟就足够了）。在 5 分钟脱附时间中止后，快速加热冷聚焦阱至 250°C。启动气相色谱的炉温程序，开始数据收集。

## 7.2.5 捕集阱再活化

在脱附样品 4 分钟之后，再次活化捕集阱，使吹扫捕集系统返回到吹扫模式。保持捕集阱的温度于 245°C（或者其它温度，根据捕集阱填充材料制造商的推荐）。大约 10 分钟以后，关闭捕集阱的加热，停止通过捕集阱的吹扫流量。当捕集阱冷却后，可以开始分析下一个样品。

## 7.2.6 数据解释

遵照检测方法和方法 8000 中给定的规定执行定性和定量的分析。如果任何目标分析物的浓度超过了仪器的校准范围，有必要按照高浓度的方法重新分析样品。类似的重新分析只是针对那些浓度超过低浓度方法校准范围的分析物。另外，如果已经收集了一份 1-2 g 的样品（见 6.2.1.7 节），可以分析这份样品中的、超过在 5-g 样品分析中的仪器校准范围的分析物。如果报告是基于干重的，执行 7.5 节。

## 7.3 高浓度土壤样品方法，浓度通常大于 200 µg/kg

针对土壤的高浓度方法是基于溶剂提取的。固体样品既可以提取，也可以稀释，取决于样品在水溶性溶剂中的溶解度。一份提取液加入到含有替代物的无有机物的试剂水中，如果需要的话，还包括内标和基体加标物质，按照方法 5030 进行吹扫，并且按照相应的检测方法进行分析。在甲醇中不能溶解的废弃物（例如，石油和可乐废弃物）采用十六烷进行稀释（见 7.3.8 节）。

特殊的样品制备步骤取决于样品是否在现场进行保存。不在现场保存的样品采用下面的步骤，从 7.3.1 节开始。如果在现场采用溶剂进行保存，则按照从 7.3.4 节开始的步骤进行制备。

7.3.1 当高浓度样品不在现场保存时，样品就包括了样品容器中的所有内容。不要倒掉任何浮在表面的液体。只要是可行的，不要打开瓶子，采用振荡或者其它机械方式混合样品容器内的物质。当振荡不可行时，用一把窄的金属抹刀快速混合瓶内的物质，然后立刻重新密封瓶子。

7.3.2 如果样品是来自于一个未知的地点，在运行之前执行一个溶解度测试。从样品容器中取出几克物质。快速重新密封容器以最小化挥发物质的损失。称重一份 1-g 的样品到几个测试管或者其它适当的容器。加 10 mL 甲醇到第一根管，10 mL 聚乙二醇到第二根管，10 mL 十六烷到第三根管。搅动样品确认其是否溶解于溶剂中。一旦溶解度评估完成后，倒掉这些测试溶液。如果样品既可以溶解于甲醇，也可以溶解于聚乙二醇，执行 7.3.3 节。如果样品只溶解于十六烷，执行 7.3.8 节。

7.3.3 对于溶解在甲醇中的土壤和固体废弃物样品，加 9.0 mL 甲醇和 1.0 mL 替代物加标溶液于称重了的 20-mL 瓶子中。采用顶部取放的天平，称重 5 g（湿重）的样品于瓶子中。快速盖瓶帽并且重新称重瓶子。记录质量精确到 0.1 g。振荡瓶子 2 分钟。如果样品不能够溶解于甲醇中，但是溶解于聚乙二醇的话，采用与上面描述相同的步骤，但是用 9.0 mL 聚乙二醇代替甲醇。执行 7.3.5 节。

**注意：**在 7.3.1、7.3.2 和 7.3.3 节中的步骤必须快速地执行，不能够中断以避免挥发性有机物的损失。这些步骤必须在实验室中没有溶剂气体的地点执行。

7.3.4 对于收集在甲醇或者聚乙二醇中的土壤和固体废弃物样品（见 6.2.2 节），称重瓶子精确至 0.1 g 以检查在现场记录的质量，穿过隔垫注入替代加标溶液，按照上面的描述振荡 2 分钟，然后执行 7.3.5 节。

7.3.5 从 7.3.3 节或者 7.3.4 节中，用一次性的移液管，移取大约 1 mL 提取液到一个 GC 的小瓶中存储，然后密封瓶子。剩余的提取液可以倒掉。加大约 1 mL 甲醇或者聚乙二醇到另外一个 GC 小瓶中作为采用相同溶剂提取的每批样品的方法的空白。

7.3.6 在分析之前，提取液必须于阴暗处存储在 4°C。加一份适当的提取液(见表 2)到 5.0mL 无有机物的试剂水，按照方法 5030 以及后续适当的检测方法进行分析。执行方法 5030 中的 7.0 节，按照讲到的过程吹扫高浓度的样品。

7.3.7 如果结果的报告要换算到干重的话，遵照 7.5 节中的过程，在样品提取液已经转到 GC 的小瓶并且密封之后，检测单独一份样品的干重。

7.3.8 对于不能够溶解在甲醇或者聚乙二醇中的固体样品(包括那些主要含有石油或者可乐的废弃物)，按照方法 3585 的 7.0 节中的过程，用十六烷稀释或者提取样品。

#### 7.4 高浓度方法，用于含油的废弃物样品

这个分析含油废弃物样品的过程包括将样品稀释于甲醇或者聚乙二醇中。虽然如此，需要格外注意不要将漂浮在表面的物质引入到仪器。一份稀释了的样品加入到 5.0mL 无有机物的试剂水，按照方法 5030 进行吹扫，并且按照适当的检测方法进行分析。

对于不能够溶解在甲醇或者聚乙二醇中的含油样品(包括那些主要含有石油或者可乐的废弃物)，按照方法 3585 的 7.0 节中的过程，用十六烷稀释或者提取样品。

特殊的样品制备步骤取决于样品是否在现场进行了保存。不在现场保存的样品采用下面的步骤，从 7.4.1 节开始。如果在现场采用了甲醇进行保存，则按照从 7.4.3 节开始的步骤进行制备。

7.4.1 如果废弃物没有在现场保存，而且其能够溶解于甲醇或者聚乙二醇，称重 1 g (干重)样品于一个已经称重过的 10-mL 容量瓶中，或者一个称重过的闪烁管，或者一个称重过的培养管。如果用一个瓶子或者管子代替了容量瓶，在使用之前必须进行标定。这个操作必须在开启样品瓶且称重用于分析的样品之前进行。

7.4.1.1 要标定管子，移取 10.0 mL 甲醇或者聚乙二醇到瓶子或者管子中，标记在弯月面的底部。

7.4.1.2 倒掉溶剂，继续执行称重 1-g 样品。

7.4.2 快速加 1.0 mL 替代标准溶液到烧瓶、小瓶或者管子，用适当的溶剂稀释到 10.0 mL (甲醇或者聚乙二醇)。搅动瓶子使盛在瓶子里的物质呈漩涡状，然后剧烈振荡 2 分钟。

7.4.3 对于在现场收集在含有甲醇或者聚乙二醇瓶中的样品，称重瓶子精确至 0.1 g 以检查在现场记录的质量，穿过隔垫注入替代加标溶液，搅动瓶子使盛在瓶子里的物质呈漩涡状，然后剧烈振荡 2 分钟并且执行 7.4.4 节。

7.4.4 不论样品是如何收集的，提取到溶剂中的目标分析物总是伴随着一些含油的废弃物（也就是说，一些油仍然会浮在表面）。如果油漂浮在表面，用巴斯德移液管将 1 - 2 mL 萃取液转移到一个清洁的小瓶。确认没有油转移到小瓶中。

7.4.5 加 10 – 50  $\mu$ L 甲醇萃取液到 5 mL 无有机物的试剂水，按照方法 5030 进行吹扫捕集分析。

7.4.6 加 10 – 50 $\mu$ L 溶解在甲醇中的基体加标到一份 1-g 的含油废弃物中，得到一份基体加标样品。振动小瓶使基体加标溶液与油样品充分混合。然后加入 10 mL 萃取溶剂，按照 7.4.2 – 7.4.5 节中的描述执行萃取和分析。按照方法 8000 种描述计算加标分析物的回收率。如果回收率超出了分析的允许范围，采用方法 3585 的 7.0 节中的十六烷稀释技术。

## 7.5 检测%干重

如果报告的结果是基于干重的，就有必要检测样品的干重。

**注意：**强烈推荐干重的检测只是在分析人员已经决定不再需要从 60-mL 的瓶中取出样品进行高浓度分析之后，再进行。这样可以最小化挥发物的损失，并且避免样品受到实验室空气的污染。对于干重检测，不需要考虑保存时间。这样，这个检测可以在报告样品结果之前的任何时候进行，只要盛有样品的瓶子一直保持密封且存储适当。

7.5.1 从 60-mL 瓶子中称取 5 – 10 g 样品到一个以及减去毛重的坩埚中。

7.5.2 在 105°C 下过夜干燥这份样品。在称重之前放在干燥器中冷却到室温。按照下面的公式计算%干重：

$$\% \text{ 干重} = \text{干样品的克数} / \text{样品的克数} * 100$$

**警告：**干燥烘箱需要放置在通风橱内或者具有通风的装置下。受到严重污染的危险废弃物样品，将导致明显的实验室污染。

## 8.0 质量控制

8.1 参考第一节中特殊的质量控制步骤和方法 5000 中关于样品制备的质控过程。

8.2 在分析样品之前，分析人员需要分析一份无有机物的试剂水的方法空白，证明所有的玻璃器具和试剂是无干扰的。每批样品提取完成后，或者更换了试剂后，需要检测一个方法空白，以证明不存在长期性的实验室污染。空白样品需要经过样品制备到测量中的各个步骤。

8.3 初识熟练程度验证 – 每个实验室必须证明每个样品的整个制备和检测方法，并且能够在清洁的基体中得到可接受的准确度和精密度的目标物数据，这一初始的熟练程度。实验室也必须重复这

个熟练程度的验证，无论是进行新成员的培训，还是仪器发生了明显的改变。参考方法 5000 和 8000 的 8.0 节中如何执行这项验证的内容。

8.4 用于制备和分析的样品质量控制 – 参见方法 5000 和 8000 中第 8.0 节中的过程，验证要分析的每批样品都具有可接受的性能。这些内容包括：方法空白，既可以是基体加标/基体加标重复样，也可以是基体加标和重复样品分析，一个实验室控样（LCS）以及添加替代物到每个样品和质控样品。

8.5 推荐实验室增加一些额外的质量确认方法用于这个方法。取决于实验室的需要和样品的天然特性，一些特定的步骤是最有效的。只要有可能的话，实验室应该分析一些标准参考物质并且参加一些相关的性能评估研究。

## 9.0 方法性能

9.1 对于方法中的分析物得到的单实验室准确度和精密度数据，是来自于三种土壤基体，沙子，一份收集于危险的垃圾场地表面之下 10 英尺的土壤，称为 C-Horizon 和一份花园的地表土。每份样品添加分析物达到浓度为 20 ng/5 g，相等于 4 µg/kg。这些数据列于方法 8260 中的表格。

9.2 当采用作为提取溶剂的甲醇提取含油的液体时，对于确定方法中的分析物得到的单实验室准确度和精密度数据。这些数据列于方法 8260 中的表格。这些物质加标到一个含有液体的三份中（取自一个废弃物地点），按照 74 节中的描述执行基体加标过程。这代表了一个最差情况的数据，基于很多含油液体来源的回收率数据。

## 10.0 参考

1. Bellar, T., “采用修正过的吹扫捕集和毛细柱气相色谱/质谱检测土壤中的挥发性有机物质”，美国环保署，环境监测系统实验室：辛辛那提市，俄亥俄州，1991 年 11 月。
2. Siegrist, R. L., Jenssen, P. D., “评估被污染的土壤中的挥发性有机物质采集方法的效果”，*Envir Sci Technol*, 1990 年, 24; 1387-92。
3. Hewitt, A. D., Jenkins, T. F., grant, C. L., “收集、处理和存储：改进土壤中的挥发性有机物质的数据质量的关键”；*Am Environ Lab*, 1995 年; 7(1); 25-8。
4. Liikala, T. L., Olsen, K. B., Teel, S. S., Lanigan, D. C., “挥发性有机物质：比较两种样品收集和保存方法”，*Envir Sci Technol*, 1996 年, 30; 3441-7。
5. Lewis, T. E., Crockett, A. B., Siegrist, R. L., Zarrabi, K., “用于挥发性有机物质的土壤采集和分析方法”，*Envir Monitoring & Assessment*, 1994 年; 30; 213-46。
6. Hewitt, A. D., “采用硫酸氢钠有效地保存土壤中的挥发性有机物质”；SR95-26, 美国陆军寒冷地区研究和工程实验室，Hanover, NH。

7. Hewitt, A. D., Lukash, N. J. E., “采样用于分析瓶中的土壤的挥发性有机物质”, Am Environ Lab, 1996 年; Aug; 15-9。
8. Hewitt, A. D., Miyares, P. H., Sletten, R. S., “采用顶空气相色谱和吹扫捕集气相色谱/质谱检测土壤中的两种含氯挥发性有机物质”; 烃类污染的土壤, 1993 年, 3; 135-45, Chelsea, MI, Lewis Publishers。
9. Hewitt, A. D., “准备土壤样品用于顶空分析挥发性有机物质的方法: 强调盐析”; 第十二届年度废弃物测试和质量确认研讨会, 华盛顿特区, 1996 年, 322-9。
10. Hewitt, A. D., P. H., Leggett, D. C., Jenkins, T. F., “比较检测挥发性有机物质的分析方法”; SR95-26, 美国陆军寒冷地区研究和工程实验室, Environ Sci Tech, 1992 年; 26; 1932-8。

### 方法 5035

密闭系统的吹扫捕集和提取进行土壤和废弃物样品中挥发性有机物的分析





