

电子鼻技术在再生塑料气味分析中的应用研究

陈志锋^{1,2}, 余巧玲^{1,2*}, 王万卷^{1,2}, 李晓增^{1,2}, 梁森涛^{1,2}

(1. 国家高分子工程材料及制品质量检验检测中心(广东), 广东 广州 511447;
2. 广州质量监督检测研究院, 广东 广州 511447)

摘要:以再生聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、高抗冲聚苯乙烯(HIPS)为研究对象,参照 GB/T 40006.1—2021 进行样品前处理后用电子鼻技术进行气味测试,通过电子鼻上的统计分析软件对再生塑料的气味大小进行分析研究,建立指纹分析模型和主成分分析(PCA)模型。结果表明:设置的电子鼻测试参数:传感器清洗时间为 80 s、调零时间为 5 s、数据采集时间为 120 s、进样流量为 400 mL/min,可以获得各个传感器对气味的响应强度最高值;挑选出每种样品的每个传感器的响应最高值,可建立指纹分析模型,实现对气味进行直观分析的目的,通过模型可得到 W2S(对醛类、醛酮类灵敏)、W1W(对硫化物灵敏)、W1S(对甲基类灵敏)、W5S(对氮氧化合物灵敏)四个传感器对再生 PP、PE 塑料气味的响应值都是三级再生料>二级再生料>一级料,其他传感器的最大响应值保持相对一致;通过建立的再生塑料气味分析 PCA 模型,可将不同再生塑料气味的差异区分开,实现气味大小的辨别。

关键词:电子鼻技术;再生塑料;气味测试;分析模型;气味响应值;气味大小

中图分类号: TQ320.773

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)01-0011-05

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.01.003

我们生活的世界里,充斥着各种各样的气味,气味主要是挥发性物质对鼻腔内的嗅觉细胞进行刺激引发人体的一种感觉(即嗅觉)。嗅觉系统的工作原理是空气中的物质分子刺激嗅觉细胞的纤毛时,神经冲动传向嗅球,再传向大脑的嗅觉中枢,进而引发嗅觉。电子鼻技术就是按照人类嗅觉系统的工作原理来设计,其中气味传感器阵列相当于嗅觉细胞,信号处理单元相当于嗅球,模式识别系统相当于大脑的嗅觉中枢^[1]。电子鼻技术在气味分析方面,通过仿生嗅觉阵列传感器检测技术可实现对气味整体信息的客观量化表达,具有简单快捷、准确无损等特点,有其无可比拟的优势,被广泛应用于气味辨别,具有巨大的发展潜力^[2-4]。

电子鼻在高分子材料气味识别上已得到部分应用。康鹏^[5]等利用电子鼻技术研究了不同聚丙烯(PP)树脂气味差异,运用主成分分析模型可对 PP 树脂样品气味进行有效识别。魏峰^[6]等用 FOX4000 型电子鼻研究了不同助剂配方对透明塑料母粒气味的影响,结果表明,在 PP 中添加进口成核剂对气味的影响最小,高含量国产成核剂对气味的影响最大。Torri^[7]等使用 PEN₂ 便携式电子鼻分析了 25 种聚乙烯和 5 种聚丙烯食品包装专用料的气味,结果表明电子鼻可对样品进

行有效区分,使用聚类分析(PLS)模型把传感器数据与感官评价数据进行关联,可以用于预测气味评价等级。将电子鼻技术应用于再生塑料的气味分析的文獻还较少。

再生塑料在回收再加工的过程中为了增强性能,会在废旧塑料原料中加入各种助剂进行改性,使得有些再生粒料在储存过程中就不断释放出令人不适的气味,这些挥发性气味成分影响着人体及环境,用于生产产品时,更会造成危害。通过再生塑料的气味成分分析,控制再生塑料的品质,具有重要的现实意义^[8-9]。

本工作以再生聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、高抗冲聚苯乙烯(HIPS)为研究对象,参照 GB/T 40006.1—2021^[10]进行样品前处理,而后用电子鼻进行气味测试,通过电子鼻上的统计分析软件对再生塑料的气味大小进行分析研究,并剖析气味形成原因,为建立再生塑料气

作者简介:陈志锋,男,学士,助理工程师,主要从事高分子材料及制品的检测和表征方法研究。

广州市科技计划项目(2023B04J0407)

* 通讯作者

收稿日期:2023-06-28

味评价的电子鼻测试法提供参考。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

再生塑料：市售。电热恒温干燥箱：BGZ-146，上海博迅。电子鼻：PEN3.5，德国 AIRSENSE 公司，见图 1。

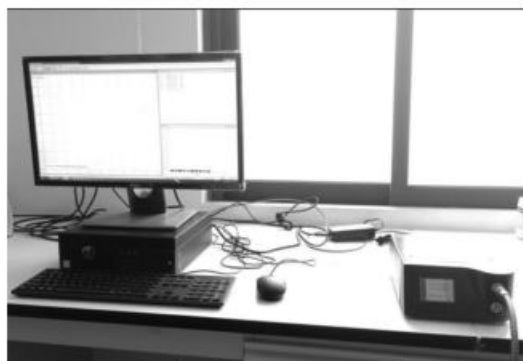


图 1 电子鼻 (PEN3.5) 示意图

本工作所采用的电子鼻，主要由 10 根传感器组成，分别为 W1C (对芳香成分，苯类灵敏)、W5S (对氮氧化物灵敏)、W3C (对芳香成分，氨类灵敏)、W6S (对硫化物灵敏)、W5C (对短链烷烃芳香成分敏感)、W1S (对甲基类灵敏)、W1W (对硫化物灵敏)、W2S (对醇类、醛酮类灵敏)、W2W (对有机硫化物灵敏)、W3S (对长链烷烃灵敏)。

1.2 再生塑料气味测试

1.2.1 样品前处理

参照 GB/T 40006.1—2021，称 (20 ± 0.1) g 样品装于事先已经洗净无味的广口玻璃瓶中，塞紧盖子，将广口玻璃瓶放入 (80 ± 2) °C 电热恒温干燥箱中 (120 ± 10) min，再冷却至 (60 ± 2) °C 后进行电子鼻气味测试。

1.2.2 电子鼻气味测试

设置电子鼻测试参数，传感器清洗时间为 80 s，调零时间为 5 s，数据采集时间为 120 s，进样流量为 400 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 传感器响应分析

图 2 为再生塑料的响应强度曲线示意图。由图 2 可知，电子鼻数据采集软件以数据采集时间为横坐标，传感器响应值为纵坐标，绘制传感器对气味的响应强度曲线；传感器响应值是一个比值， G 代表待测气体

的响应电阻值， G_0 代表空气响应电阻值；传感器响应值 (G/G_0) 随着数据采集时间先快速增加而后趋向于平衡，略有降低，这是因为各个传感器对气体的响应强度与传感器的吸附速率正相关，当气体在传感器表面大量富集，传感器的吸附速率 > 挥发速率，传感器对气体的响应强度就不断增大，反之亦然；120 s 的数据采集时间可以获得各个传感器对气味的响应强度最高值；10 根传感器对气味的响应强度差异较大，其中电子鼻传感器 W5S、W1W、W2S、W1S 对该种再生塑料气味的响应强度值最显著，即电子鼻传感器对再生塑料气味中氮氧化物、硫化物、醇类、醛酮类、甲基类最为敏感。

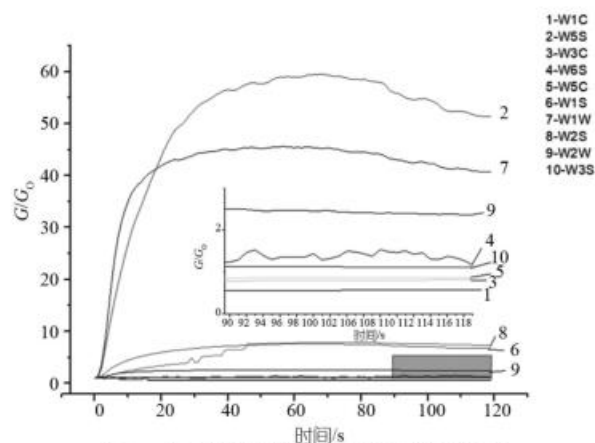


图 2 再生塑料的响应强度曲线示意图

2.2 指纹图分析

图 3 为再生 PP、PE 塑料的指纹图。将再生 PP、PE 再生塑料按照 1.2 进行测试，挑选出每种样品的每个传感器的响应最高值，然后绘制成气味指纹图（也称雷达图），建立指纹分析模型，利用指纹分析模型可以实现对气味进行直观分析的目的。由图 3 可知，W2S、W1W、W1S、W5S 四个传感器对再生 PP、PE 塑料气味的响应值都是三级再生料 > 二级再生料 > 一级料，其他传感器的最大响应值保持相对一致；电子鼻传感器对再生 PP、PE 塑料气味中醇类、醛酮类、氮氧化物、甲基类、硫化物最为敏感。这是因为 PP、PE 容易受到强剪切、高温、氧气等因素的影响而被氧化，聚合物链段发生断裂，生成羰基化合物和甲基类化合物，被电子鼻的 W2S、W1S 传感器识别；再生塑料在加工改性过程中加入各种助剂，如爽滑剂、抗氧化剂、光稳定剂等，其中常用的抗氧化剂有胺类抗氧化剂、硫化物等，这些助剂会由于本身的气味或者加工过程

中的高温、高剪切造成挥发性物质及气味的生成,被电子鼻的 W1W、W5S 传感器识别。

由此可见,通过气味指纹图,结合生产工艺,可以知道再生塑料的主要气味的来源及主要气味成分,有利于生产企业依据结果选用低气味低挥发的原料及助剂,优化生产配方,改进生产工艺,从源头上降低再生塑料产品的气味。

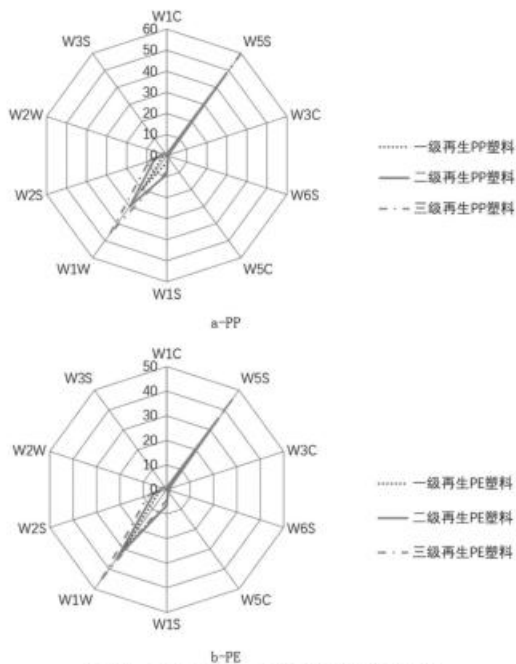


图3 再生PP、PE塑料的指纹图

2.3 主成分分析 (PCA)

图4是不同再生塑料的主成分(PCA)图,表1是不同再生塑料间的识别能力,表2是人工嗅变不同再生塑料的结果。

电子鼻PEN3.5带有数据处理软件,将传感器响应最高值处的62 s、63 s、64 s、65 s四个时间点信

号导入数据处理软件进行主成分分析,可获得PCA图,建立PCA模型。由图4和表1可知,横坐标轴和纵坐标轴代表第一主成分和第二主成分的贡献率,分别为75.95%和22.42%,两者相加的贡献率为98.37%,即通过PCA分析,气味的特征信息达到98.37%以上,足够表征样品气味的整体信息;不同再生塑料之间的识别能力均 >0.99 ,并且在PCA图中没有发生重叠,PCA模型的准确度较高,可以完全将不同再生塑料气味的差异区分开;根据10种再生塑料在PCA图中对应位置可知试样气味强度大小为ABS(一级再生) $<$ PP(一级再生) $<$ PE(一级再生) $<$ HIPS(一级再生) $<$ HIPS(二级再生) $<$ ABS(二级再生) $<$ PE(二级再生) $<$ PP(二级再生) $<$ PE(三级再生) $<$ PP(三级再生),这和人工嗅辨不同再生塑料的结果一致(见表2)。ABS通常作为工程材料,其抗热氧老化的能力较强;HIPS通常作为包装和一次性用品,相对其他塑料,助剂添加量要少;使得ABS、HIPS的气味强度要弱于PE和PP;再生塑料重复使用次数多,老化降解程度深,气味强度也就越高,同类型的再生塑料的气味均是三级 $>$ 二级 $>$ 一级。

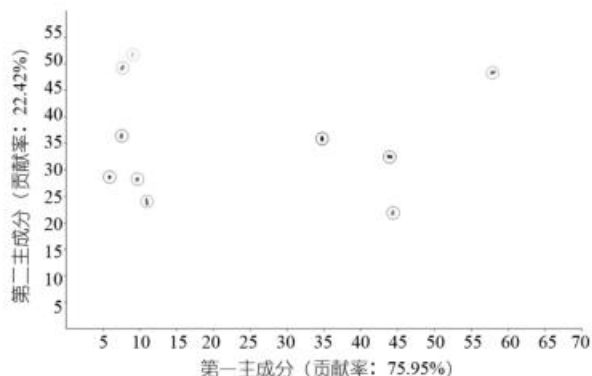


图4 不同再生塑料的主成分(PCA)图

表1 不同再生塑料间的识别能力

	ABS (一级再生)	ABS (二级再生)	HIPS (一级再生)	HIPS (二级再生)	PP (一级再生)	PP (二级再生)	PP (三级再生)	PE (一级再生)	PE (二级再生)	PE (三级再生)
ABS (一级再生)	\	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ABS (二级再生)	1	\	1	0.993	1	1	1	1	1	1
HIPS (一级再生)	1	1	\	1	0.999	1	1	1	1	1
HIPS (二级再生)	1	0.993	1	\	1	1	1	1	1	1
PP (一级再生)	1	1	0.999	1	\	1	1	0.992	1	1
PP (二级再生)	1	1	1	1	1	\	1	1	1	1
PP (三级再生)	1	1	1	1	1	1	\	1	1	1

续表

	ABS (一级再生)	ABS (二级再生)	HIPS (一级再生)	HIPS (二级再生)	PP (一级再生)	PP (二级再生)	PP (三级再生)	PE (一级再生)	PE (二级再生)	PE (三级再生)
PE (一级再生)	1	1	1	1	0.992	1	1	\	1	1
PE (二级再生)	1	1	1	1	1	1	1	1	\	1
PE (三级再生)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	\

表2 人工嗅辨不同再生塑料的结果

序号	试样	气味等级
1	ABS(一级再生)	1.5
2	ABS(二级再生)	3.8
3	HIPS(一级再生)	2.8
4	HIPS(二级再生)	3.5
5	PP(一级再生)	2
6	PP(二级再生)	4.2
7	PP(三级再生)	4.5
8	PE(一级再生)	2.5
9	PE(二级再生)	4
10	PE(三级再生)	4.3

3 结论

(1) 本工作设置的电子鼻测试参数：传感器清洗时间为 80 s、调零时间为 5 s、数据采集时间为 120 s、进样流量为 400 mL/min，可以获得各个传感器对气味的响应强度最高值。

(2) 挑选出每种样品的每个传感器的响应最高值，可以绘制成气味指纹图，实现对气味进行直观分析的目的。

(3) 建立再生塑料气味分析的 PCA 模型，可以完全将不同再生塑料气味的差异区分开，实现气味大小的辨别。

参考文献：

- [1] 穆申玲, 沈文锋, 吕大伍, 等. 电子鼻技术及其应用研究进展[J]. 材料导报, 2024, 38(14):33-37.
- [2] Karsli Nevin Gamze, Yilmaz Taner. From polymeric waste to potential industrial product: Modification of recycled polycarbonate [J]. Journal of Elastomers & Plastics, 2022, 54(5):857-876.
- [3] 鲍薪羽, 王丽金, 宋焕禄, 等. 基于电子鼻和 GC-O-MS 技术分析牛油和羊油中香气成分的差异[J]. 中国食品学报, 2022, 22(12):267-279.
- [4] 轩菲洋, 姜丹, 申小营, 等. 基于电子鼻和顶空气质联用技术的不同产地北柴胡气味差异分析[J]. 中国现代中药, 2022, 24(11):2141-2149.
- [5] 康鹏, 金滢, 石胜鹏, 等. 基于电子鼻技术的聚丙烯气味识别研究[J]. 塑料工业, 2015, 43(03):119-122.
- [6] 魏峰, 徐振明. FOX4000 型电子鼻研究透明塑料母粒气味[J]. 现代塑料加工应用, 2010, 22(03):43-45.
- [7] Torri L, Piergiorgio L, Caldiroli E. Odour investigation of granular polyolefins for flexible food packaging using a sensory panel and an electronic nose[J]. Food Additives and Contaminants, 2008, 25(4):490-502.
- [8] 何露, 沈佳斌, 郭少云. 废旧塑料改性再生的研究进展[J]. 高分子通报, 2021, (2):18-28.
- [9] 李建军. 塑料工业：绿色低碳循环[J]. 塑料工业, 2022, 50(6):1-17.
- [10] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 塑料 再生塑料第1部分：通则：GB/T 40006.1—2021 [S]. 北京：中国标准出版社, 2021.

Application research of electronic nose technology in odor analysis of recycled plastics

Chen Zhifeng^{1,2}, Yu Qiaoling^{1,2*}, Wang Wanjuan^{1,2}, Li Xiaozeng^{1,2}, Liang Sentao^{1,2}

(1. National Center for Quality Inspection and Testing of Polymer Engineering Materials and Products (Guangdong), Guangzhou, Guangdong 511447, China;

2. Guangzhou Institute of Quality Supervision and Testing, Guangzhou 51144, Guangdong, China)

Abstract: This article takes recycled polypropylene (PP), polyethylene (PE), acrylonitrile butadiene styrene copolymer (ABS), and high impact polystyrene (HIPS) as the research objects, and conducts odor testing using electronic nose technology after sample pretreatment according to GB/T 40006.1-2021. The odor magnitude of the recycled plastics was analyzed and studied by the statistical analysis software on the electronic nose, and the fingerprint analysis model and principal component analysis (PCA) model were set up. The results showed that the electronic nose test parameters set, including sensor cleaning time of 80 seconds, zero setting

time of 5 seconds, data acquisition time of 120 seconds, and injection flow rate of 400mL/min, could obtain the highest response intensity of each sensor to odor; Selecting the highest response value of each sensor for each sample can establish a fingerprint analysis model to achieve intuitive analysis of odor. The response values of four sensors, W2S (sensitive to alcohols, aldehydes, and ketones), W1W (sensitive to sulfides), W1S (sensitive to methyl compounds), and W5S (sensitive to nitrogen oxides), to the odor of recycled PP and PE plastics can be obtained through the model. The results show that the third level recycled material is greater than the second level recycled material and greater than the first level recycled material. The maximum response values of other sensors remain relatively consistent. By establishing a PCA model for analyzing the odor of recycled plastics, the electronic nose can distinguish the differences in the odor of different recycled plastics and achieve the identification of odor size.

Key words: electronic nose technology; recycled plastics; odor testing; analysis model; odor response value; odor size

(R-03)

住友橡胶山本悟与唐晓东会面，探讨未来投资发展路

Sumitomo Rubber's Satoru Yamamoto meets with Tang Xiaodong to discuss future investment development paths

11月24日，苏州市委常委、市政府副市长唐晓东会见了住友橡胶工业株式会社代表董事、社长山本悟一行。双方就住友橡胶在苏州及常熟发展事宜，以及未来营商环境进行了深度洽谈。住友橡胶工业株式会社常务执行董事兼住友橡胶（中国·常熟）有限公司董事长、总经理增田荣一，常熟市委副书记、市政府市长秦猛，常熟市委常委、经开区党工委副书记、管委会副主任陈国栋，常熟市委常委、市政府副市长万晓军等人出席会面活动。

在华发展20年，展百年大企风范

自2002年起，住友橡胶工业株式会在常熟设立中国首家工厂，不断拓生产，求发展，为中国市场提供优质产品和服务。之后，住友橡胶湖南工厂和邓禄普轮胎销售公司也相继成立，邓禄普以更专精的面貌立足中国市场，为消费者提供优质产品和服务。目前，邓禄普轮胎在中国的销售店铺已扩展至20 000家，构建了满足市场需求的综合销售·服务网。

20年间，住友橡胶始终秉持通过“轮胎为地球环境做贡献”的企业理念，致力于创建环保型企业，并制定了2050年达成碳中和的目标。基于该目标，住友橡胶于2022年开始将生产用电全部转换为绿色电力；并推出了新能源车专用轮胎系列e.sportMAXX，助力中国零碳排放事业的发展。

除此之外，近日住友橡胶的“核心传感”（SENSINGCORE）技术，还亮相第29届智能交通世界大会（ITS）苏州相城区展厅，并已在苏州相城区高铁新城智驾区的汽车上装载进行相关测试活动。

简单来说这项技术是把轮胎作为感应器，将轮胎感知到的路面信息反馈给管理平台 and 人员，为无人驾驶车辆的运行管理提供支持。因为不需要额外安装任何感应器和硬体，也可以说是住友橡胶的另一款次世代“零碳产品”。

同时，在常熟政府及地方的大力支持下，住友橡胶事业发展顺利。截止目前已累计生产轮胎达1.7亿条，完成纳税60亿元，连续10年荣登常熟市纳税十强企业榜。

双方友好会谈，展望未来

对于住友橡胶多年来为苏州地区所做的贡献，唐晓东首先表示感谢。同时唐晓东也介绍了苏州地区的整体投资环境，并表示将持续改善营商环境，为企业提供更好的发展政策。

山本社长表示，看好中国汽车行业的发展前景，将继续坚持重视中国地区事业发展的集团方针。通过自身发展，回馈客户，回馈地方政府的支持和协助。

摘编自“中国轮胎商务网”

(R-03)