



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115453074 B

(45) 授权公告日 2025. 04. 18

(21) 申请号 202211038052.9

G01N 33/24 (2006.01)

(22) 申请日 2022.08.26

G01N 1/22 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115453074 A

(56) 对比文件

CN 107544094 A, 2018.01.05

CN 113102490 A, 2021.07.13

(43) 申请公布日 2022.12.09

审查员 田萌

(73) 专利权人 中山大学

地址 510275 广东省广州市新港西路135号

专利权人 广东省环境科学研究院

(72) 发明人 曹英杰 丁文戈 罗育池 唐常源

余香英 刘畅 韩奕彤

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司

公司 44202

专利代理师 余璟仪

(51) Int. Cl.

G01N 33/18 (2006.01)

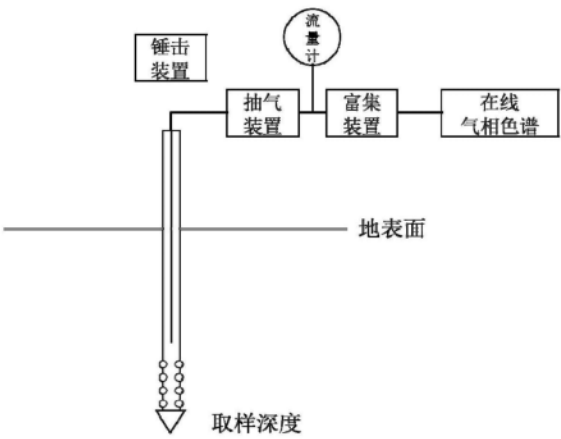
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种地下水挥发性有机物快速筛查技术方法

(57) 摘要

本发明属于污染防治技术领域,公开了一种地下水挥发性有机物快速筛查技术方法。本发明的监测方法利用VOCs的挥发性和分配系数,建立地下水与土壤气中VOCs浓度的相关关系,通过操作更为简便、成本更为低廉、监测效率更高的土壤气VOCs的现场快速监测,反演地下水VOCs的污染状况;能够降低场地调查成本,缩短调查周期。



1. 一种地下水挥发性有机物快速筛查方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 在土壤垂直方向上布点钻孔,采集所述布点处的土壤气;

当土壤垂向质地为均质时,所述布点的方法采用以下任一种:

a. 当土壤垂向潜水埋深 $<3\text{m}$ 时,根据非饱和带厚度 D ,分别在 $\frac{1}{3}D$ 和 $\frac{2}{3}D$ 深度布设采样点;

b. 当土壤垂向潜水埋深 $\geq 3\text{m}$ 并 $<6\text{m}$ 时,根据非饱和带厚度 D ,分别在 $\frac{2}{3}D$ 和 $\frac{5}{6}D$ 深度布设采样点;

c. 当土壤垂向潜水埋深 $\geq 6\text{m}$ 时,根据非饱和带厚度 D ,在潜水水面以上 3 m 内布设采样点,采样点深度分别为 $D-2$ 和 $D-1$;

(2) 分别记录所述布点处上部和下部的土壤深度,检测所述布点处上部和下部的土壤气中挥发性有机物浓度;依据式(II)~式(V)计算地下水中气挥发性有机物浓度;

式(II)~式(V)如下:

$$\frac{C_a - C_1}{D - d_1} = \frac{C_a - C_2}{D - d_2} \text{——式(II);}$$

$$\alpha = \frac{D - d_1}{D - d_2} \text{——式(III);}$$

$$C_a = \frac{C_1 - \alpha C_2}{1 - \alpha} \text{——式(IV);}$$

$$C_w = \frac{1}{H} \times \frac{C_1 - \alpha C_2}{1 - \alpha} \text{——式(V);}$$

式(II)~式(V)中: d_1 为上部土壤气采样点位深度,单位为 m ; d_2 为下部土壤气采样点位深度,单位为 m ; C_1 为上部采样点土壤气挥发性有机物浓度,单位为 $\mu\text{g/L}$; C_2 为下部采样点土壤气挥发性有机物浓度,单位为 $\mu\text{g/L}$; α 为深度系数; H 为挥发性有机物的亨利系数; C_w 为所述采样点位垂直对应地下水挥发性有机物浓度; C_a 为所述采样点土壤气中挥发性有机物浓度,单位为 $\mu\text{g/L}$ 。

2. 根据权利要求1所述的地下水挥发性有机物快速筛查方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述采集时采用土壤气VOCs快速监测系统;所述土壤气VOCs快速监测系统包括钻头、锤击装置、抽气装置、富集装置和分析装置;所述锤击装置位于所述钻头上;所述锤击装置、抽气装置、富集装置和分析装置依次连通。

3. 根据权利要求2所述的地下水挥发性有机物快速筛查方法,其特征在于,所述锤击装置为锤击使钻机;所述抽气装置为主动式抽取法的采样气泵;所述富集装置包括含有固体吸附剂2,6二苯吡喃多孔聚合物的采样管和便携式热脱附仪;所述分析装置为在线气相色谱。

4. 根据权利要求3所述的地下水挥发性有机物快速筛查方法,其特征在于,所述抽气装置和富集装置间设有流量计。

5. 根据权利要求4所述的地下水挥发性有机物快速筛查方法,其特征在于,所述流量计的读数调整洗井速率不高于 200mL/min ;所述洗井体积为3~5倍钻头和钻杆的体积所述洗井结束后应立即开始采样,所述采样流速应不高于 200mL/min 。

6. 根据权利要求1所述的地下水挥发性有机物快速筛查方法,其特征在于,在步骤(2)

中,0~90℃条件下挥发性有机物的亨利系数H如式(VI)所示;

$$\ln(H) = A - B/T + C \times \ln(T) \text{——式(VI);}$$

式(VI)中,A、B、C均为常数,T为绝对温度。

7.根据权利要求1所述的地下水挥发性有机物快速筛查方法,其特征在于,在步骤(2)中,在检测所述布点处上部和下部的土壤气中挥发性有机物浓度时,连续检测土壤气中挥发性有机物浓,直至获得稳定的数据,然后取峰值和稳定态浓度数据。

8.权利要求1~7任一项所述的地下水挥发性有机物快速筛查方法在地下水污染防治中的应用。

一种地下水挥发性有机物快速筛查技术方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环境污染防治技术领域,具体涉及一种地下水挥发性有机物快速筛查技术方法。

背景技术

[0002] 随着城市化进程加速和产业结构调整,因城市工业企业搬迁而遗留的污染场地已成为制约土地资源再利用的新环境问题,地下水挥发性有机物(VOCs)污染问题日益严重。VOCs一般是指沸点范围在50℃~260℃,室温下饱和蒸气压超过133.3Pa,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主要来源于煤化工、石油化工、燃料涂料制造、溶剂制造与使用等过程,是地下水中的典型污染物之一。近年来发生的多起污染地块相关事件,与地下水中VOCs挥发造成的呼吸暴露,进一步引起的健康危害密切相关。因此,开展场地地下水中的VOCs环境监测对于评估场地污染状况、开展污染修复工作、促进土地二次开发具有重要现实意义,已经成为环境保护工作的重点之一。

[0003] 目前,采用的地下水VOCs监测方法为建设地下水监测井采集地下水样品并送至实验室分析。然而,该方法建井成本高、周期长,所采集的样品只能送至实验室分析,无法现场判定地下水中VOCs的浓度,不便于在场地初步调查阶段根据检测结果及时调整布点方法,使得所采样品可能代表性受到影响;所采集的VOCs水样不易保存、运输,难以在短时间内摸清地下水污染状况的问题,且样品保存、运输、检测过程中易发生泄漏或分解,影响检测结果的真实性。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的不足之处而提供一种地下水挥发性有机物快速筛查技术方法。

[0005] 为实现上述目的,本发明采取的技术方案如下:

[0006] 第一方面,本发明提供一种地下水挥发性有机物快速筛查方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 在土壤垂直方向上布点钻孔,采集所述布点处的土壤气;

[0008] (2) 分别记录所述布点处上部和下部的土壤深度,检测所述布点处上部和下部的土壤气中挥发性有机物浓度;依据式(II)~式(V)计算地下水中气挥发性有机物浓度;

[0009] 式(II)~式(V)如下:

$$[0010] \quad \frac{C_a - C_1}{D - d_1} = \frac{C_a - C_2}{D - d_2} \quad \text{——式(II);}$$

$$[0011] \quad \alpha = \frac{D - d_1}{D - d_2} \quad \text{——式(III);}$$

$$[0012] \quad C_a = \frac{C_1 - \alpha C_2}{1 - \alpha} \quad \text{——式(IV);}$$

[0013]
$$C_w = \frac{1}{H} \times \frac{C_1 - \alpha C_2}{1 - \alpha} \quad \text{——式 (V);}$$

[0014] 式(II) ~ 式(V)中: d_1 为上部土壤气采样点位深度,单位为m; d_2 为下部土壤气采样点位深度,单位为m; C_1 为上部采样点土壤气挥发性有机物浓度,单位为 $\mu\text{g/L}$; C_2 为下部采样点土壤气挥发性有机物浓度,单位为 $\mu\text{g/L}$; α 为深度系数; H 为挥发性有机物的亨利系数; C_w 为所述采样点垂直对应地下水挥发性有机物浓度; C_a 为所述采样点土壤气中挥发性有机物浓度,单位为 $\mu\text{g/L}$ 。

[0015] 本发明的方法利用VOCs的挥发性和分配系数,建立地下水与土壤气中VOCs浓度的相关关系,通过操作更为简便、成本更为低廉、监测效率更高的土壤气VOCs的现场快速监测,反演地下水VOCs的污染状况,适用性广;可依据现场调查需要(如采样区域潜水埋深和土壤介质垂向变化情况)调节适用的采用深度。

[0016] 作为本发明所述的地下水挥发性有机物快速筛查方法的优选实施方式,在步骤(1)中,所述采集时采用土壤气VOCs快速监测系统;所述土壤气VOCs快速监测系统包括钻头、锤击装置、抽气装置、富集装置和分析装置;所述锤击装置位于所述钻头上;所述锤击装置、抽气装置、富集装置和分析装置依次连通。

[0017] 作为本发明所述的地下水挥发性有机物快速筛查方法的优选实施方式,所述锤击装置为锤击使钻机;所述抽气装置为主动式抽取法的采样气泵;所述富集装置包括含有固体吸附剂2,6二苯吡喃多孔聚合物的采样管和便携式热脱附仪;所述分析装置为在线气相色谱。

[0018] 优选的,所述抽气装置和富集装置间设有流量计。

[0019] 进一步的,所述流量计的读数调整洗井速率不高于200mL/min;所述洗井体积为3~5倍钻头和钻杆的体积所述洗井结束后应立即开始采样,所述采样流速应不高于200mL/min。

[0020] 作为本发明所述的地下水挥发性有机物快速筛查方法的优选实施方式,在步骤(1)中,当土壤垂向质地为均质时,所述布点的方法采用以下任一种:

[0021] a. 当土壤垂向潜水埋深 $<3\text{m}$ 时,根据非饱和带厚度 D ,分别在 $\frac{1}{3}D$ 和 $\frac{2}{3}D$ 深度布设采样点;

[0022] b. 当土壤垂向潜水埋深 $\geq 3\text{m}$ 并 $<6\text{m}$ 时,根据非饱和带厚度 D ,分别在 $\frac{2}{3}D$ 和 $\frac{5}{8}D$ 深度布设采样点;

[0023] c. 当土壤垂向潜水埋深 $\geq 6\text{m}$ 时,根据非饱和带厚度 D ,在潜水水面以上3m内布设采样点,采样点深度分别为 $D-2$ 和 $D-1$ 。

[0024] 作为本发明所述的地下水挥发性有机物快速筛查方法的优选实施方式,在步骤(1)中,当土壤垂向质地为非均质、垂向分层时,所述布点的方法采用以下任一种:

[0025] a. 当土壤垂向最深均质层厚度 $h < 3\text{m}$ 时,根据非饱和带厚度 D ,在深度 $D - \frac{2}{3}d$ 和 $D - \frac{1}{3}d$ 处布设采样点;

[0026] b. 当土壤垂向最深均质层厚度 $h \geq 3\text{m}$ 时,根据非饱和带厚度 D ,在深度 $D-2$ 和 $D-1$ 处布设采样点。

[0027] 作为本发明所述的地下水VOCs快速监测方法的优选实施方式,在步骤(2)中,0~90℃条件下挥发性有机物的亨利系数H如式(VI)所示;

[0028] $\ln(H) = A - B/T + C \times \ln(T)$ ——式(VI);

[0029] 式(VI)中,A、B、C均为常数,T为绝对温度。

[0030] 作为本发明所述的地下水挥发性有机物快速筛查方法的优选实施方式,在步骤(2)中,在检测所述布点处上部和下部的土壤气中挥发性有机物浓度时,连续检测土壤气中挥发性有机物浓度,直至获得稳定的数据,然后取峰值和稳定态浓度数据。

[0031] 第二方面,本发明将所述的地下水挥发性有机物快速筛查方法在地下水污染防治中应用。

[0032] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0033] 本发明利用VOCs的挥发性和分配系数,建立地下水与土壤气中VOCs浓度的相关关系,通过操作更为简便、成本更为低廉、监测效率更高的土壤气VOCs的现场快速监测,反演地下水VOCs的污染状况。本发明的监测方法能够降低场地调查成本,缩短调查周期,如传统地下水监测井调查成本需要数十万元,周期达到数月,而本发明监测方法的成本仅要数万元,周期只需要一天左右。

[0034] 本发明在地下水流场稳定且土壤中存在VOCs污染的场地均适用,提高了调查效率,适用性广。

附图说明

[0035] 图1为土壤气VOCs现场快速监测装置的结构示意图。

具体实施方式

[0036] 为更好地说明本发明的目的、技术方案和优点,下面将结合具体实施例对本发明作进一步说明。本领域技术人员应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0037] 实施例中所用的试验方法如无特殊说明,均为常规方法;所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0038] 实施例1:一种土壤气VOCs快速监测系统

[0039] 如图1所示,该土壤气VOCs快速监测系统包括钻头、锤击装置、抽气装置、富集装置和分析装置;所述锤击装置、抽气装置、富集装置、分析装置依次连通。

[0040] 所述锤击装置为锤击使钻机,通过四冲程汽油发动机的动力驱动高频振动头,对钻杆进行每分钟近万次的锤击;所述抽气装置为主动式抽取法的采样气泵;所述抽气装置和富集装置间设有流量计;所述富集装置是利用固体吸附剂2,6二苯吡喃多孔聚合物的Tenax采样管连接便携式热脱附仪HandyTD TD265装置;所述分析装置为在线气相色谱。

[0041] 实施例2:地下水VOCs快速监测的点位布设

[0042] 垂直方向布点方案应综合考虑潜水埋深和土壤介质垂向变化情况,同一坐标点位需要在垂直方向上布设2个样点。

[0043] 土壤气扩散过程与非饱和带均质性、土壤挥发性有机物扩散系数密切相关,为保证监测层内土壤质地和含水量的均一性,采样点间隔不宜过大,间距控制在1m以内。根据潜

水埋深和垂向土壤质地的非均质性划分为垂向均质和垂向非均质两种情况,进一步根据地下水埋深及垂向分层厚度确定采样深度。

[0044] 样点布设深度及间隔取决于场地潜水埋深 (D) 和非饱和带最深均质层厚度 (d), 详见表1。

[0045] 表1垂直方向布点方案

	场地条件		垂向布点方案
	土壤质地	潜水埋深	
[0046]	垂向均质	<3m	属于浅埋均质场地, 根据非饱和带厚度 D, 分别在 $\frac{1}{3}D$ 和 $\frac{2}{3}D$ (m) 深度布设采样点
		3m<6m	属于中等埋深均质场地, 根据非饱和带厚度 D, 分别在 $\frac{2}{3}D$ 和 $\frac{5}{6}D$ (m) 深度布设采样点
		>6m	属于深埋均质场地, 在潜水水面以上 3 m 内布设采样点, 采样点深度分别为 D-2 和 D-1 (m)
	垂向非均质	垂向分层, 且最深均质层厚度 h<3m	在深度 $D - \frac{2}{3}d$ 和 $D - \frac{1}{3}d$ (m) 处布设采样点
		垂向分层, 且最深均质层厚度 h>3m	在深度 D-2 和 D-1 (m) 处布设采样点

[0047] 实施例3:地下水VOCs快速监测的反演公式

[0048] VOCs在地下水与相邻非饱和带土壤气之间存在气液分配平衡,如式 (I) :

[0049]
$$H = \frac{C_a}{C_w} \quad \text{—— 式 (I)}$$

[0050] 式 (I) 中: C_w 为采样点位垂直对应地下水挥发性有机物浓度, 单位为 $\mu\text{g/L}$; H 为挥发性有机物的亨利系数 (无量纲); C_a 为采样点土壤气挥发性有机物浓度, 单位为 $\mu\text{g/L}$ 。

[0051] 由于挥发性有机物在地下水与相邻非饱和带土壤层之间的迁移过程可近似于稳态扩散过程, 根据菲克第一定律, 进一步推导如式 (II) ~ 式 (V) :

[0052]
$$\frac{C_a - C_1}{D - d_1} = \frac{C_a - C_2}{D - d_2} \quad \text{—— 式 (II);}$$

[0053]
$$\alpha = \frac{D - d_1}{D - d_2} \quad \text{—— 式 (III);}$$

[0054]
$$C_a = \frac{C_1 - \alpha C_2}{1 - \alpha} \quad \text{—— 式 (IV);}$$

[0055]
$$C_w = \frac{1}{H} \times \frac{C_1 - \alpha C_2}{1 - \alpha} \quad \text{—— 式 (V);}$$

[0056] 式 (II) ~ 式 (V) 中: d_1 为上部土壤气采样点位深度, 单位为 m; d_2 为下部土壤气采样点位深度, 单位为 m; C_1 为上部采样点土壤气挥发性有机物浓度, 单位为 $\mu\text{g/L}$; C_2 为下部采样点土壤气挥发性有机物浓度, 单位为 $\mu\text{g/L}$; α 为深度系数 (无量纲); 其余参数意义同式 (I)。

[0057] 实施例4:一种地下水VOCs快速监测方法

[0058] (1) 中试砂箱试验

[0059] 砂箱规格为 $5.3\text{m} \times 1.12\text{m} \times 2.5\text{m}$, 填充1m高的砂土(纯砂:红壤=1:3), 渗透系数为 10.23m/d , 砂箱上下游水位高度分别调节为1m和0.9m, 保持流场稳定。配制苯系物(BTEX)溶液3L, 浓度为苯 1000mg/L 、甲苯 300mg/L 、乙苯 100mg/L , 将溶液注入砂箱中。在砂箱地下水中迁移3d后, 关闭流场调控系统, 使得地下水中的BTEX向土壤气中扩散逐渐达到平衡。

[0060] (2) 地下水VOCs快速监测方法

[0061] 垂直方向上钻孔采样, 将取样钻头定位至采样深度; 保持钻头和钻杆位置不动, 取下锤击装置, 连接好抽气装置、富集装置和分析装置, 检查各装置连接处气密性。启动抽气装置开始抽气, 根据流量计的读数调整洗井速率不高于 200mL/min , 洗井体积一般为3~5倍钻头和钻杆的体积。洗井结束后应立即开始采样, 采样流速应不高于 200mL/min 。样品采集量应根据要求的检出限及分析方法确定, 但不应大于 1.0L 。抽气装置的排气口串联Tenax采样管、便携式热脱附仪HandyTD TD265、便携式气相色谱仪(Frog-5000), 连续检测土壤气VOCs浓度, 直至获得稳定的数据, 然后取峰值和稳定态浓度数据。

[0062] 在本试验中, 采用实施例1的土壤气VOCs快速监测系统, 垂直方向上钻孔采样。每个钻孔的采样深度分别为2/3D和5/6D, 即 1.33m 和 1.67m 。设置6个采样点位, 其采样深度及土壤气VOCs浓度如下表所示: 注上层土壤用u表示, 下层土壤用d表示, 苯符号B, 甲苯符号T, 乙苯符号E, 浓度单位均为 $\mu\text{g/L}$ 。

[0063] 表2采样点位上下层土壤气浓度

[0064]

点位	u-B	d-B	u-T	d-T	u-E	d-E
A1	716.40	429.68	250.57	183.66	232.52	131.90
A2	12.06	6.86	4.37	3.70	20.49	11.45
A3	157.79	105.51	41.89	47.14	126.31	78.94
A4	11.59	9.93	2.73	2.00	12.98	10.04
A5	157.79	105.51	41.89	47.14	126.31	78.94
A6	11.59	9.93	2.73	2.00	12.98	10.04

[0065] $0 \sim 90^\circ\text{C}$ 条件下苯系物的亨利系数方程如式(VI)所示, 参照文献《Henry's law constants of volatile organic compounds between 0 and 95°C -Data compilation and complementation in context of urban temperature increases of the subsurface》, 各常数如表3所示。

[0066] $\ln(H) = A - B/T + C \times \ln(T)$ ——式(VI);

[0067] 式(VI)中, A、B、C均为常数, T为绝对温度。

[0068] 表3苯系物亨利系数方程参数

[0069]

苯系物	A	B	C	$\ln(H)$	H
苯	246.963	14043	-35.34	-1.49052072	0.22525533
甲苯	322.281	17633.4	-46.425	-1.37264092	0.253436769
乙苯	571.229	29076.8	-83.347	-1.17265852	0.30954292

[0070] 在试验条件下($T = 298.15\text{K}$), 计算苯、甲苯、乙苯的亨利系数H分别为0.2253、0.2534、0.3095。

[0071] 由于6个点位的上层采样深度 d_1 均为 1.33m , 下层采样深度 d_2 均为 1.67m , 非饱和带

厚度D为2m,代入实施例3中的式(III)计算深度系数 α 为2。

[0072] 结合表2及表3中上下层土壤气浓度及相关亨利系数,代入实施例3中的式(V)计算地下水中VOCs浓度,浓度单位均为 $\mu\text{g/L}$,如表4所示:

[0073] 表4地下水中VOCs浓度

[0074]	点位	地下水-苯	地下水-甲苯	地下水-乙苯
	A1	634.66	460.67	101.05
	A2	7.37	11.96	7.79
[0075]	A3	236.31	206.72	101.99
	A4	36.71	5.01	22.94
	A5	236.31	206.72	101.99
	A6	36.71	5.01	22.94

[0076] 本发明利用VOCs的挥发性和分配系数,建立地下水与土壤气中VOCs浓度的相关关系,通过操作更为简便、成本更为低廉、监测效率更高的土壤气VOCs的现场快速监测,反演地下水VOCs的污染状况。本发明的监测方法能够降低场地调查成本,缩短调查周期,如传统地下水监测井调查成本需要数十万元,周期达到数月,而本发明监测方法的成本仅要数万元,周期只需要一天左右。

[0077] 最后所应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

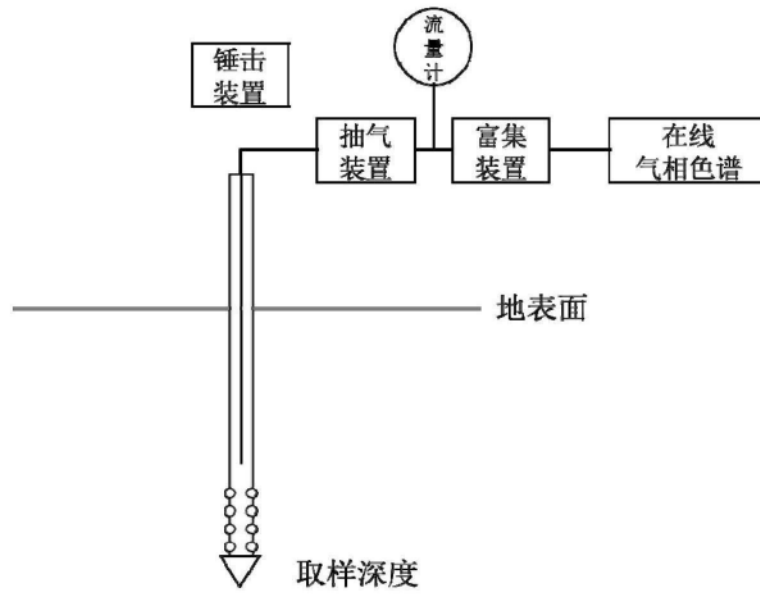


图1