

附件 3

《环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法
(征求意见稿)》

编制说明

《环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法》

标准编制组

二〇一九年三月

项目名称：环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法

项目统一编号：2013-19

项目承担单位：天津市生态环境监测中心

编制组主要成员：王凤炜、刘彩霞、许亮、徐彬、刘振羽、高景赞、陈
焱

标准所技术管理负责人：郭 敏

监测司项目负责人：曹 勤、赵国华

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	3
2.1	恶臭污染的环境危害.....	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3	现行环境监测分析方法的实施情况和存在问题.....	5
3	国内外相关分析方法研究.....	13
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	13
3.2	国内相关分析方法研究.....	15
3.3	国内外相关分析方法与本标准之间的关系.....	16
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	16
4.1	标准制（修）订的基本原则.....	16
4.2	标准制修订的技术路线.....	16
5	方法研究报告.....	17
5.1	方法的研究目标.....	18
5.2	方法原理.....	18
5.3	试剂和材料.....	18
5.4	仪器和设备.....	19
5.5	样品.....	20
5.6	分析步骤.....	21
5.7	结果计算.....	24
6	方法验证.....	37
6.1	方法验证方案.....	37
6.2	方法验证过程.....	40
6.3	方法验证结果汇总.....	40
7	与开题报告的差异说明.....	40
8	参考文献.....	40
	附一 方法验证报告.....	43

环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据原环境保护部办公厅《关于开展 2013 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2012〕154 号），《环境空气 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》（修订 GB/T 14675-1993）标准列入 2013 年标准制订项目，项目统一编号为 2013-19。由天津市环境监测中心（现更名为天津市生态环境监测中心）承担本标准的制定任务。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组

2013 年 4 月，天津市环境监测中心接到原环境保护部编制《环境空气 恶臭的测定 三点比较式臭袋法（修订 GB/T 14675-1993）》任务，于 2013 年 5 月成立标准编制小组，并根据需要对组内成员进行分工。小组成员为从事多年环境监测的高级工程师及工程师，具有从事恶臭监测分析的相关工作经验及完成该课题的能力。

（2）查询国内外相关标准和文献资料

根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，对现有各种方法和监测工作需求开展广泛而深入的调查研究，对比、筛选后初步提出工作方案和标准研究技术路线，编写开题论证报告，同时参考 ISO 标准方法《Air quality-Determination of odour concentration by dynamic olfactometry, BS EN 13725: 2003》^[1]，结合我国的实验室仪器水平和分析研究试验条件等，初步编写标准草案，主要针对现行恶臭污染控制标准、实验设备材质、标准嗅液配置及检验方法、嗅辨员培训管理方法、现场监测技术、分析实验、结果计算与处理方法、质量控制与质量保证措施等方面进行了调查和研究工作。

（3）开题论证，确定标准制订的技术路线

在广泛查阅、调研、实验研究的基础上，结合国内恶臭监测的需求及实验室基础，初步确定了方法的适用范围、实验材质、嗅辨员的管理方法、嗅辨液的配制等内容，并在此基础上编写了开题论证报告和初步的标准草案。

2014 年 2 月 20 日，环境标准研究所组织召开了《环境空气 恶臭的测定 三点比较式臭袋法（修订 GB/T 14675-1993）》国家环境保护标准的开题论证会，论证委员会听取了标准开题论证报告和标准初稿内容介绍，经质询、讨论，形成了论证意见主要有：一、标准主编单位提供的材料齐全、内容详实完整；二、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；三、标准主要内容及编制标准技术路线合理、可行。论证委员会通过该标准的开题论证，并提出了具体的修改意见和建议。

（4）开展实验研究工作，组织方法验证

按照开题报告会确定的研究内容和技术路线，标准编制小组开展了方法研究实验，确定和完善了标准草案初稿的各项技术内容。

2017年6月15日，标准编制小组邀请了国内相关专家在天津召开了方法研讨会，讨论了方法文本及方法试验方案。会后，标准编制组依据研讨会成果，经过进一步修正，确定了方法文本和方法验证试验方案。

2017年7月-9月，标准编制组按照计划任务书的要求，结合《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求，组织6家实验室进行方法验证试验。

（5）编写征求意见稿和编制说明

标准编制组在实验研究并汇总方法验证数据，标准编制组不断补充和完善方法草本，编写并修改了《环境空气 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》标准征求意见稿和标准编制说明（含方法验证报告）。2017年11月，标准编制组将标准方法文本及编制说明的征求意见稿报送环境标准研究所。

（6）召开标准征求意见稿研讨会

2018年3月26日，标准编制组在北京组织召开《环境空气 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》（修订 GB/T 14675-1993）研讨会，专家组听取了标准编制单位关于标准征求意见稿和编制说明内容的介绍，经质询、讨论，提出的修改意见和建议如下：

1、标准名称修改为《空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法》，标准文本中同时修改相关内容；

2、标准文本中“标准臭液”的内容调整至“试剂和材料”部分；

3、样品采集内容选择《恶臭污染环境监测技术规范》（HJ 905-2017）中合理、适用部分；

4、增加“判定师”定义，并明确工作职责；

5、嗅辨员日常管理频次由每周两次改为每月一次；

6、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本进行精炼及编辑性修改。

（7）召开标准征求意见稿技术审查会

2018年7月18日，由生态环境部生态环境监测司组织专家在北京召开了《空气和废气 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》（修订 GB/T 14675-1993）（项目编号：2013-19）征求意见稿技术审查会。专家委员会听取了标准编制单位关于标准征求意见稿和编制说明内容的介绍，经质询、讨论，形成如下论证意见：

一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范；

二、标准主编单位对国内外标准及文献进行了充分调研；

三、标准定位准确，技术路线合理可行。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查，提出的修改意见和建议如下：

1、标准题目修改为《环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法》；

2、细化质量保证与质量控制内容，现有内容移至注意事项；

3、整理分析步骤部分文字；

4、按照《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本进行编辑性修改。

会后,标准编制组按照专家提出的意见对标准文本征求意见稿和编制说明进行了修改和完善并提交办理征求意见。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 恶臭污染的环境危害

(1) 恶臭污染物的基本理化性质

恶臭污染物指一切刺激嗅觉器官引起人们不愉快及损害生活环境的气体物质,极易引发扰民的公共污染。目前,人们发现环境中恶臭物质已达数万种之多,恶臭物质按化学结构分为醛类化合物、含硫化合物、含氮化合物、含磷化合物、低级脂肪酸、酚类化合物、环状醇等物质。这些化合物的共同化学特性是具有电负性较强的官能团,其分子具有极性、化学性质呈还原性。

(2) 恶臭污染物的环境危害

恶臭污染是恶臭气味扩散到环境中而形成的一种特殊的空气污染,已被列入世界七大公害之一,其危害日益受到世界各国的重视。

恶臭污染是通过人类嗅觉器官对人们的心理、情绪产生影响,严重者将刺激生理反应,如出现恶心、呕吐、头痛等症状或并发引起呼吸道疾病,其具有典型的社会危害性,当兼有化学毒性时会直接危害人体健康及破坏生态。研究表明,工业过程排放出大量的苯类、酚类、硫化物、有机氯化物等恶臭物质,对人体感官具有强烈的刺激作用,多数还具有毒性或“三致”效应(即致畸、致癌、致突变作用)。同时,很多恶臭物质也是挥发性有机物(VOCs),是形成二次气溶胶粒子的重要前体物,在一定气象条件下二次粒子的积累可导致PM_{2.5}浓度的增加,降低大气能见度,进而诱发灰霾污染,严重危害着人体健康和生态环境^[2-5]。因此,恶臭物质种类繁多,能以低浓度产生嗅觉刺激,并且恶臭污染通常是由多种恶臭物质形成的复合型污染。

(3) 恶臭污染源影响

恶臭污染的主要来源是人类的生产过程,如化工、石油、塑料、橡胶、肉类加工、生物制药、酿造等企业及污水输送与处理、垃圾转运与处置、畜禽养殖与屠宰等过程都会产生恶臭污染。

工业企业废气排放是恶臭污染的主要来源,一直是环保部门重点管理的对象。在城郊、农村等区域由乡镇企业、污水处理厂、污水渠、垃圾转运、垃圾堆放、垃圾填埋、垃圾焚烧、畜牧业、家禽养殖、堆肥等引起的恶臭污染问题日益增多。在城市中心、居民区内由餐馆、快餐店、垃圾堆放、下水道、室内装修等引起的恶臭扰民事件也频繁发生。随着居民的环境健康意识增强,人们理所当然的关心环境臭气问题,因此,实施恶臭污染控制并科学监测具有积极的意义。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

由于恶臭污染的社会危害性,在环境保护工作中越来越受到重视,在《全国生态保护“十三五”规划纲要》、《国务院关于加强环境保护重点工作的意见》(国发[2011]35号)、《环境保

护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》中均将恶臭污染列为重点污染防治对象，《国家环境保护标准“十三五”发展规划》中也将制、修订恶臭污染的相关标准列入规划。

我国目前执行的环境标准中，有许多标准制定了恶臭控制指标，最主要的标准为《恶臭污染物排放标准》(GB14554-1993)，其对氨、三甲胺、硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫醚、二硫化碳、苯乙烯、臭气浓度做出排放限值规定，此外还有《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)、《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB16889-2008)、《柠檬酸工业污染物排放标准》(GB19430-2004)、《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB18485-2001)、《危险废物贮存污染控制标准》(GB18597-2001)、《味精工业污染物排放标准》(GB19431-2004)、《畜禽养殖业污染物排放标准》(GB19596-2001)、《医疗机构水污染物排放标准》(GB18466-2005)、《饮食业油烟排放标准(试行)》(GB18483-2001)等众多行业对臭气浓度指标做出规定(表1)，凸显出目前加强恶臭监测对于环保管理工作的重要性。

在其他一些排放恶臭物质的行业中，某些特殊行业的国标中给出了恶臭物质的控制标准，如《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)规定了废气中64种有机特征污染物排放限值，《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015)规定了废气中苯、甲苯、二甲苯和非甲烷总烃的排放限值，《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)规定了废气中27种含气味污染物排放限值，《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2012代替GB16171-1996)规定了废气中苯、酚类、非甲烷总烃、氨和硫化氢的排放限值，《橡胶制品工业污染物排放标准》(GB 27632—2011)规定了废气中氨、甲苯及二甲苯合计和非甲烷总烃的排放限值，《合成革与人造革工业污染物排放标准》(GB 21902—2008)规定了废气中苯、甲苯、二甲苯和挥发性有机物的排放限值，《加油站大气污染物排放标准》(GB 20952—2007)和《储油库大气污染物排放标准》(GB 20950—2007)规定了油气的排放限值。

表1 恶臭污染物排放标准以及相关行业臭气浓度控制标准

单位：恶臭物质 mg/m³，臭气浓度无量纲

标准名称	控制项目	排放限值(厂界)				
		一级	二级		三级	
			新扩改建	现有	新扩改建	现有
《恶臭污染物排放标准》(GB14554-1993)	氨	1.0	1.5	2.0	4.0	5.0
	三甲胺	0.05	0.08	0.15	0.45	0.80
	硫化氢	0.03	0.06	0.10	0.32	0.60
	甲硫醇	0.004	0.007	0.010	0.020	0.035
	甲硫醚	0.03	0.07	0.15	0.55	1.10
	二甲二硫	0.03	0.06	0.13	0.42	0.71
	二硫化碳	2.0	3.0	5.0	8.0	10
	苯乙烯	3.0	5.0	7.0	14	19
	臭气浓度	10	20	30	60	70
《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)	臭气浓度	10	20		60	
《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB16889-2008)	臭气浓度	10	20	30	60	70
《柠檬酸工业污染物排放标准》(GB19430-2004)	臭气浓度	10	20		60	
《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB18485-2001)	臭气浓度	10	20	30	60	70

标准名称	控制项目	排放限值（厂界）				
		一级	二级		三级	
			新扩改建	现有	新扩改建	现有
《危险废物贮存污染控制标准》 (GB18597-2001)	臭气浓度	10	20	30	60	70
《味精工业污染物排放标准》 (GB19431-2004)	臭气浓度	10	20		60	
《畜禽养殖业污染物排放标准》 (GB19596-2001)	臭气浓度	70				
《医疗机构水污染物排放标准》 (GB18466-2005)	臭气浓度	10				
《饮食业油烟排放标准（试行）》 (GB18483-2001)	臭气浓度	10	20	30	60	70

2.3 现行环境监测分析方法的实施情况和存在问题

《空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》(GB/T 14675-1993) (以下简称为三点比较法) 是目前国家唯一的臭气浓度分析方法, 该标准自 1993 年 9 月 18 日批准, 1994 年 3 月 15 日开始实施, 至今已有 24 年。它的实施填补了我国恶臭监测分析的空白, 对发展我国的恶臭监测工作起到了积极的意义。但由于该标准实施年限比较长, 对比现今环境监测技术的发展要求, 存在着许多不足, 需要修订和完善。

当今监测分析方法发展越来越趋向于连续化、自动化、快速化、系统化、规范化、标准化, 且强化质量保证和质量控制工作。三点比较式臭袋法测定臭气浓度固然由于自身特点制约无法实现部分要求, 但原标准对于恶臭现场采样、恶臭分析实验材质、标准嗅液配置、嗅辨员培训质控、恶臭配气分析实验质控、监测结果数据处理与报告等方面均未做出明确规定, 导致方法全过程中存在许多不确定因素, 在应用过程中无法形成统一的质量保证与质量控制体系, 在很大程度上影响了监测结果的准确性和精密性, 监测结果存在随机性, 实现测试数据溯源十分困难。

因此应加强本标准方法的系统化、规范化、标准化建设, 使之更为可控, 本次修订工作主要针对恶臭分析实验材质、标准嗅液配置、嗅辨员培训管理、恶臭现场监测(有组织污染源、环境及周界无组织污染源)、恶臭配气分析实验、监测结果数据计算与处理、质量控制与质量保证等方面, 必要性分析如下:

(1) 实验材质

原标准中, 在试剂、材料与装置环节对无臭空气净化装置、聚酯无臭袋、采样瓶与真空处理装置、嗅辨室的环境要求等做了简要说明, 没有给出各类材料、材质的具体要求, 导致在实施过程中的不统一, 缺乏可控制性。因此有必要对采样瓶预处理设备、采样设备、实验分析设备等材质要求做出明确规定, 并对实验室建设(包括实验室布局、无嗅环境保证、实验桌台材质等)做出要求, 建立实验器材的检验方法, 保障臭气浓度分析结果的客观性和准确性。

(2) 标准嗅液配置

进行臭气浓度测定, 首先要对嗅辨员的嗅觉进行考核和筛选。考核使用的标准臭液通常有五种, 即以液体石蜡作为无臭液和标准臭液溶剂, 质量浓度分别为 $10^{-4.5}$ 的甲基环戊酮, $10^{-4.0}$ 的 β -苯乙醇, $10^{-4.5}$ 的 γ -十一碳酸内酯, $10^{-5.0}$ 的 β -甲基吡啶和 $10^{-5.0}$ 的异戊酸。因

此，标准臭液的准备和配制是恶臭浓度测定的第一步，直接关系到嗅辨员的选择，进而影响监测数据的准确性和可比性。但是原标准中只确定了标准臭液的组成和浓度，并没有详细介绍配制标准臭液时试剂的选择原则、标准的配制方法及标准臭液的贮存条件，因此有必要完善该部分内容，增强嗅辨员考核的一致性和可比性。

（3）嗅辨员培训管理

在恶臭污染监测分析的嗅觉测定法中，嗅辨员是影响测定结果的关键要素。原标准规定了嗅辨员通过标准嗅液考核合格，就可以承担三年的嗅辨员工作。但是，人的嗅觉灵敏度是随着环境、时间、身体健康状况、情绪等变化的，仅靠一次测试难以准确确定和评价嗅辨员的嗅觉能力，嗅觉能力的不稳定将直接影响了恶臭监测结果的客观性和准确性。因此亟需建立一种嗅辨员日常嗅觉能力跟踪管理的新方法，有效地保障实验结果的客观性、准确性和可比性。

（4）现场监测

在原标准中对于排气筒恶臭气体样品采集环节中，排气筒气体采样装置连接示意图所表达的信息欠具体：“采样时应根据排气状态的调查结果，确定采样的时机和充气速度，保证采集的气体样品具有代表性”，语言表述过于笼统，没有对排气筒内的各种不同排放情况下如何采集样品进行具体规定，缺乏可操作性。因此应对该标准进行修订，扩展相关有组织恶臭采样的内容。

原标准中，对于环境臭气和周界无组织排放臭气样品采集环节，仅对采样瓶真空处理、采样操作和样品保存等作简要说明，但是对于采样瓶处理、抽真空操作、采样时应注意的问题，以及保障采集到有代表性样品等关键问题并未做出规定和说明，有必要对环境臭气和周界无组织排放臭气的采样瓶处理、采样规范操作、样品保存处理等监测方法与技术全过程进行修订，完善环境臭气和周界无组织源监测方法与技术。

（5）分析实验

原标准中，在样品测定部分中，根据实践操作，对于衬袋选取和注射器抽气缺乏操作合理性，需要调整并详细说明；在实验操作前未对嗅辨小组及配气员选取进行说明；对配气准确性及精度的保证缺乏有效的手段；对于有组织源和环境空气及周界无组织源的实验终止条件只做了简短说明，不够明确，未对实验结束后采样瓶和实验器材的处理做出说明，这些情况均应进行修订。

（6）结果计算与处理

在结果计算环节，原标准给出了排放源臭气样品测定结果计算和环境臭气样品测定结果计算公式，但是该方法臭气浓度计算过程中有很多中间参数（如计算指数、对数之前的真数 X_i 、 M 、 α 等，计算结果一般是为小数），其数据修约对臭气浓度计算结果影响很大，原标准中未予明确规定，因此，有必要对中间参数（如计算指数、对数之前的真数 X_i 、 M 、 α 等）的数据修约和臭气浓度的计算结果报告进行统一规定，保证监测结果的一致性和可比性。

（7）质量控制与质量保证

在环境监测分析中，质量保证和质量控制技术是保证实验数据准确性、完整性、代表性、精密性和可比性的重要保障。原标准中，并没有提出对三点比较式臭袋法进行质量保证和质量控制技术要求，使得臭气浓度监测数据存在一定的误差和随机性，不满足监测数据对于“五

性”要求。本次标准修订，将增设质量保证和质量控制环节，对恶臭监测从布点（代表性、可比性、完整性）、采样（准确性、完整性、代表性、可比性）、运贮（准确性）、分析测试（准确性、完整性、精密性和可比性）、数据处理（准确性、完整性、可比性）、综合评价（准确性、完整性、代表性、可比性）等方面提出全过程质量保证和质量控制要求，并对修订后的方法进行精密度和准确度检验。

通过对目前国内应用该方法中出现问题汇总^[6-9]，本次修订进行了必要的改进，具体问题、解决办法及修订优势见表 2：

表2 恶臭监测方法在应用中遇到的问题及解决方式

存在问题		目前国内解决方式	本次修订标准的解决方法	本次标准修订优势
实验 材 质	原标准中对于实验材质部分规定较少，仅对采样袋材质、注射器型号作出规定。	查阅相关资料，确定实验材质	<p>(1) 目前国内市场上各类材质材料较多，用于采样、实验分析的材质种类较为成熟，从各类材质的化学组成、结构就可分析出其化学性质是否符合恶臭气体采集和嗅辨实验使用，所以通过查阅资料的方法确定恶臭实验材质的种类。</p> <p>(2) 筛选出符合要求的材质种类后，通过市场调研的方式，最终确定价格适中的材质，作为标准中推荐的材质</p> <p>(3) 相对于原标准实验材质，本次修订标准将涵盖的材质包括：活性炭、采样袋和嗅辨袋、橡胶管和橡胶塞、配气系统连接管、真空瓶、注射器、注射器针头、采样袋和嗅辨袋接头、真空采样箱。</p> <p>(4) 对实验器材、设备的规格作出规定，其中包括：真空瓶、真空表、无油空压机、无油真空泵、注射器、注射器针头、真空采样箱。</p>	实验材质的化学组分、结构决定了其是否有气味，也直接影响到最后的嗅辨结果。所以对相关材质做出细化的规定，将材质对样品的影响降到最低，有助于得到更为准确的嗅辨结果。
	原标准中对于实验材质的清洗方法没有作出规定。	对于器材、设备等采用吹洗的方法；对于橡胶管、橡胶塞等耗材，一般为一次性使用。	<p>按《恶臭污染环境监测技术规范》(HJ 905-2017) 给出的方式解决采样瓶清洗问题：</p> <p>(1) 建议优先选用采样袋；</p> <p>(2) 如果对于气味不明显的采样瓶，直接用空气吹洗；对于气味较大的采样瓶，用高压蒸汽清洗；对于难降解的污染物，用高锰酸钾洗液清洗。</p> <p>(3) 橡胶管、橡胶塞等耗材，为一次性使用。一次采样分析结束后即刻抛弃。</p>	样品采集的准确性是监测工作的基础，采样器材的选取至关重要，本次标准修订提供的解决采样瓶清洗方法全面，能够有效解决采样瓶内不同气味类型残留气体的影响。实验耗材为一次性使用，保证了结果的准确性。

存在问题		目前国内解决方式	本次修订标准的解决方法	本次标准修订优势
实 验 材 质				
	原标准中对于新购入的实验材料和清洗后的实验材料没有给出确定其符合恶臭采样分析要求的实验方法。	目前国内普遍对此无系统的实验方法。	对各种材质及设备进行实验,结合《恶臭嗅觉实验室建设技术规范》(HJ 865-2017)和《恶臭污染环境监测技术规范》(HJ905-2017)给出使用材质。	结合《恶臭嗅觉实验室建设技术规范》(HJ 865-2017)和《恶臭污染环境监测技术规范》(HJ905-2017)建立空白实验和清洗后检验方法,将保证从采样到嗅辨分析实验全过程中,材质、设备对样品的影响降到最低,确保样品分析结果的准确性。
	原标准中对嗅辨室的要求较少,不具体。	目前国内普遍参考(GB/T 13868-2009/ISO 8589: 2007)《感官分析建立感官分析实验室的一般导则》来建立嗅辨实验室。	主要参考《恶臭嗅觉实验室建设技术规范》(HJ 865-2017)来规定嗅辨区、配气区、准备区等区域的工作条件,包括应具备的设备设施、材质规定、温度、湿度、通风状态等。	本规定将确保嗅辨员所处的环境和嗅辨员的自身状态符合嗅辨要求。

存在问题		目前国内解决方式	本次修订标准的解决方法	本次标准修订优势
实验前准备	采样瓶重复使用，但清洗不彻底，影响监测结果	用洁净空气对采样瓶进行空气吹洗	结合新制定的《恶臭污染环境监测技术规范》(HJ905-2017)采取以下方式解决采样瓶清洗问题，通过空白实验保障采样瓶无异味干扰。	样品采集的准确性是监测工作的基础，采样器材的选取至关重要，本次标准修订能够有效解决采样瓶内不同气味类型残留气体的影响。
	标准嗅液配置没有统一的标准方法	国内仅几家单位进行标准嗅液配置，并用于嗅辨员考核，各单位均按照自己的方式进行标准嗅液配置。	明确标准嗅液的配置方法； 确定标准嗅液贮备液的配置方法； 给出标准嗅液使用液的配置方法。	本此标准修订给出嗅辨员选择用有证标准物质，实验室内部考核标准嗅液给出配制方法和配置步骤，提高嗅辨员选择的一致性，有利于监测结果的可比性。
	实验用嗅辨员选择存在随机性，没有科学的选择标准	选择嗅辨员时在现有嗅辨员库基础上选择： (1) 选择良好的身体状况和情绪的嗅辨员，不能携带和使用有气味的香料及化妆品，不能食用有明显气味的食物，患感冒或嗅觉器官不适的嗅辨员不能参加当天	嗅辨员考核合格后要进行嗅觉能力的日常管理测试。 以浓度值为 60 μ mol/mol 的正丁醇作为标准气体，进行嗅辨员的阈值检测，实验每月进行 3 天，每天进行 3 次测试，得到不少于 10 个嗅辨员的有效测试数据，建立嗅辨员嗅觉灵敏度管理资料库，作为实际样品测试备用嗅辨员的选取基础。 实际样品测定时，选取嗅觉灵敏度管理资料库中最近的 10	本次标准修订在实验用嗅辨员的选取与国际接轨，确立嗅辨员嗅觉能力跟踪管理技术，作为实际嗅辨用嗅辨员选择准则，使嗅辨员的管理科学化、系统化，有效提高恶臭监测的客观性、准确性和可比性。

存在问题		目前国内解决方式	本次修订标准的解决方法	本次标准修订优势
		<p>的测定。</p> <p>(2) 参加嗅辨人员不得饮酒、吸烟、嚼口香糖，女同志避开生理期。</p> <p>臭气测定结果主要是根据一组六个嗅辨员的嗅辨结果来计算的。为了尽量消除嗅辨员之间的个体差异，有条件时嗅辨员选择由各个年龄段、男女比例各半的人员组成。</p>	<p>个嗅觉阈值测试结果进行其灵敏度检验，选取其最近的 10 个正丁醇嗅觉阈值在 $20 \times 10^{-3} \mu\text{mol/mol} \sim 80 \times 10^{-3} \mu\text{mol/mol}$ 之间，且嗅辨员对于正丁醇气体的个人阈值的标准偏差的反对数小于 2.3 的嗅辨员，作为实验备用嗅辨员。同时要求实验备用嗅辨员需满足当天有良好的身体状况和情绪，不能携带和使用有气味的香料及化妆品，不能食用有明显气味的食物。</p>	
	<p>污染源恶臭样品采集标准叙述缺乏可操作性，对排气筒内的各种不同排放情况下如何采集样品进行具体规定，对高温高湿的样品缺乏相应的采样办法</p>	<p>根据排气筒内废气的不同排放方式，采样相适应的方法进行采样；对高温高湿样品采用抽负压的方式进行间接采样。</p>	<p>结合新制定的《恶臭污染环境监测技术规范》(HJ905-2017) 将对样品采集准备及采样过程及采样时机等内容进行详细的说明及规定。</p>	<p>采集到具有代表性的样品是监测工作的基础，采样方法在其中起到很大作用。通过本次标准修订可以细化各种情况下样品采集的方法，做到针对不同排气状况具备相应的采样方法，使恶臭监测更加规范、准确。</p>

存在问题		目前国内解决方式	本次修订标准的解决方法	本次标准修订优势
样品采集	环境厂界及无组织现场采样操作没有进行统一说明和规定，无法保障样品采集的代表性。	按照 HJ/T55-2000 大气污染物无组织排放监测技术导则相关内容进行操作。		恶臭采样操作的规范性直接影响着监测结果的准确性和一致性，本次标准修订将对采样的方法及操作进行统一说明，使监测人员现场监测更为科学、规范、统一。
实验分析	由于臭气浓度实验需要的人员较多，共 8 人(配气 2 人、嗅辨 6 人)，而有些地方监测站人员紧张，开展臭气实验分析较为困难。	无	本次标准修订将有组织源样品实验嗅辨人员由 6 人减到 4 人，并重新建立更为科学合理的臭气浓度计算方法。	为了保证嗅辨人员减少后带来的嗅辨结果的合理性，引入 T 检验公式来验证嗅辨结果的代表性和合理性，使计算结果更为准确。
质量保证与质量控制	原标准以注意事项的方式给出了部分质量保证与质量控制内容与质量控制内容	以经验进行。	对于采样前准备、采样、样品保存、嗅辨员的选择、实验分析和数据处理均作出质量保证与质量控制要求，实现全过程的质量保证要求。涉及获得环境监测数据和评价的全部活动和措施。	环境监测的质量保证和质量控制贯穿于整个环境检测过程中，有效提高方法的准确性、完整性、代表性、精密性、可比性。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

(1) 实验材质

在“Air quality-Determination of odour concentration by dynamic olfactometry,BS EN13725:2003.”(空气质量—动态嗅觉测量法测定恶臭浓度,英国标准、欧洲标准 13725:2003.)和“异味污染物官能测定法——三点比较式嗅袋法, NIEA A201.13A”中对恶臭实验材质做了较为详细的规定,包括采样袋材质、嗅辨袋材质、连接管材质、橡胶材质等应具备的特性;给出了几种推荐使用的材料;嗅辨实验室应具备的要求;采样袋、真空瓶、探针、连接管等使用完的处理清洗方法,其推荐的采样设备材料为聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯六氟丙烯共聚物(FEP)、聚乙烯对苯二甲酸盐(PET, Nalophan™)、不锈钢、玻璃等;样品容器材料为四氟乙烯六氟丙烯共聚物(FEP)、聚氟乙烯(PVF, Tedlar™)、聚乙烯对苯二甲酸盐(PET, Nalophan™) [1],[10]。

(2) 标准嗅液

日本中央卫生审议会经过长期临场研究与专家讨论,在《恶臭防止法》(总理府法令 1972 第 39 号)》确定 β-苯乙醇、甲基环戊酮、异戊酸、γ-十一碳酸内酯、β-甲基吡啶五种物质为配制标准嗅液的物质,其具有易于互相区别、能配制出对大多数人都能以感知的浓度、长时间内浓度稳定不变、表征臭气浓度没有变化、可人工合成等特点。

欧洲(《Air quality-Determination of odour concentration by dynamic olfactometry》BS EN13725:2003)、澳大利亚与新西兰联合标准(《Stationary source emissions Part 3: Determination of odour concentration by dynamic olfactometry》AS/NZS 4323.3:2001)、美国^[11]、香港等发达国家和地区均以正丁醇作为标准嗅辨物质进行嗅辨员的选择考核,要求每位嗅觉检测员对于正丁醇气体的体积分数阈值应在 20×10^{-9} ~ 80×10^{-9} 的范围内^[1],以及不少于 10 次测试的重现性 $10^r < 2.3$ 。

表 3 各国及地区对嗅辨员的选择和管理规定

国家或地区	标准名称	嗅辨员的选择和管理
日本	《恶臭防止法》 (总理府法令 1972 第 39 号)	β-苯乙醇、甲基环戊酮、异戊酸、γ-十一碳酸内酯、β-甲基吡啶五种物质配制标准嗅液,用于嗅辨员选择。
中国	《空气质量 恶臭的测定 三点比较式嗅袋法》 (GB/T14675-93)	
台湾	《异味污染物官能测定法——三点比较式嗅袋法》(环署检字第 0970087754 号公告)	
欧洲	《Air quality-Determination of odour concentration by dynamic olfactometry》BS EN13725:2003	以正丁醇为参考气体,参考气体的单位质量浓度,根据个人阈值估算值的对数(\log_{10})计算而得出的标准偏差的反对数值必须小于 2.3,正丁醇个人阈值在 20ppb~80ppb。
澳大利亚		

国家或地区	标准名称	嗅辨员的选择和管理
新西兰	《Stationary source emissions Part 3: Determination of odour concentration by dynamic olfactometry》AS/NZS 4323.3:2001	
香港	参照《Air quality-Determination of odour concentration by dynamic olfactometry》BS EN13725:2003	
美国	参照《Air quality-Determination of odour concentration by dynamic olfactometry》BS EN13725:2003	

(3) 嗅辨员培训管理

在欧标 (BS EN13725-2003) 中正丁醇是嗅觉测定法中最常用的标准气体, 应用于嗅辨员的选择与管理^[12]。

其应用目的为进一步改进方法的灵敏度及实验室内与实验室间的重现性, 一般在实验前嗅觉检测员要通过筛选测试, 在每次进行恶臭气体样品测定之前需加入一次对正丁醇标准气体的测试, 以便于监测每个嗅觉检测员当天的状态^[13]。该方法广泛应用于欧洲、澳大利亚、新西兰、美国以及香港等多个国家和地区。

(4) 现场监测技术

a. 污染源采样

日本在恶臭采样中, 利用采样泵直接将烟道内的恶臭抽出来, 然后在另一端用导管泵入采样袋, 完成采样^[14], 但这种方法不适于高温高湿以及具有腐蚀性的气体。

美国则建议使用应允许样品序列通过采样管线直接转移到样品袋中^[15], 以免由于任何潜在的污染源, 如转子流量计、泵等所造成污染。采集样品所推荐的方法是“真空鼓”或“采样器”, 它的采样袋放置在一个刚性的防漏容器中。容器中的空气用泵抽出, 这使得样品以与抽气相同的速率充入袋子内, 如果样品气体含湿度显著, 可能需要进行预稀释, 以防止袋子发生凝露现象。

b. 环境空气采样

目前各国均都建立了成熟的采样方法。如日本制定的环境空气的采样方法是控制采样时间为 6-30 秒; 必须使用无臭泵, 如风扇泵, 采样泵的能力必须在 30L/min 以上; 采样袋的体积大约为 15L; 采样至少为 10L; 采样在恶臭气味最强烈的时候进行, 在对采样袋进行 1 到 2 次的样品气冲洗后, 将恶臭采入到袋子中。

美国则在采样器材及连接管路材质和采样方法提出了详细的要求, 如恶臭样品应当采用无臭化学性质稳定、且不参加反应的材料 (特氟隆或类似材料) 采样管线进行收集。样品应当收集 Tedlar 制造的气体采样袋中。为了对采样管线和采样袋的内壁进行预处理, 采样袋必须至少有一次充气一半, 且在采集最终样品之前, 将袋子清空等。

(5) 分析实验

目前已建立两种标准的嗅觉测量方法, 一种是静态嗅觉测量法, 即三点嗅袋法, 这种方法做为日本扰民恶臭控制法所采用, 并被中国、韩国等国家引用; 另一种是动态嗅觉测量法, 这种方法在欧洲已经标准化, 并广泛应用于欧洲各国、美国、澳大利亚、新西兰等国家。

静态嗅觉测量法是将三只无臭袋中的二只充入无臭空气、另一只则按一定稀释比例充入无臭空气和被测臭气样品供嗅辨员嗅辨, 最后根据嗅辨员的个人阈值和嗅辨小组成员的平均

阈值，求得臭气浓度。日本体系嗅觉测定法就三点嗅袋法从嗅辨员筛选、样品处理、嗅辨程序、数据报告均建立了详细规则。

动态嗅觉测量法是嗅辨员通过各种嗅杯对空气或空气与废气混合物进行感官评价的方法。欧标中应用的动态嗅觉测量法，是通过向一个经过筛选后的嗅辨小组提供一系列的洁净空气稀释后的各种浓度样本，来确定 50%检测阈值的稀释倍数，标准规定在这个稀释倍数下的气味浓度为 $1\text{ouE}/\text{m}^3$ 。欧标体系嗅觉测定法就嗅辨员的挑选与管理、采样设备、稀释设备及校准、嗅辨程序、数据记录和报告等均建立了详细规则。

(6) 质量控制与质量保证

从恶臭监测分析方法建立以来，质量保证和质量控制技术一直贯穿于监测工作中，20 世纪 70 年代起，日本最早开展恶臭监测技术的研究工作，对于恶臭监测提出了从采样要求到试验分析材质要求等方面的技术规定；随着欧美等发达国家关于恶臭监测技术的发展，动态嗅觉技术引入到恶臭监测分析中来，对于恶臭动态嗅觉计的流量校准问题成为该方法不可或缺的质量保证体系。

动态嗅觉测量法和静态嗅觉测量法两种方法质量保证体系均较为系统，从采样布点环节、采样环节、样品运贮环节、分析测试环节、实验材质、嗅辨员管理等多方面进行了较为细致的规定。

目标体系中质量控制分为外部控制和内部准确率控制。外部控制是将盲样同时分发给多个实验室进行测定，以评价每个实验室的测试准确度以及其在所有实验室中的测试水平。内部控制是每个实验室定期利用 2000 ppm 的乙酸乙酯进行测定，测定结果与标准值进行比较，以确定实验室的内部偏差。

欧标体系的质量控制体系贯穿于实验的各个环节，从稀释设备、采样设备到嗅辨员管理，再到实验室内、外部控制均建立了具体质量控制指标。对于稀释设备，规定了其稀释精密密度指标，并要求稀释设备定期进行校准；对于采样设备，要求设备的预稀释精度与实验室稀释设备相同，并每年校准；对于嗅辨员，规定以正丁醇为参考气体，根据个人阈值估算值的对数 (\log_{10}) 计算而得出的标准偏差的反对数值必须小于 2.3，正丁醇个人阈值在 20 ppb~80 ppb；对于实验室内、外部控制，要求实验室内在重复性条件下，使用一个或多个测量范围内的浓度，对确认过气味标准物质进行气味浓度测量，采用 12 个月内的 10 个实验结果，计算重复性，其重复性限 $r \leq 0.477$ 或 $10^r \leq 3$ ；实验室间需进行再现性评价，要求不同实验室对同一样品进行测量，每个实验室至少有 10 个测试结果，所有实验室所得到的气味浓度几何平均值被认为是参考值的最佳估算值，用以计算方法的再现性。

3.2 国内相关分析方法研究

目前国内对恶臭监测材料的研究较少，除了 GB/T 14675-93 标准中对恶臭监测中所需材料：采样瓶、采样袋、连接管、活性炭、胶塞、嗅辨袋等材质做了简要的说明与要求外，2017 年发布了《恶臭污染环境监测技术规范》(HJ 905-2017) 和《恶臭嗅觉实验室建设技术规范》(HJ 865-2017) 等两项标准，对恶臭监测中采样方法和恶臭实验室的建立有了进一步的规范。

我国引用了日本的五种配制标准嗅液物质，认定这五种物质作为我国配制嗅觉标准液物质。

嗅辨员管理比较宽松，一般考核合格后可连续 3 年担当此项工作。

现场监测采样方面主要应用真空瓶和真空箱。

分析实验沿用了日本体系的三点嗅袋法。

3.3 国内外相关分析方法与本标准之间的关系

原标准《空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》是引入日本体系的三点嗅袋法建立的，本次标准修订中，保留了原标准中关于恶臭监测分析方法，结合《恶臭污染环境监测技术规范》（HJ 905-2017）和《恶臭嗅觉实验室建设技术规范》（HJ 865-2017），完善并改进了相关恶臭采样、实验室建设和数据计算等相关内容，参考欧标《Air quality.3:2001 ynation of odour concentration by dynamic olfactometry, BS EN13725:2003》中关于嗅辨员管理的相关经验，建立了一整套嗅辨员管理和试验挑选方法，为恶臭测定结果的准确性和一致性奠定基础。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制（修）订的基本原则

（1）修订的方法测定范围满足相关环境标准关于污染源有组织排放和厂界无组织排放臭气浓度要求。

（2）修订后方法针对性提出了各个环节的质量控制和质量保证措施，最大限度保证了方法的准确性。

（3）修订方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

本次标准修订将主要针对恶臭现场监测方法、恶臭监测分析质量保障与质量控制和监测结果数据处理与报告等方面做出明确规定，使恶臭监测分析方法标准化，实现全过程的质量保证和质量控制，增加了实验材质、标准嗅液配置、嗅辨员培训管理、现场监测技术、分析实验、结果计算与处理、质量控制与质量保证的相关内容，提高方法的精密性和可比性。项目修订的技术路线如下：

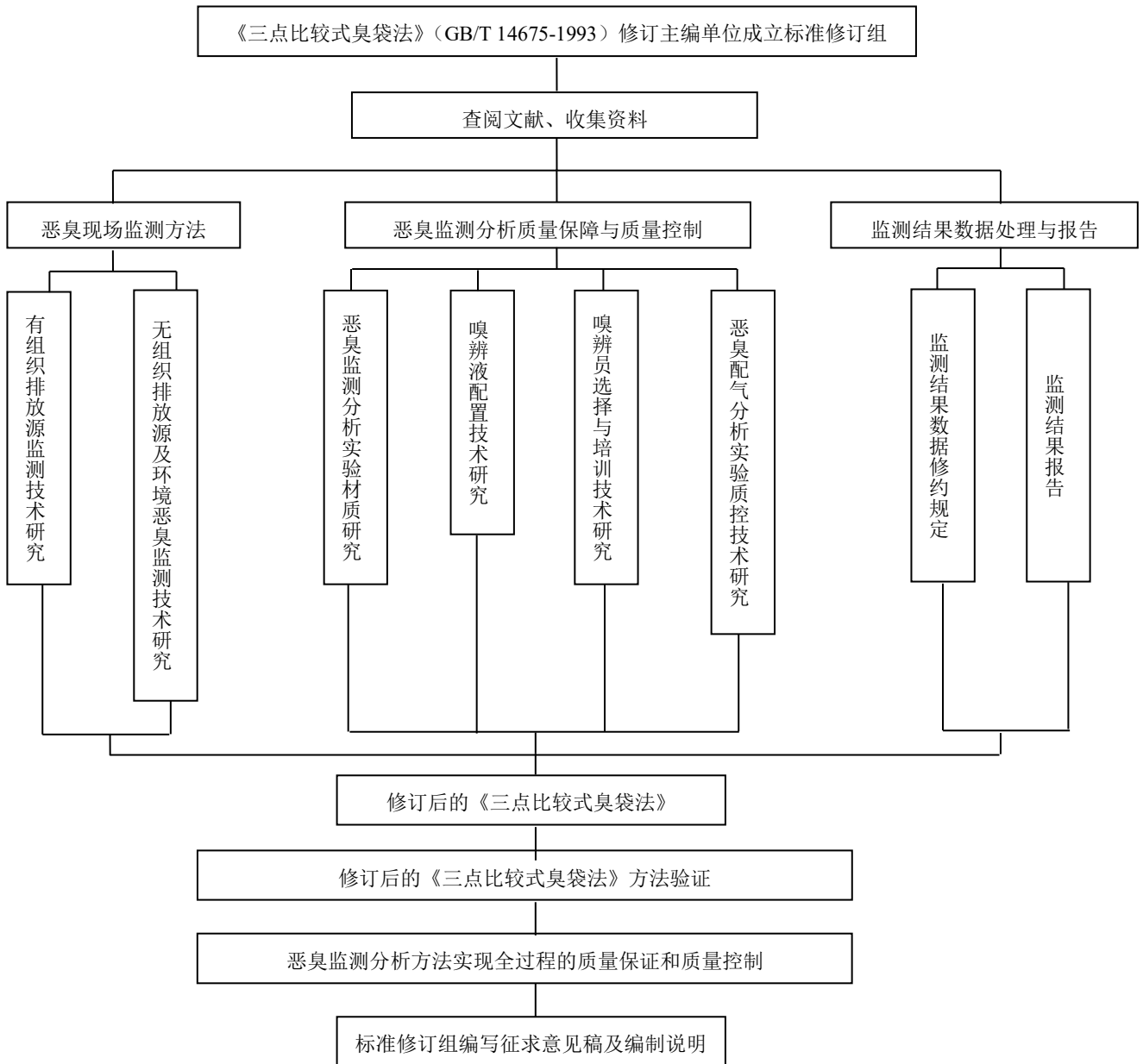


图 1 标准制修订的技术路线

5 方法研究报告

该方法适用于各类恶臭源以不同形式排放的气体样品和环境空气样品臭气浓度的测定。样品包括仅含一种恶臭物质的样品和含两种及两种以上恶臭物质的复合臭气样品。该方法不受恶臭物质种类、种类数目、浓度范围及所含成分浓度比例的限制。标准修订后方法的适用范围与原标准一致。

主要技术内容包括该方法涉及的术语定义、三点比较式臭袋法测定原理、实验试剂材料与装置、标准嗅液配制方法、嗅辨员考核方法、嗅辨员管理方法、现场监测采样方法、样品分析实验方法、结果统计计算及数据修约规定、质量控制与质量保证规定、附录（各类检验方法及表格记录）等。

5.1 方法的研究目标

本方法的研究目标是修订测定固定源废气、无组织排放废气以及环境空气中臭气浓度的三点比较式臭袋法，方法适用于各类恶臭源以不同形式排放的气体样品和环境空气样品臭气浓度的测定。样品包括仅含一种恶臭物质的样品和含两种及两种以上恶臭物质的复合臭气样品。

通过研究和实验验证，本标准明确了监测方法的精密度和准确度，满足我国现行的关于恶臭污染中有关臭气浓度标准的测定要求。

5.2 方法原理

修订后的方法原理与原标准一致。三点比较式臭袋法测定恶臭气体浓度，是先将三只无臭袋中的二只充入无臭空气、另一只则按一定稀释比例充入无臭空气和被测恶臭气体样品供嗅辨员嗅辨，当嗅辨员正确识别有臭气袋后，再逐级进行稀释、嗅辨，直至稀释样品的臭气浓度低于嗅辨员的嗅觉阈值时停止实验。每个样品由若干名嗅辨员同时测定，最后根据嗅辨员的个人阈值和嗅辨小组成员的平均阈值，求得臭气浓度。

5.3 试剂和材料

5.3.1 甲基环戊酮、β-苯乙醇、γ-十一碳酸内酯、β-甲基吡啶、异戊酸等五种标准物质及液体石蜡。

考虑到嗅辨员嗅阈值的广域度，嗅辨员的考核溶液与原标准一致，甲基环戊酮、β-苯乙醇、γ-十一碳酸内酯、β-甲基吡啶、异戊酸等五种标准物质用于标准臭液的制备。液体石蜡作为标准臭液溶剂。

5.3.2 活性炭和分子筛

制备洁净空气所用的活性炭，选用食品医用级颗粒状活性炭（活性炭颗粒尺寸为 2.5~5mm）或活性炭棉；分子筛选用 5A 分子筛。

5.3.3 聚对苯二甲酸酯（PET）材质的嗅辨袋、聚四氟乙烯（PTFE）和聚氟乙烯（PVF）材质的采样袋；聚四氟乙烯（PTFE）材质的采样管；硅橡胶的短连接管和胶塞。

根据市场调研，可制备气袋的材质主要有：聚氨酯（PU）、聚氯乙烯（PVC）、聚酰胺（PA）、聚丙烯（PP）、聚氟乙烯（PVF）、聚乙烯（PE）、聚对苯二甲酸酯（PET）、聚四氟乙烯（PTFE）、低密度聚乙烯（LDPE）、聚苯乙烯（PS）。

其中，聚氨酯（PU）不易加工成气袋，且高温有异味产生；聚氯乙烯（PVC）对光和热的稳定性差；聚酰胺（PA）有明显异味；聚乙烯（PE）在大气、阳光和氧的作用下，会发生老化，且具有一定的吸附性。此上述 4 种物质不适宜制作恶臭采样及分析气袋。

对其余材质聚丙烯（PP）、聚氟乙烯（PVF）、聚对苯二甲酸酯（PET）、聚四氟乙烯（PTFE）、低密度聚乙烯（LDPE）、聚苯乙烯（PS）的气袋进行嗅辨空白实验，即将气袋充入洁净空气进行臭气浓度实验。实验分两部分进行，首先充入洁净空气后直接进行嗅觉实验，然后在光照 24 小时后，再进行嗅觉实验。

其中聚丙烯（PP）直接嗅觉实验结果为 13（无量纲），在光照 24 小时后，嗅辨实验结果为 22（无量纲）；低密度聚乙烯（LDPE）直接实验结果为 <10（无量纲），在光照 24 小时

后，嗅辨实验结果为 15（无量纲）；聚苯乙烯（PS）直接实验结果为 <10（无量纲），在光照 24 小时后，嗅辨实验结果为 12（无量纲）。此上述 3 种物质光照下易分解，有异味产生。聚氟乙烯（PVF）、聚对苯二甲酸酯（PET）、聚四氟乙烯（PTFE）直接实验结果和在光照 24 小时后实验结果均 <10。聚四氟乙烯（PTFE）和聚氟乙烯（PVF）硬度相对聚对苯二甲酸酯（PET）较大，适宜用作采样袋，聚对苯二甲酸酯（PET）适宜用作嗅辨袋。

5.3.4 正丁醇标准气体

参照欧标（BS EN13725-2003），选用正丁醇气体与氮气的摩尔比为 60×10^{-6} 的标准气体用于嗅辨员管理培训。根据国家环境保护标准技术研讨会专家意见，选取正丁醇气体与氮气的摩尔比为 800×10^{-9} 、 12×10^{-6} 、 80×10^{-6} 标准气体用于实验室间方法验证。

5.4 仪器和设备

5.4.1 实验材质

（1）真空瓶：按其容积大小，分为大、中、小三个规格，容量约为 10L、3L、1.5L。采用硼硅玻璃制造，具有 2 kg/cm^2 的抗压能力，两端用硅橡胶塞和硅橡胶管密封。

（2）真空表：量程 $-0.1 \sim 0 \text{ MPa}$ ，最小分度值低于或等于 5 KPa，精度至少达到 2.5 级。

（3）医用注射器：硼硅玻璃材质，型号包括 300 ml、100 ml、50 ml、10 ml、5 ml、1 ml、500 μl 、100 μl ，根据实验具体需要，可增加其他型号注射器。

（4）医用注射器针头：不锈钢材质。针头直径选择 1.2 mm、0.9 mm、0.6 mm，根据实验具体需要，可增加其他型号注射器针头。

（5）采样袋连接头和嗅辨袋接头：不锈钢材质或硼硅玻璃材质。

（6）无油空压机：在分析过程中使用的空压机应为无油空压机，压缩空气流速应大于 30 L/min。

（7）无油真空泵：抽气流速大于 30 L/min 的无油真空泵，应能克服烟道及采样系统阻力，可用隔膜泵或旋片抽气泵。当流量计放在抽气泵出口端时，抽气泵应不漏气。

（8）气袋采样箱系统：应有足够的气密性，能够形成 50kPa 的负压，流量计量程为 0.4~4 L/min，精确度不低于 2.5%。气密性良好，无味且不易破损的硬质材料所制，根据采样具体需要，可增加其他容积的真空采样箱。

（9）采样袋和嗅辨袋：采样采用聚酯或氟聚合物等材质，规格有 5L、10L、30L 等类型。嗅辨袋容量 3L，选用聚对苯二甲酸酯（PET）或聚氟乙烯（PVF）材质，出口处附有内径 10 mm，外径 12 mm，长 6 cm 的玻璃管及硅橡胶塞，3 个为一组。

以上设备均选用没有气味干扰的不锈钢或硼硅玻璃材质的真空瓶、注射器、采样袋接头等相关配件，空压机、真空泵均选用无油泵。

真空瓶选取依据《恶臭污染环境监测技术规范》（HJ 905-2017）附录 A1.1、A1.2 要求给出；空压机、真空泵依据《恶臭污染环境监测技术规范》（HJ 905-2017）附录 A 3.2、A 3.1 要求给出；气袋采样箱系统依据《恶臭污染环境监测技术规范》（HJ 905-2017）附录 A 2.2 要求给出。

真空表根据《恶臭污染环境监测技术规范》（HJ 905-2017）要求，采样瓶在采样前排抽真空至负压 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，观测并记录瓶内压力，至少放置 2 小时，真空瓶压力变化不超过规

定负压 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ 的 20%。结合《一般压力表》(GB/T 1226-2001) 所规定的产品分类细则, 量程-0.1~0MPa、最小分度值低于或等于 5 KPa、精度至少达到 2.5 级的真空表可满足本标准真空压力测试要求。

以上设备用于臭气浓度采样和实验分析。

5.4.2 标准嗅液配制

- (1) 万分之一天平, 精确至 0.1mg
- (2) 1000 ml 棕色容量瓶
- (3) 称量瓶

以上设备为满足标准嗅液配制精度要求, 用于标准嗅液配置。

5.4.3 嗅辨员培训管理

(1) 无油空气压缩机: 选用容积式无油空压机, 配有除尘、除湿、除油装置。压缩空气流速应大于 30 L/min。

依据《恶臭污染环境监测技术规范》(HJ 905-2017) 附录 A 3.2 要求, 选用压缩空气流速应大于 30 L/min 可以有效克服管路、活性炭填充段的阻力, 在较短时间内将无臭空气充满嗅辨袋, 保证实验室连续、快速、顺利开展。用于洁净空气的制备, 测定嗅辨员的阈值。

- (2) 注射器、采气袋、嗅辨袋等。

用于正丁醇标气的臭气浓度测定, 以便测定嗅辨员的阈值。

5.4.4 现场监测技术

- (1) 气袋采样箱系统
- (2) 真空瓶和采气袋

5.4.5 分析实验

- (1) 无油空气压缩机

(2) 无臭空气净化装置: 无臭空气净化装置由分气器、玻璃瓶、活性炭、分子筛、气体分散管、供气量调节阀和连接管等组成。分气器、玻璃瓶和气体分散管均应采用硼硅玻璃材质。供气量调节阀材质应选用无味材料。连接管为 PTFE 材质或硅橡胶材质短管。

空压气的选取依据《恶臭污染环境监测技术规范》(HJ 905-2017) 附录 A 3.2 要求, 无臭空气净化装置沿用原标准, 用于洁净空气的制备。

- (3) 注射器、采气袋、嗅辨袋等。

用于正丁醇标气和实际采集样品的臭气浓度测定。

5.5 样品

5.5.1 嗅辨员培训管理

以正丁醇气体与氮气的摩尔比为 60×10^{-6} 的标准气体作为标准气体样品, 用于测定嗅辨员的正丁醇阈值。

5.5.2 现场监测技术

恶臭样品的采集主要包括有组织源采样与环境及周界无组织源采样, 本标准仅涉及臭气浓度的采样。

5.5.2.1 有组织源样品

有组织源样品采集按 HJ905 中 5.1 执行。

5.5.2.2 环境及周界无组织源样品

环境及周界无组织源样品采集按 HJ905 中 5.2 执行。

5.5.3 分析实验

以一定浓度的正丁醇（58 ppm）、苯乙烯（55.9 ppm、0.791 ppm、8.84 ppm）、硫化氢（123.5 ppb、50.3 ppb）标准气体样品和实际采集样品作为实验样品，进行分析实验。

5.6 分析步骤

5.6.1 实验材质

活性炭、采样袋和嗅辨袋、橡胶管和橡胶塞、配气系统连接管等各类材质参照《Air quality-Determination of odour concentration by dynamic olfactometry, BS EN13725:2003》相关规定执行。

真空瓶、真空表、注射器、注射器针头、采样袋接头、嗅辨袋接头、空压机、真空泵、真空采样箱等材质、规格和技术参数均参照《Air quality-Determination of odour concentration by dynamic olfactometry, BS EN13725:2003》相关规定执行。

有关嗅辨实验室的相关内容，包括：环境条件、嗅辨室材料、评价小间、配气区和样品准备区等，参照《感官分析建立感官分析实验室的一般导则》（GB/T 13868-2009/ISO 8589:2007）和《恶臭嗅觉实验室建设技术规范》（HJ 865-2017）相关规定，并结合恶臭嗅觉实验室特点执行。

5.6.2 标准嗅液配置

（1）标准臭液贮备液：

用恒重的称量瓶分别称取 0.632 g（精确至 0.1 mg）甲基环戊酮，0.200 g（精确至 0.1 mg）β-苯乙醇，0.632 g（精确至 0.1 mg）γ-十一碳酸内酯，0.200 g（精确至 0.1 mg）β-甲基吡啶，0.200 g（精确至 0.1 mg）异戊酸，再向以上称量瓶中加入液体石蜡，继续称量至 20.000 g。用玻璃棒搅拌，使臭液纯品于液体石蜡中充分溶解、混匀，配制成为浓度分别为 $10^{-2.0}$ 的 β-苯乙醇， $10^{-2.0}$ 的异戊酸， $10^{-1.5}$ 的甲基环戊酮， $10^{-2.0}$ 的 β-甲基吡啶， $10^{-1.5}$ 的 γ-十一碳酸内酯标准臭液贮备液。将各贮备液转移至棕色瓶中密封保存，在冰箱 4℃ 条件下可保存半年。

（2）标准臭液使用液：

使用 10 ml 或 1 ml 移液管分别移取标准贮备液甲基环戊酮 1.00 ml，β-苯乙醇 10.0 ml，γ-十一碳酸内酯 1.00 ml，β-甲基吡啶 1.00 ml 和异戊酸 1.00 ml，于 5 个 1000 ml 棕色容量瓶中，以液体石蜡定容。混匀后分装成安瓿瓶，即配制成为所需浓度的标准臭液使用液。标准臭液在冰箱 4℃ 条件下可保存两年。

5.6.3 嗅辨员培训管理

嗅辨员培训管理选用参照欧标《Air quality-Determination of odour concentration by dynamic olfactometry, BS EN13725:2003》，选用正丁醇作为标准物质，根据国内外资料调查，仅在欧标中有完善的嗅辨员管理方法，且正丁醇作为挑选和管理嗅辨员在多个国家广泛应用。为了合理验证嗅辨员的阈值浓度以及其嗅觉阈值的灵敏度，我们进行了如下实验研究：

（1）静态配气法广普适用性实验检验

对于静态配气法对嗅辨员阈值浓度检验，先后选取 58 名和 32 名大学生嗅辨员进行嗅阈值测定尝试，对每名嗅辨员正丁醇的嗅阈值进行实验分析。以接近 60 ppm 的正丁醇作为标准气体物质，进行稀释嗅辨实验，以手动三点比较式嗅袋法进行配气操作，以有组织源样品分析稀释梯度对接近 60 ppm 正丁醇标准气体进行实验分析。静态配气法主要检验现有实验条件下，我国国标方法（3 作为稀释倍数梯度）能否满足嗅辨员阈值浓度在 20~80 ppb 之间且嗅辨员对于正丁醇气体的平均阈值标准偏差的反对数小于 2.3 的要求。

(2) 标准实验室内专业嗅辨员的实验方法检验

选取 6 名受过专门训练的嗅辨员，以接近 60 ppm 的正丁醇作为标准气体物质，进行稀释嗅辨实验，以有组织源样品分析稀释梯度对接近 60 ppm 的正丁醇标准气体进行实验分析。主要检验国标方法能否满足嗅辨员精密度检验要求。

(3) 经过考核培训过的嗅辨员对方法进行追踪实验检验

选取 10 名嗅辨员进行为期 2 个月的方法追踪实验检验，以接近 60 ppm 的正丁醇作为标准气体物质，进行稀释嗅辨实验，研究国标方法对嗅辨员进行管理的可行性。

实验设计如下：

配气员取 3 只 3 L 嗅辨袋，3 只袋上分别标明 A、B、C 号，将其中一只按初始稀释倍数，将标准气体定量注入充入洁净空气的气袋，其余两只仅充满洁净空气，然后将气袋发给嗅辨员进行嗅辨，如果嗅辨员的嗅辨结果正确，则进行下一级的稀释；如果嗅辨员的嗅辨结果出现错误时，则实验终止。计算嗅辨员的个人嗅阈值 X：

$$X = \frac{\lg a_1 + \lg a_2}{2} \quad (1)$$

式中：a₁---个人正解最大稀释倍数

a₂---个人误解稀释倍数

62.1ppm 正丁醇标准气体的臭气浓度计算 Y:

$$Y=10^X \quad (2)$$

式中：Y---正丁醇标准气体的臭气浓度

X---嗅辨员嗅阈值

表 4 有组织源样品分析稀释梯度

稀释倍数（倍）	10	30	100	300	1000	3000	1 万	3 万	10 万	...
样品注入体积（mL）	300	100	30	10	3	1	0.3	0.1	0.03	...

嗅辨员对正丁醇的阈值浓度为：

$$C=60/Y \times 10^3 \quad (3)$$

式中：C---嗅辨员对正丁醇的阈值浓度（ppb）

Y---正丁醇标准气体的臭气浓度

以上实验重复 10 次，得出每名嗅辨员对于正丁醇气体的平均阈值浓度，按照欧标要求，判断一个嗅辨员是否满足要求，应符合两个条件：1、正丁醇阈值浓度范围在 20~

80ppb；2、嗅辨员对于正丁醇气体个人阈值的标准偏差的反对数，判断其是否小于等于 2.3。

标准偏差计算公式如下：

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}} \quad (4)$$

式中： y_i ---个人嗅阈值；

\bar{y} ---10 次实验结果的个人嗅阈值平均值；

n ---实验样本数。

判断嗅辨员对于正丁醇气体的个人阈值的标准偏差的反对数小于等于 2.3，即 $10^S \leq 2.3$ 。

5.6.4 分析实验

修订后的标准在分析实验中有两方面的调整。

首先，提供了压力稀释法进行嗅辨气袋的配制，根据理想气体状态方程， $PV=nRT$ ，在温度和体积不变的情况下，其压强同质量成正比，质量之比，就是稀释比，因此，在二个不同压力下的等温等容气体，压力比就是稀释比。

其次，修订后的标准中将有组织源样品嗅辨员小组改为 4 人小组，根据《感官分析 方法学 采用三点选配法（3-AFC）测定嗅觉、味觉和风味觉察阈值的一般导则》（GB/T22366-2008/ISO13301:2002）5.5.4，关于评价人数的选取，标准规定，当评价人数较少时，应增加样品递交次数，以便获得足够的数量。因此，标准规定每个臭气样品实验重复进行两次，臭气样品嗅辨实验后，配气员将两次嗅辨结果进行 t 检验，如 t 检验结果表明两次嗅辨结果无显著差异，则用两组嗅辨员阈值（8 个数据）计算平均阈值。

以有组织源样品分析稀释梯度对以一定浓度的正丁醇（58 ppm）、苯乙烯（55.9 ppm、0.791 ppm、8.84 ppm）、硫化氢（123.5 ppb）气体和实际工厂采集样品气体进行实验分析，按照原标准中有组织源分析实验方法与新修订标准中有组织源分析实验方法进行比对试验，验证两种方法间有无显著性差异。

此外，以一定浓度的硫化氢（50.3 ppb）气体，进行 6 组分析实验，验证修订方法与原方法的差异。

选取两组嗅辨员，一组为 6 人小组，另一组为 4 人小组，将气体样品按照 10、30、100、1000、3000……梯度稀释倍数，每个稀释倍数平行配制 2 组臭气样品，第一组按照原标准方法进行实验嗅辨，另一组按照修订方法进行实验嗅辨，4 人小组每个稀释倍数实验重复两次，计算两种方法间的偏差。

（1）修订实验方法：

配气员将 12 只 3 L 嗅辨袋分成 4 组，每一组的 3 只袋上分别标明 A、B、C 号，将其中一只按初始稀释倍数定量注入样品气体后充满洁净空气，其余两只仅充满洁净空气，然后将 4 组气袋发给 4 名嗅辨员嗅辨，每个稀释倍数实验进行两次。

每个稀释倍数嗅辨实验后，配气员将两组嗅辨结果进行 t 检验，如 t 检验结果表明两组

数据无显著差异则，则该稀释倍数嗅辨实验结束，如 t 检验结果表明两组数据存在显著性差异，则再对该稀释倍数补充实验一次。

实验终止判定

当同一稀释倍数两次嗅辨实验中，均为四名嗅辨员嗅辨结果为错误时，则嗅辨实验结束。

(2) 原标准实验方法：

按照三点比较式嗅袋法中，有组织源实验分析方法进行。

5.7 结果计算

5.7.1 嗅辨员培训管理

(1) 静态配气法广普适用性实验检验

静态配气法广普适用性实验分两次进行，第一次实验的目的是为了考察在 3 倍稀释梯度下，嗅辨员对于正丁醇的阈值浓度能否满足 20~80 ppb 的要求；第二次实验是在第一次实验基础上，对嗅辨员进行适当培训后，进一步验证嗅辨员对于正丁醇的阈值浓度。

第一次实验是对 58 名大学生嗅辨实验员正丁醇阈值进行初步测试，正丁醇标气浓度为 62.1 ppm，阈值实验共进行 10 轮，每轮实验按照目前的标准方法规定的稀释梯度进行配气、嗅辨，第一次实验嗅辨实验员正丁醇阈值实验结果见表 5，实验用嗅辨实验员正丁醇阈值分布见图 4。

分析表 5 实验结果，结合欧标中判定嗅辨员是否符合要求的两个条件，即：1、正丁醇阈值范围在 20~80 ppb；2、嗅辨员对于正丁醇气体的个人阈值的标准偏差的反对数 (10^s)，判断其是否小于 2.3。可以看出，参与实验的 58 人中，符合阈值浓度范围 (20~80 ppb) 的嗅辨员共 37 人，占总人数的 63.8%。嗅辨实验员对于正丁醇气体平均阈值标准偏差的反对数计算结果 (10^s) 中，小于 2.3 的仅 5 人。同时满足上述两个条件的仅 1 人。

以上实验数据分析表明，利用目前的实验条件和静态实验方法，按照我国国标方法进行实验，基本可以实现嗅辨员的阈值要求 (20~80 ppb)，但是受稀释倍数影响，以及实验条件和嗅辨实验员的嗅辨经验限制，嗅辨实验员阈值的总体标准偏差较大，尚不能满足嗅辨员管理培训要求。

从正丁醇阈值浓度分布图 4 可以看出，嗅辨实验员的阈值浓度在 25.3~284.9 ppb 之间，正丁醇阈值浓度范围符合实验用嗅辨员要求的 37 名实验员，在这 37 人中，有 28 人阈值浓度在 40~80 ppb 之间，占符合阈值人数的 75.7%，有 9 人阈值浓度小于 40 ppb。由正丁醇阈值浓度资料可知，正丁醇的平均阈值浓度为 40 ppb，我们的实验结果是合理的，符合科学要求。

基于第一次的实验结果，课题组改善了实验环境，实验前对嗅辨实验员进行适当培训，使其基本适应正丁醇气味特征，且加大实验频次，进行了第二次实验。第二次实验是对 32 名大学生嗅辨实验员正丁醇阈值进行测试，实验选在市环保局约 200 m² 的大会议室进行，正丁醇标气浓度为 58 ppm，阈值实验共进行 20 轮，每轮实验仍按照目前的标准方法规定的稀释梯度进行配气、嗅辨，第二次实验嗅辨实验员正丁醇阈值实验结果见表 6，实验用嗅辨实验员正丁醇阈值分布见图 5。

分析表 6 实验结果，改善实验环境并对嗅辨实验员进行适当培训后，参与实验的 32 人

中，符合阈值浓度范围（20~80 ppb）的嗅辨实验员达 30 人，占总人数的 93.8%。嗅辨实验员对于正丁醇气体平均阈值标准偏差的反对数计算结果（ 10^s ）中，小于 2.3 的仅 2 人。

从正丁醇阈值浓度分布图 5 可以看出，嗅辨员的阈值浓度在 29.8~187.7 ppb 之间，正丁醇阈值浓度范围符合实验用嗅辨员要求的 30 人，在这 30 人中，有 26 人阈值浓度在 40~80 ppb 之间，占符合阈值人数的 86.7%。

以上两组实验结果可以看出，利用正丁醇作为培训物质对嗅辨员进行管理，在现有实验条件下，我国国标方法（3 作为稀释倍数梯度）可以实现嗅辨员阈值浓度在 20~80 ppb 之间的检验要求，但未经培训的嗅辨员尚不能满足嗅辨员对正丁醇气体的个人阈值的标准偏差的反对数小于 2.3 的要求。

表 5 静态配气法 58 名实验员正丁醇阈值实验结果

嗅辨员 实验次序	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号	7 号	8 号	9 号	10 号	11 号	12 号	13 号	14 号	15 号	16 号	17 号	18 号	19 号	20 号
1	3.74	3.24	3.24	2.74	3.24	2.74	2.74	2.24	2.74	2.24	3.24	2.24	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	3.74	3.24	3.24
2	2.24	3.24	3.24	3.24	3.24	2.24	2.24	3.24	2.74	2.24	2.24	2.74	3.74	2.24	3.74	2.74	2.74	2.24	3.24	3.24
3	3.24	3.24	3.74	2.74	3.74	2.24	2.24	2.24	3.74	2.24	2.74	2.24	2.74	3.74	3.24	2.24	2.74	3.24	3.24	3.74
4	2.24	2.24	3.24	2.24	3.74	2.24	2.24	2.74	2.24	2.24	3.24	2.24	2.24	2.74	2.74	2.74	3.24	2.24	2.24	3.24
5	2.74	3.74	2.24	3.74	3.24	3.74	2.24	2.74	3.24	3.74	3.74	2.74	2.74	3.24	2.74	2.24	3.74	2.74	3.74	2.24
6	2.74	2.74	2.74	3.74	2.74	3.74	2.24	3.24	3.24	3.74	2.74	2.74	2.74	3.24	2.24	2.74	3.24	2.74	2.74	2.74
7	3.24	2.24	2.74	2.24	2.74	2.74	3.24	2.24	3.74	2.24	3.24	2.74	2.74	2.24	2.74	2.74	3.74	3.24	2.24	2.74
8	3.24	2.74	3.24	2.24	2.74	3.74	3.24	2.74	3.24	3.74	2.74	3.74	2.24	2.24	2.24	2.24	3.24	3.24	2.74	3.24
9	3.74	2.74	2.74	2.74	2.24	2.74	2.24	3.74	3.74	2.74	2.24	2.74	2.74	3.24	2.74	2.24	3.74	3.74	2.74	2.74
10	3.24	3.24	2.74	2.24	2.74	3.24	2.74	2.24	3.74	3.74	3.24	2.24	3.74	3.74	2.24	2.24	3.74	3.24	3.24	2.74
平均阈值	3.04	2.94	2.99	2.79	3.04	2.94	2.54	2.74	3.24	2.89	2.94	2.64	2.84	2.94	2.74	2.49	3.29	3.04	2.94	2.99
阈值浓度 (ppb)	56.7	71.4	63.6	100.8	56.7	71.4	179.5	113.1	35.8	80.0	71.4	142.4	89.9	71.4	113.1	201.0	31.9	56.7	71.4	63.6
嗅辨员阈值 标准偏差 (S)	0.537	0.483	0.425	0.599	0.483	0.632	0.422	0.527	0.527	0.747	0.483	0.459	0.516	0.587	0.471	0.264	0.438	0.537	0.483	0.425
10 ^S	3.447	3.041	2.660	3.968	3.041	4.290	2.640	3.365	3.365	5.587	3.041	2.881	3.284	3.863	2.961	1.835	2.740	3.447	3.041	2.660

续表 5 静态配气法 58 名实验员正丁醇阈值实验结果

嗅辨员 实验次序	21号	22号	23号	24号	25号	26号	27号	28号	29号	30号	31号	32号	33号	34号	35号	36号	37号	38号	39号	40号
1	2.74	2.74	2.74	3.74	2.24	3.74	3.24	3.74	2.24	2.74	2.24	3.74	3.74	3.74	2.24	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74
2	2.24	2.24	2.74	2.74	2.24	2.24	3.74	2.74	3.74	2.24	3.24	3.74	2.24	2.74	2.24	2.24	3.74	2.24	3.74	3.74
3	3.74	3.74	2.74	3.24	2.24	2.74	3.74	2.74	2.74	2.74	3.24	3.24	2.74	3.24	2.24	3.74	2.74	3.74	2.74	3.24
4	2.24	3.74	2.24	2.74	2.24	2.74	2.24	3.74	3.24	2.74	3.74	3.74	3.24	2.74	2.24	2.74	3.24	2.74	2.74	2.24
5	3.74	3.24	3.24	3.74	2.24	2.24	3.74	2.74	3.24	3.24	3.24	3.24	3.74	3.24	2.24	2.74	3.24	3.74	3.74	3.74
6	2.74	2.74	3.74	3.74	2.24	2.24	3.74	2.74	2.74	2.24	2.74	2.24	2.74	3.24	2.74	2.74	3.24	2.74	2.74	2.74
7	3.74	3.24	2.74	2.74	2.24	2.24	3.24	2.74	3.24	3.74	3.24	3.74	3.74	2.74	2.24	2.74	3.24	2.24	2.74	3.74
8	2.74	2.74	2.24	3.24	2.74	2.24	2.74	2.24	3.74	2.24	2.74	2.74	3.74	2.74	2.24	2.74	3.24	2.74	3.74	2.74
9	2.74	2.74	2.74	2.74	2.24	3.24	2.74	2.24	3.74	2.74	2.74	3.74	3.74	3.24	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74
10	2.74	2.74	3.24	3.74	2.74	2.24	3.74	2.24	2.74	3.74	3.74	3.74	2.74	3.74	2.74	2.24	3.24	3.74	3.24	2.74
平均阈值	2.94	2.99	2.84	3.24	2.34	2.59	3.29	2.79	3.14	2.84	3.09	3.39	3.24	3.14	2.39	2.74	3.14	2.94	3.09	3.04
阈值浓度 (ppb)	71.4	63.6	89.9	35.8	284.9	159.6	31.9	100.8	45.0	89.9	50.5	25.3	35.8	45.0	253.5	113.1	45.0	71.4	50.5	56.7
嗅辨员阈值 标准偏差 (S)	0.587	0.486	0.459	0.471	0.211	0.530	0.550	0.550	0.516	0.568	0.474	0.530	0.577	0.394	0.242	0.408	0.316	0.587	0.474	0.537
10 ^S	3.863	3.061	2.881	2.961	1.625	3.386	3.550	3.550	3.284	3.695	2.981	3.386	3.779	2.480	1.744	2.560	2.071	3.863	2.981	3.447

续表 5 静态配气法 58 名实验员正丁醇阈值实验结果

嗅辨员 实验次序	41号	42号	43号	44号	45号	46号	47号	48号	49号	50号	51号	52号	53号	54号	55号	56号	57号	58号
1	3.24	3.24	2.74	2.24	2.74	2.24	3.24	3.24	2.24	2.24	2.24	2.74	2.74	3.24	3.74	2.74	2.74	2.74
2	2.74	3.74	3.24	3.24	3.74	3.74	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.74	2.74	3.24	2.74	3.74	2.24	3.24
3	3.74	3.24	2.74	3.74	3.74	3.74	3.24	3.24	3.24	2.74	2.74	2.74	2.24	3.24	3.74	2.74	2.24	2.74
4	3.74	3.74	3.24	3.24	2.74	2.74	2.24	2.24	2.24	2.74	2.24	2.24	2.24	3.74	2.24	2.74	2.24	3.74
5	3.74	3.74	3.74	3.24	3.74	2.74	2.74	3.24	3.24	2.24	3.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.24	2.74
6	2.24	2.74	2.24	2.74	2.74	2.74	2.24	3.74	2.74	2.74	2.74	3.24	2.74	2.24	3.24	2.74	3.24	2.74
7	3.74	2.74	2.24	2.74	2.74	3.24	2.74	2.74	2.24	2.74	2.74	2.24	2.24	3.24	2.74	3.74	2.74	2.24
8	2.74	3.74	2.74	3.24	3.74	3.74	3.24	3.74	2.74	2.24	3.74	2.24	3.74	3.74	2.74	3.24	2.24	3.74
9	3.24	3.74	3.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	3.74	2.74	2.74	2.74	2.24	3.74	2.74	3.24	3.24	2.74
10	3.74	3.24	3.24	2.74	2.74	3.74	3.74	3.24	2.24	2.24	2.74	3.74	3.24	3.24	3.74	3.74	2.24	2.24
平均阈值	3.29	3.39	2.99	2.99	3.14	3.14	2.84	3.04	2.69	2.49	2.79	2.74	2.69	3.24	3.04	3.14	2.54	2.89
阈值浓度 (ppb)	31.9	25.3	63.6	63.6	45.0	45.0	89.9	56.7	127.0	201.0	100.8	113.1	127.0	35.8	56.7	45.0	179.5	80.0
嗅辨员阈值 标准偏差 (S)	0.550	0.412	0.540	0.425	0.516	0.568	0.516	0.537	0.550	0.264	0.550	0.471	0.497	0.471	0.537	0.459	0.422	0.530
10 ^S	3.550	2.580	3.468	2.660	3.284	3.695	3.284	3.447	3.550	1.835	3.550	2.961	3.142	2.961	3.447	2.881	2.640	3.386

表 6 静态配气法 32 名实验员正丁醇阈值实验结果

嗅辨员 实验次序	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号	7 号	8 号	9 号	10 号	11 号	12 号	13 号	14 号	15 号	16 号
1	3.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	3.24	2.74	2.74	3.24	2.74
2	2.74	2.24	2.24	2.74	2.74	2.74	3.74	2.24	3.74	2.24	3.74	3.74	3.74	3.74	2.74	2.74
3	3.74	2.24	2.24	2.24	3.24	3.24	3.24	3.74	3.74	3.24	3.24	3.24	3.74	3.74	2.24	2.74
4	3.24	2.74	3.24	2.24	2.74	3.24	3.24	3.74	2.74	2.24	2.74	2.74	3.24	2.24	3.74	3.74
5	3.24	2.74	2.74	2.74	2.74	2.24	3.74	2.74	2.74	2.24	2.74	2.24	2.74	2.24	2.24	3.24
6	3.74	3.74	3.74	3.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.24	2.74	3.74	3.74	2.74	3.74	2.24
7	3.24	2.24	2.74	2.74	3.24	2.24	3.24	3.74	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24
8	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.74	3.74	3.24	2.24	2.24	3.24	3.74	3.24	3.74	2.74	2.74
9	2.74	3.74	2.24	3.74	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	2.74	2.74	3.24	3.24	2.24	2.74
10	3.74	3.74	3.74	3.74	2.74	2.74	2.74	3.24	3.24	2.74	3.74	3.24	3.74	3.74	2.74	3.74
11	3.24	3.74	3.24	3.24	2.74	2.24	2.24	3.24	3.74	2.24	3.74	2.24	3.74	2.24	2.24	3.74
12	2.24	2.24	3.24	3.74	2.74	2.74	2.74	3.24	3.24	2.74	3.24	3.74	3.24	2.74	3.74	2.74
13	3.24	3.24	3.24	3.24	2.74	3.74	3.24	3.74	3.74	2.74	3.74	3.74	3.24	2.74	2.74	2.74
14	3.74	3.74	3.24	3.24	2.24	3.74	3.74	3.24	2.74	3.74	2.24	2.74	2.74	3.24	3.74	2.74
15	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	2.24	2.74	3.24	2.24	3.24	3.24	2.74	2.24	3.24	2.24
16	2.74	2.74	2.74	3.74	3.24	3.24	2.74	3.74	3.74	2.24	3.74	2.24	2.74	2.24	3.74	2.74
17	2.74	2.24	2.74	2.74	3.24	2.74	3.74	2.24	2.24	2.24	2.24	2.74	2.74	2.74	2.24	2.74
18	2.74	2.74	3.24	3.24	3.74	3.24	2.24	3.24	3.24	2.24	2.24	2.24	2.24	3.74	2.74	3.74
19	3.74	3.24	2.74	3.74	2.74	3.24	3.24	3.24	3.74	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	3.74	3.24
20	3.74	2.24	3.24	3.74	3.24	3.74	2.24	3.24	3.24	2.24	3.24	3.24	3.24	3.24	2.24	3.74
平均阈值	3.19	2.94	2.94	3.19	2.92	3.04	3.04	3.17	3.12	2.57	3.04	3.02	3.12	2.94	2.92	2.97
阈值浓度 (ppb)	37.47	66.67	66.67	37.47	70.56	52.92	52.92	39.67	44.51	158.04	52.92	56.04	44.51	66.67	70.56	62.91
嗅辨员阈值 标准偏差 (S)	0.484	0.594	0.441	0.510	0.335	0.497	0.548	0.467	0.535	0.467	0.548	0.573	0.483	0.594	0.634	0.525
10 ^S	3.048	3.925	2.762	3.239	2.165	3.143	3.530	2.929	3.427	2.929	3.530	3.741	3.043	3.925	4.305	3.350

续表 6 静态配气法 32 名实验员正丁醇阈值实验结果

嗅辨员 实验次序	17 号	18 号	19 号	20 号	21 号	22 号	23 号	24 号	25 号	26 号	27 号	28 号	29 号	30 号	31 号	32 号
1	2.24	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	3.24	2.24	3.74	2.24	2.74	3.74	2.74	2.74	3.24	2.74
2	3.24	3.24	2.74	2.74	2.24	2.74	2.24	2.74	2.74	3.74	2.74	3.74	2.74	2.74	3.24	2.74
3	2.24	3.24	3.24	2.74	3.24	2.24	3.24	2.24	3.24	3.24	3.74	3.74	3.24	3.24	3.24	2.74
4	3.74	2.74	3.74	2.74	3.24	2.24	2.24	3.24	2.24	2.74	2.24	3.74	3.24	3.24	3.24	2.74
5	3.74	3.24	2.74	2.24	2.24	2.74	2.74	2.74	2.24	2.24	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74
6	3.74	2.24	2.74	2.74	3.74	3.74	3.74	3.74	3.74	3.74	3.24	3.74	3.74	3.74	2.24	3.74
7	3.74	3.74	2.74	2.74	2.24	2.74	2.24	2.74	2.74	2.74	3.74	2.24	3.74	2.24	2.24	2.74
8	2.24	2.74	2.74	2.24	3.74	2.24	3.24	3.24	2.24	2.24	3.24	3.24	2.24	2.74	3.24	2.74
9	2.74	2.74	2.74	2.24	3.74	3.74	3.74	2.74	3.74	3.74	3.74	2.74	2.24	2.74	2.24	2.24
10	3.74	2.74	3.24	2.24	3.24	2.24	2.74	3.24	3.74	3.24	3.24	2.74	2.24	2.24	2.24	2.74
11	2.74	2.74	3.24	2.24	2.74	3.74	3.74	3.74	3.74	2.74	3.24	3.74	3.74	2.74	2.24	3.74
12	3.24	3.74	2.24	2.24	2.74	2.74	3.74	2.74	2.74	3.74	3.24	3.74	2.74	2.24	2.74	3.74
13	2.74	2.74	2.24	2.24	3.74	2.24	3.74	2.74	2.24	2.74	3.24	3.74	3.74	3.24	3.24	3.74
14	3.74	3.74	2.24	2.74	2.24	3.74	3.24	3.24	3.24	2.24	2.24	3.74	3.74	2.74	3.24	3.74
15	2.24	3.24	2.74	2.24	2.74	3.24	3.74	2.24	2.74	2.74	2.74	2.74	2.24	3.24	3.74	3.74
16	2.24	2.24	3.74	3.24	2.24	2.74	2.24	2.74	2.74	2.24	2.74	2.74	2.24	2.74	2.74	2.24
17	3.74	2.74	2.24	2.24	2.24	3.24	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.24
18	2.24	2.74	3.24	2.24	3.74	3.74	2.24	2.74	3.74	3.74	3.24	3.74	2.74	3.24	2.24	3.74
19	3.74	3.74	3.74	2.24	3.74	3.74	3.74	3.24	3.74	3.74	2.74	3.74	2.74	3.74	3.74	3.74
20	3.24	3.74	3.74	2.74	3.74	2.24	3.24	3.24	2.24	2.74	2.74	2.74	2.74	3.74	3.74	2.74
平均阈值	3.07	3.04	2.94	2.49	3.02	2.94	3.09	2.92	3.02	2.97	3.02	3.29	2.92	2.94	2.92	3.07
阈值浓度 (ppb)	49.96	52.92	66.67	187.70	56.04	66.67	47.15	70.56	56.04	62.91	56.04	29.76	70.56	66.67	70.56	49.96
嗅辨员阈值 标准偏差 (S)	0.654	0.497	0.523	0.303	0.638	0.616	0.609	0.438	0.617	0.595	0.444	0.536	0.568	0.470	0.545	0.591
10 ^S	4.513	3.143	3.335	2.011	4.347	4.127	4.066	2.739	4.142	3.940	2.777	3.432	3.701	2.952	3.505	3.900

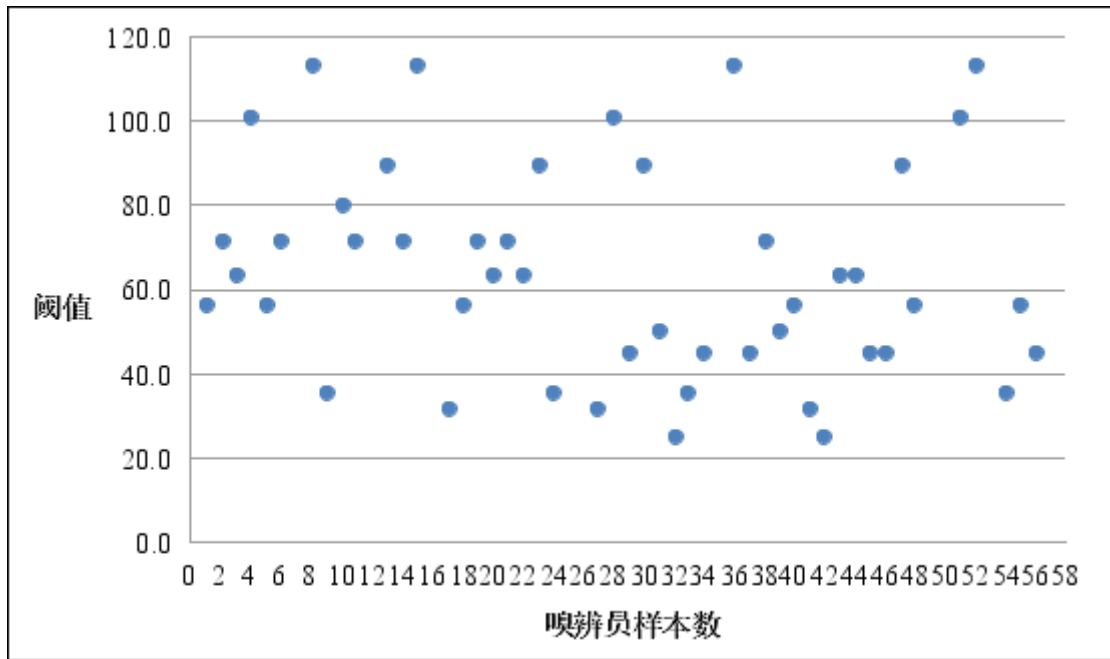


图4 第一次实验嗅辨员阈值范围分布图

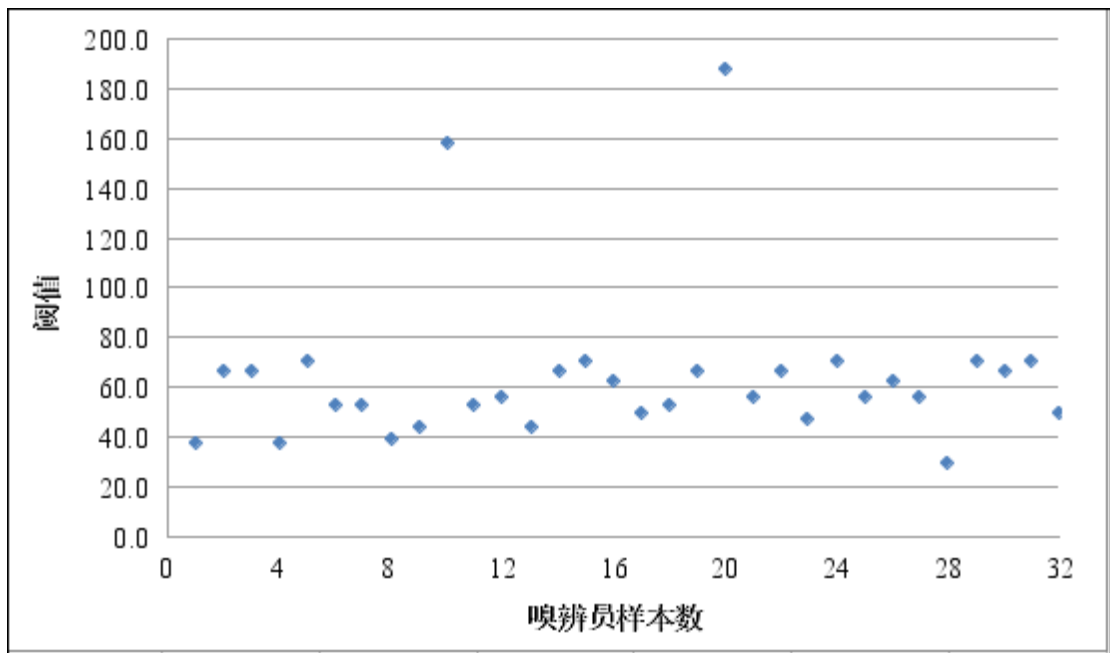


图5 第二次实验嗅辨员阈值范围分布图

(2) 标准实验室方法检验

总结静态配气法广普适用性实验检验，我们在标准试验室，选取6名嗅辨员，3名是经过多年训练的嗅辨员，3名是新晋嗅辨员。实验分为二天进行，第一天重复做4个正丁醇样品，第二天重复做了6个样品。正丁醇的浓度为62 ppm。选取3个很有经验的嗅辨员（十几年的动态嗅觉仪的经验）和3个刚开始做的嗅辨员进行嗅觉实验，同样按照我国国标方法规定稀释梯度进行配气、嗅辨，实验用嗅辨员正丁醇阈值实验结果见表8。

分析表7实验结果，结合欧标中判定嗅辨员是否符合要求的两个条件，可以看出，参与

实验的 6 人中，全部符合阈值范围（20~80 ppb）的检验标准。嗅辨员对于正丁醇气体个人阈值的标准偏差的反对数计算结果（ 10^S ）中，小于 2.3 的有 5 人。同时满足上述两个条件的有 5 人。以上实验数据分析表明，静态实验方法在标准实验室中能够满足嗅辨员管理培训要求。

从正丁醇阈值浓度分布看，嗅辨员的阈值浓度在 20.1~31.8 ppb 之间，阈值浓度均小于 40 ppb，表明实验计算结果是偏低于正丁醇平均阈值的，这是由于总体样本数（6 人）较少，实验结果具有一定的片面性。

表 7 静态配气法嗅辨员正丁醇阈值实验结果

嗅辨员 实验次序	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号
1	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24
2	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24
3	3.74	3.24	3.74	3.74	3.24	3.24
4	3.74	3.74	3.74	3.24	3.24	3.24
5	3.74	3.74	3.74	3.74	3.74	3.74
6	3.74	3.24	3.24	3.24	3.74	3.74
7	3.24	3.24	3.74	3.74	3.74	3.74
8	3.24	3.74	2.74	2.74	3.24	3.24
9	3.24	3.74	2.74	2.74	3.74	3.74
10	3.74	3.24	2.74	3.24	2.74	2.74
平均阈值	3.49	3.44	3.29	3.29	3.39	3.39
阈值浓度 (ppb)	20.1	22.5	31.8	31.8	25.3	25.3
嗅辨员阈值 标准偏差 (S)	0.2635	0.2582	0.4378	0.3689	0.3375	0.3375
10^S	1.8	1.8	2.7	2.3	2.2	2.2

(3) 经过考核培训过的嗅辨员对方法进行追踪实验检验。

为了更好的验证嗅辨员管理方法的可靠性，我们选取 10 名监测中心嗅辨员进行为期 2 个月的方法追踪实验检验，进一步研究国标方法对嗅辨员进行管理的可行性。

实验在标准恶臭实验室进行，每周正丁醇阈值实验进行两次，每次实验进行三组，仍按照目前的标准方法规定的稀释梯度进行配气、嗅辨，实验期间嗅辨员身体处于正常状态。

阈值实验共进行 18 天，54 组实验，嗅辨员跟踪实验阈值统计结果见表 8。分析表 8 可以看出，10 名嗅辨员对于正丁醇的平均阈值浓度均在 20~80 ppb 之间，有 8 人阈值标准偏差的反对数小于 2.3，符合嗅辨员工作检验要求，嗅辨员检验合格率达到 80%。

将阈值实验数据按顺序分为 5 组，每 10 个数据为一组，代表不同时段嗅辨员的嗅觉状况，不同时段阈值统计结果见表 9。分析表 9 可以看出，每组数据代表嗅辨员近 10 天的嗅觉水平，在不同时间段，均有嗅辨员嗅觉不能通过检验，表明嗅辨员的嗅觉阈值和灵敏度在不同时间段是变化的，为了保障恶臭测试结果的准确性和一致性，进行嗅辨员管理是十分必要的。

以上实验结果可以看出，利用正丁醇作为培训物质对嗅辨员进行管理，经过适当的嗅辨员培训，在现有实验条件下，我国国标方法（3 作为稀释倍数梯度）可以实现嗅辨员阈值浓度在 20~80 ppb 之间，且嗅辨员对正丁醇气体的个人阈值的标准偏差的反对数小于 2.3 的检验要求。

表 8 嗅辨员跟踪实验阈值结果

嗅辨员 日期	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号	7 号	8 号	9 号	10 号
2016.8.1	3.24	2.74	3.24	3.74	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24
	2.74	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74
	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	3.74	2.74	3.24	3.24
2016.8.4	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	2.74	3.24
	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	2.74	3.24
	2.74	2.74	3.24	2.74	3.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24
2016.8.9	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	3.24	2.74	3.24
	3.24	2.74	2.74	3.74	2.74	3.74	2.74	3.24	3.24	2.74
	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	3.74	2.74	3.74	2.74	3.74
2016.8.11	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.74	2.74	3.24	2.74	3.24
	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	3.74
	3.24	2.74	3.74	3.24	2.74	3.24	3.24	2.74	3.24	3.74
2016.8.15	3.24	2.74	3.74	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	3.74
	3.24	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.74
	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	3.74	2.74	3.74	3.24	2.74
2016.8.19	2.74	2.74	3.24	3.74	2.74	3.24	3.74	2.74	2.74	3.24
	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	3.74	3.24	2.74	3.24	2.74
	3.24	2.74	3.74	2.74	3.74	2.74	3.74	3.24	2.74	3.24
2016.8.22	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	3.74
	3.74	2.74	3.24	2.74	3.74	3.74	2.74	3.74	2.74	3.74
	3.74	2.74	3.74	3.24	2.74	3.74	3.24	2.74	3.24	3.74
2016.8.26	3.24	3.24	3.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.74	2.74	3.24
	3.24	3.24	3.74	3.74	2.74	3.74	2.74	3.24	2.74	3.24
	3.24	3.24	3.74	2.74	3.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.74
2016.8.30	3.24	3.74	2.74	3.24	2.74	3.24	3.74	2.74	3.24	2.74
	3.74	2.74	3.74	2.74	2.74	3.74	3.74	2.74	3.24	2.74
	3.74	2.74	3.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.74
2016.9.2	3.24	2.74	3.74	3.24	3.24	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24
	2.74	3.74	3.74	2.74	2.74	3.24	2.74	2.74	3.24	2.74
	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.74	2.74	3.74	3.24
2016.9.5	3.24	2.74	3.24	2.74	2.74	3.24	2.74	2.74	3.24	2.74
	3.24	2.74	3.24	2.74	2.74	3.24	2.74	2.74	3.24	2.74
	3.24	2.74	3.24	2.74	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24
2016.9.8	3.24	3.74	2.74	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74
	3.24	2.74	3.24	2.74	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24
	3.24	2.74	2.74	3.74	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24
2016.9.12	3.74	3.24	3.74	2.74	2.74	3.24	2.74	3.74	3.24	3.74
	3.74	2.74	3.74	3.24	3.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.74
	3.74	2.74	3.74	3.24	2.74	3.24	3.74	2.74	2.74	3.24
2016.9.16	3.74	2.74	3.24	3.74	2.74	3.74	2.74	3.74	2.74	3.74
	3.74	2.74	3.74	3.24	2.74	3.24	3.74	2.74	2.74	3.24

嗅辨员 日期	1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号	8号	9号	10号
	3.74	2.74	3.74	3.74	2.74	3.74	3.24	2.74	3.24	3.74
2016.9.20	3.24	3.24	3.74	3.24	2.74	2.74	3.24	2.74	3.74	3.24
	3.24	2.74	3.74	3.24	2.74	3.24	3.74	2.74	3.24	2.74
	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	2.74	3.24	3.74	2.74	3.74
2016.9.23	3.24	2.74	3.24	3.24	2.74	3.74	3.24	2.74	3.24	3.24
	3.24	3.24	3.24	3.74	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24
	3.74	3.24	3.74	3.24	2.74	3.24	3.24	2.74	3.24	3.24
2016.9.26	3.24	2.74	3.74	3.24	2.74	3.24	3.24	2.74	3.24	3.24
	3.24	2.74	3.74	3.24	2.74	3.24	3.24	2.74	2.74	3.24
	3.24	3.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	3.24	2.74	3.24
2016.9.29	3.24	2.74	3.24	3.24	2.74	3.24	3.24	2.74	3.74	2.74
	3.24	3.24	3.74	2.74	3.24	3.24	3.74	2.74	3.24	2.74
	3.24	2.74	3.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24	2.74	3.24
平均阈值	3.29	2.93	3.39	3.08	2.98	3.23	3.11	3.04	3.01	3.26
臭气浓度	1933	841	2444	1209	956	1701	1289	1087	1019	1813
正丁醇阈值 浓度 (ppb)	30.01	68.97	23.73	47.97	60.67	34.10	45.00	53.36	56.92	31.99
标准偏差 (S)	0.279	0.312	0.345	0.361	0.333	0.343	0.378	0.357	0.303	0.363
10 ^S	1.902	2.050	2.214	2.297	2.152	2.204	2.391	2.276	2.008	2.306

表9 嗅辨员跟踪实验平均阈值结果

数据组	嗅辨员	1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号	8号	9号	10号
8.1-8.11 (1-10个 数据)	平均阈值	3.04	2.84	3.09	3.04	3.09	3.19	3.04	3.09	2.89	3.19
	正丁醇阈值 浓度 (ppb)	52.92	83.94	47.15	52.92	47.15	37.47	52.92	47.15	74.74	37.47
	标准偏差 (S)	0.258	0.211	0.242	0.422	0.337	0.438	0.350	0.337	0.242	0.284
	10 ^S	1.812	1.625	1.744	2.640	2.175	2.740	2.237	2.175	1.744	1.922
8-11-8.22 (11-20个 数据)	平均阈值	3.24	2.79	3.34	2.94	3.19	3.19	3.19	3.04	3.04	3.44
	正丁醇阈值 浓度 (ppb)	33.39	94.16	26.52	66.67	37.47	37.47	37.47	52.92	52.92	21.06
	标准偏差 (S)	0.236	0.158	0.316	0.350	0.369	0.438	0.369	0.422	0.258	0.422
	10 ^S	1.721	1.439	2.071	2.237	2.338	2.740	2.338	2.640	1.812	2.640
8-22-9.2 (21-30 个数据)	平均阈值	3.34	3.09	3.59	3.09	2.94	3.34	3.09	3.04	3.04	3.24
	正丁醇阈值 浓度 (ppb)	26.52	47.15	14.91	47.15	66.67	26.52	47.15	52.92	52.92	33.39
	标准偏差 (S)	0.316	0.412	0.337	0.337	0.350	0.316	0.474	0.350	0.350	0.408
	10 ^S	2.071	2.580	2.175	2.175	2.237	2.071	2.981	2.237	2.237	2.560
9.5-9.16 (31-40 个数据)	平均阈值	3.44	2.89	3.29	3.04	2.89	3.24	2.89	3.14	2.94	3.24
	正丁醇阈值 浓度 (ppb)	21.06	74.74	29.76	52.92	74.74	33.39	74.74	42.03	66.67	33.39
	标准偏差 (S)	0.258	0.337	0.369	0.422	0.337	0.236	0.337	0.394	0.258	0.408
	10 ^S	1.812	2.175	2.338	2.640	2.175	1.721	2.175	2.480	1.812	2.560
	平均阈值	3.39	2.94	3.59	3.34	2.79	3.24	3.29	2.89	3.09	3.29

9-16-9.26 (41-50 个数据)	正丁醇阈值 浓度 (ppb)	23.63	66.67	14.91	26.52	94.16	33.39	29.76	74.74	47.15	29.76
	标准偏差 (S)	0.242	0.258	0.242	0.211	0.158	0.333	0.284	0.337	0.337	0.284
	10 ^S	1.744	1.812	1.744	1.625	1.439	2.154	1.922	2.175	2.175	1.922

5.7.2 分析实验

5.7.2.1 压力稀释法

通过对压力的调节，样品桶吸入样品量和充加的空气量都可以调节的，因此设定所需要的稀释比。实验步骤：

在一个 3 升的压力容器中，连上一只新的样品袋，盖紧压力容器。

第一步 洗袋，轻微加压把样品袋的剩余气体压出来；

第二步 抽空，样品袋外面是真空的；

第三步 进样，样品抽入袋中；

第四步 满袋，将样品袋充满；

第五步 放气，袋外的气体排出容器，保证气袋起始体积=容器体积；

第六步 加压，袋内压力 200kPa 或 230 kPa，袋内的气体是容器体积是 3 倍或 3.3 倍；

第七步 充样，放走二倍于容积的气体，袋内的气体体积同容器相当，完成嗅辨气袋配制。

5.7.2.2 有组织源样品 4 人小组实验

(1) 不同气体样品方法验证

以一定浓度的正丁醇 (58 ppm)、苯乙烯 (0.791 ppm、55.9 ppm、8.84 ppm)、硫化氢 (123.5 ppb) 气体和实际采集样品作为实验样品，进行分析实验。

6 人小组按照原标准方法进行实验，每个样品分析一次，舍去最大阈值和最小阈值，计算剩余嗅辨员的平均阈值；4 人小组按照修订标准方法进行实验，每个样品分析两次，两次小组阈值能够通过一致性检验后，将 4 人所有两次阈值浓度进行算数平均，得出嗅辨员的平均阈值。表 10 为嗅辨员及小组阈值计算结果，表 11 为 6 人小组与 4 人小组阈值的一致性检验结果。

分析实验结果可以看出，两组实验方法的平均阈值相关系数为 0.9543，且对两组数据进行 t 检验结果显示，两组数据无显著性差异，表明修订后的试验方法可以取代原实验方法，不会造成实验数据的偏差。

表 10 嗅辨员及小组阈值计算结果

气体样品	6 人小组						平均 阈值	4 人小组				平均 阈值
	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号		1 号	2 号	3 号	4 号	
正丁醇 58ppm	3.74 舍	2.74 舍	2.74	2.74	3.24	2.74	2.86	3.24	2.74	2.74	2.74	2.68
								2.24	2.24	2.74	2.74	
苯乙烯 55.9ppm	3.24	2.74 舍	3.74 舍	2.74	2.74	2.74	2.86	3.24	3.24	3.24	2.24	2.99
								3.74	2.74	3.24	2.24	
苯乙烯 0.791ppm	1.24 舍	2.24 舍	1.74	1.74	2.24	1.74	1.86	0.48	1.74	1.24	1.74	1.58
								1.74	2.24	2.24	1.24	
苯乙烯 8.84ppm	2.74 舍	2.74 舍	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	1.74	2.74	2.74	2.74	2.49
								3.24	1.74	1.74	3.24	
硫化氢 123.5ppb	2.24 舍	2.24	2.24	3.24 舍	2.74	3.24	2.62	2.24	3.24	1.74	2.74	2.43
								2.24	3.24	2.24	1.74	
实际样品	4.24	4.24	4.24	4.24	3.74	3.74	4.12	4.24	3.24	3.24	3.24	3.55

	舍				舍		4.24	3.24	2.74	4.24	
--	---	--	--	--	---	--	------	------	------	------	--

表 11 6 人小组与 4 人小组阈值的一致性检验结果

样品	6 人小组	4 人小组
正丁醇 58ppm	2.865	2.678
苯乙烯 55.9ppm	2.865	2.990
苯乙烯 0.791ppm	1.865	1.583
苯乙烯 8.84ppm	2.740	2.490
硫化氢 123.5ppb	2.615	2.428
实际样品	4.115	3.553
平均值	2.844	2.620
标准差	0.4183	0.5236
相关系数	0.9543	
T 值计算结果	2.273 < t(5) _{0.05} = 2.571	

(2) 相同气体样品方法验证

以一定浓度的硫化氢（50.3ppb）气体作为实验样品，进行分析实验。

6 人小组按照原标准方法进行实验，每个样品分析六次，舍去最大阈值和最小阈值，计算剩余嗅辨员的平均阈值；4 人小组按照修订标准方法进行实验，每个样品分析 12 次，每两次小组阈值能够通过一致性检验后，将 4 人两次阈值浓度进行算数平均，得出嗅辨员的平均阈值。共得出 6 组实验数据，表 10 为嗅辨员及小组阈值计算结果，表 11 为 6 人小组与 4 人小组阈值的标准偏差检验结果。

分析实验结果可以看出，两组实验方法的平均阈值的相对偏差仅为 0.9%，且 4 人小组实验的标准偏差低于 6 人小组实验，表明 4 人小组的实验结果一致性好于 6 人小组，更能够保证实验结果的一致性。

表 12 嗅辨员及小组阈值计算结果

实验次序	6 人小组						平均阈值	4 人小组				平均阈值
	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号		1 号	2 号	3 号	4 号	
1	3.24	2.74	2.74	3.24	2.74	2.74	2.87	2.74	2.74	2.24	2.74	2.30
	舍	舍						1.74	1.74	2.24	2.24	
2	2.24	2.24	2.24	2.24	3.24	2.74	2.37	1.74	1.74	2.24	2.24	2.55
				舍	舍			2.74	3.24	3.24	3.24	
3	2.24	3.24	3.24	2.24	1.74	1.74	2.37	2.74	3.24	3.24	3.24	2.93
		舍			舍			2.24	2.74	2.74	3.24	
4	1.74	3.24	3.24	2.24	3.24	2.74	2.87	2.24	2.74	2.74	3.24	2.55
	舍	舍						2.24	1.74	2.74	2.74	
5	2.24	3.24	1.74	1.74	3.24	2.24	2.37	2.24	1.74	2.74	2.74	2.87
		舍	舍					3.24	3.24	1.74	2.74	
6	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	2.24	3.24	2.74	3.24	2.74	2.74	2.63
	舍	舍						3.24	3.24	3.24	1.74	

表 13 6 人小组与 4 人小组阈值的标准偏差检验结果

实验次序	6 人小组	4 人小组
1	2.87	2.30
2	2.37	2.55
3	2.37	2.93
4	2.87	2.55
5	2.37	2.55
6	3.24	2.87
平均值	2.68	2.63
标准差	0.3687	0.2319
平均阈值的相对偏差	0.9%	

6 方法验证

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的规定，组织 6 家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求编制方法验证方案，验证单位按 HJ168-2010 要求完成方法验证报告。

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证单位基本情况

表 6-1 参与方法验证的实验室、验证人员基本情况

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析工作年限	单位
杨云	女	28	助理工程师	制药工程	4 年	天津市环科检测技术有限公司
李莹	女	32	助理工程师	环境工程	6 年	
赵薇	女	28	助理工程师	环境工程	4 年	
杨卉	女	30	助理工程师	高分子材料与工程	8 年	
王赛	男	29	助理工程师	应用化学	6 年	
吕韬	男	27	助理经济师	物流工程	4 年	
辛凯灵	女	25	助理工程师	环境工程	3 年	
顾英楠	女	28	助理工程师	应用化学	4 年	
杨光	男	30	助理工程师	材料化学	6 年	
苗瑞青	男	35	工程师	环境工程	12 年	
薛士博	女	39	工程师	环境工程	19 年	
尚克春	女	33	工程师	环境工程	3 年	
王帆	女	26	—	室内设计	3 年	

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析工作年限	单位
徐贵颖	女	24	——	护理学	3年	
王笑笑	女	26	——	工程造价	3年	
董跃华	女	24	——	生物制药	3年	
李焕峰	女	45	高工	环境监测	23年	山西省环境监测中心站
李永青	女	34	工程师	环境科学	7年	
张静	女	36	工程师	分析化学	10年	
郭隽	女	35	工程师	生物科学	7年	
张琨	女	34	工程师	环境工程	8年	
王罡	男	37	工程师	应用化学	6年	
张涛	男	27	助工	化学	1年	
靳琳芳	女	31	助工	环境工程	4年	
杨硕	女	31	工程师	生物科学	9年	
张倩	女	32	工程师	微生物	8年	
王莘淇	女	31	工程师	环境科学与工程	5年	大连市环境监测中心
刘莲莲	女	30	工程师	环境科学	6年	
刘少玉	男	37	工程师	材料学	12年	
张帆	女	29	助理工程师	应用化学	3年	
周颖	女	24	工程师	化学	2年	
刘扬	女	45	高工	环境化学	23年	
李芳	女	36	高工	环境科学	12年	
赵利	女	35	工程师	环境工程	12年	太原市环境监测中心站
曹檬檬	男	32	助理工程师	环境科学	5年	
王俊飒	女	42	工程师	环境工程	18年	
许震宇	男	34	工程师	生物技术	12年	
郑焘	男	28	/	环境工程	4年	
孙崇凤	女	29	/	环境工程	半年	
刘璐	女	22	/	环境监测与治理技术	半年	河北省保定环境监测中心
王晨	男	29	工程师	环境科学	7年	
李洋	男	33	工程师	生物科学	7年	
牡丹	女	32	助理工程师	计算机科学与技术	7年	
赵泽	男	32	助理工程师	环境科学	7年	
马北琳	女	29	助理工程师	英语	6年	
张丽君	女	31	工程师	环境科学	6年	

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析工作年限	单位
王甜笑	女	25	助理工程师	环境工程	2年	
刘丽立	女	33	助理工程师	生物科学	2年	

表 6-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)	备注
空气压缩机	GA3000	X201305016#	良好	天津市环科检测技术有限公司
空气压缩机	WDM-60	M3064	良好	天津市滨海新区环境保护监测站
空气压缩机	GA3000	X201305016#	良好	山西省环境监测中心站
空气压缩机	GA-81XY	20180836408	良好	大连市环境监测中心
空气压缩机	GA3000	X201305016#	良好	太原市环境监测中心站
空气压缩机	HJS245P	071102009	良好	河北省保定环境监测中心

表 6-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
正丁醇标准气体 (59.8ppm)	大连大特气体有限公司, 8L	/	编号: 71903057
正丁醇标准气体 (813.9ppb)	大连大特气体有限公司, 8L	/	编号: 71903168
正丁醇标准气体 (12.2ppm)	大连大特气体有限公司, 8L	/	编号: 71903104
正丁醇标准气体 (80ppm)	大连大特气体有限公司, 8L	/	编号: 71903106

6.1.2 方法验证的初步方案和工作方法

方法验证报告主要包括精密度、准确度等验证数据。选用经国家认证的具有资质的公司生产的气体标准样品。其中正丁醇 3 个浓度水平的标准样品：813.9ppb、12.2ppm、80ppm 左右。方法验证初步方案如下。

6.1.2.2 方法精密度

按照 HJ168-2010 有关规定，分别对正丁醇标准气体和实际样品进行测定。

各验证实验室对 3 个不同浓度的正丁醇标准样品进行嗅辨测试，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

6.1.2.3 方法准确度

按照 HJ168-2010 有关规定，采用 3 个不同含量水平的有证标准气体样品进行测定，已知标准气体的嗅阈值浓度 (0.040ppm)，计算标准气体的臭气浓度作为真值，按全程序每个有证标准气体样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度有证标准气体样品的平均值、标准偏

差、相对误差偏差等各项参数。

6.2 方法验证过程

(1) 2017年7-9月邀请了6家具有资质且具有相关分析仪器的实验室，分析人员利用本单位现有的仪器设备，按照统一的方法验证指导书进行方法的验证。

(2) 通过6家实验室对该方法进行验证的结果进行统计分析发现该方法的精密度和准确度较好，具有较好的重复性和再现性，方法各项预期特征指标达到预期要求。

(3) 《方法验证报告》详见附件。

6.3 方法验证结果汇总

本验证方法采用新修订的三点比较式臭袋法。现将6家实验室对三种标物质的方法验证结果归属如下：

(1) 方法精密度

6家实验室对臭气浓度为20.3、305、2000的正丁醇统一样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为15.4%~22.0%、11.4%~21.4%和6.9%~18.6%；实验室间相对标准偏差分别为9.7%、11.8%和11.3%；重复性限为11.8、133.0和781.6；再现性限为12.3、151.8和918.9。

(3) 方法准确度

6个实验室对臭气浓度为20.3、305、2000的正丁醇统一样品进行了测定：相对误差分别为-3.9%~24.6%、-22.2%~8.0%和-21.7%~9.2%；相对误差的最终值为： $\{3.9\% \pm 21.8\%\}_{20.3}$ ， $\{-9.9\% \pm 21.2\%\}_{305}$ ， $\{-7.3\% \pm 19.8\%\}_{2000}$ 。

该方法具有较好的重复性和再现性，方法各项预期特征指标达到预期要求。

7 与开题报告的差异说明

7.1 开题时标准的题目为《环境空气 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》，2014年2月采纳有关专家意见，方法的适用范围包括空气和废气；2018年7月18日标准征求意见稿技术审查，根据与会专家建议，标准题目修改为《环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法》；

7.2 提出了压力稀释法用于实验稀释配气，为配气工作提供一种方便、科学、快捷的方法；

7.3 提出了环境及周界无组织排放样品分析中嗅辨员的自信度判别法，为正解率的计算提供一种科学的算法；

7.4 通过试验确定了方法特征参数，以标准气体样品和实际采集样品开展了验证实验。

8 参考文献

[1] Air quality—Determination of odour concentration by dynamic olfactometry, BS EN13725:2003.

[2] 杨显万, 黄若华, 张玲琪, 等. 生物法净化废气中低浓度挥发性有机物的过程机理研究[J]. 中国环境科学, 1997, 12(6): 545—549.

[3] 孙佩石, 杨显万, 黄若华, 等. 生物膜填料塔净化有机废气研究[J]. 中国环境科学, 1996, 16(2): 92—95.

- [4]王伯光, 张远航, 邵敏. 珠江三角洲大气环境VOCs的时空分布特征[J]. 环境科学, 2004, 25(增刊): 7—15.
- [5]孙杰, 王跃思, 吴方堃, 等. 唐山市和北京市夏秋季节大气VOCs组成及浓度变化[J]. 环境科学, 2010, 31(7): 1438—1443.
- [6]罗皓杰, 李森, 方路乡. 恶臭(三点比较式臭袋法)测定中若干问题探讨[J]. 中国环境监测, 2006.22(6): 35-36.
- [7]王同健, 党秀芳, 高翔. 利用“三点比较式臭袋法”进行恶臭监测时有关问题的探讨[J]. 中国环境监测, 2009.25(3): 46-47.
- [8]杨萍, 周志洪, 区晖, 徐丽莉, 吴青柱. 环境空气中臭气浓度测定的影响因素及对策[J]. 环境科学导刊, 2010.29(3): 82-84.
- [9]肖琦, 庞晓明, 范辉. 影响三点比较式臭袋法测定臭气浓度的因素及其解决途径[J]. 广西科学院学报, 2006.26(S): 497-498, 501.
- [10] 异味污染物官能测定法—三点比较式嗅袋法, NIEA A201.13A.
- [11] 石磊, 李昌建等. 美国恶臭污染管理及测试方法, 城市环境与城市生态, 2004, Vol17, no3:40-42
- [12]Van Harreveld A, Main features of the final draft european standard measurement of odour concentration using dynamic olfactometry. Proceedings of the Speciality Conference: Odours Indoor and Environmental by Air Organised by Air and Waste Management Association. 1995, 45-50
- [13]李湘中, 嗅觉测定技术的进展与恶臭污染管理政策的改进, 环境科学, 1999, 20(2): 107-109.
- [14]《日本恶臭测量和三点嗅袋法》YOSHIHARU IWASAKI; 东京都环境保护研究院.
- [15]《美国恶臭的测量与法规》Thomas Mahin; 麻萨诸塞州环境保护局.
- [16]张玉龙, 孙敏. 橡胶品种与性能手册(第二版). 北京: 化学工业出版社. 2012.
- [17]刘正英, 杨鸣波. 工程塑料改性技术. 北京: 化学工业出版社. 2008.
- [18]吴希文, 动态嗅觉测试法及其精度管理, 环境科学动态, 2003, NO.4:17-19.

附一

方法验证报告

方法名称：环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法

项目主编单位：天津市生态环境监测中心

验证单位：天津市环科检测技术有限公司、天津市滨海新区环境保护监测站、山西省环境监测中心站、大连市环境监测中心、太原市环境监测中心站、河北省保定环境监测中心

项目负责人及职称：王凤炜 高级工程师

通讯地址：天津市南开区复康路 19 号 电话：022-87671743

报告编写人及职称：刘彩霞 高级工程师

报告日期：2017 年 9 月 1 日

依照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求,组织 6 家有资质的实验室进行新方法验证。其中实验室 1 为天津市环科检测技术有限公司、实验室 2 为天津市滨海新区环境保护监测站、实验室 3 为山西省环境监测中心站、实验室 4 为大连市环境监测中心、实验室 5 为太原市环境监测中心站、实验室 6 为河北省保定环境监测中心,实验室 1 和实验室 3 通过了国家级计量认证,实验室 2、实验室 4、实验室 5、实验室 6 通过了省级计量认证,各家实验室均采用与标准编制单位相同的样品前处理条件和仪器参数进行验证实验。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	验证人员	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	参加分析工作年限
天津市环科检测技术有限公司	杨云	女	28	助理工程师	制药工程	4 年
	李莹	女	32	助理工程师	环境工程	6 年
	赵薇	女	28	助理工程师	环境工程	4 年
	杨卉	女	30	助理工程师	高分子材料与工程	8 年
	王赛	男	29	助理工程师	应用化学	6 年
	吕韬	男	27	助理经济师	物流工程	4 年
	辛凯灵	女	25	助理工程师	环境工程	3 年
	顾英楠	女	28	助理工程师	应用化学	4 年
天津市滨海新区环境保护监测站	杨光	男	30	助理工程师	材料化学	6 年
	苗瑞青	男	35	工程师	环境工程	12 年
	薛士博	女	39	工程师	环境工程	19 年
	尚克春	女	33	工程师	环境工程	3 年
	王帆	女	26	——	室内设计	3 年
	徐贵颖	女	24	——	护理学	3 年
	王笑笑	女	26	——	工程造价	3 年
	董跃华	女	24	——	生物制药	3 年
山西省环境监测中心站	李焕峰	女	45	高 工	环境监测	23 年
	李永青	女	34	工程师	环境科学	7 年
	张 静	女	36	工程师	分析化学	10 年
	郭 隽	女	35	工程师	生物科学	7 年
	张 琨	女	34	工程师	环境工程	8 年
	王 罡	男	37	工程师	应用化学	6 年
	张 涛	男	27	助 工	化 学	1 年
	靳琳芳	女	31	助 工	环境工程	4 年
大连市环境监测中	杨硕	女	31	工程师	生物科学	9 年

验证单位	验证人员	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	参加分析 工作年限
心	张倩	女	32	工程师	微生物	8年
	王莘淇	女	31	工程师	环境科学与工程	5年
	刘莲莲	女	30	工程师	环境科学	6年
	刘少玉	男	37	工程师	材料学	12年
	张帆	女	29	助理工程师	应用化学	3年
	周颖	女	24	工程师	化学	2年
	刘扬	女	45	高工	环境化学	23年
太原市环境监测中心站	李芳	女	36	高工	环境科学	12年
	赵利	女	35	工程师	环境工程	12年
	曹檬檬	男	32	助理工程师	环境科学	5年
	王俊飒	女	42	工程师	环境工程	18年
	许震宇	男	34	工程师	生物技术	12年
	郑焘	男	28	/	环境工程	4年
	孙崇凤	女	29	/	环境工程	半年
	刘璐	女	22	/	环境监测与治理技术	半年
河北省保定环境监测中心	王晨	男	29	工程师	环境科学	7年
	李洋	男	33	工程师	生物科学	7年
	牡丹	女	32	助理工程师	计算机科学与技术	7年
	赵泽	男	32	助理工程师	环境科学	7年
	马北琳	女	29	助理工程师	英语	6年
	张丽君	女	31	工程师	环境科学	6年
	王甜笑	女	25	助理工程师	环境工程	2年
	刘丽立	女	33	助理工程师	生物科学	2年

表 1-2 使用仪器情况登记

验证试验室	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)
天津市环科检测技术有限公司	空气压缩机	GA3000	X201305016#	良好
天津市滨海新区环境保护监测站	空气压缩机	WDM-60	M3064	良好
山西省环境监测中心站	空气压缩机	GA3000	X201305016#	良好
大连市环境监测中心	空气压缩机	GA-81XY	20180836408	良好
太原市环境监测中心站	空气压缩机	GA3000	X201305016#	良好
河北省保定环境监测中心	空气压缩机	HJS245P	071102009	良好

1.2 方法精密度测试数据

表 1-3 天津市环科检测技术有限公司标物质精密度测试数据

标气浓度	臭气浓度测定值 (无量纲)						测定均值 (无量纲)	标准偏差	相对标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
813.9ppb	26	30	30	26	23	17	25.3	4.9	19.4
12.2ppm	234	354	416	309	309	354	329.3	61.1	18.6
80ppm	1995	1737	1513	1737	2290	1995	1877.8	272.1	14.5

表 1-4 天津市环科检测技术有限公司实际样品精密度测试数据

样品	臭气浓度测定值 (无量纲)						测定均值 (无量纲)	标准偏差	相对标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
天津某化工厂原料库	4168	3548	2691	3548	2691	3548	3365.7	575.1	17.1

表 1-5 天津市滨海新区环境保护监测站标物质精密度测试数据

标气浓度	臭气浓度测定值 (无量纲)						测定均值 (无量纲)	标准偏差	相对标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
813.9ppb	15	17	22	22	22	19	19.5	3.0	15.4
12.2ppm	269	229	269	363	269	309	284.7	46.0	16.2
80ppm	1737	1995	1995	1737	1862	1737	1843.8	126.7	6.9

表 1-6 天津市滨海新区环境保护监测站实际样品精密度测试数据

样品	臭气浓度测定值（无量纲）						测定均值 （无量纲）	标准 偏差	相对标 准偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
天津某化工 厂原料库	3548	5495	3548	3548	4786	4168	4182.2	811.8	19.4

表 1-7 山西省环境监测中心站标物质精密度测试数据

标气浓度	臭气浓度测定值（无量纲）						测定均值 （无量纲）	标准偏差	相对标 准偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
813.9ppb	22	26	26	17	17	26	22.3	4.4	19.7
12.2ppm	354	269	269	269	199	363	287.2	61.6	21.4
80ppm	1737	1513	1513	1737	1737	1995	1705.3	179.4	10.5

表 1-8 山西省环境监测中心站实际样品精密度测试数据

样品	臭气浓度测定值（无量纲）						测定均值 （无量纲）	标准偏差	相对标 准偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
胜利桥桥下 汾河河道	269	173	269	151	173	151	197.7	56.1	28.4

表 1-9 大连市环境监测中心标物质精密度测试数据

标气浓度	臭气浓度测定值（无量纲）						测定均值 （无量纲）	标准偏差	相对标 准偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
813.9ppb	15	22	19	26	22	26	21.7	4.2	19.4
12.2ppm	269	309	309	229	229	199	257.3	45.8	17.8
80ppm	2691	2691	1737	1995	1995	1995	2184.0	405.2	18.6

表 1-10 大连市环境监测中心实际样品精密度测试数据

样品	臭气浓度测定值（无量纲）						测定均值 （无量纲）	标准偏差	相对标 准偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
大连某公司 恶臭废气	26	35	30	30	30	41	32.0	5.3	16.6

表 1-11 太原市环境监测中心站标物质精密度测试数据

标气浓度	臭气浓度测定值（无量纲）						测定均值 （无量纲）	标准偏差	相对标准 偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
813.9ppb	19	26	17	26	17	17	20.3	4.5	22.0
12.2ppm	269	229	229	229	199	269	237.3	27.1	11.4
80ppm	1513	1995	1318	1318	1737	1513	1565.7	261.5	16.7

表 1-12 太原市环境监测中心站实际样品精密度测试数据

样品	臭气浓度测定值（无量纲）						测定均值 （无量纲）	标准偏差	相对标准 偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
太原胜利桥下汾河河道	269	173	309	199	173	173	216.0	58.8	27.2

表 1-13 河北省保定环境监测中心标物质精密度测试数据

标气浓度	臭气浓度测定值（无量纲）						测定均值 （无量纲）	标准偏差	相对标准 偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
813.9ppb	15	19	22	17	26	22	20.2	4.0	19.8
12.2ppm	229	269	229	229	269	309	255.7	32.7	12.8
80ppm	1995	1513	2290	1995	1513	1513	1803.2	335.6	18.6

表 1-14 河北省保定环境监测中心实际样品精密度测试数据

样品	臭气浓度测定值（无量纲）						测定均值 （无量纲）	标准偏差	相对标准 偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
保定某新材料股份有限公司涂布工序废气	63	63	72	85	63	97	73.8	14.3	19.4

1.3 方法准确度测试数据

表 1-15 天津市环科检测技术有限公司方法的准确度测试数据

标气浓度	臭气浓度测定值（无量纲）						测定均值 （无量纲）	相对 误差 RE %	相对误 差的标 准偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
813.9ppb （臭气浓度 20.3）	26	30	30	26	23	17	25.3	24.6	24.1
12.2ppm （臭气浓度 305）	234	354	416	309	309	354	329.3	8.0	20.0
80ppm （臭气浓度 2000）	2006	1737	1504	1737	2317	2006	1877.8	-6.1	13.6

表 1-16 天津市滨海新区环境保护监测站方法的准确度测试数据

标气浓度	臭气浓度测定值（无量纲）						测定均值 （无量纲）	相对 误差 RE %	相对误 差的标准 偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
813.9ppb （臭气浓度 20.3）	15	17	22	22	22	19	19.5	-3.9	14.9
12.2ppm （臭气浓度 305）	269	229	269	416	269	309	293.5	-6.7	15.1
80ppm （臭气浓度 2000）	1737	1995	1995	1737	1862	1737	1843.8	-7.8	6.3

表 1-17 山西省环境监测中心站方法的准确度测试数据

标气浓度	臭气浓度测定值（无量纲）						测定均值 （无量纲）	相对 误差 RE %	相对误 差的标准 偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
813.9ppb （臭气浓度 20.3）	22	26	26	17	17	26	22.3	9.9	21.7
12.2ppm （臭气浓度 305）	354	269	269	269	199	363	287.2	-5.8	20.2
80ppm （臭气浓度 2000）	1737	1513	1513	1737	1737	1995	1705.3	-14.7	9.0

表 1-18 大连市环境监测中心方法的准确度测试数据

标气浓度	臭气浓度测定值（无量纲）						测定均值 （无量纲）	相对 误差 RE %	相对误 差的标准 偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
813.9ppb （臭气浓度 20.3）	15	22	19	26	22	26	21.7	6.9	20.8
12.2ppm （臭气浓度 305）	269	309	309	229	229	199	257.3	-15.6	15.0
80ppm （臭气浓度 2000）	2691	2691	1737	1995	1995	1995	2184.0	9.2	20.3

表 1-19 太原市环境监测中心站方法的准确度测试数据

标气浓度	臭气浓度测定值（无量纲）						测定均值 （无量纲）	相对 误差 RE %	相对误 差的标准 偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
813.9ppb （臭气浓度 20.3）	19	26	17	26	17	17	20.3	0.0	22.0
12.2ppm （臭气浓度 305）	269	229	229	229	199	199	237.3	-22.2	8.9
80ppm （臭气浓度 2000）	1513	1995	1318	1318	1737	1513	1565.7	-21.7	13.1

表 1-20 河北省保定环境监测中心方法的准确度测试数据

标气浓度	臭气浓度测定值 (无量纲)						测定均值 (无量纲)	相对 误差 RE %	相对误 差的标 准偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
813.9ppb (臭气浓度 20.3)	15	19	22	17	26	22	20.2	-0.5	19.6
12.2ppm (臭气浓度 305)	229	269	229	229	269	309	255.7	-16.2	10.7
80ppm (臭气浓度 2000)	1995	1513	2290	1995	1513	1513	1803.2	-9.8	16.8

2 方法验证数据汇总

2.1 方法精密度数据汇总

表 2-1 精密度测试数据汇总

实验室号	813.9ppb			12.2ppm			80ppm		
	xi	Si	RSDi	xi	Si	RSDi	xi	Si	RSDi
1	25.3	4.9	19.4	329.3	61.1	18.6	1877.8	272.1	14.5
2	19.5	3.0	15.4	284.7	46.0	16.2	1843.8	126.7	6.9
3	22.3	4.4	19.7	287.2	61.6	21.4	1705.3	179.4	10.5
4	21.7	4.2	19.4	257.3	45.8	17.8	2184.0	405.2	18.6
5	20.3	4.5	22.0	237.3	27.1	11.4	1565.7	261.5	16.7
6	20.2	4.0	19.8	255.7	32.7	12.8	1803.2	335.6	18.6
x	21.6			275.3			1830.0		
S	2.1			32.6			206.8		
RSD (%)	9.7			11.8			11.3		
重复性限 r	11.8			133.0			781.6		
再现性限 R	12.3			151.8			918.9		

2.2 方法准确度数据汇总

表 2-2 方法准确度测试数据汇总

实验室号	813.9ppb (臭气浓度 20.3)		12.2ppm (臭气浓度 305)		80ppm (臭气浓度 2000)	
	xi	REi (%)	xi	REi (%)	xi	REi (%)
1	25.3	24.6	329.3	8.0	1877.8	-6.1
2	19.5	-3.9	293.5	-6.7	1843.8	-7.8
3	19.5	-3.9	293.5	-6.7	1843.8	-7.8
4	21.7	6.9	257.3	-15.6	2184.0	9.2
5	20.3	0.0	237.3	-22.2	1565.7	-21.7
6	20.2	-0.5	255.7	-16.2	1803.2	-9.8
RE (%)	3.9		-9.9		-7.3	
SRE (%)	10.9		10.6		9.9	

3 方法验证结论

3.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由。

异常值的检验和处理按照 GB/T6379 标准进行。在统计分析时未发现异常值。

3.2 方法性能的描述

本验证方法采用新修订的三点比较式臭袋法。现将 6 家实验室对三种标物质的方法验证结果归属如下：

(1) 方法精密度

实验室内相对标准偏差分别为： $S_{813.9\text{ppb}}$: 15.4%~22.0%， $S_{12.2\text{ppm}}$: 11.4%~21.4%， $S_{80\text{ppm}}$: 6.9%~18.6%；实验室间相对标准偏差分别为： $S_{813.9\text{ppb}}$: 9.7%， $S_{12.2\text{ppm}}$: 11.8%， $S_{80\text{ppm}}$: 11.3%。重复性限为： $r_{813.9\text{ppb}}$: 11.8， $r_{12.2\text{ppm}}$: 133， $r_{80\text{ppm}}$: 781.6；再现性限为： $R_{813.9\text{ppb}}$: 12.3， $R_{12.2\text{ppm}}$: 151.8， $R_{80\text{ppm}}$: 918.9。

(3) 方法准确度

六家实验室对 813.9ppb（臭气浓度 20.3）正丁醇标气平均相对误差为 3.9%，相对误差的标准偏差为 10.9%；对 12.2ppm（臭气浓度 305）正丁醇标气平均相对误差为-9.9%，相对误差的标准偏差为 10.6%；对 80ppm（臭气浓度 2000）正丁醇标气平均相对误差为-7.3%，相对误差的标准偏差为 9.9%。

3.3 该方法具有较好的重复性和再现性，方法各项预期特征指标达到预期要求。