

高职高专规划教材

样品采集 与 处理技术

夏德强 主编

甘黎明 冷宝林 副主编

+

YANGPIN CAIJI YU
CHULI JISHU



化学工业出版社

高职高专规划教材

样品采集与处理技术

YANGPIN CAIJI YU CHULI JISHU

夏德强 主编

甘黎明 冷宝林 副主编

第1版 (911) 目录第5年国

第1版 (911) 目录第5年国

第1版 (911) 目录第5年国

第1版 (911) 目录第5年国

第1版 (911) 目录第5年国

第1版 (911) 目录第5年国

第1版 (911) 目录第5年国

第1版 (911) 目录第5年国



化学工业出版社

北京

本书为适应高职高专教学改革的要求,根据教育部规划教材建设思路及模块教学法教改成果,依据相关专业的人才培养方案、课程标准及样品采集的最新国家标准、行业标准进行编写。

全书共分为七个学习情境,内容涵盖样品的采集及处理技术的地位、目的、原则,样品的采集与处理、水样的采集与处理技术、空气样品的采集与处理技术、固体废物及土壤样品的采集与处理技术、油品的采集与处理技术、食品样品的采集与处理技术及煤样的采集与处理技术。为了便于读者巩固所学到的知识,提高应用能力,拓宽知识面,各章之后均附有大量的思考与练习题及阅读材料。

本书既可作为高职高专院校工业分析与检验、油品分析、环境监测、石油化工生产技术、煤化工生产技术等相关专业的教学用书,也可供从事工业分析工作的人员参考。

样品采集与处理技术

YANGPU CAILI YU CHULI JISHU

主编 夏德强

副主编 朴宝成 梁新日

图书在版编目(CIP)数据

样品采集与处理技术/夏德强主编. —北京: 化学工业出版社, 2015. 11
高职高专规划教材
ISBN 978-7-122-25381-1

I. ①样… II. ①夏… III. ①化学分析-采样-高等职业教育-教材 IV. ①O652

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 237796 号

责任编辑: 窦 臻 刘心怡
责任校对: 边 涛

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 高教社(天津)印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 15½ 字数 412 千字 2016 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

CONTENTS 前言 FOREWORD

样品采集与处理技术是分析检验工作中最重要的技术之一。分析检验过程主要由样品采集、样品预处理、样品测定、数据分析和结果报告五个环节组成,其中的每一个环节都是非常重要的,为了获得准确的分析结果,样品采集和样品预处理过程的设计与实验是不容忽视的。我们试图编写本教材,并让学生通过对《样品采集与处理技术》的学习,能够对检测对象做正确评价,根据检测对象的性质和检测指标的要求,合理地进行采样点的设计,能正确地进行现场采样,掌握样品的保存与转送技术,掌握样品前处理技术,为后继样品的检测提供可靠保障。

本教材根据教育部规划教材建设思路及模块教学法教改成果,依据相关专业的人才培养方案、课程标准及样品采集相关的国家标准、行业标准进行编写。强调以创新型教学改革为先导,以科学性、先进性、适用性为方针,突出我国高职高专学生培养特色,贯彻以技术为主线、按工作对象将教学内容模块化的指导原则,系统地围绕样品采集及处理技术的基本工作内容及相关技术要求进行了阐述。教材在内容选择上以就业为导向,紧扣实际,力求简明、实用,体现了职业教育的特色。本教材既可作为高职高专院校工业分析与检验、油品分析、环境监测、石油化工生产技术、煤化工生产技术等相关专业学生的教材,也可作为从事工业分析工作人员的参考书。

全书共分为七个学习情境。学习情境一为样品的采集与处理技术,阐述了样品采集及处理技术的地位、目的、原则,介绍了样品制备及前处理的基本方法;学习情境二为水样的采集与处理技术,阐述了水质污染与监测、制订水质监测方案、水样的采集与保存、水样采集过程中的质量控制、水样的预处理技术;学习情境三论述了空气样品的采集与处理技术;学习情境四以固体废物及土壤的概念为切入点,阐述了固体废物及土壤样品的采集与处理技术;学习情境五和学习情境六则分别介绍了油品采集与处理、食品样品采集与处理的相关知识;学习情境七介绍了煤样的采集与处理技术。

本书的前言、学习情境一、学习情境二、学习情境三、学习情境七由夏德强编写,学习情境四由冷宝林编写,学习情境五由甘黎明编写,学习情境六和附录部分由汪永丽编写。全书由夏德强统稿。本书由夏德强任主编,甘黎明、冷宝林任副主编。

本教材的编写参考了大量的相关教材、论文、规范和标准等资料,在此,对本书所引用成果的单位和个人表示衷心感谢!

由于编者的知识和能力水平有限,书中不足在所难免,恳请广大师生、读者、专家批评指正,以便今后进一步修订。

编者

2015年6月

目 录 CONTENTS

Chapter 1	学习情境一 样品的采集与处理技术	1
	工作任务一 样品采集及制备	1
	一、样品采集的概念、原则及目的	1
	二、样品采集的基本方法	3
	三、样品的制备	5
	四、样品采集的质量保证与质量控制	8
	工作任务二 样品的前处理技术	10
	一、样品前处理技术的分类及在分析化学中的地位	10
	二、样品前处理技术的目的	10
	三、样品前处理方法的评价标准	11
	四、传统的样品前处理方法及其缺点	11
	五、样品前处理技术的发展	12
	本章小结	16
	思考与练习	16
Chapter 2	学习情境二 水样的采集与处理技术	17
	工作任务一 水质污染与监测	18
	一、水资源及水质污染	18
	二、水质监测的对象和目的	19
	三、监测项目 (monitoring items)	19
	四、水质监测分析方法	21
	工作任务二 水质监测方案的制订	23
	一、地表水水质监测方案的制订	23
	二、地下水水质监测方案的制订	27
	三、水污染源监测方案的制订	29
	工作任务三 水样的采集与保存	30
	一、水样的类型	30
	二、地表水样的采集	32
	三、地下水样的采集	34
	四、废(污)水样的采集	40
	五、水样采集注意事项和安全保护	40
	六、水样的保存和运输	41
	七、流量的测定	45
	工作任务四 水样采集过程中的质量控制	46
	一、水质采样技术标准中有关质量保证措施	46

二、采样标识和记录	48
工作任务五 水样的预处理技术	49
一、水样的消解	49
二、富集与分离	50
工作任务六 池塘水质监测布点、采样与样品保存实训	57
一、实验目的	57
二、实验原理	58
三、实验步骤	58
四、报告	58
本章小结	60
思考与练习	61

Chapter 3	学习情境三 空气样品的采集与处理技术	65
	工作任务一 了解空气污染及空气样品的类型	66
	一、空气污染	66
	二、空气检测物存在形态	68
	三、空气检测物浓度的表示方法	69
	工作任务二 大气采样方案的设计	70
	一、大气样品采样点的选择	70
	二、工作场所采样点的选择	75
	三、室内空气样品采样点的选择	77
	工作任务三 空气样品的采集	77
	一、采样方法	77
	二、采样仪器	90
	工作任务四 空气样品采集质量控制	96
	一、最小采气量	96
	二、采样效率及其评价方法	97
	三、空气样品采样记录	98
	工作任务五 空气样品采集实训	99
	一、实验目的	99
	二、实验原理	99
	三、仪器与试剂	99
	四、实验步骤	99
	五、数据记录与处理	100
	本章小结	104
	思考与练习	104

Chapter 4	学习情境四 固体废物及土壤样品的采集与处理技术	108
	工作任务一 固体废物及土壤样品	109
	一、固体废物的定义和分类	109
	二、危险废物的定义和鉴别	109
	三、土壤污染的来源及危害	113
	工作任务二 固体废物及土壤样品采集方案的制订	115
	一、固体废物采样方案的制订	115

二、土壤样品采样方案的制订	118
工作任务三 固体废物及土壤样品的采集	120
一、固体废物样品的采集	120
二、土壤样品的采集	126
工作任务四 固体废物及土壤样品的制备与预处理	127
一、固体废物样品的制备及保存	127
二、土壤样品的制备与保存	128
三、土壤样品的预处理方法	130
工作任务五 固体废物及土壤样品采集过程中的质量控制	131
一、固体废物采样中的质量控制	131
二、土壤样品采集中的质量控制	132
工作任务六 土壤样品的采集与预处理实训	134
一、实验目的和要求	134
二、实验内容与原理	135
三、实验仪器	135
四、操作方法与实验步骤	135
五、报告	137
本章小结	138
思考与练习	138

Chapter 5 学习情境五 油品的采集与处理技术 142

工作任务一 油品试样分类	142
一、按油品性状分类	142
二、按取样位置和方法分类	143
工作任务二 石油和液体石油产品取样	144
一、执行标准的适用范围和取样原则	144
二、取样工具和取样操作方法	144
三、样品处理	149
四、试样的保存	149
五、取样注意事项	149
工作任务三 其他油品取样	150
一、固体和半固体油品的取样	150
二、石油沥青取样	151
三、液化石油气取样	152
四、天然气取样	153
工作任务四 油品取样实训	157
一、实验目的	157
二、仪器与试剂	157
三、准备工作	157
四、实验步骤	157
五、实验注意事项	157
六、报告	158
本章小结	160
思考与练习	160

Chapter 6

学习情境六 食品样品的采集与处理技术 163

工作任务一 食品样品的采集及制备	163
一、样品的采集	163
二、样品的制备	168
三、样品的保存	168
工作任务二 食品样品的预处理技术	169
一、食品样品的常规处理	169
二、无机化处理法	170
三、蒸馏法	173
四、溶剂提取法	173
五、盐析法	175
六、化学分离法	175
七、色层分离法	176
八、浓缩法	177
工作任务三 食品样品检验方法的选择	177
一、正确选择检验方法的重要性	177
二、选择检验方法应考虑的因素	178
工作任务四 食品样品的采集与保存实训	178
一、实验目的	178
二、实验原理	179
三、仪器及材料	179
四、实验准备	179
五、实验步骤	180
六、实验结果与分析	181
七、思考题	181
本章小结	183
思考与练习	183

Chapter 7

学习情境七 煤样的采集与处理技术 187

工作任务一 煤的组成及性质	187
一、煤的组成及各组分的重要性	187
二、煤的分析方法	188
工作任务二 煤样的采集	189
一、煤样采集常用名词术语及其说明	189
二、商品煤样人工采取方法	191
三、生产煤样采取方法	200
四、煤层煤样采取方法	200
工作任务三 煤样的制备与保存	205
一、制样的基本概念	205
二、制样技术要点	206
三、制样室与制样设备	209
四、制样操作中的注意事项	212
五、测定全水分煤样的制备	213
六、测定空干基水分煤样的制备	214

七、存查样品的制取	215
八、煤样的接收、送检、包装和保存	215
本章小结	219
思考与练习	219

Chapter 10	附录 环境质量标准	225
附录 1	地表水环境质量标准 (GB 3838—2002)	225
附录 2	地下水环境质量标准 (GB/T 14848—93)	227
附录 3	城镇污水处理厂污染物排放标准 (GB 18918—2002)	229
附录 4	污水综合排放标准 (GB 8978—1996)	230
附录 5	石油炼制工业污染物排放标准 (GB 13570—2015)	234
附录 6	环境空气质量标准 (GB 3095—2012)	236
附录 7	室内空气质量标准 (GB/T 18883—2002)	237
附录 8	土壤环境质量标准 (GB 15618—1995)	238

参考文献	240
------	-----

学习情境一

样品的采集与处理技术



知识目标

- 了解样品采集在工业分析中的原则、目的和基本方法
- 掌握样品预处理的目​​的及评价标准
- 了解样品预处理方法及其特点



能力目标

- 能够正确处理有关取样操作中的技术和安全问题
- 能够正确进行样品采集过程中的质量控制
- 能够正确选择样品预处理方法

分析过程主要由样品采集、样品预处理、样品测定、数据分析和结果报告五个环节组成。其中的每一个环节都是非常重要的。在实际应用中，绝大多数样品需要进行预处理，将样品转化为可以测定的形态以及将被测组分与干扰组分分离。由于实际的分析对象往往比较复杂，在测定某一组分时，除了采样外，分析过程中最大的误差来源于样品预处理过程。因此，为了获得准确的分析结果，样品采集和样品预处理过程的设计与实验是不容忽视的。同时，在整个分析过程中，样品测定步骤日趋自动化，而样品预处理往往是很费时的步骤。所以，必须设计合理的预处理方案以及争取实现预处理的自动化。

工作任务一 样品采集及制备

一、样品采集的概念、原则及目的

分析检验的第一步就是样品的采集，从大量的分析对象中抽取有代表性的一部分作为分析材料（分析样品），这项工作称为样品的采集，简称采样（又称检样、捡样、取样、抽样等）。

采样是一种困难而且需要非常谨慎的操作过程。要从一大批被测产品中,采集到能代表整批被测物质的小质量样品,必须遵守一定的规则,掌握适当的方法,并防止在采样过程中,造成某种成分的损失或外来成分的污染。在实际工作中,要化验的物料常常是大量的,其组成有的比较均匀,有的却很很不均匀。化验时所取的分析试样只需几克、几十毫克、甚至更少,而分析结果必须能代表全部物料的平均组成。因此,必须正确地采取具有足够代表性的“平均试样”,并将其制备成分析试样。若所采集的样品组成没有代表性,那么以下的分析过程再准确也是无用的,甚至可能导致错误的结论,给生产或科研带来很大的损失。被检物品可能有不同形态,如固态、液态、气态或二者混合态等。固态的可能因颗粒大小、堆放位置不同而带来差异,液态的可能因混合不均匀或分层而导致差异,采样时都应予以注意。

1. 采样原则

正确采样必须遵循的原则如下。

第一,采集的样品必须具有充分的代表性,这也是采样的基本原则;当采样的费用(如物料费用、作业费用等)较高,在设计采样方案时可以适当兼顾采样误差和费用,但应满足对采样误差的要求。

第二,采样方法必须与分析目的保持一致。

第三,采样及样品制备过程中设法保持原有的理化指标,避免待测组分发生化学变化或丢失。

第四,要防止和避免待测组分的沾污。

第五,样品的处理过程尽可能简单易行,所用样品处理装置尺寸应当与处理的样品量相适应。

采样之前,对样品的环境和现场进行充分的调查是必要的,需要弄清的问题有:采样的地点和现场条件如何?样品中的主要组分是什么,含量范围如何?采样完成后要做哪些分析测定项目?样品中可能会存在的物质组成是什么?

2. 采样目的

采样的基本目的是从被检的总体物料中取得有代表性的样品,通过对样品的检测,得到在容许误差内的数据,从而求得被检物料的某一或某些特性的平均值及其变异性。

采样的具体目的可分为下列几方面,目的不同,要求各异,在设计具体采样方案之前,必须明确具体的采样目的和要求。

(1) 技术方面的目的 主要包括:①为了确定原材料、半成品及成品的质量;②为了控制生产工艺过程;③为了鉴定未知物;④为了确定污染的性质、程度和来源;⑤为了验证物料的特性或特性值;⑥为了测定物料随时间、环境的变化;⑦为了鉴定物料的来源等。

(2) 商业方面的目的 主要包括:①为了确定销售价格;②为了验证是否符合合同的规定;③为了保证产品销售质量满足用户的要求等。

(3) 法律方面的目的 主要包括:①为了检查物料是否符合法令要求;②为了检查生产过程中泄漏的有害物质是否超过允许极限;③为了法庭调查;④为了确定法律责任;⑤为了进行仲裁等。

(4) 安全方面的目的 主要包括:①为了确定物料是否安全或危险程度;②为了分析发生事故的原因;③为了按危险性进行物料的分类等。

3. 采样误差

(1) 采样随机误差 采样随机误差是在采样过程中由一些无法控制的偶然因素所引起的偏差,这是无法避免的。增加采样的重复次数可以缩小这个误差。

(2) 采样系统误差 由于采样方案、采样设备、操作者以及环境等因素,均可引起采样的系

统误差。系统误差的偏差是定向的,应极力避免。增加采样的重复次数不能缩小这类误差。

注意,采得的样品都可能包含采样的随机误差和系统误差,因此在通过检测样品求得特性值数据的差异中,既包括采样误差、也包括试验误差。后者也因试验方法本身或操作技术等的影响而有其随机误差和系统误差。所以在应用样品的检测数据来研究采样误差时,应考虑试验误差的影响。

二、样品采集的基本方法

采样方法是以数理统计学和概率论为理论基础建立起来的。一般情况下,经常使用随机采样和计数采样的方法。不同行业的分析对象是各不相同的,例如有金属、矿石、土壤、石油、化工产品、天然气、工业用水、药品、食品、饲料等等,若按物料的形态则可分为固态、液态和气态三种。而从各组分在试样中的分布情况看,则不外乎有分布得比较均匀和分布得不均匀两种。显然对于不同的分析对象和分析要求,分析前试样的采集及制备也是不同的。因此采样及制备样品的具体步骤应根据分析的要求、试样的性质、均匀程度、数量多少等等来决定。这些步骤和细节在有关产品的国家标准和部颁标准中都有详细规定,例如《水质 采样技术指导》(HJ 494—2009)、《工作场所空气中有害物质监测的采样规范》(GBZ 159—2004)以及《石油液体手工取样法》(GB/T 4756—1998)等。这里仅就一些采样的基本原则和方法作些简要说明,本书后续章节还要详细介绍水样、空气样品、固体废物及土壤样品、油品、食品的取样方法。

1. 组成比较均匀的物料

一般来说,化工产品、金属试样、粮食、油料、水样、气态试样等组成比较均匀,任意采取一部分,或稍加混合后取一部分,即成为具有代表性的分析试样。

(1) 固态物料 金属或合金组成比较均匀的材料取样时,可根据具体条件,采用刨取法、车取法、铰取法、钻取法、剪取法等不同方法。在切削或钻取时,转速不宜太快,以免高温氧化,影响碳、硫等元素的分析结果。金属材料在浇铸、轧制、冷却过程中会产生元素的偏析,使元素分布产生一定的差异。因此,取样时应先将表面处理,然后用钢钻在不同部位和深度钻取碎屑。一定要注意取样部位和切削粒度,以提高试样的均匀性和代表性。

粮食、食糖、食盐、水泥、化肥以及化工产品等组成比较均匀,可按产品的批量大小、包装、存放方式,采取不同的取样方法。例如大量粮食、油料若按仓房采样,则可根据堆形和面积大小分区设点,每区面积不超过 50m^2 ,各区设中心和四角五个点,区数在两个和两个以上的,两区界线上的两个点为共有点,料堆边缘的点设在距边缘约 50cm 处。然后按料堆高度分层:堆高在 2m 以下的,分上、下两层;堆高在 $2\sim 3\text{m}$ 的,分上、中、下三层,上层应在料堆下 $10\sim 20\text{cm}$ 处,中层在料堆中间,下层在距底部 20cm 处;如遇料堆更高时,可酌情增加层数。这样按区按点,先上后下逐层采样,最后汇总混合作为分析试样。对动态物料的采样,可根据被检物料数量和机械传送速度,定出采样次数,间隔时间和每次应采数量,然后定时在横断面采取样品,最后混合作为分析试样。若按包装采样,则可根据一定的比例(如按总包数的 3% 、 5% 等),在相应数量的包装中,采样点分布均匀地各取一定数量的样品,混匀后,即可作为分析试样。

(2) 液态物料 液态物料如植物油脂、酒、石油、化学溶剂等组成均匀,可根据包装情况采用不同的取样方法。对贮存在大容器内的物料,可分区分层采取小样,再将各小样汇总混合。如果物料贮存在小容器内,可将密封容器旋转摇荡,颠倒容器,或采用搅和器等方法使液体均匀,任意取一部分即可作为试样。对分装在小容器里的物料,可按预先确定的百分比,从相应数量的容器里分别取样,然后混匀,作为分析试样。也可按公式 $S = \sqrt{N/2}$, 即

从总件数 N 中随机抽取数件 S 。从抽取的 S 个容器内采取部分试样混匀即得分析试样。对易氧化物物料，取样和混匀时，要尽量避免与空气接触。对浓硫酸、某些无水液态产品，由于它们具有强烈的吸水性，表层和内部的成分会有所不同，应分别从不同深度取样，混匀后作为分析试样。对含有易挥发性组成的物料也应同样处理。

(3) 气态物料 气体由于扩散作用，其组成比较均匀，但不同存在形式的气体取样方法和取样装置有所不同。采集静态气体的试样时，可在气体容器上装一取样管，用橡皮管与吸气瓶或吸气管等盛气体试样的容器相连接，或直接与气体分析仪相连。采集动态气体的试样，即从气体管道中采取试样时，要注意气体在管道中流动不是完全均匀的。位于管中心的流速较大，接近管壁处流速较小。为了取得均匀的试样，可使气体通过采样器的时间延长，在不同位置 and 不同时间多采集一些试样。对于负压气体，要连接抽气泵取样，对于高压气体，可用预先抽真空的容器抽取试样。如果气体压力过高，在取样管与容器间接一缓冲器。如果取样管不能直接与气体分析仪连接，可把气样收集于取样吸气瓶、吸气管或球胆内。如采集少量气样，也可以用注射器抽取。

如要分析气样中微量组分，应采集较大量气体，用吸收瓶捕集欲测组分，流量计记录采样的体积。取样时要注意防止混入杂质。

2. 组成不均匀的物料

对一些粒度大小不均匀，成分混杂不整齐，组成很不均匀的试样，如矿石、煤炭、土壤等，欲采集具有代表性的均匀试样，的确是一项较为复杂的工作。为此，必须按照一定的程序，根据物料总样的多少、存放情况，自物料的各个不同部位采取一定数量粒度不同的样品。取出的份数越多，试样的组成与被分析物料的平均组成越接近，例如煤炭、矿石等样品的采集。

煤炭、天然矿石组分分布通常很不均匀，取样时要根据堆放情况，从不同的部位和深度选取多个采样点。如为堆放物料，以堆积量 100~200t 作为一个取样单位分点采样，每点不少于 1.5kg，作为原始样品。

若在车、船、仓库中采样，应从料仓的四角及中心底部采样，混合后即为原始平均样品。如试样为袋装，应从每 10、20 或 50 袋中选取一袋，再从选定的各袋中的不同部位各取少量，合并即为一个原始平均试样。确定抽样比时，应根据物料的总量、粒度大小、均匀程度、价值、来源等因素而定。

根据经验，矿石试样采取量可用下列采样公式计算。

$$Q = Kd^\alpha \tag{1-1}$$

式中 Q ——采取试样的最小质量，kg；

d ——试样中最大颗粒的直径，mm；

K, α ——与被检验物料的均匀程度和易破碎程度有关的经验常数，通常缩分系数 K 值为 0.02~0.2， α 值为 1.8~2.5。地质部门规定 α 值为 2。各类矿石的缩分系数 K 见表 1-1。

表 1-1 各类矿石的缩分系数参考值			
矿石种类	K	矿石种类	K
铁、锰	0.1~0.2	铅、锌、锡	0.2
铜、钼、钨	0.1~0.5	锑、汞	≥0.1~0.2
镍(硫化物)、钴	0.2~0.5	菱镁矿、石灰石、白云岩	0.05~0.1
镍(硅酸盐)、铝土矿(均一的)	0.1~0.3	磷灰石、萤石、黄铁矿、高岭土、黏土、石英岩	0.1~0.2
铬	≤0.25~0.3	明矾、石膏、硼砂	0.2

【例 1-1】有试样 20kg，粉碎后最大颗粒粒径为 6mm 左右，设 K 值为 0.2，问可缩分几次？如缩分后，再破碎至全部通过 10 号筛，问可再缩分几次？

解 $d=6\text{mm}$ ， $K=0.2$ 时，最少试样量为 $Q=Kd^2=0.2\times 6^2=7.2$ (kg)。

缩分一次后余下的量为 $Q=20\times 1/2=10>Kd^2$ 。

若再缩分一次则 $Q=10\times 1/2=5<Kd^2$ ，因此只能缩分一次，留下的试样量为 10kg。

破碎过 10 号筛后， $d=2\text{mm}$ ， $Q=Kd^2=0.2\times 2^2=0.80$ (kg)，即保留的试样量最少为 0.80kg。

$10\times (1/2)^n\geq 0.80$ ， $n=3$ 。因此，可以再缩分三次。

3. 采样注意事项

(1) 采样前，应调查物料的货主、来源、种类、批次、生产日期、总量、包装堆积形式、运输情况、贮存条件、贮存时间、可能存在的成分逸散和污染情况，以及其他一切能揭示物料发生变化的材料。

(2) 采样器械可分为电动的、机械的和手工的三种类型。采样时，根据需要选择不与样品发生化学反应的材料制成的采样器。采样器应便于使用和清洗，而且坚固耐用。采样时应保持采样器清洁、干燥。

(3) 盛样容器应使用不与样品发生化学反应、不被样品溶解、不使样品质量发生变化的材料制成。当检验微量元素时，对容器要进行预处理。例如检验铅含量时，容器在盛样前应先进行去铅处理；检验铬锌含量时，不能使用镀铬、镀锌的工具和容器；检验铁含量时，应避免与铁制工具和铁容器接触；检验 3,4-苯并芘时，样品不能用蜡纸包，并防止太阳光照射；检验黄曲霉素时，样品应避免阳光、紫外光的照射。

如果采样或采样某阶段需要较长时间，则样品或中间样品要用气密容器保存。采集挥发性物质（如烃类）的样品，不宜使用塑料和气密性差的容器。对易吸潮的试样，应放在洁净、干燥、密闭、防潮的容器中。例如水泥试样，应放在防潮且不易破损的金属容器中。

样品容器应清洁、干燥，坚固耐用，密闭性能要好。通常盛样容器有如下几种类型。
①无色透明或棕色的具有磨口塞的可密封玻璃瓶；②可密封的聚乙烯瓶；③内衬塑料袋、外用布袋或牛皮纸袋；④稠密的纺织布、聚乙烯塑料或金属材料的容器。

总之，盛样容器要依分析项目和被检物料的性质而定。

(4) 采样后要及时记录样品名称、规格型号、批号、等级、产地、采样基数、采样部位、采样人、采样地点、日期、天气、生产厂家名称及详细通信地址等内容。采样单上填写的字迹要清晰，并能长期保留不褪色。

采集的样品包装后，应将标有样品编号、采样人单位印章、采样日期的标签贴在样品容器上。再贴上有样品编号、加盖有采样单位和受检单位公章以及采样人印章的封条。

采集的样品应由专人妥善保管，并尽快送达指定地点，且要注意防潮、防损、防丢失和防污染。样品的交接一定要有文字记录，手续要清楚。

若发现被采物的包装容器受损、腐蚀或渗漏等可疑或异常现象，应及时请示报告，不要进行检验。

三、样品的制备

1. 样品制备方法的选择原则

从样品的采集到将样品转化成能够用于直接分析（包括化学分析和仪器分析）的澄清均一的溶液称为样品的制备，它包括很多步骤：样品的采集、样品的干燥、成分的浸出、萃取或者基底的消化和分离、溶剂的清除以及样品的富集。

样品制备步骤必须能够为样品测定提供如下条件或实现如下目标:

- ① 样品溶于合适的溶剂 (对于测定液体样品的分析方法);
- ② 基底干扰被除掉或者大部分被除掉;
- ③ 最终待测样品溶液的浓度范围应适合于所选定的分析方法;
- ④ 方法符合环保要求;
- ⑤ 方法容易自动化。

选择样品制备方法的一个指导原则是, 所制得的样品中的被分析物要达到定量回收, 也就是说, 被测组分在分离过程中的损失要小到可以忽略不计。常用被测组分的回收率 R 来衡量,

$$\text{回收率 } R = \frac{\text{分离后所得的待测组分质量}}{\text{试样原来所含待测组分质量}} \times 100\% \quad (1-2)$$

即在整个分析过程中, 被回收的标准物质的量相当于加入量的百分比。

回收率越高越好。在实际工作中因被测组分的含量不同, 对回收率有不同的要求。对于主要组分, 回收率应大于 99.9%; 对于含量在 1% 以上的组分, 回收率应大于 99%; 对于微量组分, 回收率应在 95%~105% 之间。如果回收率小于 80%, 则需要改进方法以提高回收率。

另一个指导原则是, 在分离过程中要尽可能地消除干扰。被测组分与干扰组分分离效果的好坏一般用分离因数 S 表示, 其定义为在分离过程中, 干扰物与被分析物质的回收率的比值。

$$S_{B/A} = \frac{R_B}{R_A} \quad (1-3)$$

理想的分离效果是 $R_A=1$, $R_B=0$, 因而 $S_{B/A}=0$ 。通常, 对于有大量干扰存在下的痕量物质的分离, $S_{B/A}$ 应为 10^{-7} ; 对于分析物和干扰物存在的量相当的情况, $S_{B/A}$ 应为 10^{-3} 。

2. 样品的制备技术

采集的原始平均试样, 对一整批物料来说应具有足够的代表性。对组分不均匀的物料, 必须经过一定程序的加工处理, 才能制备成供分析用的分析试样。

(1) 样品的制备 样品制备的目的, 在于得到十分均匀的样品, 使样品在拣取任何部分进行检验时, 都能代表全部样品的成分, 以取得正确的结果。

粒度较大的固体样品 (如矿石) 的试样加工程序一般如图 1-1 所示。

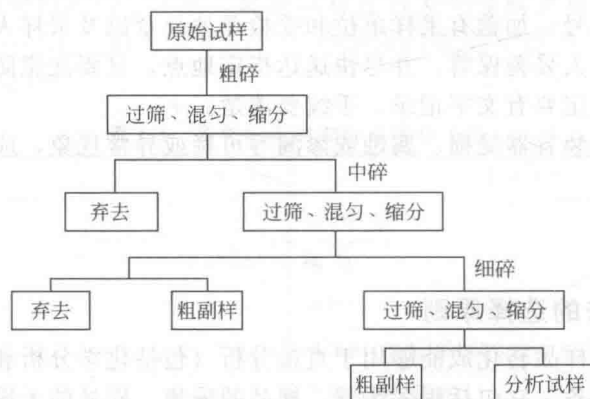


图 1-1 分析试样制备程序示意图

① 样品破碎和过筛。用机械或人工方法把样品逐步破碎，大致可分为粗碎、中碎和细碎等阶段。

- a. 粗碎。用颚式破碎机把大颗粒试样压碎至通过 4~6 网目筛。
- b. 中碎。用盘式粉碎机把粗碎后的试样磨碎至通过 20 网目筛。
- c. 细碎。用盘式粉碎机进一步磨碎，必要时再用研钵研磨，直至通过所要求的筛孔为止。

由于同一物料中难破碎的粗粒与易破碎的细粒的成分往往不同，故每次破碎后过筛时应将未通过筛孔的粗粒进一步破碎，直至全部通过筛子为止。绝不可将未通过筛的粗粒随意丢弃。过筛时采用标准筛，见表 1-2。

表 1-2 标准筛的筛号

筛号(网目)	3	6	10	20	40	60	80	100	120	140	200
筛孔直径/mm	6.72	3.36	2.00	0.83	0.42	0.25	0.177	0.149	0.125	0.105	0.074

② 样品混合均匀。样品破碎过筛后，经过混合使样品达到均匀。混合样品可采用下列方法。

- a. 手工混合。样品连续通过二分器三次，每次通过后将两部分样品合并；小粒度样品 ($<1\text{mm}$) 可用手工三次堆转混合。
- b. 机械混合。样品破碎至一定粒度 (如 $<10\text{mm}$) 后可用双锥混合器或 V 型混合器混合。

③ 样品缩分。由于没有必要把原始试样全部加工成分析试样，因此在制样过程中要多次进行缩分。可用人工或机械 (分样器) 进行缩分。

人工缩分常用“四分法”。先将已破碎的样品充分混匀，堆成圆锥形，将锥顶压平 (也可压成圆饼状或平面正方形)，通过平顶的中心按十字形切成四等份，弃去任意对角的两份，保留另两份，混匀。由于样品中不同粒度、不同相对密度的颗粒大体上分布均匀，留下的样品数量虽然仅为原样的一半，但仍能代表原样的成分。

缩分的次数不是随意的，每次缩分后试样粒度与保留的试样量之间，都应符合采样公式。否则应进一步破碎后，再缩分。通常留下 200~500g，送化验室作为分析试样。试样最后的细度应便于溶解。对于较难溶解的试样，要研磨至能通过 100~200 目细筛。

机械缩分常用机械缩分器，它按照缩分的方法可分为以下两种。

- a. 定比缩分法。使得到的缩分样的质量正比于缩分前样品的质量。常用的有旋转容器缩分机、旋转圆锥缩分机和回转式缩分器等。
- b. 定量缩分法。使得到的质量基本一致 (即质量差异小于 20%，以变异系数 CV 表示) 的缩分样品的方法。此法不考虑缩分前样品的质量差异。常用的有转换溜槽式、切割式缩分机。

(2) 样品的保存 对检验结果有怀疑或争议时，可根据具体情况，进行复检。贸易双方在交货时，对某产品的质量是否符合合同中的规定产生分歧，也须要进行复检。如果双方争执较大，还可由双方一起采样检验，或将样品委托权威公正的第三者检验。所以对某些样品应当封好保存一段时间。保存时间的长短，可根据物料种类、检验项目、保存条件及合同中的规定而定。例如水样采集后要及时进行分析，保存时间越短，分析结果越可靠。对于容易腐烂变质的食品样品，往往需要在较低的温度中保存，或采取冷冻干燥的方法保存。

(3) 制样注意事项

① 制样时所用工具不仅要求洁净干燥,而且使用前应用待处理的试样“洗”2~3次。样品制备过程中要防止引入污物、灰尘或其他杂质。制样场所须保持清洁。制备金属试样时,应先除去金属表面的锈、垢、涂层、氧化层等。含水分样品应防止水分变化。

② 潮湿的样品应先风干或烘干,这样既便于破碎,又可防止堵塞筛孔。

③ 过筛时,应在正常摇动下使样品自然通过筛孔,不得拍、压,以免损坏筛孔。

④ 分析试样应置于恰当的容器中保存,且要标明样品名称、来源、分析项目、编号、日期等项。复检样品和保留样品均应妥善保存,并按规定保存一定时期,以备复查。

在整个采样、制样过程中应注意安全操作。采样人员必须熟悉被采样品的特性和安全操作的有关知识及处理方法。采样时必须采取预防措施,严防爆炸、中毒、燃烧、腐蚀等事故的发生。

四、样品采集的质量保证与质量控制

采样的质量保证包括采样、样品处理、样品运输和样品贮存的质量控制。要确保采集的样品在空间、时间及环境条件上具有合理性和代表性,符合真实情况。采样过程质量保证最根本的是保证样品真实性,既满足时空要求,又保证样品在分析之前不发生物理化学性质的变化。

1. 采样过程质量保证的基本要求

采样过程一般包括试样采集、试样处理、试样运输及试样贮存等主要步骤,要求如下。

① 应具有有关的样品采集的文件化程序和相应的统计技术。

② 要切实加强采样技术管理,严格执行样品采集规范和统一的采样方法。

③ 应建立并保证切实贯彻执行的有关样品采集管理的规章制度,严格执行试样采集规范和统一的采样方法。

④ 采样人员切实掌握和熟练运用采样技术、样品保存、处理和贮运等技术,保证样品质量。

⑤ 建立采样质量保证责任制度和措施,确保样品不变质、不损坏、不混淆,保证其真实、可靠、准确和有代表性。

2. 采样过程质量保证的控制措施

采样过程中的质量保证一般采用现场空白、运输空白、现场平行样和现场加标样或质控样及设备、材料空白等方法对采样进行跟踪控制。现场采样质量保证作为质量保证的一部分,它与实验室分析和数据管理质量保证一起,共同确保分析数据具有一定的可信度。

现以环境水样品的采集为例,说明采样过程中的质量保证措施。

(1) 现场空白 指在采样现场以纯水作试样,按照测定项目的采样方法和要求,与试样相同条件下装瓶、保存、运输,直至送交实验室分析。通过将现场空白与室内空白测定结果相对照,可以掌握采样过程中操作步骤和环境条件对试样质量影响的状况,如图 1-2 (a) 所示。

(2) 运输空白 以纯水作试样,从实验室到采样现场又返回实验室。每批试样至少有一个运输空白样。可以用来测定试样运输、现场处理和贮存期间或容器带来的总沾污,如图 1-2 (b) 所示。

(3) 现场平行样 是指在控制采样操作和条件一致的情况下,采集平行双样送实验室分析测定结果可以反映采样与实验室测定的精密度。现场平行样的数量,一般控制在样品总量的 10% 左右,但每批样品不少于 2 个,如图 1-2 (c) 所示。