

地下水挥发性有机物 (VOCs) 污染快速检测技术

顾余滨

(华设设计集团环境科技有限公司, 江苏 泰州 225300)

摘要 地下水 VOCs 污染具有来源复杂、迁移性强和检测困难等特征, 传统实验室检测虽精度高但难以满足快速监测需求。针对此问题, 本文综述了光学传感、电化学传感、微流控芯片及光声光谱等快速检测技术的原理与应用, 并提出传感器阵列融合、样品预处理优化及智能算法校准等策略, 以期为实现地下水 VOCs 污染的高效、实时与定量检测提供技术参考。

关键词 地下水污染; 挥发性有机物; 快速检测; 光学传感; 电化学传感

中图分类号: X52

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2097-3365.2026.01.040

0 引言

地下水是工业生产与居民生活的重要补给水源, 但在化工制造、金属清洗、油品储运等活动中, 挥发性有机物 (VOCs) 易通过泄漏、渗透等路径进入含水层, 形成隐蔽性强、迁移范围广、治理周期长的复合污染。现有检测模式仍以实验室分析为主, 周期长、操作复杂, 难以满足应急处置、污染溯源和修复动态监管对“现场、快速、定量”监测的迫切需求。系统研究地下水 VOCs 快速检测技术, 对提升污染场地调查效率、支撑风险管控决策、推动环境监测装备智能化具有重要的工程应用价值。

1 地下水 VOCs 污染空间分布与浓度特征

在典型工业场地中, 地下水 VOCs 污染表现出明显空间非均质性。在石化工业区浅层地下水里, 苯、甲苯、乙苯、二甲苯 (BTEX) 浓度达到 50 ~ 500 $\mu\text{g/L}$, 氯代烃类污染在电镀和干洗场地超 1 mg/L 。污染羽流长度和地下水流速、渗透系数及污染源持续性关联紧密, 如在渗透系数是 1.5×10^{-4} m/s 的砂质含水层中, TCE 污染羽流水平扩散能延伸到 300 m , 垂向扩散深度约 10 m , 采样点间距和含水层非均质性, VOCs 浓度存在 2 ~ 3 个数量级的差异, 这对检测技术提出了高灵敏度和快速响应两重要求^[1]。

2 传统检测技术综述

2.1 实验室分析方法

实验室检测是当下 VOCs 高精度定量分析的权威方法, 尤其是气相色谱—质谱联用 (GC-MS) 技术在定性

识别和定量测定中有独特优势, 采用顶空进样 (HS-GC/MS) 时, 常在 80 $^{\circ}\text{C}$ 平衡 20 min 后取 10 mL 样品做气液分配, 检测限能低到 0.05 $\mu\text{g/L}$ 。针对低浓度或复杂基质样品, 固相微萃取 (SPME) 是常用预处理办法, 把 PDMS 或 PDMS/DVB 复合纤维涂层厚度控制在 100 μm 左右, 控制萃取时间 (10 ~ 15 min) 及搅拌速率 (400 转每分钟) 能让富集倍率提高到原始样品的 10 倍多。部分实验还把热脱附装置和冷阱系统结合起来, 在 -30 $^{\circ}\text{C}$ 冷凝富集下实现更高灵敏度, GC-MS 在氦气流速 1.0 mL/min 情形下分离分辨率好于 1.5, 且谱峰保真度高, 但设备成本高 (约人民币 80 ~ 150 万元), 运行维护要在恒温、洁净及稳定供气的环境, 限制了其在现场环境中的推广应用。

2.2 现场便携检测方法

现场检测以便携式气相色谱仪 (portableGC) 及光离子化检测器 (PID) 为主, PID 以 10.6eV 紫外灯为光源, 经光电离产生离子流信号, 实现 0.1 ~ 2 000 ppm 范围里 VOCs 的迅速反应, 典型响应时间少于 3 s , 重复率优于 $\pm 3\%$ 。然而, PID 对不同分子离子化能响应不同, 对氯代烃类灵敏程度较低, 便携式 GC 系统用微型柱分离和 MEMS 检测单元, 配有 1 L 容量微型氦气瓶及锂电池来供电, 持续工作时间达 6 h , 检测限一般处于 5 ~ 10 $\mu\text{g/L}$, 适用苯、甲苯、乙苯、二甲苯等污染物初筛。部分设备合并 PID 和热导检测器 (TCD), 能实现多组分一同检测, 应对野外环境干扰, 系统常加入温度补偿模块

作者简介: 顾余滨 (1990-), 男, 本科, 工程师, 研究方向: 环境监测。

和自动基线修正算法,但仍受色谱柱寿命(约300次循环)和载气稳定性限制。

3 地下水 VOCs 快速检测技术

3.1 光学传感技术

光学检测因非接触、快速响应、抗电磁干扰等优点,被视作地下水 VOCs 快速检测里较有前景的技术路线之一。这类技术原理主要依据 VOCs 分子在特定波长范围的吸收、散射或荧光发射特性。例如:在红外吸收光谱分析中,C-H、C=O 及 C-Cl 等基团的特征吸收峰处在 $2\ 800\sim 3\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 650\sim 1\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 及 $700\sim 800\ \text{cm}^{-1}$ 区域,能当作定量识别凭据,采用可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)时,能凭借扫描波长锁定特征吸收线,实现 $1\ \mu\text{g/L}$ 级的检测限及亚秒级的响应速度^[2]。在苯检测中,405 nm 激发的荧光石英光纤传感器能捕获 260 nm 荧光峰,信号强度和浓度相关系数 R² 达到 0.995,有较好的线性特性与重复性。

在系统设计上,光纤传感系统一般由稳定光源、信号调制器、光路传导组件及光电探测器组成,传感端用溶胶-凝胶技术加入荧光敏感分子,膜厚控制在 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 范围内,确保响应时间少于 3 s。凭借锁相放大技术给信号做相位滤波,搭配温度漂移补偿算法,能将系统噪声降到 0.02 nA,让检测灵敏度比传统 PID 提高 20 倍多。此外,用光纤布拉格光栅(FBG)和表面等离子体共振(SPR)一起检测的复合结构,能实现多波段吸收和反射特征融合,提升对混合 VOCs 组分的选择性辨别能力。

3.2 电化学传感技术

电化学检测技术具备反应灵敏度高、设备简化、成本较低等优点,广泛应用于地下水 VOCs 现场剖析。典型装置构造是三电极体系,包含工作电极、参比电极及对电极,针对氯代烃类污染物,常采用金修饰工作电极和 Ag/AgCl 参比电极组合。纳米金颗粒平均粒径是 30 nm 时,在 -0.75 V 处的还原峰最为显著,检测界限能达到 $2\ \mu\text{g/L}$,线性范围处于 $2\sim 100\ \mu\text{g/L}$ 内,提升识别选择性。研究者通过分子印迹聚合物(MIP)技术于电极表面构建特异识别位点,模板分子和目标 VOCs 有高度匹配空间结构。

电化学阻抗谱(EIS)用来辨认多组分 VOCs 体系,经由拟合电荷传递电阻变化率 $\Delta R_{\text{ct}}/R_0$,能体现不同成分于电极表面的反应特性,如混合样里苯和甲苯比例改变的时候,Nyquist 图半径变化约 15%,展现出不

错的辨别能力。最新研究把石墨烯/金属氧化物复合膜用于工作电极制备,通过增添电活性表面积及电子传导路径,使响应电流提高约 3 倍。

3.3 微流控与芯片检测技术

微流控芯片检测技术具有微型化、自动化和高通量特性,为 VOCs 快速检测提供了新的技术方向。基于 PDMS(聚二甲基硅氧烷)材料的芯片一般有气液平衡通道、样品注入口和集成传感单元。通过设计宽度 $100\ \mu\text{m}$ 、深度 $50\ \mu\text{m}$ 的微通道架构,能在 $5\ \mu\text{L}$ 样品体积里完成气液相转化和传输,芯片中集成的光学检测窗口和纳米光纤传感元件能实现对 VOCs 的荧光响应检测,全程分析时间少于 2 min,系统用气液分离膜把地下水样品气化后送进检测腔,内置荧光光谱模块($200\sim 400\ \text{nm}$ 波长范围),能同步辨认 6 种典型 VOCs 组分,检测限约 $3\ \mu\text{g/L}$ ^[3]。

在工程实现上,芯片制备通常靠软光刻和等离子体键合实现,制造精度控制在 $\pm 2\ \mu\text{m}$,芯片大小是 $12\times 8\times 4\ \text{cm}$,功耗低于 8 W,能靠移动电源供电,检测腔体内用纳米 ZnO 量子点或 CdSe 荧光材料作敏感层,使信号强度和稳定性提升。因芯片采用一次性封装结构,有效避免交叉污染问题,适合大范围污染普查和应急监测,最新发展方向含“芯片+无线模块”模式,能实现数据的远程上传及多点联动,为构建地下水污染监测网络提供重要支持。

3.4 光声光谱与质谱快速检测方法

光声光谱 PAS 技术通过测量吸收光能转成的声压信号实现对 VOCs 的高灵敏检测,典型系统用 1.2 kHz 调制频率的激光源和 MEMS 麦克风阵列检测声信号,苯浓度是 $10\ \mu\text{g/L}$ 的时候,可产生约 $1.5\ \mu\text{V}$ 的声压响应,信噪比能达到 40 dB。结合冷阱($-20\ ^\circ\text{C}$)气体预浓缩模块后,检测限能再降到 $0.5\ \mu\text{g/L}$,应用多谐波检测技术(WMS-2f)能提升系统抗背景干扰能力,使光声池体积缩减到 10 mL 且不影响信号质量。

质谱检测技术于快速识别和定量分析方面同样表现出色,便携式离子迁移谱(IMS)和微型质谱(mini-MS)联用系统成为应急监测的重要发展方向。IMS 检测时间仅需 5 s,迁移时间分辨率约 0.1 ms,能分辨苯、甲苯、氯仿等常见成分;mini-MS 采用离子阱结构,质量分辨率 m ; $\Delta m \approx 300$,检测限能到 $1\ \mu\text{g/L}$ 。通过算法拟合迁移谱和质谱双信号,系统能实现准定量分析及自动组分识别。

4 快速检测技术优化与校准策略

4.1 传感器阵列与多参数融合

为克服单一传感器挑选性差、响应易偏移等问题,传感器阵列和多参数融合逐渐成为 VOCs 快速检测系统关键优化方向。典型阵列系统通常由 5~10 个响应机制不同的敏感单元构成,如基于金属氧化物半导体(SnO_2 、 ZnO 、 CuO 、 TiO_2)和碳纳米管(CNTs)复合膜的多层架构。各个单元通过表面吸附-脱附反应或电荷转移效应,对特定挥发性有机物展现不同响应特点。在实际构建中,各异敏感层的厚度控制在 100~300 nm,为保证响应灵敏程度与恢复速度的平衡,阵列信号经多通道采集系统实时传输。数据处理模块借助主成分分析(PCA)和线性判别分析(LDA)做特征降维,能有效分开多组分信号,分类准确程度能达到 97.8%,对复杂混合样品里苯、甲苯、乙苯和三氯乙烯(TCE)等污染物都能做到高可靠识别。

阵列系统常结合支持向量机(SVM)或随机森林算法给信号矩阵建模,实现定量预测和漂移补偿,凭借多参数融合策略,把温湿度、响应电流、光学吸收等多维数据集成输入模型,能大幅提高检测稳定性和抗干扰能力,系统于不同温度梯度(15~35 °C)下的漂移误差能控制在 3% 以内,响应时间维持在 90 s 以内^[4]。此外,通过引入多传感模态融合架构,实现信号协同解码和模糊聚类算法辨认,为下一代智能化地下水 VOCs 检测提供数据融合和自校准的技术基础。

4.2 样品预处理与浓缩技术

地下水中 VOCs 含量一般在 0.1~50 $\mu\text{g/L}$ 范围内,直接检测很容易受溶解性有机质、离子及颗粒物干扰,所以样品预处理和浓缩技术于快速检测系统里相当关键,当今主流预处理办法涵盖微型冷阱富集及膜萃取法。基于 TenaxTA 吸附剂的微型冷阱装置大小是 20×30×10 mm,典型工作温度为 10 °C,吸附时间约 2 min,解吸温度 200 °C、时间 10 s,能实现 10~20 倍的富集倍数,它和光声光谱系统一起用时,苯类化合物检测限能从 5 $\mu\text{g/L}$ 降到 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。

膜萃取技术依靠 VOCs 在气液两相间扩散传质,用 30 μm 厚的 PDMS 膜,气液两相传质系数大概是 1.5×10^{-4} m/s,能在 1 min 内实现 90% 传质平衡。为了提高选择性,膜表面能复合分子印迹聚合物(MIP)或金属有机骨架(MOF)层,提高目标化合物吸附效率及抗干扰性能。

4.3 数据处理与智能分析

快速检测系统输出信号常伴着温度漂移、湿度波动、基线噪声和信号交叉干扰,传统线性标定方法很难精准解析,智能算法和数据驱动模型成为保障检测精度的重要环节。基于反向传播神经网络(BP-NN)的非线性标定模型于样本数据量 ≥ 200 组时,能把预测误差控制在 $\pm 5\%$ 以内^[5]。模型训练中引入 L2 正则化项和自适应学习率(0.001),有效避免过拟合,针对繁杂光谱信号,能用卷积神经网络(CNN)结构进行自动特征提取和浓度预测。

为保证现场长久稳定性,系统常联合动态校准模块和漂移补偿算法,在检测回路里引入内标气体做比值校准,能有效消除温湿度致使的信号偏移。部分高端系统采用在线自学习机制,按照检测数据时序特征实时更新模型权重,适应不同地质水化学状况下的信号改变。结合云端数据库历史样本做对比分析,能实现污染种类辨别和异常报警作用,使快速检测系统朝智能化、自适应方向发展,为地下水 VOCs 污染监测提供更高精度保障及决策支持。

5 结束语

地下水 VOCs 污染检测从实验室分析向现场、智能化方面转变。光学、电化学、微流控和光声质谱等快速检测技术各具优势,其中光学和微流控适宜实时小型化应用,电化学和质谱于痕量检测中表现出色。未来发展要聚焦三个方面:一是构建标准化传感器阵列数据库,支持多场景模型迁移;二是研发低功耗高集成检测平台,提高野外适应性;三是把 AI 算法和物联网相融合,实现地下水 VOCs 动态监测及网络化管理。

参考文献:

- [1] 姜雪,赵琳.挥发性有机物污染的环保治理新思路探讨[J].皮革制作与环保科技,2025,06(14):115-117.
- [2] 刘录华,胡红菲,张春超,等.土壤中 VOCs 的污染特征及成因研究[J].环境科学与管理,2021,46(12):54-57.
- [3] 宋恒鑫,杨瑞芳,姜玉喜,等.地下水农药污染物原位选择性定量检测系统构建及方法研究[J].光子学报,2025,54(08):195-210.
- [4] 贾真.光纤传感技术在大气污染实时监测中的应用研究[J].皮革制作与环保科技,2025,06(13):115-117.
- [5] 郎洁,马欢欢,莫晓洁,等.地下水中挥发性有机物的样品预处理及常用检测技术阐述[J].皮革制作与环保科技,2024,05(09):183-185.