

《环境空气和废气 臭气的测定 动态稀
释嗅辨法（征求意见稿）》
编制说明

《环境空气和废气 臭气的测定 动态稀释嗅辨法》

标准编制组

二〇二三年十二月

项目名称：环境空气和废气 臭气的测定 动态稀释嗅辨法

项目统一编号：2020-L-63

项目承担单位：天津市生态环境科学研究院、中国环境监测总站、上海市环境监测中心

编制组主要成员：刘 咏、王 亘、付 强、耿 静、宋 钊、

孟 洁、王健壮、王铁铮、张菲菲、张 峰

环境标准研究所技术管理负责人：李旭华、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

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	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	3
3	国内外相关分析方法研究.....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内相关分析方法研究.....	12
3.3	文献资料研究.....	14
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.....	18
5.1	研究目标.....	18
5.2	术语和定义.....	18
5.3	方法原理.....	18
5.4	试剂和材料.....	19
5.5	仪器和设备.....	19
5.6	样品.....	22
5.7	分析步骤.....	23
5.8	结果计算与表示.....	29
5.9	质量保证和质量控制.....	30
6	方法比对.....	30
6.1	方法比对方案.....	30
6.2	方法比对过程及结论.....	31
7	方法验证.....	34
7.1	方法验证方案.....	34
7.2	方法验证过程.....	36
7.3	方法验证结果汇总.....	36
8	参考文献.....	37
	附件一 方法验证报告.....	38

《环境空气和废气 臭气的测定 动态稀释嗅辨法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2019年8月，根据《关于征集生态环境监测类标准制修订建议的通知》（环办法规函〔2019〕589号），天津市生态环境科学研究院提交了《生态环境监测标准制修订建议表》，建议制订《环境空气和废气 臭气的测定 嗅觉仪法》。2020年10月，生态环境部生态环境监测司印发《关于开展〈海洋微塑料监测技术规范〉等35项标准规范制修订工作的通知》（监测函〔2020〕73号），由天津市生态环境科学研究院承担标准《环境空气和废气 臭气的测定 嗅觉仪法》（项目编号为2020-L-63）的制订任务，协作单位为中国环境监测总站和上海市环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

项目任务下达后，承担单位立即成立《环境空气和废气 臭气的测定 嗅觉仪法》标准编制组，由天津市生态环境科学研究院、中国环境监测总站、上海市环境监测中心相关技术人员组成，并根据需要对组内成员进行分工。标准编制组成员为多年从事恶臭嗅觉测试的技术人员，具有从事恶臭监测分析的相关工作经验及完成该项目的能力。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

根据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）的相关规定，标准编制组检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，对现有方法和监测工作需求开展调查研究，确立了标准制订的指导思想，提出了标准制订的技术路线，制定了工作方案，同时参考欧盟标准方法 BS EN13725-2022: Stationary source emissions – Determination of odour concentration by dynamic olfactometry and odour emission rate（以下简称“欧标”），并结合我国仪器水平和分析研究试验条件，初步编写了标准草案。

1.2.3 开展实验研究工作、组织方法验证

标准编制组根据已有实验条件，按照技术路线和工作方案开展方法研究实验，确定了标准草案的各项技术内容。

2020年5月~12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订技术导则》（HJ 168-2020）和《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）的规定，联系并组织国内6家具备资质且开展过动态稀释嗅辨装置测试方法的实验室进行方法验证实验。

1.2.4 编写标准征求意见稿标准文本和编制说明初稿

标准编制组在实验研究并汇总方法验证数据的基础上，不断补充和完善标准草案，编写并形成了《环境空气和废气 臭气的测定 嗅觉仪法》（征求意见稿）标准文本和编制说明。

1.2.5 召开标准技术研讨会

2022年3月29日，标准编制组邀请行业内专家召开了专家研讨会，与会专家听取了标准征求意见稿初稿内容介绍，提出了修改意见和建议如下：

（1）本标准术语和相关内容应与《环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法》表述方法保持一致；

（2）完善仪器性能的表述；

（3）进一步明确“质量保证与质量控制”中对一氧化碳校准的要求，规范操作步骤；

（4）标准文本和编制说明按照 HJ 168-2020 和 HJ 565-2010 进行规范性编辑。

1.2.6 编写标准征求意见稿和编制说明

根据专家的意见，标准编制组修改完善了征求意见稿标准文本和修改编制说明（含方法验证报告），于2022年4月提交生态环境部环境标准研究所。

1.2.7 召开第一次标准征求意见稿技术审查会

2023年4月18日，生态环境部生态环境监测司组织专家召开了本标准征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

一、标准主编单位提供的材料齐全、内容较完整。

二、标准主编单位对国内外方法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，方法验证内容完善。

专家组不通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善：

1、建议标准名称修改为《环境空气和废气 臭气的测定 动态稀释嗅辨法》，同步修改标准文本和编制说明中相关内容；

2、标准文本中进一步完善术语和定义；

3、进一步完善仪器和设备章节相关内容，明确动态稀释和嗅辨装置的组成、流量计种类选择及流量精度要求和控制要求，编制说明中补充完善相关内容的确定依据；

4、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

编制组根据专家意见进行了修改，并提请再次召开征求意见稿技术审查会。

1.2.8 召开第二次标准征求意见稿技术审查会

2023年7月17日，生态环境部生态环境监测司组织专家召开了第二次标准征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准主编单位所作的标准征求意见稿和编制说明的内容介绍和针对第一次技术审查会意见进行的修改，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整。
- 二、标准主编单位对国内外方法标准及文献调研充分。
- 三、标准定位准确,技术路线合理可行,方法验证内容完善。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后,提请公开征求意见:

- 1、进一步确认流量控制器的性能要求和维护要求;
- 2、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 恶臭污染的环境危害

2.1.1 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。恶臭污染物的种类众多,迄今凭人的嗅觉即可感觉到的恶臭污染物有 4000 余种,恶臭污染物按官能团种类可分为含硫化合物、含氮化合物、醛酮类化合物、酚类化合物、酯类化合物、挥发性脂肪酸、杂环类化合物等。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。

2.1.2 恶臭污染的环境危害

恶臭污染是一种典型的扰民污染,是当前公众投诉最强烈的环境问题之一。根据《关于 2018-2020 年恶臭投诉情况分析的报告》(大气函〔2021〕17 号),我国恶臭污染投诉占有环境问题投诉的 20%以上,位于所有环境问题投诉的第 2 位。恶臭污染主要来源于人类生产过程,如化工、制药、塑料、橡胶、食品加工、喷漆涂料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。

恶臭对人体健康和社会经济发展都有较大影响。对人体健康的影响主要分为 3 个阶段:

- (1) 感官影响阶段,即人可以感知到恶臭气体的存在,并产生轻微的不愉快感觉;
- (2) 心理影响阶段,恶臭气体引起人的厌恶感、烦躁感以及情绪不稳定、思维不集中等,甚至在恶臭气体消失后仍有不适感存在;
- (3) 生理机能障碍和病变阶段,主要体现为妨碍正常呼吸功能,造成脉搏和血压变化,消化功能减退和嗅觉缺失、嗅觉疲劳,分泌功能紊乱等。尽管恶臭对人体健康的影响较大,但引发的生理反应多是可逆的,会随着恶臭气体的消失而得到缓解。一般情况下,恶臭不涉及高浓度有害气体对人体产生的器质性病变。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.2.1 相关生态环境标准

我国目前执行的生态环境标准中,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》(GB 14554-1993),其对氨、三甲胺、硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二

甲二硫醚、二硫化碳、苯乙烯和臭气浓度做出了排放限值规定。此外，《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）、《生活垃圾填埋场污染控制标准》（GB 16889-2008）、《生活垃圾焚烧污染控制标准》（GB 18485-2001）、《危险废物贮存污染控制标准》（GB 18597-2001）、《味精工业污染物排放标准》（GB 19431-2004）、《畜禽养殖业污染物排放标准》（GB 18596-2001）、《医疗机构水污染物排放标准》（GB 18466-2005）、《饮食业油烟排放标准（试行）》（GB 18483-2001）等行业污染物排放标准对臭气浓度指标做出规定，详见表 1。

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》 （GB 14554-1993）	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》 （GB 18918-2002）	臭气浓度	10	20		60	
《生活垃圾填埋场污染控制标准》 （GB 16889-2008）	臭气浓度	10	20	30	60	70
《柠檬酸工业污染物排放标准》 （GB 19430-2004）	臭气浓度	10	20		60	
《生活垃圾焚烧污染控制标准》 （GB 18485-2001）	臭气浓度	10	20	30	60	70
《危险废物贮存污染控制标准》 （GB 18597-2001）	臭气浓度	10	20	30	60	70
《味精工业污染物排放标准》 （GB 19431-2004）	臭气浓度	10	20		60	
《畜禽养殖业污染物排放标准》 （GB 18596-2001）	臭气浓度	70				
《医疗机构水污染物排放标准》 （GB 18466-2005）	臭气浓度	10				
《饮食业油烟排放标准（试行）》 （GB 18483-2001）	臭气浓度	10	20	30	60	70

2.2.2 生态环境管理工作

2.2.2.1 中共中央及国务院有关文件的要求

2021 年中共中央、国务院印发《关于深入打好污染防治攻坚战的意见》（国务院公报 2021 年第 32 号），在工作原则中指出“坚持问题导向、环保为民。把人民群众反映强烈的

突出生态环境问题摆上重要议事日程,不断加以解决,增强广大人民群众获得感、幸福感、安全感,以生态环境保护实际成效取信于民”,并在第十四条明确提出“加大餐饮油烟污染、恶臭异味治理力度”。

2.2.2.2 我国生态环境保护法律的有关要求

2014年修订通过的《中华人民共和国环境保护法》(中华人民共和国主席令 第九号)第四章第四十二条,明确提出“排放污染物的企业事业单位和其他生产经营者,应当采取措施,防治在生产建设或者其他活动中产生的废气、废水、废渣、医疗废物、粉尘、恶臭气体、放射性物质以及噪声、振动、光辐射、电磁辐射等对环境的污染和危害”。

2015年修订的《中华人民共和国大气污染防治法》(中华人民共和国主席令 第三十一号)第四章第五节第八十条,规定“企业事业单位和其他生产经营者在生产经营活动中产生恶臭气体的,应当科学选址,设置合理的防护距离,并安装净化装置或者采取其他措施,防止排放恶臭气体”。

2.2.2.3 国家生态环境保护规划、政策的有关要求

2012年原环境保护部印发的《重点区域大气污染防治“十二五”规划》(国函〔2012〕146号),规定“逐步开展有毒、恶臭等挥发性有机物的有机化工企业在线连续监测系统的建设,并与环境保护主管部门联网”。

2012年原环境保护部制定的《“十二五”时期全国污染防治工作的要点》(环办〔2011〕46号),规定“加强恶臭、餐饮油烟治理,解决突出的扰民问题”列为今后污染防治工作的要点。

2017年原环境保护部印发的《国家环境保护标准“十三五”发展规划》(环科技〔2017〕49号),规定“修订恶臭污染物排放标准,加强恶臭控制”。

2017年原环境保护部、国家发展和改革委员会、财政部、交通运输部、国家质量监督检验检疫总局、国家能源局印发的《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》(环大气〔2017〕121号),明确提出“环境保护部制修订制药、农药、汽车涂装、集装箱制造、印刷包装、家具制造、人造板、涂料油墨、纺织印染、船舶制造、储油库、汽油运输、干洗、油烟等行业大气污染物排放标准,制订挥发性有机物无组织排放控制标准,修订恶臭污染物排放标准”。

2019年生态环境部印发的《重点行业挥发性有机物综合治理方案》(环大气〔2019〕53号),明确提出“涉恶臭污染的工业园区和产业集群,推广实施恶臭电子鼻监控预警”。

2020年生态环境部印发的《关于加快解决当前挥发性有机物治理突出问题的通知》(环大气〔2021〕65号),明确提出“各地系统梳理挥发性有机物治理各项任务措施和2020年生态环境部夏季臭氧污染防治监督帮扶反馈的VOCs治理问题,以及长期投诉的涉VOCs类恶臭、异味扰民问题,对重点任务完成情况和问题整改情况开展回头看”。

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

3.1.1 国外相关污染物分析方法的特点、应用情况

恶臭气体的测试方法大致可以分为人工嗅辨分析和物质成分分析 2 大类。人工嗅辨法，即利用人的嗅觉辨别臭气气味的强弱，其测试结果包括臭气浓度、臭气强度、烦恼度等；物质成分分析法，即利用仪器设备对臭气物质成分进行定性、定量分析，主要包括色谱法、光谱法、传感器法等。

臭气浓度是指用无臭的清洁空气将气味样品连续稀释至嗅辨员个人阈值的稀释倍数，是目前国际上使用最为广泛的嗅觉感官表征指标。日本、韩国的臭气浓度测试结果用样品的稀释倍数或稀释倍数的指数来表示，为无量纲单位；欧标规定了 $1 \text{ OU}_E/\text{m}^3$ ，即在标准条件下， $123 \mu\text{g}$ 正丁醇挥发到 1 m^3 中性气体中，50%嗅辨员可闻到这个浓度，规定该浓度为 $1 \text{ OU}_E/\text{m}^3$ 。美国区别于欧标，用 D/T (dilution to threshold) 表示。

目前臭气浓度测试方法主要分为三点比较式臭袋法和动态稀释嗅辨法。

a) 三点比较式臭袋法

三点比较式臭袋法为人工配气方法，具体实验步骤如下：以 3 个专用实验袋为一组，实验人员选择向一只实验袋中通入一定稀释比例的臭气样品，另外 2 袋为无臭空气，嗅辨员嗅辨 3 个臭袋中的气体，辨别出有臭气的实验袋，然后逐级稀释，直到所有嗅辨员无法辨别为止。按照嗅辨员在不同稀释倍数中的正解答案率做统计分析，从而得到样品的臭气浓度值。

这种方法具有相对较高的测量精度，测量的重复性和再现性较好，嗅辨员个体之间的误差较小。日本、韩国等国家均采用此方法作为标准分析方法。

日本是最早提出和使用“三点比较式臭袋法”的国家，并不断完善方法体系，提出了该方法的质量保证和质量控制要求。2002 年起，日本臭气香气环境协会每年组织全国一百余家实验室进行实验室间测试，对嗅觉实验室进行注册管理，并按照接受考核的情况划分合格及优秀嗅觉实验室。通过以上管理制度和技术指导，日本国内的恶臭污染测试、管理基本实现了标准化，保证了嗅觉测定法的质量。

韩国政府规定了 3 种恶臭测试方法，包括厂界直接嗅辨法、实验袋静态配气嗅辨法以及仪器分析法，其中，实验袋静态配气嗅辨法即三点比较式臭袋法。

b) 动态稀释嗅辨法

动态稀释嗅辨法为仪器动态配气法。此方法使用具有气体流量控制单元的仪器设备对样品连续稀释供人嗅辨的方法。气体流量控制单元包括转子流量计、文丘里管、质量流量控制器等，其中质量流量控制器最为常用。动态配气嗅辨装置的工艺流程大体可分为 3 类，即并联混合式、串联混合式、并串联混合式。

并联混合式，即按照质量流量控制器 (MFC) 的流量范围将稀释倍数分为几个阶段，不同的 MFC 控制不同的稀释倍数。并联使用气量小，废气排放量小。澳大利亚嗅辨仪使用并联混合式。并联工艺相对简易，气体浓度的控制精度和稳定性有保证，但 MFC 使用量较大，成本较高。串联混合方式包含 2 个稀释步骤，每一个稀释步骤需要一个分流阀进行分流，通过不断的分流稀释最终达到目标稀释倍数。荷兰嗅辨仪使用串联混合方式。串联混合需要较多气量，同时排放量较大。适度提高无臭气体的流量能提高稀释倍数，理论上一组稀释单元可以达到 3 万~4 万的稀释倍数，但该方法的不确定性较高。并串联混合使用，稀释倍数理论上可以超过百万倍，但不确定性高，过程控制复杂。先串联后并联的问题是误差增大，

且气量消耗大；先并联再串联耗气量小，但两股气流并流后，难以确保混合充分。

相对于三点比较式臭袋法，动态稀释嗅辨法配气具有更高精准度，同时参与实验的人员数量较少，且不需要使用实验袋，耗材较少。欧洲、美国、澳大利亚、新西兰等国家和地区均使用该方法作为标准方法。

1) 欧洲

世界上第一台嗅辨仪是荷兰乌德勒支大学的教授 Zwaardemaker 在 1886 年发明的，设备见图 1。1984 年荷兰颁布了针对恶臭的感官测试标准《空气质量-嗅辨仪官能气味测定法》(NVN 2820)，该标准于 1990 年被澳大利亚、新西兰、英国采纳并在本国实施。德国基于该标准，于 1990 年颁布了标准《嗅觉测定法-气味阈值测定》(VDI 3881)。

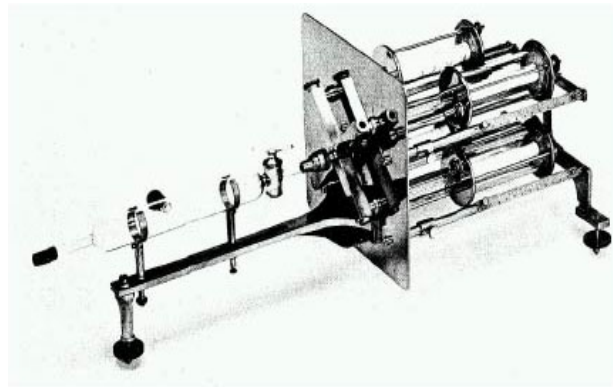


图 1 荷兰 Zwaardemaker 嗅辨仪

1994 年，欧盟将荷兰、德国、法国的恶臭测试标准统一为 BS EN13725-2003: Air quality-Determination of odour concentration by dynamic olfactometry，于 2002 年 12 月 6 日由欧洲标准化委员会批准。该标准在欧盟成员国中具有国家标准的地位。2022 年发布了新版的测试标准 BS EN13725-2022: Stationary source emissions -Determination of odour concentration by dynamic olfactometry and odour emission rate。

欧标规定了嗅觉测试方法原则、臭气浓度单位、嗅辨人员选择和管理方法、采样测试材料、嗅辨仪性能指标、无臭检测环境、无臭空气制备、嗅觉测试过程、结果计算等。欧标的主要内容见表 2。

① 稀释要求

标准规定最低稀释倍数不得高于 2^7 ，最高稀释倍数不得低于 2^{14} ，最高稀释倍数与最低稀释倍数的比值不得低于 2^{13} ，稀释倍数相对误差不超过 $\pm 20\%$ ；稀释倍数不稳定性不超过 $\pm 5\%$ 。标准还规定了稀释梯度为 2 倍，嗅杯中气体流量为 20 L/min，每个嗅杯的气体流量标准偏差不超过 $\pm 20\%$ ，各嗅杯间的气体流量相对误差不超过 $\pm 20\%$ 等技术要求。

② 功能要求

嗅辨仪的设计应尽量减少内部管道的长度、直径及停留时间，以免受到样品污染；孔口的大小设计应避免因颗粒污染而堵塞；应避免使用改变气体特性的仪器，例如热线风速计等；应注意温度等因素改变气味样本特性；避免嗅辨员通过噪音或其他刺激物猜测到样品的位置或浓度的信息。

嗅杯口的形状设计应使其开口处的气流速度至少达到 0.2 m/s，嗅杯排出的气体流速通常保持在 0.5 m/s 以下，以避免嗅辨员鼻子的不适；嗅杯口排出的气体应流速均匀，距离杯壁 5 mm 以上的横断面流速差异不得超过平均流速的 10%。荷兰和德国的嗅辨仪见图 2 和图 3。

③校准要求

为了确保正确的稀释特性，嗅辨仪应定期进行全量程校准，校准频次不得少于 1 次/a。对于带有质量流量控制器的嗅辨仪，应根据质量流量控制器的特性选择适宜的校准气体，避免校准气与控制器发生反应。

2019 年，欧洲标准空气质量技术委员会编写了 prEN13725:2019:Stationary source emissions -Determination of odour concentration by dynamic olfactometry and odour emission rate from stationary sources，对欧标进行了修订。修订版补充了采样和测试的方法原理，更新了采样器材的材质要求，增加了面源的采样要求，提出了更详细的评价人员（嗅辨员和仪器操作人员）职业安全制度，并增加了质量保证和质量控制程序，于 2022 年正式发布。



图 2 荷兰 Olfaktomat 嗅辨仪



图 3 德国 T08 嗅辨仪

表 2 欧盟 2022 年发布的 EN 13725 标准主要内容

技术要求	主要内容
恶臭单位	1 OU _E /m ³ 。即在标准条件下，123 μg 正丁醇挥发到 1 m ³ 中性气体中引起 50%嗅辨员的生理反应。
材料	①无味； ②不能产生任何恶臭污染物； ③尽量减少样品成分和材料之间的物理化学反应； ④低透气性，减少样品扩散损失； ⑤表面光滑。
校准气体不确定度	±3%。
标准气体	正丁醇，纯度≥99.9%
稀释梯度	2 倍。
稀释倍数	最低稀释倍数不得高于 2 ⁷ ，最高稀释倍数不得低于 2 ¹⁴ ，最高稀释倍数与最低稀释倍数的比值不得低于 2 ¹³
稀释倍数相对误差	不超过±20%。
稀释倍数不稳定性	不超过±5%。

技术要求	主要内容
嗅杯中气体流速	0.2 m/s~0.5 m/s。
嗅杯中气体流量	≥20.0 L/min。
嗅辨方式	强制选择法或“是/否”法。
嗅辨室	无味，安静，通风良好；嗅觉实验室应设定固定的室温，最低温度为 21 ℃，最高温度视室外情况而定，以嗅觉舒适为宜，温度偏差不能超过±2 ℃。相对湿度范围 20%~80%。
嗅辨小组	不少于 4 人。

2) 澳大利亚和新西兰

2001 年，澳大利亚/新西兰联合技术委员会颁布了联合标准 AS/NZS 4323.3:Stationary source emissions Part 3:Determination of odour concent by dynamic olfactometry。该标准的技术内容与欧标基本相同。图 4 为澳大利亚 DynaScent 嗅辨仪。



图 4 澳大利亚 DynaScent 嗅辨仪

3) 美国

2003 年，美国空气与固体废弃物管理协会（Air & Waste Management Association，英文缩写 AWMA）颁布了 Guidelines for Odor Sampling and Measurement by Dynamic Dilution Olfactometry。标准中要求嗅杯的气体流量为 10 L/min，其他主要内容与欧标基本一致。图 5 为美国 Ac'scent 嗅辨仪。

ASTM E679-19:Standard Practice for Determination of Odor and Taste Thresholds By a Forced-Choice Ascending Concentration Series Method of Limits 规定了气态、液态、固态样品的感官阈值测定方法。样品稀释按浓度递增顺序，即初始样品浓度应低于最敏感嗅辨员的嗅觉阈值，随后样品浓度按照固定的稀释梯度逐级升高。对于不愉悦的臭气样品，稀释梯度可设定为 2 倍~3 倍，对于较愉悦的样品，稀释梯度可设定为 1.5 倍~2.5 倍。



图 5 美国 Ac'scent 嗅辨仪

4) 各国臭气测试方法和嗅辨仪性能比较

标准编制组对各国臭气测定方法和嗅辨装置进行了调研，对比情况见表 3。

表 3 各国臭气测试方法和嗅辨装置性能比较

性能指标	新加坡 Odormat™	德国 Olfactometer TO-8	澳大利亚 DynaScent	荷兰 Olfaktomat	加拿大 Scentroid	美国 Ac'scent
检测模式	强制选择法	是/否法	强制选择法	强制选择法	三点比较强制选择法、两点比较强制选择法、喜好测试法以及直接描述法	三点强制选择法；二点强制选择法；是/否法；直接提供
稀释因子	2 倍	2 倍	2 倍递增	2 倍	2 倍/3 倍	2 倍
稀释范围	4 倍~200,000 倍	4 倍~65,536	2 倍~128,000 倍	16 倍~50,000 倍	1 倍~60,000 倍	10 倍~100,000 倍
稀释步骤	16 步	14 步	17 步	—	可调	13 步
稀释装置	MFC	转子流量计；MFC	针阀	MFC	MFC	MFC
提供流速	20 L/min	20 L/min	20 L/min	—	20 L/min	10 L/min 20 L/min 可改变流量
稀释精度	<20%	<5%	<20%	<20%	≤5%~10%	—
重现性	<5%	<5%	<5%	<5%	—	—
嗅杯材质	特氟龙	玻璃	不锈钢	不锈钢	不锈钢	特氟龙
样品传递方法	不用泵直接传输	不用泵直接传输	不用泵直接传输	不用泵直接传输	文丘里真空泵传输	泵传输



图 6 新加坡 Odormat™ 嗅辨仪

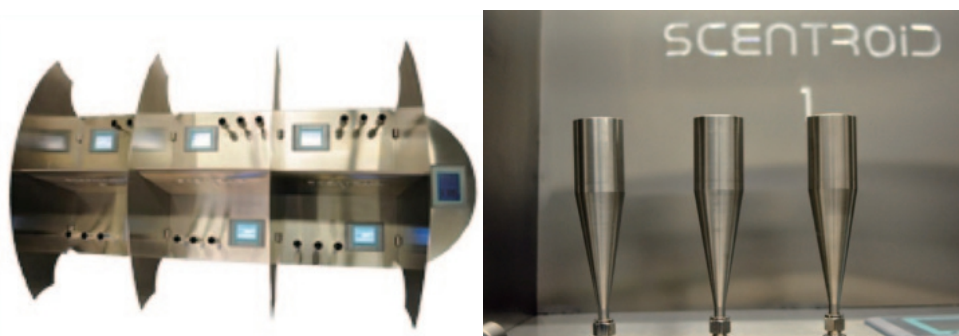


图7 加拿大 Scentroid 嗅辨仪

3.1.2 国外相关污染物分析方法的发展趋势

嗅辨仪是一种依赖于当代电子技术、自动控制技术、计算机技术而发展起来的气体自动稀释仪器，是集自动稀释和电脑后期数据处理于一体的一种自动化设备。早在上个世纪，欧美等发达国家已经普及了动态稀释嗅辨法测定臭气浓度，并形成了统一的标准。1994年欧共体将荷兰、德国、法国的恶臭测试标准写成统一的欧洲标准，即 EN13725 欧标，并于 2001 年正式出版。其中，对嗅辨仪系统做出了明确的规定，在稀释配气方面，嗅辨仪大多采用一个气泵供气，经过过滤装置输出无臭清洁空气，利用文丘里真空发生器抽取臭气试样进行混合；在稀释配比方面，通过控制无臭空气和恶臭样品气体的流量得到不同稀释倍数的嗅辨气体。

目前，国外嗅辨仪的流量控制方法主要包括流量计与节流阀控制、气体质量流量控制和伺服电机针阀阀组控制。

a) 流量计与节流阀控制

该方法没有完全实现设备的自动化，依靠操作人员根据流量计读数调节节流阀控制无臭气体和恶臭样品气体的混合比例。该方法对实验人员的操作能力依赖性较大，流量计易受下游背压影响，且流量计与恶臭样品接触面积较大，受污染后很难冲洗干净。

b) 气体质量流量控制

质量流量控制器 (Mass Flow Controller, MFC) 是一种高精度的流量控制装置，受压力、温度变化的影响较小，能够满足欧标方法的精度要求，是目前使用最为广泛的一种气体动态稀释方法。

c) 伺服电机针阀阀组控制

该方法运用针阀节流调速代替 MFC 控制气体流量，可以降低恶臭气体带来的管路污染，也使仪器校准更加便捷。然而，该技术同时存在射流泵、针阀等截留调速受背压影响较大的问题。澳大利亚研究人员改良文丘里真空发生器及嗅杯等部件，最大限度减少背压对上游器件的影响，为精密针阀提供了合适的工作环境，从而实现流量的精密控制。

3.1.3 与本方法标准的关系

本标准动态稀释嗅辨法测定臭气浓度，仪器的系统组成、性能指标、校准方法主要参考欧盟 BS EN13725-2022: Stationary source emissions -Determination of odour concentration

by dynamic olfactometry and odour emission rate, 稀释梯度根据我国现行标准污染源调整为 3 倍、3.3 倍交替进行, 环境空气调整为 10 倍、100 倍、1000 倍。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 环境监测分析方法标准

三点比较式臭袋法目前是我国唯一的臭气浓度标准分析方法, 该方法中使用的仪器设备简单、成本较低, 在我国各级监测单位快速推行发展, 对我国的恶臭监测工作起到了积极作用。但由于该标准实施年限较长, 已经无法适应当今环境监测技术的发展要求。

为加强嗅觉测试方法的系统化、规范化、标准化, 强化质量保证和质量控制, 2013 年《环境空气 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》(修订 GB/T 14675-1993) 列入原环境保护部标准制修订项目, 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)承担标准的制修订任务, 项目统一编号为 2013-19。该标准主要针对实验材料材质、标准臭液配制、嗅辨员培训管理、现场监测技术、分析实验、结果计算与处理、质量保证与质量控制等方面进行了修订和完善。目前该标准已正式发布, 标准号为 HJ 1262-2022。

HJ 1262-2022 增加了实验过程中使用的材料、仪器和设备等实验用品材质要求, 增加了标准臭液贮备液和使用液的配制过程, 完善了样品分类, 改进了分析方法和固定污染源有组织排放废气样品分析数据的计算过程, 增加了质量保证和质量控制, 增加了实验人员要求。

三点比较式臭袋法由于的自身特点无法满足当今监测分析方法连续化、自动化、快速化、系统化、规范化和标准化的部分要求。主要体现在以下几个方面:

- a) 采用人工稀释配气方法, 实验结果容易受操作人员技术水平、熟练程度等人为因素影响;
- b) 实验中至少需要 2 名实验人员制备无臭洁净空气嗅辨气袋、稀释臭气样品气体、传递嗅辨气袋、记录结果;
- c) 实验过程中每个嗅辨员需要 3 个嗅辨气袋进行嗅辨, 注入臭气样品的嗅辨气袋不能重复使用, 会产生一定量的塑料垃圾;
- d) 测试过程和数据结果依靠实验人员手工记录和计算, 不利于数据的追溯和管理。

3.2.2 国内环境监测工作应用拟采用的分析方法前景分析

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、规范化和标准化, 且不断强化质量保证和质量控制工作。动态稀释嗅辨法是欧洲、美国、澳大利亚等国家和地区标准的臭气浓度分析方法, 可实现臭气样品稀释连续化和自动化, 并可实时记录嗅辨测试的过程和结果, 更利于实现质量保证和质量控制, 具有广阔的应用前景。本标准颁布实施后将会推动我们恶臭监测方法和技术向连续化、自动化、快速化、系统化、规范化和标准化发展。

动态稀释装置工作原理为利用气体流量控制单元和调节阀门, 按照设定的稀释倍数, 对样品气体进行自动稀释。与嗅辨装置原理相似的动态配气仪, 在我国已具有广阔的市场, 主要用于为气体检测设备厂家、计量、环保、石油化工、高校、医药卫生、实验室、煤矿等部门检定气体分析仪和报警器而配制低浓度标准气体。国内动态配气仪的厂商及产品见表 4。

表 4 国内动态配气仪的厂商及产品

厂商	型号	产品介绍
成都研创众诚科技有限公司	YC-ZC200-W 系列高精度气体动态配气仪	采用文丘里原理和扩散式双重混合模式装置；内部部件为 316 L 不锈钢链接；配气不确定度 1% F.S.；稀释倍数 50、100、200、500、1000 或更高；设备耐压 1 MPa、3 MPa、10 MPa 或更高。
成都雷宇测控科技有限公司	LY-200D 型标准气体配比仪	通过高精度质量流量控制器控制输入流量；不确定度 <1%；稀释比范围 1:1~1:500；采用 316 L 材质气路配件避免管道系统防腐；出气流量 200 ml/min~2000 ml/min；流量重复性 <0.5%。
安泰吉华北京科技有限公司	Aajh-20 动态配气仪	原理为质量流量混合法，通过单片机控制质量流量计的流量，实现各种浓度的配比；稀释倍数 1:1000，双路流量控制；配气不确定度 ±1%；输出流量 150 ml/min~3000 ml/min；输出流量误差 ±0.5%；仪器最大内压 0.3 MPa。
深圳市海纳环保科技有限公司	MR-DF2 动态配气仪	集液体气化、动态气体配气以及气体与液体混合配气为一体；流量准确度 ±1% F.S.；流量线性度 ±0.5% F.S.；流量重复性 ±0.2% F.S.；量程比 200:1；设备耐压 <1 MPa。
成都米特尔德科技有限公司	MT-400 型气体动态配气仪	采用文丘理原理，音速喷嘴模式混合气体；流量准确度 ±1% F.S.；流量线性度 ±0.5% F.S.；流量重复性 ±0.2% F.S.；耐压 3 MPa。
北京宇翔电子应用技术有限公司	YX-3000 动态配气仪	在微处理器的控制下，高速三通阀对零气和标气进行采样，以设定的配比比例输出连续、稳定的标准气体；稀释范围 1~100；输出流量 600 ml/min（如果需要控制在 500 ml/min 以内，需在标气输出口配一个流量计）；配比误差 ±1%；线性误差 ±1%；重复性 ±1%。
长春弈扬科技有限公司	ATJH20 动态配气仪	采用质量流量混合法；稀释倍数 1:500，双路流量控制；配气不确定度 ±1%；供电电源 220V AC，50Hz；输出流量 10 ml/min~3000 ml/min（按设定值控制输出流量）；输出流量误差 ±0.5%；线性误差 ±1%；重复性 ±0.5%；响应时间 ≤60 s；仪器最大内压 0.3 MPa。

由于我国之前没有相应的标准方法，因此国内生产嗅辨装置的仪器厂商较少。但也有一部分研究机构开展了嗅辨装置的方法研究，部分生产厂商结合我国三点比较式臭袋法的标准生产出了国产化的嗅辨装置，部分厂商及产品资料见表 5。

表 5 国内嗅辨装置的厂商及产品

厂商	型号	产品介绍
北京知天地环境科技有限公司	QTLC-100P 智能恶臭测定仪	(1) 原理：采用文丘里负压混合机理，实现快速动态配气。三点比较式测定过程通过参比气体气路、混合气体气路和被测气体气路 3 个气路，配合截止阀、稳压阀、转子流量计、质量流量控制器、文丘里混流管、旋转混合室等元器件控制，对恶臭样品进行一系列浓度的稀释，然后将稀释样品气提供给嗅辨员

厂商	型号	产品介绍
		选择判断，仪器操作人员根据嗅辨员判断结果进行统计计算臭气浓度。 (2) 性能：稀释倍数范围 10 倍~1000 万倍；稀释精度在即定稀释倍数的 20%以内；稀释仪器的稳定性不超过即定值的 5%；样品传递标准流量 10 L/min；嗅辨位人机交互采用触摸屏操作；具有自动清洗管道功能。
上海瑞玢智能科技有限公司	SS600 智能动态稀释嗅辨仪	(1) 原理：应用精确的的稀释步骤，对空气样品根据标准方法及现场嗅辨员三角测定结果设计稀释步骤，并进行动态稀释，从而测定样品的阈值，并计算出臭气浓度。动态气体稀释嗅辨仪的工作站是同时进行控制的，每个测试台包括 3 个（标配）或 5 个臭气嗅辨口和 1 个分析员和嗅辨管理员用于判断是否闻到臭气的通讯控制盒。 (2) 性能：稀释范围 2 到 2^{16} ；稀释步骤可选择，2 和 2^{16} 之间的无限步骤；演示流量可变，15 L/min 至 30 L/min；速度：0.25 m/s。
天津迪兰奥特环保科技有限公司	DLAT-300 恶臭动态嗅辨仪	(1) 原理：参照国标三点比较式臭袋法，采用动态稀释技术，快速稀释样品供嗅辨员选择判断，嗅辨结果自动计算，实验过程智能管理。采用一体式汇流板结构和 360°随机无障碍旋转气路装置，降低管路污染风险。 (2) 性能：稀释倍数范围 10 倍~10 万倍，通过预稀释衍生最大稀释倍数可达 1000 万倍；稀释倍数相对误差 $\pm 20\%$ ；稀释倍数稳定性 $\pm 5\%$ ；气体流量 10 L/min；具有自动清洗管道功能。

3.2.3 国内相关分析方法与本标准之间的关系

本标准三点比较式臭袋法的并行方法，与三点比较式臭袋法的主要区别在于本标准采用仪器动态稀释配气取代人工静态配气。为保持标准之间的统一、协调和测试结果的可比性，本标准的术语和定义、嗅觉测试人员筛选与日常管理、样品分析步骤和结果计算方法与《环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法》（HJ 1262-2022）一致。采样内容参考《恶臭污染环境监测技术规范》（HJ 905-2017），实验室建设内容参考《恶臭嗅觉实验室建设技术规范》（HJ 865-2017）。

3.3 文献资料研究

3.3.1 国外文献资料

19 世纪末，兹瓦德马卡（Zwaardemake）发明了人类历史上第一台嗅辨仪，直到 20 世纪 80 年代，嗅辨仪才被广泛的应用于恶臭污染测试。嗅辨仪气体流量控制器由转子流量计逐步发展为质量流量控制器和文丘里技术。2003 年 4 月欧盟公布了 EN13725 标准，明确了以动态稀释的方法进行臭气浓度测试，极大推动了嗅辨仪的发展。迄今为止，25 个欧洲国家、澳大利亚、新西兰、新加坡和我国香港等地区应用该标准。

Evans^[5]等提出了嗅辨仪高精度测量要求，包括①确保臭气样品有规律地注入无味空气

流中。由于气体突然进入鼻腔，鼻腔压力波动会引发触觉变化，从而影响嗅觉判断，因此嗅觉刺激必须以矩形波呈现，更具体地说，嗅杯中气体达到最大浓度 70%时必须在产生气味刺激开始后 50 ms 内；②为了防止鼻腔干燥，无味空气的湿度必须大于 50%，且气体温度应与体温相近。该文献为本标准中限定仪器出口的流速流量提供了很大帮助。

为了提高动态嗅觉测定的重复性，比利时科研人员^[6]研究了嗅辨员人数、工作状态、嗅辨次数和气味类型对嗅辨精度的影响。研究表明，当测定一种恶臭气体时，嗅辨人数的增加可以明显提高嗅辨的精度；当测定多种恶臭气体时，气味类型对嗅辨结果的重复性影响最大，其次为嗅辨人数。该文献研究结果为本标准中人数的限定提供了数据参考。

Nathalie^[7]等以正丁醇和猪舍臭气为测试对象，研究了样品类型和嗅辨小组成员个体差异对测试结果的影响。结果表明，小组成员的个体差异是嗅觉实验最大的误差来源，不同气味性质对嗅辨结果的影响不显著。

日本研究人员^[8]研制了用于测量背景气味对目标气味反应时间的扩展嗅辨仪，并评估了嗅辨仪性能，包括比较背景气味的出现时间和变化时间，比较普通嗅辨仪和扩展嗅辨仪间目标气味的出现时间和变化时间，比较背景气味和无味空气对检测目标气味的影响。

3.3.2 国内文献资料

吴希文^[9]等介绍了动态嗅觉测试法的概念、测试过程、嗅觉实验室质量控制、仪器校准、嗅辨员筛选、测试结果的追溯评价等内容。该文表明动态嗅觉测试法具有数据可靠、重复性好、自动化程度高等特点，是一种值得借鉴的嗅觉测定法。

许建光^[10]等比较了动态稀释嗅辨法与三点比较式臭袋法用于环境空气中臭气浓度检测方法的优劣和结果的一致性。结果表明，动态稀释嗅辨测试法与三点比较式臭袋法的结果具有一致性 ($P < 0.01$)，可考虑作为测试臭气浓度的方法。

王同健^[11]等根据古典心理物理学中最小可觉差法及平均差误法比较分析了臭气浓度测定技术，阐明了各类恶臭监测技术的特点和发展方向，指出嗅觉测试法在目前技术水平下的重要作用 and 地位，总结了人的嗅阈值的分布特征，提出了标准臭气样品的制备方法。

张继光^[12-13]等研究发现，动态稀释嗅辨法在嗅辨员筛选、采样袋性能、实验室质量控制及方法标准等方面均有较大的优越性。选取硫化氢和氨气单一气体及硫化氢-正丁醇、氨气-正丁醇复合气体为研究对象，分别应用三点比较式臭袋法和动态稀释嗅辨法进行一致性分析。结果表明，两种方法的测试结果较为一致。课题组进一步应用动态稀释嗅辨法测定炼油厂臭气浓度，并利用测试结果模拟预测污染范围。

李昌建^[14]等依据国家标准与欧洲标准的相关规定，以质量流量控制器为稀释工艺核心部件，基于 LabVIEW 语言编写自动化控制软件，实现自动控制实验进程进而测定臭气浓度的功能，该设备性能达到欧洲标准。

李虎^[15]等针对质量流量控制器在动态稀释应用中存在流量控制准确性易受气体成分变化的影响、器件内壁易受样品污染等问题，提出了利用伺服电机结合精密针阀节流调速的方法实现恶臭样品的定比稀释，同时提出配套的仪器校准方法。

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) 方法的测定范围满足《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)以及《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)、《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889-2008)等相关生态环境保护标准关于环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气中臭气浓度监测要求;

(2) 作为臭袋法的并行方法,为保持标准之间的协调、统一以及测试数据的可比性,本方法的术语定义、嗅觉测试人员筛选与日常管理、样品分析步骤和结果计算方法与《环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法》(HJ 1262-2022)保持一致;

(3) 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

本标准提出臭气浓度的动态稀释嗅辨装置测试方法,主要针对嗅辨装置的性能指标、测试方法、质量保证和质量控制等方面做出明确规定,建立臭气动态稀释配气测试方法,使恶臭监测分析方法连续化、自动化、标准化,实现全过程的质量保证和质量控制,提高方法的准确度。标准制修订的技术路线见图 8。

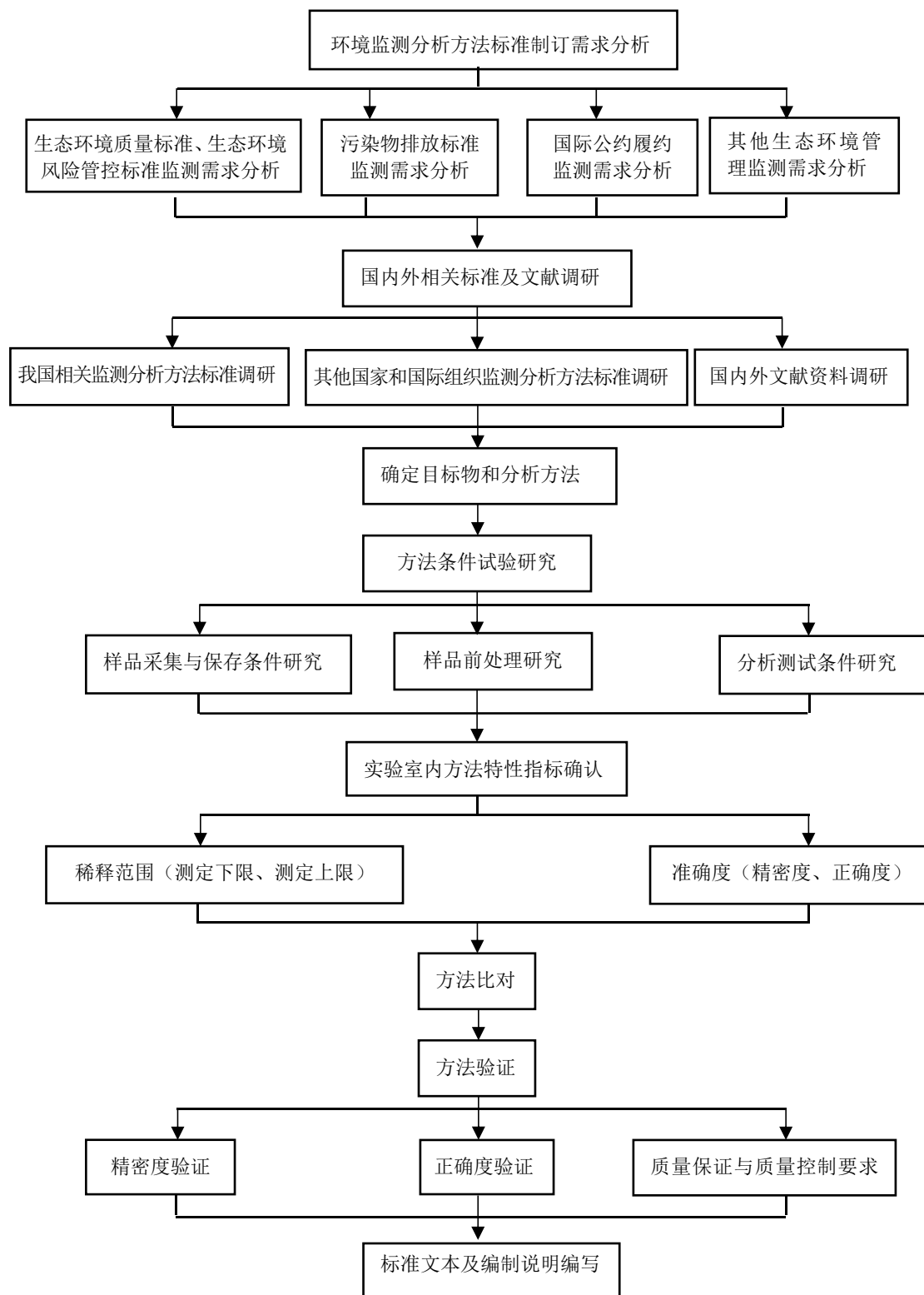


图 8 标准制修订的技术路线

5 方法研究报告

5.1 研究目标

本方法的研究目标是制订测定环境空气和无组织排放监控点空气、固定源污染源有组织排放废气中臭气浓度的动态稀释配气法，即动态稀释嗅辨法。臭气浓度为《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-93）以及《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）、《生活垃圾填埋场污染控制标准》（GB 16889-2008）等多个行业标准的控制指标。

方法适用于环境空气样品、无组织排放监控点空气样品和固定源污染源有组织排放废气样品中臭气浓度的测定。样品包括仅含一种恶臭污染物的样品和含 2 种及 2 种以上恶臭污染物的复合臭气样品。该方法为嗅觉器官测定法，不受恶臭污染物种类、种类数目、浓度范围及所含成分浓度比例的限制。标准的适用范围与《环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法》（HJ 1262-2022）一致。

通过研究和实验验证，本标准明确了监测方法的精密度和正确度，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 术语和定义

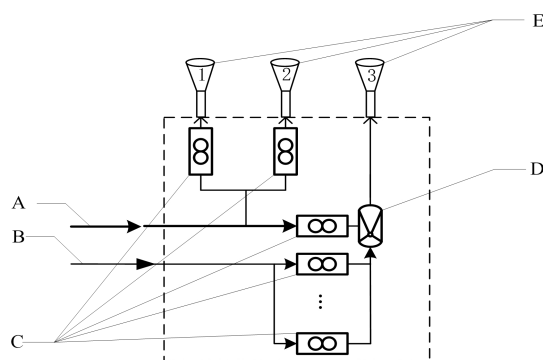
臭气浓度、嗅觉阈值、嗅辨员定义来自于 HJ 1262-2022 中相关定义。

5.3 方法原理

动态稀释嗅辨法与三点比较式臭袋法的方法原理基本一致，不同的是，动态稀释嗅辨法通过仪器的气体动力传输系统及气体流量控制单元自动进行稀释配气。动态稀释嗅辨法的方法原理如下：

动态稀释嗅辨法测定臭气，是将无臭清洁空气分成 3 路，其中 2 路通过气体流量控制器分别从 2 个嗅杯直接排出；另外 1 路无臭清洁空气和臭气样品通过气体流量控制器按比例通入气体混合室，而后从第 3 个嗅杯排出，嗅辨员通过嗅杯进行嗅辨。

臭气样品通过逐级稀释，直至嗅辨员能够正确辨别气味时终止实验。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嗅觉阈值和嗅辨小组成员的平均嗅觉阈值，求得臭气浓度。动态稀释嗅辨装置工作原理示意图见图 9。



A——清洁空气进口；B——臭气样品进口；C——气体质量流量控制器；D——气体混合室；E——嗅杯。

图 9 动态稀释嗅辨装置工作原理示意图

5.4 试剂和材料

参照欧标，选用正丁醇（ C_4H_9OH ） $60\ \mu\text{mol/mol}$ 标准气体用于嗅辨员管理培训。选取正丁醇气体浓度 $0.9\ \mu\text{mol/mol}$ 、 $13.1\ \mu\text{mol/mol}$ 、 $78\ \mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度分别为 22、327、1950）的标准气体用于实验室间方法验证。本标准规定正丁醇标准气体使用高压罐储存，市售有证标准物质且在有效期内使用。

嗅辨员筛选所用的标准臭液配制所需试剂参考 HJ 1262-2022 中标准臭液相关试剂。

5.5 仪器和设备

5.5.1 气袋采样箱：按 HJ 905-2017 要求，参考 HJ 905-2017 附录 A。

5.5.2 采样袋

按照 HJ 905-2017 要求，可采用聚酯或氟聚合物等材制，规格有 10 L、20 L、30 L 等类型。

5.5.3 动态稀释嗅辨装置

5.5.3.1 组成结构

动态稀释嗅辨装置由无油空气压缩机、压缩空气过滤器、压力桶、嗅辨主机、工作站组成。

5.5.3.2 无油空气压缩机

配有储气罐，排气量应 $\geq 30\ \text{L/min}$ ，才能确保嗅杯出口气体流量每个嗅杯稳定在 $10\ \text{L/min}$ 。

5.5.3.3 压缩空气过滤器

由调压阀、除油过滤器、除尘过滤器、除水过滤器、除味过滤器组成，供气量调节阀应选用无味材料，连接管为无味无吸附材质短管，保证输出空气无味。

5.5.3.4 压力桶

应配有压力表，体积大于 30 L，具有足够的气密性，能承受 $20\ \text{kPa}$ 以上的压力，压降速率小于 $1\ \text{kPa/h}$ 。

5.5.3.5 嗅辨主机

a) 稀释范围：欧标规定嗅辨仪稀释范围（最大稀释倍数与最小稀释倍数的比值）不小于 2^{13} 。对于最小稀释倍数，欧标规定应小于 2^7 （128）倍，德国标准为 2^3 倍，美国标准为 2^3 倍；对于最大稀释倍数，欧标规定大于 2^{14} （16384）倍，美国标准为 2^{13} （8192）倍。欧标规定稀释倍数相对误差不超过 $\pm 20\%$ ，稀释倍数不稳定性不超过 $\pm 5\%$ ，稀释间隔浓度稳定时间应小于 90 s。

通过我国臭气样品数据汇总与处理结果显示，大多数样品的臭气浓度范围 10~100000，而国内外嗅辨装置产品最大稀释倍数一般超过 30000 倍。因此，本标准规定嗅辨装置气体稀释倍数范围：最小稀释倍数应≤10 倍，最大稀释倍数应≥30000 倍。样品浓度过高时，应预稀释样品，预稀释方法参考 HJ 905-2017。

b) 气体质量流量控制器：

1) 按照图 9 所示，应至少包含 4 路气体质量流量控制器。

根据对国内外质量流量控制器的市场调研，质量流量控制器最常使用的技术性能指标是引用误差和线性误差。

表 6 质量流量控制器性能指标调研

序号	品牌	型号	准确度	线性	重复性	产地
1	北京七星华创流量计有限公司	D07-19B	±1% F.S.	±0.5% F.S.	±0.2% F.S.	国产
2	北京泰斯科精密仪器有限公司	TSK521	±1% F.S.	±0.5% F.S.	±0.2% F.S.	国产
3	成都莱峰科技有限公司	LF-485	±0.5% F.S.	±0.5% F.S.	±0.2% F.S.	国产
4	阿斯尔特仪表（北京）有限公司	AST10	±1% F.S.	±0.5% F.S.	±0.2% F.S.	国产
5	南京顺来达测控设备有限公司	SLD-MFC	±1% F.S.	±0.5~2% F.S.	±0.2% F.S.	国产
6	午腾测控仪表(上海)有限公司	数字型	±1% F.S.	±0.5~1.5% F.S.	±0.2% F.S.	国产
7	深圳弗罗迈测控系统有限公司	FL-802A-D	±1% F.S.	—	±0.2% F.S.	国产
8	KOFLOC	3200	±1% F.S.	—	±0.2% F.S.	日本
9	FUJIKIN	FCST1000	±1% F.S.	—	±0.2% F.S.	日本
10	HORIBA	S500	±1% F.S.	±0.5% F.S.	±0.2% F.S.	日本
11	WARWICK	MC-1900L	±1% F.S.	±0.5% F.S.	±0.2% F.S.	英国
12	AEORHC	4800 系列	±1% F.S.	±0.5% F.S.	±0.2% F.S.	德国

最大引用误差是指流量控制器流量示值与标准器测量的标准流量值之差与满刻度流量的标准流量值相比的百分比值，取其绝对最大值。根据 SJ/T 10583-2016 中对于质量流量控制器的流量误差要求和市场调研，目前市场最多使用的气体流量控制器的准确度等级为 1.0，流量需满足最大引用误差≤±1%。

质量流量控制器的检测校准方法参考 SJ/T 10583-2016，按以下程序进行测试：在规定压差范围的中间气压进行准确度等级的判定和线性误差的测试，流量设定 5 点分别为 0% F.S.、25% F.S.、50% F.S.、75% F.S.、100% F.S.，设定 100% F.S.后，再返回测 50% F.S.、0% F.S.、 q_{\min} 3 点，每个点至少测试 2 次，每个点取平均值，记录数据。

流量控制器的准确度等级是在标准状态下判定得到的。试验条件参考 SJ/T 10583-2016 相关要求。引用误差计算公式如下：

$$E_i = \frac{q_i - q_{oi}}{q_{oF.S.}} \times 100\% \quad (1)$$

式中： E_i ——被测流量控制器第点的引用误差；

- q_i ——被测流量控制器第 i 点的流量示值；
- q_{oi} ——被测流量控制器第 i 点的标准流量值；
- $q_{oF.S.}$ ——被测流量控制器满刻度流量的标准流量值。

2) 线性误差为采用端点法链接零点到满刻度流量的标准流量值为一直线，计算流量范围内各点相对该条直线的最大偏离程度，相对满刻度流量的标准流量值偏差百分比的绝对最大值。目前市场上所售质量流量控制器的线性误差大多数能满足 $\leq \pm 0.5\%$ 。

根据测试程序测得 5 点数据，各点的线性误差按公式 (2) 计算。

$$l_i = \frac{q_{oi} - n \times q_{oF.S.}}{q_{oF.S.}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： l_i ——被测流量控制器各点线性误差；

- q_{oi} ——被测流量控制器第点的标准平均流量值(每个点测 3 次)；
- n ——5 点数据的设定比例，分别为 0%、25%、50%、75%、100%；
- $q_{oF.S.}$ ——被测流量控制器满刻度流量的标准流量值。

找到各点线性误差绝对值最大的点，取该点的线性误差计算值为最终的线性误差值。

3) 重复性是指在相同的环境条件下，流量控制器多次施加同一流量设定点，得到的流量一致的能力，是标准流量值的变化相对满刻度流量实测值的百分比值。根据 SJ/T 10583-2016 要求，重复性偏差不得超过相应准确度等级规定的误差最大值得 1/3，因此质量流量控制器重复性标准偏差不大于 0.3%；根据测量 2 次 50%F.S.流量设定点的标准流量 q_{o1} 与 q_{o2} ，按公式 (3) 计算。

$$f = \frac{q_{o1} - q_{o2}}{q_{oF.S.}} \times 100\% \quad (3)$$

式中： f ——被测流量控制器的重复性；

- q_{o1} ——被测流量控制器 50%F.S.流量设定点第 1 次的标准流量值；
- q_{o2} ——被测流量控制器 50%F.S.流量设定点第 2 次的标准流量值；
- $q_{oF.S.}$ ——被测流量控制器满刻度流量的标准流量值。

c) 部件材料材质应无味、无吸附，目前市场中的嗅辨装置材料有不锈钢、聚四氟乙烯、玻璃等材质。

d) 具有自动清洗功能，系统内温度与嗅觉实验室温度相差不应超过 3℃；

e) 嗅杯：3 个嗅杯外观完全一致，气体流量 10 L/min。

由于本标准为三点比较式臭袋法并行方法，方法原理、测试过程、数据结果应保持基本一致，所以要求嗅辨装置应配置 3 个嗅杯，进行三点比较嗅辨。

嗅杯的设计必须保证嗅辨员呼吸顺畅，嗅杯内气流应平均分布，不能以任何方式干扰嗅辨员的判断。欧标规定嗅杯中的气体流量为 20 L/min，美国标准推荐 10 L/min。根据表 7 实验分析结果表明，在动态稀释嗅辨法实验中气体流量平均不小于 8.4 L/min，嗅辨员才能保证清晰地嗅辨到气味；平均流量超过 21.1 L/min 时，会造成嗅辨员不适，对嗅辨判断产生影响。由于嗅辨装置气流流量恒定，冲洗过程也需要一定时间，还有更换嗅辨员时间等损耗，

所以动态稀释嗅辨实验所需采样量要远大于臭袋法实验所需采样量。因此，在确保嗅辨员能闻到气味的基础上尽量减小输出流量，才能使采气量不至于过大。本标准规定嗅杯气体流量为 10 L/min。

表 7 实验中嗅辨员嗅辨气体流量统计表

嗅辨员	性别	参加嗅辨工作时长 (年)	臭袋法每组 3 个实验袋嗅辨过程平均时间 (s)	动态稀释嗅辨法每次嗅辨 3 个嗅杯做出决定的平均时间 (s)	清晰闻到气味最小流量 (L/min)	感到不适的最小流量 (L/min)
鲁富蕾	女	5	29	19	8.5	28.5
韩 萌	女	15	38	23	7.8	18.2
翟增秀	女	8	29	21	8.1	19.6
杨伟华	女	5	28	21	8.3	21.3
武 婷	女	3	31	20	9.2	19.3
王 静	女	3	31	19	7.8	17.2
马 波	男	5	29	18	7.9	24.0
肖咸德	男	5	28	18	8.5	22.5
曹 阳	女	8	33	20	8.1	18.3
张 君	女	8	37	19	8.1	18.8
刘子钰	女	6	33	18	7.8	17.8
王铁铮	男	8	28	18	8.0	32.6
刘英会	男	8	27	19	8.5	20.2
王 浩	男	5	30	19	9.2	22.5
李佳音	女	7	33	22	8.6	18.5
闫凤越	女	8	35	19	8.9	18.4
荆博宇	男	4	29	18	9.0	20.5
卢志强	男	14	32	22	8.9	21.2
平均值	—	7	31	20	8.4	21.1

5.5.3.6 工作站

工作站应具备仪器控制，数据记录、处理、存储与查询，报告生成等功能。

5.6 样品

5.5.1 样品的采集

5.6.1.1 环境空气和无组织排放监控点空气样品采集

环境空气和无组织排放监控点空气样品采集按照 HJ 905-2017 中气袋采样法相关规定进行，采样量根据仪器嗅杯出口流量、嗅辨员嗅辨所需时间、仪器管路清洗时间、稳定时间确定。一般情况下，嗅杯出口流量为 10 L/min，稀释 10 倍时样品气体流量为 1 L/min，稀释 100 倍时样品气体流量 0.1 L/min，稀释 1000 倍数所需气量暂忽略不计。根据表 7 统计嗅辨

员嗅辨装置实验平均嗅辨时间 20 s，环境空气和无组织排放监控点测试所需嗅辨员 6 人，每人嗅辨 3 次，实验消耗样品气体约 6.6 L，另有仪器管路清洗、稳定时间、更换嗅辨员时间等损耗，因此建议一般采样量不少于 20 L。

5.6.1.2 固定污染源有组织排放废气样品采集

固定污染源有组织排放废气样品采集按照 HJ 905-2017 中的气袋采样法相关规定执行，采样量根据仪器嗅杯出口流量、嗅辨员嗅辨所需时间、仪器管路清洗时间、稳定时间确定。一般情况下，嗅出口流量为 10 L/min，稀释 10 倍时样品气体流量为 1 L/min，稀释 30 倍时样品气体流量 0.67 L/min，稀释 100 倍时样品气体流量 0.1 L/min，稀释更多倍数所需气量暂忽略不计。嗅辨员平均嗅辨时间 20 s，固定污染源有组织排放废气测试所需嗅辨员 4 人，每人嗅辨 2 次，实验消耗样品气体 4.7 L，另有仪器管路清洗、稳定时间、更换嗅辨员时间等损耗，因此建议采样量不少于 10 L。

5.6.2 样品保存与运输

臭气样品采集后应避光保持，24 h 内完成测定。样品保存与运输执行 HJ 905-2017 中 8.3.2 规定：

- a) 样品采集后应对样品进行密封，环境空气和无组织排放监控点空气样品与固定污染源有组织排放废气样品在运输和保存过程中应分隔放置，并防止异味污染。
- b) 采样袋样品应避光保存。
- c) 所有的样品均应在 17 °C~25 °C 条件下进行保存。
- d) 进行臭气浓度分析的样品应在采样后 24 h 内测定。

5.7 分析步骤

5.7.1 实验人员

5.7.1.1 嗅辨员

仪器操作人员和嗅辨员的基本要求和考核参照 HJ 1262-2022 中附录 B 相关要求执行。

a) 嗅辨员基本要求：嗅辨员为 18~45 岁，不吸烟、嗅觉器官无疾病且嗅觉通过 5 种标准臭液嗅辨测试的人员。

b) 嗅辨员的嗅觉要求：嗅辨员需嗅辨出 5 种标准臭液，嗅辨测试使用标准臭液使用液，必须在嗅辨室内进行。将 5 条浸液纸的 3 条一端浸入无臭液 1 cm，另外 2 条浸入一种标准臭液 1 cm，然后将 5 条浸液纸间隔一定距离平行放置，同时交给被测者嗅辨，当被测者能正确嗅辨出有臭液的纸条，再按上述方法嗅辨其他 4 种标准臭液。能够嗅辨出 5 种臭液纸条者可作为嗅辨员。标准臭液的考核顺序为甲基环戊酮、 β -苯乙醇、 γ -十一碳酸内酯、 β -甲基吡啶、异戊酸。

c) 嗅辨员的日常管理：实验室应建立嗅觉灵敏度管理资料库，跟踪管理嗅辨员嗅觉能力，作为实际样品测试备用嗅辨员的选取基础。

资料库建立方法：每月进行 1 天嗅觉检测，以正丁醇作为标准气体（正丁醇气体浓度为 60 $\mu\text{mol/mol}$ ），按照标准文本中 8.3.2.2 进行嗅辨员的阈值检测，每天进行 3 次测试，每月

得到嗅辨员的 3 个正丁醇阈值有效测试数据。

需及时收集其嗅觉灵敏度数据，数据分 3 天收集，每天 3 次，时间间隔至少 1 天，以完善其嗅觉灵敏度管理资料库。

5.7.1.2 实验人员的选取

需 1 名仪器操作人员操作嗅辨装置，且未参加当日臭气样品的现场采样。

环境空气和无组织排放监控点空气样品分析的嗅辨小组由 6 名嗅辨员组成，固定污染源有组织排放废气样品分析的嗅辨小组由不少于 4 名嗅辨员组成。

在实际样品测试前，测 1 次备用嗅辨员的正丁醇阈值，与嗅觉灵敏度管理资料库中最近的 9 个嗅觉阈值测试结果一起进行嗅辨员嗅觉灵敏度检验，选取 10 个正丁醇嗅觉平均阈值浓度在 $20 \times 10^{-3} \mu\text{mol/mol} \sim 80 \times 10^{-3} \mu\text{mol/mol}$ 之间，且对于正丁醇气体阈值标准偏差的反对数小于或等于 2.3 的嗅辨员，作为实验备用嗅辨员。

以嗅辨员个人阈值的重复性标准偏差为根据进行计算，按照公式（4）计算：

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

式中：S——嗅辨员个人嗅觉阈值的重复性标准偏差；

n——测试结果数；

y_i ——个人嗅阈值；

\bar{y} ——10 次实验结果的个人嗅阈值算数平均值。

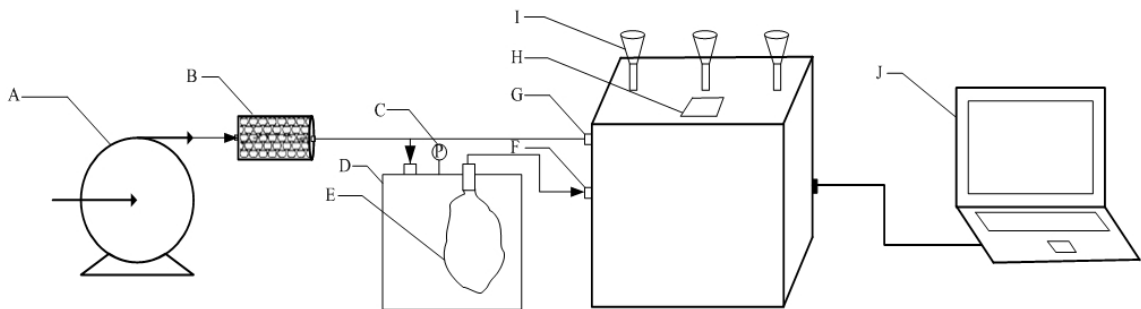
实验用嗅辨员选取条件：

$$10^S \leq 2.3 \quad (5)$$

5.7.2 样品分析

5.7.2.1 仪器调试

按图 10 连接各部分，开启仪器，在各部件达到工作状态后，选择清洗模式，仪器操作人员判断嗅杯排出气体是否无味。如果排出气体有味，应排查、调试、更换问题部件，直至满足无味要求。



A——无油空气压缩机；B——压缩空气过滤器；C——压力表；D——压力桶；E——采样袋；F——样品

气体进口；G——清洁空气进口；H——显示屏；I——嗅杯；J——工作站。

图 10 动态稀释嗅辨法测试系统示意图

5.7.2.2 分析稀释梯度

环境空气和无组织排放监控点空气样品稀释梯度为 10 倍，稀释顺序为稀释倍数由低到高，见表 8。

固定污染源有组织排放废气样品分析稀释梯度为 3 倍、3.3 倍交替，稀释顺序为稀释倍数由高到低，见表 9。

表 8 环境空气和无组织排放监控点空气样品分析稀释梯度

稀释倍数（倍）	10	100	1000	...
---------	----	-----	------	-----

表 9 固定污染源有组织排放废气样品分析稀释梯度

稀释倍数（倍）	...	30000	10000	3000	1000	300	100	30	10
---------	-----	-------	-------	------	------	-----	-----	----	----

5.7.2.3 环境空气和无组织排放监控点空气

环境空气和无组织排放监控点空气样品测试过程原理与 HJ 1262-2022 保持一致。按初始稀释倍数经无臭清洁空气稀释后与另外 2 路无臭清洁空气从嗅杯中排出，待仪器稳定后嗅辨员依次进行嗅辨，选择 A、B、C 3 个嗅杯中气味不同于另外 2 个的嗅杯编号，在显示屏上记录结果。参照 HJ 1262-2022，嗅辨结果以“嗅杯编号（A、B、C）+自信度（猜测和肯定）”的形式给出。当“答案正确+肯定”时，记为正确；“答案正确+猜测”记为不明确；“答案错误”记为错误。嗅辨装置工作站应自动保存测试过程和计算结果，臭气测定结果登记表格式参考 HJ 1262-2022。

环境空气和无组织排放监控点空气样品每个稀释倍数实验重复 3 次。仪器操作人员将 6 名嗅辨员 3 次实验共 18 个嗅辨结果代入公式计算 M 值。

$$M = \frac{1.00 \times a + 0.33 \times b + 0 \times c}{18} \quad (6)$$

式中：M——小组平均正解率；

1.00——为答案正确统计权重系数；

a——答案正确的人次数；

0.33——为答案不明确统计权重系数；

b——答案不明确的人次数；

0——为答案错误统计权重系数；

c——答案错误的人次数；

18——解答总数，单位人次。

实验终止判定：当 M 值大于 0.58 时，则继续下一级稀释倍数实验，重复上述实验过程；

直至当 M 值计算结果小于或等于 0.58 时，实验结束。其中， M_2 值为小于或等于 0.58 时稀释倍数的小组平均正解率， M_1 值为 M_2 值稀释倍数的上一级稀释倍数的小组平均正解率。

当初始稀释倍数为 10 倍样品的 M 值小于或等于 0.58 时，则实验自动结束，样品臭气浓度以 “<10” 或 “=10” 表示。

5.7.2.4 固定污染源有组织排放废气

为避免固定污染源有组织排放废气污染嗅辨装置管路，废气从高稀释倍数开始，逐渐降低稀释倍数、提高样品浓度。

编制组通过对实际样品采用三点比较式臭袋法进行稀释倍数从高到低和从低到高的测试值进行比对，发现两种嗅辨途径对测试结果没有显著影响。

a) 采集某橡胶企业排气筒 10 个浓度水平接近的样品，采样三点比较式臭袋法，分别按照稀释倍数从高到低以及从低到高进行测定，测试结果见表 10。

表 10 某橡胶企业厂界样品配对测试记录表

样本数量 (n)	稀释倍数从高到低 测定值 (A)	稀释倍数从低到高 测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)
1	2290	2691	-401
2	3548	3548	0
3	3090	2691	399
4	3548	3090	458
5	2691	3090	-399
6	3090	2691	399
7	3548	3548	0
8	3090	3548	-458
9	2290	2290	0
10	2691	2290	401

配对差值的算术平均值 \bar{d} 为 40，配对差值的标准偏差 S_d 为 365，检验统计量 t 为 0.289。

b) 采集某烟草企业厂界 10 个浓度水平接近的样品，采用三点比较式臭袋法，分别按照稀释倍数从高到低以及从低到高进行测定，测试结果见表 11。

表 11 某电子设备制造企业样品配对测试记录表

样本数量 (n)	稀释倍数从高到低 测定值 (A)	稀释倍数从低到高 测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)
1	54	51	3
2	50	47	3
3	45	48	-3
4	48	50	-2
5	61	61	0
6	47	51	-4
7	57	61	-4

样本数量 (n)	稀释倍数从高到低 测定值 (A)	稀释倍数从低到高 测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)
8	61	58	3
9	48	47	1
10	44	45	-1

配对差值的算术平均值 \bar{d} 为-0.4，配对差值的标准偏差 S_d 为 2.836，检验统计量 t 为 -0.346。

查表可得，自由度为 9 时，双侧置信区间 0.95 时， t 界值为 2.262，因此两种方法的测定结果没有显著差异。

仪器操作人员根据样品的异味刺激程度，设置 1 个低于个人嗅觉阈值的稀释倍数作为初始稀释倍数。当样品浓度过高，可能造成系统污染时，应对样品先进行预稀释再确定初始稀释倍数。预稀释方法按照 HJ 905 相关规定执行。

臭气样品按初始稀释倍数经无臭清洁空气稀释后与另外 2 路无臭清洁空气从嗅杯中排出。待仪器稳定后嗅辨员依次进行嗅辨，选择 A、B、C 3 个嗅杯中气味不同于另外 2 个的嗅杯编号，在显示屏上记录结果。

某一稀释倍数下，嗅辨员结果为错误时，则应降低稀释倍数、提高样品浓度，直至所有嗅辨员均给出正确结果时，本次嗅辨实验结束。每个样品稀释实验重复 2 次。

臭气样品嗅辨实验后，嗅辨装置工作站自动将 2 次嗅辨结果进行 95% 置信区间的 t 检验，如 t 检验结果表明 2 次嗅辨结果无显著差异，则该嗅辨实验结束，如 t 检验结果表明 2 次嗅辨结果存在显著性差异，则再对该样品补充实验 1 次。工作站选择通过 t 检验的 2 组数据进行臭气浓度的计算。工作站应自动保存测试过程和计算结果，格式参考 HJ 1262-2022 附录 E。

5.7.3 气路清洗

每个样品嗅辨完成后，嗅辨装置气路应进行清洗，利用无臭清洁空气冲洗管路和嗅杯，根据大量实验测试清洗时间在 30 s~60 s 基本可以清洗干净嗅杯残留的气味。因此本标准规定清洗时间大于 1 min。

5.7.4 标准气体测试

采用 1.5 $\mu\text{mol/mol}$ 和 60 $\mu\text{mol/mol}$ 的正丁醇标气分别按照“环境空气和无组织排放监控点空气样品测试方法”和“固定污染源有组织排放废气样品测试方法”进行测试，测试结果的精密度见表 12，正确度见表 13。

表 12 嗅辨装置标准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	7			
1.5 $\mu\text{mol/mol}$ (臭气浓度 37)	37	34	38	40	35	39	41	38	2.56	6.8
60 $\mu\text{mol/mol}$	1122	1995	1737	1318	1513	1513	1737	1562	290.60	18.6

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	7			
（臭气浓度 1500）										

表 13 嗅辨装置标准物质正确度测试数据

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 （%）	相对误 差的标准 偏差 （%）
	1	2	3	4	5	6	7			
1.5 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 37）	37	34	38	40	35	39	41	38	1.93	6.93
60 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 1500）	1122	1995	1737	1318	1513	1513	1737	1562	4.14	19.37

5.7.5 实际样品气体测试

按照“环境空气和无组织排放监控点空气样品测试方法”对某橡胶制品企业、某制药企业以及某化工企业场界样品进行测试，测试结果的精密度见表 14。

表 14 嗅辨装置标准物质精密度测试数据

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	7			
某橡胶制品企 业场界样品	32	37	41	34	39	38	35	37	3.10	8.48
某制药企业场 界样品	18	17	16	15	19	13	15	16	2.04	12.61
某化工企业场 界样品	24	25	27	27	25	24	23	25	1.53	6.11

按照“固定污染源有组织排放废气样品测试方法”对某橡胶制品企业、某制药企业以及某化工企业排放筒样品进行测试测试结果的精密度见表 15。

表 15 嗅辨装置标准物质精密度测试数据

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	7			
某橡胶制品企 业排放筒样品	3090	3548	2691	4168	3090	2691	3090	3195	518.40	16.22
某制药企业排 放筒样品	1318	1513	1737	1122	1318	1513	1513	1433	197.82	13.80
某化工企业排 放筒样品	724	851	630	549	630	724	851	708	114.64	16.18

5.8 结果计算与表示

5.8.1 环境及周界无组织排放源臭气结果计算

根据 5.6.2.3 测试求得的 M_1 和 M_2 值计算环境及周界无组织源样品的臭气浓度。

$$\alpha = \frac{M_1 - 0.58}{M_1 - M_2} \quad (7)$$

式中： α ——幂参数；

M_1 ——大于 0.58 时稀释倍数的小组平均正解率；

0.58——正解率临界值；

M_2 ——小于或等于 0.58 时稀释倍数的小组平均正解率。

$$\beta = \lg \frac{t_2}{t_1} \quad (8)$$

式中： β ——幂参数；

t_2 ——小组平均正解率为 M_2 时的稀释倍数；

t_1 ——小组平均正解率为 M_1 时的稀释倍数。

$$Y = t_1 \times 10^{\alpha\beta} \quad (9)$$

式中： Y ——样品臭气浓度；

t_1 ——小组平均正解率为 M_1 时的稀释倍数；

α, β ——幂参数。

5.8.2 固定污染源有组织排放废气臭气结果计算

5.8.2.1 个人嗅觉阈值

$$X_i = \frac{\lg a_1 + \lg a_2}{2} \quad (10)$$

式中： X_i ——个人嗅觉阈值；

a_1 ——个人正解最大稀释倍数；

a_2 ——个人误解稀释倍数。

5.8.2.2 平均嗅觉阈值

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (11)$$

式中： \bar{X} ——平均嗅觉阈值；

X_i ——个人嗅觉阈值；

n ——小组 2 次嗅辨嗅觉阈值结果个数。

5.8.2.3 样品臭气浓度

$$Y = D \times 10^{\bar{X}} \quad (12)$$

式中：Y——样品臭气浓度；

D——样品的预稀释倍数，若未进行预稀释，则D值取1；

\bar{X} ——平均嗅觉阈值。

5.8.2.4 t 检验公式

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{S^2_{X_1} + S^2_{X_2} - 2\gamma S_{X_1} S_{X_2}}{n-1}}} \quad (13)$$

式中：t——t 检验统计量；

\bar{X}_1 ——第1次嗅辨，小组嗅觉阈值均值；

\bar{X}_2 ——第2次嗅辨，小组嗅觉阈值均值；

$S^2_{X_1}$ ——第1次嗅辨，小组嗅觉阈值方差；

$S^2_{X_2}$ ——第2次嗅辨，小组嗅觉阈值方差；

γ ——嗅辨小组2次嗅辨结果相关系数；

n——1次嗅辨嗅觉阈值结果个数。

5.8.3 结果表示

对臭气样品分析计算中的中间参数（M、a、 X_i 、X）进行数据修约，修约至小数点后2位，臭气浓度报告结果的小数位只舍不入，取整数。

5.9 质量保证和质量控制

a) 样品分析工作应在符合 HJ 865-2017 要求的恶臭嗅觉实验室内开展。

b) 新购进的采样袋需抽样进行空白实验。将采样袋充满无臭空气，静置一段时间（约30 h）后进行嗅辨实验。以嗅辨员嗅觉实验结果进行判定，嗅辨实验结果<10，即认为采样袋无味，方可投入使用。

c) 臭气样品测试开始前及结束后，嗅辨装置应清洗至嗅杯排出的气体无味。

d) 动态稀释嗅辨装置中质量流量控制器每年至少校准1次，必要时应缩短校准周期。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

《环境空气和臭气 臭气的测定 三点比较式臭袋法》（HJ 1262-2022）是目前我国唯一的臭气浓度标准分析方法。本标准与该方法的主要差异见表16。

表16 三点比较式臭袋法与动态稀释嗅辨法的比较

测试方法	三点比较式臭袋法	动态稀释嗅辨法
稀释方法	人工静态配气	仪器动态配气
实验人员	2名实验员和6名嗅辨员	1名仪器操作人员和6名嗅辨员

测试方法	三点比较式臭袋法	动态稀释嗅辨法
人员筛选与管理	相同	相同
实验耗材	采样袋和实验袋	采样袋
稀释梯度	环境空气和无组织排放监控点空气：10 倍 固定污染源有组织排放废气：3 倍、3.3 倍交替	环境空气和无组织排放监控点空气：10 倍 固定污染源有组织排放废气：3 倍、3.3 倍交替
稀释顺序	(1) 环境空气和无组织排放监控点空气：稀释倍数从 10 倍开始，逐级提高稀释倍数 (2) 固定污染源有组织排放废气：从一个既能明显嗅出气味又不强烈刺激的稀释倍数开始，逐级提高稀释倍数	(1) 环境空气和无组织排放监控点空气：稀释倍数从 10 倍开始，逐级提高稀释倍数 (2) 固定污染源有组织排放废气：从一个略低于嗅觉阈值的稀释倍数开始，逐级降低稀释倍数
结果计算	相同	相同
仪器价格	低	高

标准编制组采集了某垃圾填埋场厂界空气样品和橡胶制品企业、化学制品制造企业、人造板制造企业的固定污染源有组织排放废气样品分别采用 2 种方法进行测试比对。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 标准样品的对比实验

采用动态稀释嗅辨法和三点比较式臭袋法，按照“环境空气和无组织排放监控点空气样品测试方法”，对 1.5 $\mu\text{mol/mol}$ 的正丁醇标气进行测定，测试结果见表 17。分析结果表明，配对差值的算术平均值 \bar{d} 为 -0.29，配对差值的标准偏差 S_d 为 2，检验统计量 t 为 -0.43。查表可得，自由度为 6、双侧置信区间 0.95 时， t 界值为 2.447，因此 2 种方法的测定结果没有显著差异。

表 17 1.5 $\mu\text{mol/mol}$ 的正丁醇标气比对测试结果

样本数量 (n)	动态稀释嗅辨法测定值 (A)	三点比较式臭袋法测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)
1	37	38	-1
2	34	35	-1
3	38	40	-2
4	40	39	1
5	35	37	2
6	39	38	1
7	41	39	2

采用动态稀释嗅辨法和三点比较式臭袋法，按照“固定污染源有组织排放废气样品空气样品测试方法”，对 60 $\mu\text{mol/mol}$ 的正丁醇标气进行测定，测试结果见表 18。分析结果表明，配对差值的算术平均值 \bar{d} 为 -125，配对差值的标准偏差 S_d 为 236，检验统计量 t 为 -1.30。查表可得，自由度为 6、双侧置信区间 0.95 时， t 界值为 2.447，因此 2 种方法的测定结果没

有显著差异。

表 18 60 $\mu\text{mol/mol}$ 的正丁醇标气比对测试结果

样本数量 (n)	动态稀释嗅辨法测定值 (A)	三点比较式臭袋法测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)
1	1122	1318	-196
2	1995	1737	258
3	1737	1737	0
4	1318	1513	-195
5	1513	1513	0
6	1513	1995	-482
7	1737	1995	-258

6.2.2 环境空气和无组织排放监控点空气样品的对比实验

采用动态稀释嗅辨法和三点比较式臭袋法，按照“环境空气和无组织排放监控点空气样品测试方法”，测定垃圾填埋场厂界臭气样品，测试结果见表 19。分析结果表明，配对差值的算术平均值 \bar{d} 为-2，标准偏差 S_d 为 5，检验统计量 t 为-0.88。查表可得，自由度为 6、双侧置信区间 0.95 时， t 界值为 2.447，因此 2 种方法的测定结果没有显著差异。

表 19 某垃圾填埋场厂界样品比对测试结果

样本数量 (n)	动态稀释嗅辨法测定值 (A)	三点比较式臭袋法测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)
1	51	48	3
2	48	52	-4
3	38	40	-2
4	43	47	-4
5	42	46	-6
6	38	44	-6
7	44	38	6

6.2.3 固定污染源有组织排放废气样品的比对实验

a) 某橡胶制品制造企业

采用动态稀释嗅辨法和三点比较式臭袋法，按照“固定污染源有组织排放废气样品空气样品测试方法”，测定某橡胶制造企业，测试结果见表 20。分析结果表明，配对差值的算术平均值 \bar{d} 为-128，标准偏差 S_d 为 253，检验统计量 t 为-0.002。查表可得，自由度为 6、双侧置信区间 0.95 时， t 界值为 2.447，因此 2 种方法的测定结果没有显著差异。

表 20 某橡胶制品制造企业废气样品比对测试结果

样本数量 (n)	动态稀释嗅辨法测定值 (A)	三点比较式臭袋法测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)
1	977	1122	-145

样本数量 (n)	动态稀释嗅辨法测定值 (A)	三点比较式臭袋法测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)
2	1995	1737	258
3	1122	1122	0
4	1318	1513	-195
5	1318	977	-553
6	1513	1513	0
7	1737	1995	-258

b) 某化学制品制造企业

采用动态稀释嗅辨法和三点比较式臭袋法，按照“固定污染源有组织排放废气样品空气样品测试方法”，测定某化学制品制造企业，测试结果见表 21。分析结果表明，配对差值的算术平均值 \bar{d} 为 72，标准偏差 S_d 为 121，检验统计量 t 为 1.47。查表可得，自由度为 6、双侧置信区间 0.95 时， t 界值为 2.447，因此 2 种方法的测定结果没有显著差异。

表 21 某化学制品制造企业废气样品比对测试结果

样本数量 (n)	动态稀释嗅辨法测定值 (A)	三点比较式臭袋法测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)
1	478	416	62
2	630	549	81
3	630	724	-94
4	724	478	246
5	549	549	0
6	478	478	0
7	630	416	214

c) 某人造板制造企业

采用动态稀释嗅辨法和三点比较式臭袋法，按照“固定污染源有组织排放废气样品空气样品测试方法”，测定某人造板制造企业，测试结果见表 22。分析结果表明，配对差值的算术平均值 \bar{d} 为 565，标准偏差 S_d 为 2532，检验统计量 t 为 0.55。查表可得，自由度为 6、双侧置信区间 0.95 时， t 界值为 2.447，因此 2 种方法的测定结果没有显著差异。

表 22 某人造板制造企业废气样品配对测试记录表

样本数量 (n)	动态稀释嗅辨法测定值 (A)	三点比较式臭袋法测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)
1	17378	17378	0
2	11220	9772	1448
3	13182	13182	0
4	17378	19952	-2574
5	13182	9772	3410
6	15135	11220	3915
7	15135	17378	-2243

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 验证单位基本情况

参与方法验证的实验室及验证人员基本情况见表 23，使用仪器情况见表 24。参与方法验证的机构覆盖了东北、华北、华南地区，各机构都通过了检验检测机构认定，具备实验条件。验证实验的仪器设备覆盖市场主要类型，包括了进口设备和国产设备，性能指标符合方法要求。参与方法验证的人员都经过了恶臭测试方法培训，具备嗅辨员资格。

表 23 参与方法验证的实验室及验证人员基本情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职称	所学专业	参加分析 工作年限
天津市生态环境监测中心	党秀芳	女	56	高级工程师	生物	34
	时庭锐	男	38	高级工程师	化学	16
	邓保乐	男	36	高级工程师	环境科学	10
	张园	男	39	高级工程师	环境工程	17
	王坤	女	41	工程师	环境工程	19
	徐彬	男	33	工程师	环境工程	10
	路佳良	男	32	工程师	环境科学	5
苏州国家高新技术产业开发区（虎丘）环境监测站	宋伟	男	38	工程师	环境科学	16
	郭婷婷	女	35	工程师	食品发酵与检验	10
	黄印	女	35	工程师	环境监测与治理	12
	陈丽	女	29	/	化学	3
	邹飞	男	33	工程师	环境工程	3
	沈亮	男	35	工程师	环境工程	3
	吴淼淼	女	32	工程师	环境工程	3
深圳市生态环境监测站宝安分站	张军	男	31	工程师	环境检测治理技术与分析	3
	罗子悦	男	29	助理工程师	环境监测与治理	7
	廖仁撒	男	30	无	应用化学	6
	梁丹	女	27	助理工程师	环境保护与管理	6
	陈伟健	男	29	中级工程师	环境工程	7
	张丽珊	女	39	中级工程师	环境科学	18
	洪慧明	男	39	中级工程师	环境工程	8
北京市怀柔区生态环境监测站	曹训阳	男	37	助理工程师	化学	11
	王鹏哲	男	39	工程师	环境保护与监测	15
	刘婧	女	35	工程师	环保产业与设备工程	11
	李伟	女	42	技术员	经济管理	10
	咎雪崢	女	34	工程师	环境工程	8
	常海	男	35	工程师	行政管理	10
	李旭	男	31	技术员	化学	5

验证单位	姓名	性别	年龄	职称	所学专业	参加分析工作年限
内蒙古自治区呼伦贝尔生态环境监测站	苗春雷	男	40	高级工程师	环境工程	15
	郭宇川	男	33	工程师	环境工程	8
	何海龙	男	36	工程师	高分子化学	9
	于玲岩	女	37	工程师	有机化学	9
	孙鸿儒	男	31	工程师	化学工程与工艺	8
	李建华	男	32	工程师	教育学	6
	刘兴军	男	47	工程师	食品检验	16
天津市东丽区生态环境监测中心	杨忠樑	男	39	工程师	生物科学	17
	刘星涛	男	41	工程师	法学	19
	陈国正	男	39	工程师	土木工程	17
	蒋堃	男	39	工程师	土地资源管理	19
	赵燕楠	女	35	工程师	环境工程	16
	刘勤	女	42	工程师	软件工程	16
	刘倩	女	38	工程师	软件工程	17

表 24 使用仪器情况登记表

序号	验证单位	仪器名称	规格型号	产地	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)
1	天津市生态环境监测中心	动态嗅辨仪	DYANSCEN TII	澳大利亚	DS20101010	良好
2	苏州国家高新技术产业开发区(虎丘)环境监测站	智能恶臭嗅辨仪	DLAT-100	中国	WIS170809	良好
3	深圳市生态环境监测站宝安分站	智能恶臭嗅辨仪	DLAT-100	中国	SIN180418	良好
4	北京市怀柔区生态环境监测站	智能恶臭嗅辨仪	DLAT-100	中国	WIS170118	良好
5	内蒙古自治区呼伦贝尔生态环境监测站	智能恶臭嗅辨仪	DLAT-100	中国	WIS151217	良好
6	天津市东丽区生态环境监测中心	智能恶臭嗅辨仪	DLAT-100	中国	SIN130711	良好

7.1.2 方法验证的方案和工作方法

方法验证报告主要包括精密度、正确度等验证数据。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：0.9 $\mu\text{mol/mol}$ ，13.1 $\mu\text{mol/mol}$ ，

78 $\mu\text{mol/mol}$ (臭气浓度分别为 22、327、1950)。方法验证方案如下。

a) 方法精密度

按照 HJ 168-2020 有关规定, 分别对正丁醇标准气体和实际样品进行测定。

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。

b) 方法正确度

按照 HJ 168-2020 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 ($0.040 \mu\text{mol/mol}$), 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、相对误差等各项参数。

7.2 方法验证过程

a) 2020 年 4 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。

b) 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正确度较好, 具有较好的重复性, 再现性指标需要进一步邀请验证单位验证。

c) 《方法验证报告》详见附件 1。

7.3 方法验证结果汇总

本验证方法采用动态稀释嗅辨法, 现将 6 家实验室对 3 种市售有证的标准物质的方法验证结果归属如下:

a) 方法精密度

6 家实验室分别对臭气浓度为 22、327、1950 的正丁醇统一有证标准样品进行 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为 9.53%~29.90%、18.99%~28.08%、10.27%~27.30%; 实验室间相对标准偏差分别为 21.26%、13.92%、13.42%; 重复性限分别为 11.0、194.1、1041.5; 再现性限分别为 14.1、216.4、1233.3。

b) 方法正确度

6 家实验室分别对臭气浓度为 22、327、1950 的正丁醇统一有证标准样品进行 6 次重复测定: 相对误差分别为: -37.88%~4.55%、-19.27%~16.31%、-16.27%~26.38%; 相对误差最终值分别为 $-23.86\% \pm 30.34\%$ 、 $-2.56\% \pm 27.28\%$ 、 $7.20\% \pm 28.80\%$ 。

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。

8 参考文献

- [1] Office of Odor, Noise and Vibration Environmental Management Bureau Ministry of the Environment. Odor index regulation and triangular odor bag method[EB/OL]. Japan: Government of Japan,2003 [2017-07-25]. <http://www.env.go.jp/en/air/odor/regulation/all.pdf>.
- [2] Stationary source emissions-Determination of odour concentration by dynamic olfactometry and odour emission rate, BS EN13725:2022.
- [3] Standards Australia/ Standards New Zealand. AS/NZS 4323.3 Stationary source emissions Part 3 : Determination of odour concent by dynamic olfactometry[S]. The Joint Standards Australia/ Standards New Zealand Committee EV-007, Methods for Examination of Air.
- [4]ASTM Committee. ASTM E679-04 Standard practice for determination of odor and taste thresholds by a forced-choice ascending concentration series method of limits[S]. USA: ASTM Committee,2004.
- [5] W. Evans,G. Kobal, T. Lorig, J.D. Prah. Suggestions for collection and reporting of chemosensory (olfactory) event-related potentials,Chem. Senses,1993,18 (6) ,751-756.
- [6] Van Harreveld A. Main features of the final draft european standard measurement of odour concentration using dynamic olfactometry.Proceedings of the Speciality Conference : Odous Indoor and Environmental by Air Organised by Air and Waste Management Association.1995,45-50.
- [7] Nathalie C.Y. Hove,Herman Van Langenhove,Stephanie Van Weyenberg, et al. Comparative odour measurements according to EN13725 using pig house odour and n-butanol reference gas , Biosystems Engineering,2016,143,119-127.
- [8] Naomi Gotow,Ayaka Hoshi,Tatsu Kobayakawa. Expanded olfactometer for measuring reaction time to a target odor during background odor presentation.Heliyon , 2019,5 (2) , 1254-1259.
- [9] 吴希文. 动态嗅觉测试法及精度管理[J].环境科学动态,2003,4,17-19.
- [10] 许建光,刘甜恬.三点比较式臭袋法与动态稀释嗅觉计测定臭气浓度的比较[J].现代测量与实验室管理,2010, 32 (3) ,35-37.
- [11]王同健,田秀华,王琳. 恶臭监测嗅觉测试方法的比较分析[J].中国环境监测;2013,29 (05) ,169-172.
- [12] 张继光.恶臭评估体系新技术研究[D].中国石油大学, 2009.
- [13] 张继光,赵东风,张庆冬. 动态 动态稀释嗅辨法在炼油厂臭气污染评估中的应用研究[J].安全与环境学报. 2009,9 (05) ,117-119.
- [14] 李昌建,刘伟玲,赵杰等. 基于 LabVIEW 动态嗅觉计的开发研究[C]. 2010 中国仪器仪表与测控技术大会论文集,2010.
- [15] 李虎,汪开英. 基于国标法的恶臭嗅辨仪研究与开发[C]. 中国农业工程学会 2011 年学术年会论文集,2011.

附件一

方法验证报告

方法名称： 环境空气和废气 臭气的测定 动态稀释嗅辨法

项目主编单位： 天津市生态环境科学研究院

验证单位： 天津市生态环境监测中心、苏州国家高新技术产业开发区（虎丘）环境
监测站、深圳市生态环境监测站宝安分站、北京市怀柔区生态环境
监测站、内蒙古自治区呼伦贝尔生态环境监测站、天津市东丽区生态
环境监测中心

项目负责人及职称： 刘咏 高级工程师

通讯地址： 天津市南开区复康路 17 号 电话： 022—87671329

报告编写人及职称： 耿静 高级工程师

报告日期： 2020 年 12 月 21 日

依照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）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 为天津市生态环境监测中心、2 为苏州国家高新技术产业开发区（虎丘）环境监测站、3 为深圳市生态环境监测站宝安分站、4 为北京市怀柔区生态环境监测站、5 为内蒙古自治区呼伦贝尔生态环境监测站、6 为天津市东丽区生态环境监测中心。

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
天津市生态环境监测中心	党秀芳	女	56	高级工程师	生物	34
	时庭锐	男	38	高级工程师	化学	16
	邓保乐	男	36	高级工程师	环境科学	10
	张园	男	39	高级工程师	环境工程	17
	王坤	女	41	工程师	环境工程	19
	徐彬	男	33	工程师	环境工程	10
	路佳良	男	32	工程师	环境科学	5
苏州国家高新技术产业开发区（虎丘）环境监测站	宋伟	男	38	工程师	环境科学	16
	郭婷婷	女	35	工程师	食品发酵与检验	10
	黄印	女	35	工程师	环境监测与治理	12
	陈丽	女	29	无	化学	3
	邹飞	男	33	工程师	环境工程	3
	沈亮	男	35	工程师	环境工程	3
	吴淼淼	女	32	工程师	环境工程	3
深圳市生态环境监测站宝安分站	张军	男	31	工程师	环境检测治理技术与分析	3
	罗子悦	男	29	助理工程师	环境监测与治理	7
	廖仁撒	男	30	无	应用化学	6
	梁丹	女	27	助理工程师	环境保护与管理	6
	陈伟健	男	29	中级工程师	环境工程	7
	张丽珊	女	39	中级工程师	环境科学	18
	洪慧明	男	39	中级工程师	环境工程	8
北京市怀柔区生态环境监测站	曹训阳	男	37	助理工程师	化学	11
	王鹏哲	男	39	工程师	环境保护与监测	15
	刘婧	女	35	工程师	环保产业与设备工程	11
	李伟	女	42	技术员	经济管理	10
	咎雪峥	女	34	工程师	环境工程	8
	常海	男	35	工程师	行政管理	10

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
	李旭	男	31	技术员	化学	5
内蒙古自治区呼伦贝尔生态环境监测站	苗春雷	男	40	高级工程师	环境工程	15
	郭宇川	男	33	工程师	环境工程	8
	何海龙	男	36	工程师	高分子化学	9
	于玲岩	女	37	工程师	有机化学	9
	孙鸿儒	男	31	工程师	化学工程与工艺	8
	李建华	男	32	工程师	教育学	6
	刘兴军	男	47	工程师	食品检验	16
天津市东丽区生态环境监测中心	杨忠樑	男	39	工程师	生物科学	17
	刘星涛	男	41	工程师	法学	19
	陈国正	男	39	工程师	土木工程	17
	蒋堃	男	39	工程师	土地资源管理	19
	赵燕楠	女	35	工程师	环境工程	16
	刘勤	女	42	工程师	软件工程	16
	刘倩	女	38	工程师	软件工程	17

表 1.2 使用仪器情况登记

验证单位	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)
天津市生态环境监测中心	动态嗅辨仪	DYANSCENTII	DS20101010	良好
苏州国家高新技术产业开发区(虎丘)环境监测站	智能恶臭嗅辨仪	DLAT-100	WIS170809	良好
深圳市生态环境监测站宝安分站	智能恶臭嗅辨仪	DLAT-100	SIN180418	良好
北京市怀柔区生态环境监测站	智能恶臭嗅辨仪	DLAT-100	WIS170118-01	良好
内蒙古自治区呼伦贝尔生态环境监测站	智能恶臭嗅辨仪	DLAT-100	WIS151217	良好
天津市东丽区生态环境监测中心	智能恶臭测定仪	DLAT-100	SIN130711	良好

1.2 方法精密度测试数据

表 1.3 天津市生态环境监测中心标准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			
0.9 μmol/mol (臭气浓度 22)	12	12	13	17	13	15	13	1.97	14.39

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			
13.1 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 327）	309	416	416	416	229	309	349	78.82	22.58
78 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 1950）	2290	1737	2290	2290	2290	2290	2198	225.76	10.27

表 1.4 天津市生态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			
天津某企业 院内环境样 品	17	17	17	18	17	18	17	0.52	2.98

表 1.5 苏州国家高新技术产业开发区（虎丘）环境监测站标准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			
0.9 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 22）	18	34	18	20	26	22	23	6.16	26.80
13.1 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 327）	174	309	174	309	309	309	264	69.71	26.41
78 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 1950）	2290	2290	3090	1737	3090	2290	2464	529.74	21.49

表 1.6 苏州高新区（虎丘区）环境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			
苏州某涂料 厂排气筒	309	549	416	416	309	416	402	88.87	22.08

表 1.7 深圳市生态环境监测站宝安分站标准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			
0.9 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 22）	18	19	20	19	<10	<10	16	4.69	29.32
13.1 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 327）	309	416	416	416	309	416	380	55.25	14.53
78 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 1950）	1737	1737	1318	2290	2290	2290	1944	409.0 7	21.05

表 1.8 深圳市生态环境监测站宝安分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			
某电子元件制品厂排 气筒	3090	2290	2290	3090	3090	4168	3003	692.34	23.05

表 1.9 北京市怀柔区生态环境监测站标准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			
0.9 μmol/mol （臭气浓度 22）	15	14	12	15	14	16	14	1.37	9.53
13.1 μmol/mol （臭气浓度 327）	416	309	309	416	229	309	331	72.53	21.89
78 μmol/mol （臭气浓度 1950）	1737	2290	1737	2290	2290	2290	2105	285.57	13.56

表 1.10 北京市怀柔区生态环境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			
某橡胶制品 厂排气筒	2290	2290	4168	3090	3090	4168	3183	842.93	26.48

表 1.11 内蒙古自治区呼伦贝尔生态环境监测站标准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			
0.9 μmol/mol （臭气浓度 22）	20	19	20	18	<10	<10	16	4.83	29.90
13.1 μmol/mol （臭气浓度 327）	229	416	229	309	229	229	274	76.80	28.08
78 μmol/mol （臭气浓度 1950）	2290	1737	1737	977	1737	1318	1633	445.7 9	27.30

表 1.12 内蒙古自治区呼伦贝尔生态环境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			
某污水处理厂 厂界	24	32	30	28	30	31	29	2.86	9.80

表 1.13 天津市东丽区生态环境监测中心标准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			
0.9 μmol/mol （臭气浓度 22）	15	21	16	17	18	17	17	2.07	11.92
13.1 μmol/mol （臭气浓度 327）	309	309	229	416	309	309	314	59.54	18.99
78 μmol/mol （臭气浓度 1950）	2290	2290	1737	2290	2290	2290	2198	225.76	10.27

表 1.14 天津市东丽区生态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			
天津某制药厂排气筒	4168	5495	4168	3090	3090	4168	4030	891.13	22.11

1.3 方法正确度测试数据

表 1.15 天津市生态环境监测中心方法的正确度测试数据

标气浓度	臭气浓度测定值（无量纲）						测定均值 （无量纲）	标准偏 差	相对标准 偏差（%）
	1	2	3	4	5	6			
0.9 μmol/mol （臭气浓度 22）	12	12	13	17	13	15	13	-37.88	8.94
13.1 μmol/mol （臭气浓度 327）	309	416	416	416	229	309	349	6.78	24.11
78 μmol/mol （臭气浓度 1950）	2290	1737	2290	2290	2290	2290	2198	12.71	11.58

表 1.16 苏州高新区（虎丘区）环境监测站方法的正确度测试数据

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 （%）	相对误差的标准偏 差（%）
	1	2	3	4	5	6			
0.9 μmol/mol （臭气浓度 22）	18	34	18	20	26	22	23	4.55	28.02
13.1 μmol/mol （臭气浓度 327）	174	309	174	309	309	309	264	-19.27	21.31
78 μmol/mol （臭气浓度 1950）	2290	2290	3090	1737	3090	2290	2464	26.38	27.16

表 1.17 深圳市生态环境监测站宝安分站方法的正确度测试数据

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 （%）	相对误差的标准偏 差（%）
	1	2	3	4	5	6			
0.9 μmol/mol （臭气浓度 22）	18	19	20	19	<10	<10	16	-27.27	21.32
13.1 μmol/mol （臭气浓度 327）	309	416	416	416	309	416	380	16.31	16.90

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 （%）	相对误差的标准 偏差（%）
	1	2	3	4	5	6			
78 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 1950）	1737	1737	1318	2290	2290	2290	1944	-0.32	20.98

表 1.18 北京市怀柔区生态环境监测站方法的正确度测试数据

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 （%）	相对误差的标准 偏差（%）
	1	2	3	4	5	6			
0.9 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 22）	15	14	12	15	14	16	14	-34.85	6.21
13.1 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 327）	416	309	309	416	229	309	331	1.33	22.18
78 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 1950）	1737	2290	1737	2290	2290	2290	2105	7.98	14.64

表 1.19 内蒙古自治区呼伦贝尔生态环境监测站方法的正确度测试数据

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 （%）	相对误差的标准 偏差（%）
	1	2	3	4	5	6			
0.9 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 22）	20	19	20	18	<10	<10	16	-26.52	21.97
13.1 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 327）	229	416	229	309	229	229	274	-16.36	23.48
78 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 1950）	2290	1737	1737	977	1737	1318	1633	-16.27	22.86

表 1.20 天津市东丽区生态环境监测中心方法的正确度测试数据

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 （%）	相对误差的标准 偏差（%）
	1	2	3	4	5	6			
0.9 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 22）	15	21	16	17	18	17	17	-21.21	9.38
13.1 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 327）	309	309	229	416	309	309	314	-4.13	18.21
78 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 1950）	2290	2290	1737	2290	2290	2290	2198	12.71	11.58

2 方法验证数据汇总

2.1 方法精密度数据汇总

表 1.21 精密度测试数据汇总

实验室号	0.9 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 22）			13.1 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 327）			78 $\mu\text{mol/mol}$ （臭气浓度 1950）		
	x_i	S_i	RSD_i （%）	x_i	S_i	RSD_i （%）	x_i	S_i	RSD_i （%）
1	13	1.97	14.37	349	78.82	22.58	2198	225.76	10.27

实验室号	0.9 $\mu\text{mol/mol}$ (臭气浓度 22)			13.1 $\mu\text{mol/mol}$ (臭气浓度 327)			78 $\mu\text{mol/mol}$ (臭气浓度 1950)		
	x_i	S_i	RSD _i (%)	x_i	S_i	RSD _i (%)	x_i	S_i	RSD _i (%)
2	23	6.16	26.80	264	69.71	26.41	2464	529.74	21.49
3	16	4.69	29.32	380	55.25	14.53	1944	409.07	21.05
4	14	1.37	9.53	331	72.53	21.89	2105	285.57	13.56
5	16	4.83	29.90	274	76.80	28.08	1633	445.79	27.30
6	17	2.07	11.92	314	59.54	18.99	2198	225.76	10.27
\bar{x}	17			319			2090		
S	3.51			44.36			280.56		
RSD (%)	21.26			13.92			13.42		
重复性限	11.0			194.1			1041.5		
再现性限	14.1			216.4			1233.3		

2.2 方法正确度数据汇总

表 1.22 方法正确度测试数据汇总

实验室号	0.9 $\mu\text{mol/mol}$ (臭气浓度 22)		13.1 $\mu\text{mol/mol}$ (臭气浓度 327)		78 $\mu\text{mol/mol}$ (臭气浓度 1950)	
	x_i	RE _i (%)	x_i	RE _i (%)	x_i	RE _i (%)
1	13	-37.88	349	6.78	2198	12.71
2	23	4.55	264	-19.27	2464	26.38
3	16	-27.27	380	16.31	1944	-0.32
4	14	-34.85	331	1.33	2105	7.98
5	16	-26.52	274	-16.36	1633	-16.27
6	17	-21.21	314	-4.13	2198	12.71
RE (%)	-23.86		-2.56		7.20	
S_{RE} (%)	15.17		13.64		14.40	

3 方法验证结论

3.1 异常值处理

异常值的检验和处理按照 GB/T 6379 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

本验证方法采用动态稀释嗅辨法。现将 6 家实验室对 3 种标准物质的方法验证结果归属如下：

a) 方法精密度

6 家实验室分别对臭气浓度为 22、327、1950 的正丁醇统一有证标准样品进行 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 9.53%~29.90%，18.99%~28.08%、10.27%~27.30%；实验室间相对标准偏差分别为 21.26%、13.92%、13.42%；重复性限分别为 11.0、194.1、1041.5；再现性限分别为 14.1、216.4、1233.3。6 家实验室测定实际样品的相对标准偏差为 2.98%~

26.48%。

b) 方法正确度

6家实验室分别对臭气浓度为 22、327、1950 的正丁醇统一有证标准样品进行 6 次重复测定：相对误差分别为：-37.88%~4.55%、-19.27%~16.31%、-16.27%~26.38%；相对误差最终值分别为-23.86%±30.34%、-2.56%±27.28%、7.20%±28.80%。

3.3 方案结论

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。