

ICS 13.060.01
Z 50

SL

中华人民共和国水利行业标准

SL/T 466—2020
替代 SL 466—2009

冰封期冰体采样与前处理规程

Specification for ice sampling and pre-processing
in the icebound season

2020-11-02 发布

2021-02-02 实施

中华人民共和国水利部 发布

https://www.sljxxx.com
水利造价信息网

中华人民共和国水利部

关于批准发布《水工建筑物岩石地基开挖施工技术规范》等5项水利行业标准的公告

2020年第16号

中华人民共和国水利部批准《水工建筑物岩石地基开挖施工技术规范》(SL 47—2020)等5项为水利行业标准，现予以公布。

序号	标准名称	标准编号	替代标准号	发布日期	实施日期
1	水工建筑物岩石地基开挖施工技术规范	SL 47—2020	SL 47—94	2020.11.2	2021.2.2
2	堤防工程管理设计规范	SL/T 171—2020	SL 171—96	2020.11.2	2021.2.2
3	水文资料整编规范	SL/T 247—2020	SL 247—2012	2020.11.2	2021.2.2
4	水文年鉴汇编刊印规范	SL/T 460—2020	SL 460—2009	2020.11.2	2021.2.2
5	冰封期冰体采样与前处理规程	SL/T 466—2020	SL 466—2009	2020.11.2	2021.2.2

水利部

2020年11月2日

目 次

前言	V
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 采样计划	1
4 试剂与材料	1
5 仪器设备	2
6 样品采集与保存	2
6.1 采样断面与采样点布设	2
6.2 冰样采集	2
6.3 样品保存	3
7 样品前处理	3
7.1 一般要求	3
7.2 样品固相萃取前处理方法	3
8 安全防护	4
9 质量保证与质量控制	4
9.1 质量保证	4
9.2 质量控制	5
附录 A (资料性) 样品标签、冰样采样记录表与样品交接单样式	6
附录 B (规范性) 样品前处理所需条件	7
参考文献	9

前 言

根据水利技术标准制修订工作计划安排，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》的要求，编制本标准。

本标准共 9 章和 2 个附录，其主要技术内容包括：

- 采样计划；
- 试剂与材料；
- 仪器设备；
- 样品采集与保存；
- 样品前处理；
- 安全防护；
- 质量保证与质量控制。

本次修订的主要内容包括：

- 对原标准框架结构进行了修订；
- 适用范围中增加了三嗪类农药、微囊藻毒素；
- 增加了采样计划章节；
- 修订和补充了冰体样品采样技术与贮样容器；
- 样品前处理过程质量保证与控制，修改为质量保证与质量控制；修订和补充了冰体样品采集与样品前处理的质量保证与质量控制的内容与要求；
- 删除了原标准中解释性与目的性的文字。

本标准所替代标准的历次版本为：

- SL 466—2009

本标准批准部门：中华人民共和国水利部

本标准主持机构：水利部水文司

本标准解释单位：水利部水文司

本标准主编单位：中国水利水电科学研究院

本标准出版、发行单位：中国水利水电出版社

本标准主要起草人：吴文强 张盼伟 李云鹏 段恒轶 李 昆 吴雷祥 刘来胜

本标准审查会议技术负责人：李青山

本标准体例格式审查人：于爱华

本标准在执行过程中，请各单位注意总结经验，积累资料，随时将有关意见和建议反馈给水利部国际合作与科技司（通信地址：北京市西城区白广路二条 2 号；邮政编码：100053；电话：010-63204533；电子邮箱：bzh@mwr.gov.cn），以供今后修订时参考。

冰封期冰体采样与前处理规程

警示：实验中所用部分试剂为有害物质，操作时应按规定使用适当的防护设备，如通风橱、防护服、抗溶剂手套等，减少实验人员与这些化合物的接触。

1 范围

本标准规定了冰封期冰体样品采集与前处理方法。

本标准适用于冰封期江河湖库冰体痕量半挥发性有机污染物及微囊藻毒素样品采集与前处理。

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。

SL 391 有机分析样品前处理方法

3 采样计划

采样前应根据冰体样品检测目的和任务制定采样计划，主要内容包括采样目的、采样时间、采样地点、采样方法、采样频率、采样数量、采样容器与清洗方法、采样体积、样品保存方法、样品标签、采样质量控制与采样过程安全防护等。

4 试剂与材料

- 4.1 固相萃取盘（柱）： C_{18} 固相萃取柱、聚苯乙烯-二乙烯苯（SDVB）固相萃取柱、 C_{18} 固相萃取盘、聚苯乙烯-二乙烯基苯（SDB-XC）萃取盘、磺酸化苯乙烯-二乙烯基苯（SDB-RPS）萃取盘。
- 4.2 微孔滤膜：玻璃纤维滤膜或聚四氟乙烯滤膜，孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 。
- 4.3 硫酸（ H_2SO_4 ）：优级纯。
- 4.4 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：分析纯，在 500°C 烘烤 4h，稍冷后，放入干燥器中备用。
- 4.5 氢氧化钠（ NaOH ）：分析纯。
- 4.6 重铬酸钾（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）：分析纯。
- 4.7 玻璃棉：在 400°C 烘烤 4h，放置在洁净的空间里冷却至室温，备用。
- 4.8 二级水：二次蒸馏水。
- 4.9 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯或农残级。
- 4.10 乙腈（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ ）：色谱纯或农残级。
- 4.11 二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）：色谱纯或农残级。
- 4.12 乙酸乙酯（ $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ）：色谱纯或农残级。
- 4.13 丙酮（ CH_3COCH_3 ）：色谱纯或农残级。
- 4.14 硫酸稀释液：缓慢加 50mL 硫酸（4.3）到 50mL 二级水（4.8）中。
- 4.15 10mol/L 氢氧化钠（ NaOH ）溶液：溶解 40g 氢氧化钠（4.5）于二级水（4.8）中，并稀释到 100mL。
- 4.16 重铬酸钾洗液：溶解 150g 重铬酸钾（4.6）于 300mL 二级水（4.8）中，然后慢慢加入 3000mL 硫酸（4.3）。

5 仪器设备

- 5.1 采样器具：包括冰体切割机、冰钎或冰钻、冰铲以及不锈钢勺等。
- 5.2 贮样容器：宜采用不锈钢桶或聚四氟乙烯等耐腐蚀材料的容器。
- 5.3 钢尺：应带有刻度标识。
- 5.4 量筒：1000mL，最小刻度10mL。
- 5.5 容量瓶：100mL，精确至0.01mL。
- 5.6 玻璃样品瓶：2mL，棕色，聚四氟乙烯内衬螺旋盖。
- 5.7 干燥柱：高度应为8~10cm，内径应为1~2cm。
- 5.8 过滤装置：包括板式过滤器、抽滤瓶、真空泵。
- 5.9 固相萃取装置：包括萃取缸、聚四氟乙烯管线和真空泵。
- 5.10 K-D浓缩瓶：25mL梨形瓶下部连接有1mL刻度浓缩管。
- 5.11 浓缩装置：旋转蒸发装置、氮吹仪。

6 样品采集与保存

6.1 采样断面与采样点布设

6.1.1 采样断面布设：

- a) 布设数量宜根据实际情况，按污染物时空分布和变化规律确定。
- b) 应避开排污口。
- c) 宜设立断面标识，确定位置，宜利用水文观测数据确定，宜与水文断面一致或靠近。
- d) 宜包括污染水体监测断面。
- e) 应在河流上游未受污染河段或接近源头处布设背景断面。
- f) 结合污染水体实际情况，对出现层水层冰现象的河段宜增设采样断面。
- g) 被污染的湖泊宜根据污染水团进水区、出水区、滞水区及岸边区布设采样断面。

6.1.2 采样垂线布设：

- a) 河流断面冰体采样垂线应结合污染水团通过该断面时的实际情况布设，规定如下：
 - 1) 当污染水团在水体中分布均匀时，应在中泓线处布设1条采样垂线。
 - 2) 当污染水团在水体中未充分扩展时，应根据断面水体中污染物分布状况、水面实际宽度和断面封冰情况，按左岸、中泓线和右岸，布设3~5条采样垂线。
- b) 冰体入口断面采样垂线布设方法应与一般河流布设方法相同。
- c) 河流中心区、滞水区等断面应各布设1条采样垂线。

6.1.3 采样点布设时，每条采样垂线宜采集4个冰体样品，包括全融冰样、垂向上层分层冰样、垂向中层分层冰样、垂向下层分层冰样。

6.2 冰样采集

6.2.1 冰样破碎操作应于现场完成。

6.2.2 全冰厚取样尺寸宜为0.2m×0.2m×冰厚。采集分层冰样时，取样尺寸宜为0.2m×0.2m×1/3冰厚。

6.2.3 采样时：

- a) 应在计划采样点区域内，选择地势平坦易作业位置清理冰雪及覆盖物。
- b) 清理面积不宜小于1.5m×1.5m。应在采样点位置划定采样尺寸，使用专用采样器具（5.1）在冰面上将全冰厚样品打碎取出。

- c) 采集分层冰样时，应将冰体按上层、中层、下层 3 等分，分层取出冰样并捣碎，分装于贮样容器（5.2）中，立即盖好桶盖或瓶盖，贴好样品标签。标签内容参照附录 A 中表 A.1。
- d) 做好采样现场记录，记录表样式宜参照附录 A 中表 A.2。

6.3 样品保存

- 6.3.1 冰样运输过程应避免阳光照射，冷藏运输，同时应防止样品被污染。
- 6.3.2 样品交接应验明标签，核对样品。样品交接单样式可参照附录 A 中表 A.3。
- 6.3.3 样品交接单内容与样品不相符或样品标签不清楚等异常情况应注明，同时并反馈采样部门采取补救措施。

7 样品前处理

7.1 一般要求

应根据样品检测目标化合物以及相关技术标准确定样品前处理方法。

7.2 样品固相萃取前处理方法

- 7.2.1 冰样在实验室完全融化后，处理前应静置至室温。若样品中的悬浮物较多，应采用过滤装置（5.8）过滤，并用量筒（5.4）测量过滤后样品体积。
- 7.2.2 检查样品 pH 值，并按照附录 B 中表 B.1 中所列组分对应的 pH 值，使用硫酸稀释液（4.14）或 10mol/L 氢氧化钠溶液（4.15）将待测样品 pH 值调节到要求范围。
- 7.2.3 样品前处理应使用具备同时萃取多个样品能力的固相萃取装置（5.9），应根据待测分析组分类型，选择相应的固相萃取盘（柱）（4.1），并符合附录 B 中表 B.2 的规定。
- 7.2.4 固相萃取盘（柱）（4.1）润洗：
 - a) 根据待测分析组分，按照附录 B 中表 B.3 的规定选择相应溶剂对固相萃取盘（柱）（4.1）进行润洗。
 - b) 将固相萃取盘（柱）（4.1）装在固相萃取装置（5.9）上，按照附录 B 中表 B.3 规定体积的溶剂加入固相萃取盘（柱）（4.1）中。
 - c) 当溶剂穿过萃取盘（柱）（4.1），有溶剂流出后，应关闭出口阀，让溶剂浸泡固相萃取盘（柱）（4.1）1min，然后放掉溶剂至废液缸中。
- 7.2.5 固相萃取盘（柱）（4.1）活化：
 - a) 活化溶剂应符合附录 B 中表 B.4 的规定。
 - b) 向萃取盘（柱）（4.1）中加入相应溶剂，关闭出口阀，让溶剂浸泡所需时间，然后打开出口阀，让溶剂慢慢流出。
 - c) 在吸附剂上方暴露于空气前，再加入上述体积二级水（4.8）。
 - d) 当萃取盘（柱）（4.1）上方剩 2~3mm 二级水（4.8）时，应关闭出口阀。
- 7.2.6 样品富集：
 - a) 将待分析样品、质量控制样品通过聚四氟乙烯管线与萃取盘（柱）（4.1）相连。
 - b) 打开真空泵，调节水样流出速度宜为 10~15mL/min。
 - c) 在萃取结束前，应防止萃取盘（柱）（4.1）中的吸附剂变干或出现气泡。
 - d) 当所有样品流经固相萃取盘（柱）（4.1）后，应用 10mL 二级水（4.8）清洗样品瓶内壁，并流经固相萃取盘（柱）（4.1），继续真空抽吸 3min，使固相萃取盘（柱）（4.1）干燥。
- 7.2.7 固相萃取盘（柱）（4.1）洗脱溶剂及洗脱方法应符合附录 B 中表 B.5 的规定，并满足：
 - a) 打开固相萃取装置（5.9），在固相萃取盘（柱）（4.1）下方放置收集管。调节收集管位置，

- c) 采集分层冰样时，应将冰体按上层、中层、下层 3 等分，分层取出冰样并捣碎，分装于贮样容器（5.2）中，立即盖好桶盖或瓶盖，贴好样品标签。标签内容参照附录 A 中表 A.1。
- d) 做好采样现场记录，记录表样式宜参照附录 A 中表 A.2。

6.3 样品保存

- 6.3.1 冰样运输过程应避免阳光照射，冷藏运输，同时应防止样品被污染。
- 6.3.2 样品交接应验明标签，核对样品。样品交接单样式可参照附录 A 中表 A.3。
- 6.3.3 样品交接单内容与样品不相符或样品标签不清楚等异常情况应注明，同时并反馈采样部门采取补救措施。

7 样品前处理

7.1 一般要求

应根据样品检测目标化合物以及相关技术标准确定样品前处理方法。

7.2 样品固相萃取前处理方法

- 7.2.1 冰样在实验室完全融化后，处理前应静置至室温。若样品中的悬浮物较多，应采用过滤装置（5.8）过滤，并用量筒（5.4）测量过滤后样品体积。
- 7.2.2 检查样品 pH 值，并按照附录 B 中表 B.1 中所列组分对应的 pH 值，使用硫酸稀释液（4.14）或 10mol/L 氢氧化钠溶液（4.15）将待测样品 pH 值调节到要求范围。
- 7.2.3 样品前处理应使用具备同时萃取多个样品能力的固相萃取装置（5.9），应根据待测分析组分类型，选择相应的固相萃取盘（柱）（4.1），并符合附录 B 中表 B.2 的规定。
- 7.2.4 固相萃取盘（柱）（4.1）润洗：
 - a) 根据待测分析组分，按照附录 B 中表 B.3 的规定选择相应溶剂对固相萃取盘（柱）（4.1）进行润洗。
 - b) 将固相萃取盘（柱）（4.1）装在固相萃取装置（5.9）上，按照附录 B 中表 B.3 规定体积的溶剂加入固相萃取盘（柱）（4.1）中。
 - c) 当溶剂穿过萃取盘（柱）（4.1），有溶剂流出后，应关闭出口阀，让溶剂浸泡固相萃取盘（柱）（4.1）1min，然后放掉溶剂至废液缸中。
- 7.2.5 固相萃取盘（柱）（4.1）活化：
 - a) 活化溶剂应符合附录 B 中表 B.4 的规定。
 - b) 向萃取盘（柱）（4.1）中加入相应溶剂，关闭出口阀，让溶剂浸泡所需时间，然后打开出口阀，让溶剂慢慢流出。
 - c) 在吸附剂上方暴露于空气前，再加入上述体积二级水（4.8）。
 - d) 当萃取盘（柱）（4.1）上方剩 2~3mm 二级水（4.8）时，应关闭出口阀。
- 7.2.6 样品富集：
 - a) 将待分析样品、质量控制样品通过聚四氟乙烯管线与萃取盘（柱）（4.1）相连。
 - b) 打开真空泵，调节水样流出速度宜为 10~15mL/min。
 - c) 在萃取结束前，应防止萃取盘（柱）（4.1）中的吸附剂变干或出现气泡。
 - d) 当所有样品流经固相萃取盘（柱）（4.1）后，应用 10mL 二级水（4.8）清洗样品瓶内壁，并流经固相萃取盘（柱）（4.1），继续真空抽吸 3min，使固相萃取盘（柱）（4.1）干燥。
- 7.2.7 固相萃取盘（柱）（4.1）洗脱溶剂及洗脱方法应符合附录 B 中表 B.5 的规定，并满足：
 - a) 打开固相萃取装置（5.9），在固相萃取盘（柱）（4.1）下方放置收集管。调节收集管位置，

c) 新的或曾用过的采样器具和贮样容器应按本标准方法清洗。

9.1.4 样品前处理过程质量控制：

- a) 冰样送抵实验室后，应置于温度为 20~25℃ 的环境中融冰，冰体融化过程中，应保持盖紧贮样容器，同时应防止冰样在融冰室内被污染。
- b) 融化后的样品含较多颗粒物时，应轻摇样品，用 0.45 μm 微孔滤膜（4.2）过滤，过滤结束后用 5~10mL 甲醇（4.9）清洗滤膜，清洗液合并至样品中，过滤后水样应贮存在贮样容器（5.2）中。
- c) 应采用实验室试剂空白核查实验过程污染状况。
- d) 样品应低温避光保存。
- e) 应根据目标化合物判定是否在富集前调整水样 pH 值。

9.2 质量控制

9.2.1 实验室质量控制应在实验室例行检测中进行实验室试剂空白及实验室空白加标分析，要求如下：

- a) 实验室试剂空白：样品分析前应做实验室试剂空白，当测定结果表明有不可忽略的沾污，应查明污染源并消除，重新进行实验室试剂空白测定。
- b) 实验室空白加标：每批样品分析期间应做实验室空白加标，测定结果回收率达不到待测组分相应要求时，应检查整个分析步骤，找出原因，并重新进行实验室空白加标测定。

9.2.2 空白分析应采用平行双样测定，每批样品应至少测定 10% 的平行双样。样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行双样。

附录 A

(资料性)

样品标签、冰样采样记录表与样品交接单样式

表 A.1 样品标签

断面名称	
冰样类型	
样品编号	
采样人	
采样日期	年 月 日

表 A.2 冰样采样记录表

采样断面			采样时间	年 月 日	
采样时水文气象条件	气温/℃	水温/℃	河宽/m	冰厚/m	经纬度
冰样编号	冰样类型和描述				
备注					
采样人:					

表 A.3 样品交接单

送样单位			联系人			联系电话	
样品编号	采样断面	样品名称	采样时间	样品表现	样品数量	分析项目	
备注							
送样人		接样人		接样时间	年 月 日		

附录 B
(规范性)
样品前处理所需条件

表 B.1 不同化合物提取时水样 pH 值调整

分析组分	提取时的 pH 值	分析组分	提取时的 pH 值
酚类	≤2	多环芳烃	水样的 pH 值
酰胺酯类	5~7	有机磷农药	水样的 pH 值
有机氯农药	5~9	三嗪类农药	水样的 pH 值
多氯联苯	5~9	微囊藻毒素	水样的 pH 值
硝基芳香烃和硝胺	水样的 pH 值		

表 B.2 不同类型化合物适合的固相萃取盘 (柱)

分析组分	萃取盘 (柱)	分析组分	萃取盘 (柱)
酰胺酯类	C ₁₈	有机磷农药	SDB-RPS、SDVB
有机氯农药	C ₁₈	硝基芳香烃和硝胺	SDB-RPS、SDVB
多氯联苯	C ₁₈	三嗪类农药	C ₁₈
多环芳烃	C ₁₈	微囊藻毒素	C ₁₈
酚类	SDB-RPS、SDVB		

表 B.3 润洗溶剂与用量

待测组分	第一次润洗所需溶剂体积	第二次润洗所需溶剂体积
酰胺酯类	20mL 二氯甲烷	10mL 丙酮
有机氯农药	20mL 二氯甲烷	10mL 丙酮
酚类	20mL 二氯甲烷	10mL 丙酮
多氯联苯	20mL 二氯甲烷	不需要
多环芳烃	20mL 二氯甲烷	不需要
有机磷农药	5mL 丙酮	5mL 甲醇
硝基芳香烃和硝胺	20mL 乙腈	不需要
三嗪类农药	10mL 二氯甲烷	不需要
微囊藻毒素	10mL 二氯甲烷	10mL 乙酸乙酯

表 B.4 活化试剂与活化方法

待测组分	活化溶剂与活化方法
酰胺酯类	20mL 甲醇, 浸泡 1min, 20mL 二级水
有机氯农药	20mL 甲醇, 浸泡 1min, 20mL 二级水
多氯联苯	20mL 甲醇, 浸泡 1min, 20mL 二级水
多环芳烃	20mL 甲醇, 浸泡 1min, 20mL 二级水
酚类	20mL 甲醇, 浸泡 1min, 20mL 二级水
有机磷农药	5mL 甲醇, 浸泡 1min, 20mL 二级水

表 B.4 活化试剂与活化方法 (续)

待测组分	活化溶剂与活化方法
硝基芳香烃和硝胺	15mL 乙腈, 浸泡 3min, 30mL 二级水
三嗪类农药	10mL 甲醇, 浸泡 1min, 10mL 二级水
微囊藻毒素	10mL 甲醇, 浸泡 1min, 10mL 二级水

表 B.5 洗脱溶剂与洗脱方法

待测组分	洗脱溶剂与洗脱方法
酰胺酯类	5mL 丙酮, 浸泡 15~20s, 15mL 乙腈
有机氯农药	5mL 丙酮, 浸泡 15~20s, 15mL 二氯甲烷
多氯联苯	5mL 丙酮, 浸泡 15~20s, 20mL 乙腈
多环芳烃	5mL 丙酮, 浸泡 15~20s, 15mL 二氯甲烷
酚类	5mL 丙酮, 浸泡 15~20s, 15mL 二氯甲烷
有机磷农药	0.6mL 丙酮, 浸泡 1min, 5mL 甲基叔丁基醚
硝基芳香烃和硝胺	5mL 乙腈, 浸泡 3min
三嗪类农药	10mL 二氯甲烷, 浸泡 15~20s
微囊藻毒素	10mL 甲醇, 浸泡 15~20s

参 考 文 献

- [1] GB/T 14581—93 水质 湖泊和水库采样技术指导
- [2] SL 59—2015 河流冰情观测规范
- [3] SL 219—2013 水环境监测规范
- [4] SL 391—2007 有机分析样品前处理方法
- [5] HJ/T 493—2009 水质采样 样品的保存和管理技术规定
- [6] HJ/T 494—2009 水质 采样技术指导
- [7] HJ/T 495—2009 水质 采样方案设计技术规定
- [8] ISO 5667—4: 2016 Water quality - Sampling - Part 4: Guidance on sampling from lakes, natural and man-made

<https://www.sljzjxx.com>
水利造价信息网