

北京某电子有限公司

——德国PEN3电子鼻分析环境废气恶臭的试验报告

1、材料与方法

1.1、实验项目

北京某电子有限公司生产车间的不同废气总排口进口处及出口处排放（涂装、喷涂、电镀）的工业废气恶臭强度，厂界内（顶楼排气界限）、厂界外（工厂与马路的交界西面、北面、南面厂界处）不同地点的环境恶臭污染程度实验检测。

1.2、实验时间：2011年1月24日-27日

1.3、相关实验人员：
北京某电子有限公司
(李扬、周传儒) 北京盈盛恒泰科技有限责任公司

1.4、实验仪器设备与标准依据

电子鼻系统，PEN3，德国 AIRSENSE 公司。该电子鼻含有 10 个不同的金属氧化物传感器，组成传感器阵列。

检测主要是依据 GB/T14675-1993《空气质量 恶臭的测定 三点比较式嗅袋法》排污标准数据为指纹模板评价，即 GB14554-1993《恶臭污染物排放标准》三级标准。实时检测数据与国标指纹模板对比，直接得出检测恶臭强度（OU）值，利用 LDA、PCA 方法识别分析出排污总体状况。

1.5、实验方法

直接顶空吸气法

直接将进样针头插入采集废气或者环境空气密封袋中，用德国 PEN3 便携式电子鼻气味分析仪进行测定。电子鼻测定条件：采样时间间隔为 1 秒/组；传感器自清洗时间为 100 秒；传感器归零时间为 10 秒；样品准备时间为 3 秒；进样流量为 300 ml/min；试验分析测试时间为 60 秒。

1.6、数据处理

本实验在对每个样品的数据采集过程中，通过查看每个传感器响应信号的变化曲线、每个时间点的信号值及星型雷达图或柱状指纹图，可以清晰考察各个传感器在实验分析过程中的响应情况。并通过传感器选择设置可以查看在不同数量

北京盈盛恒泰科技有限责任公司

的传感器情况下的响应情况。由于每个传感器对某一类特征气体响应剧烈，可以确定样品分析过程中样品主要挥发出了哪一类特征气体。

对于样品区分分析，本实验提取 10 个传感器的特征值，然后采用主成分分析法(PCA)，线性判别法(LDA)和传感器区别贡献率分析法(Loadings)作为主要区别分析方法。在用 PCA 进行分析时，可以查看在每个主成分下样品区分的状况，并可以分析样品之间主要是由哪一类组分起主要区分作用；LDA 是 DFA(识别因子法)的第一步，LDA 分析注重类别的分类以及各种组之间的距离分析；Loadings 分析与 PCA 是相关的，它们都基于同一种算法，但不同的是，本实验中 Loadings 算法主要是对传感器进行研究，利用该方法可以确认特定实验样品下各传感器对样品区分的贡献率大小，从而可以考察在这个样品区分过程中哪一类气体起了主要区分作用。

通过区别判定 DFA、欧氏距离 EUCLID、马氏距离 MAHALANOBIS 和相关性分析 CORRELATION 等方法，有效判定未知样归属于哪一类，达到一个用电子鼻验证未知样的实验结果。并通过 PLS 偏最小二乘法进行 OU 值的定量预测。

2、结果分析与讨论

2.1 电子鼻对总排口废气的特征响应图

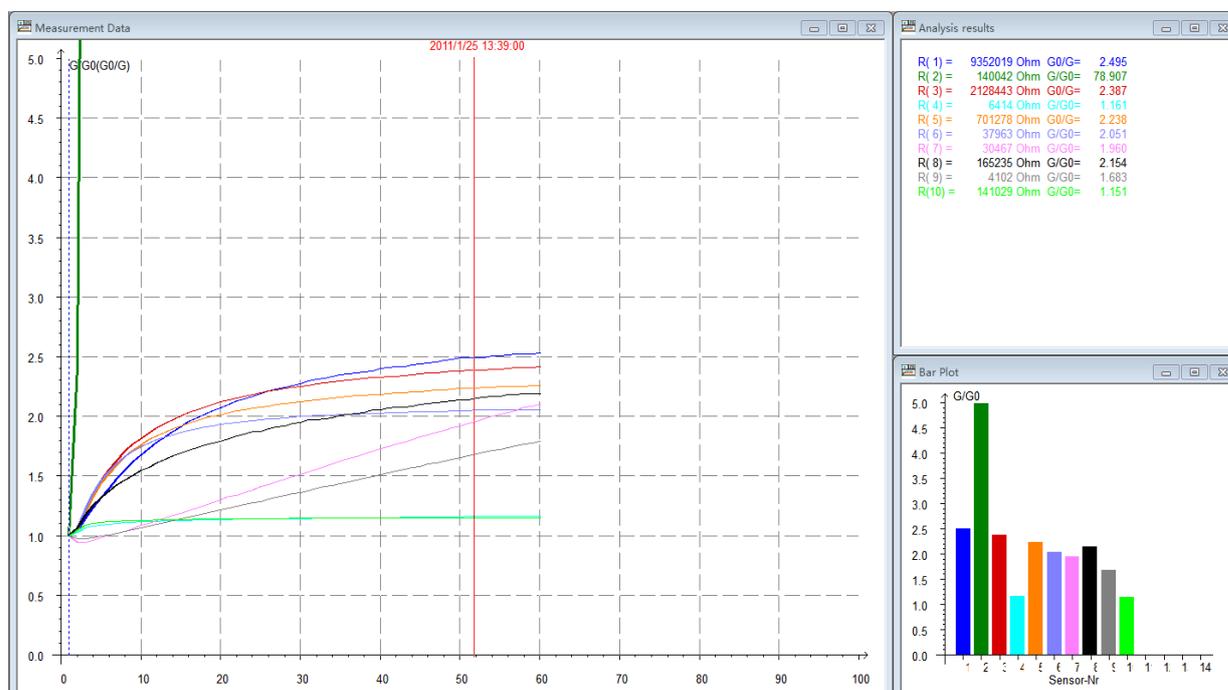


图 1 电镀

北京盈盛恒泰科技有限责任公司

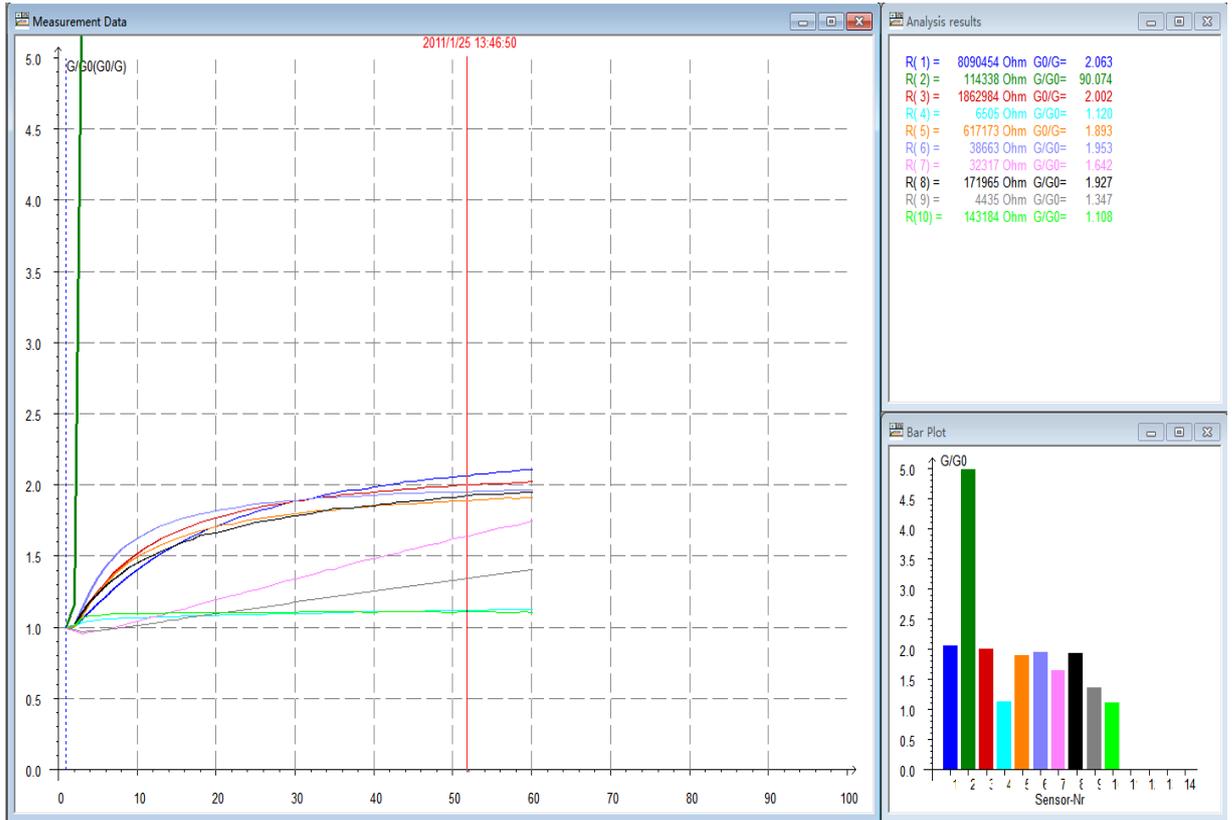


图2 喷涂

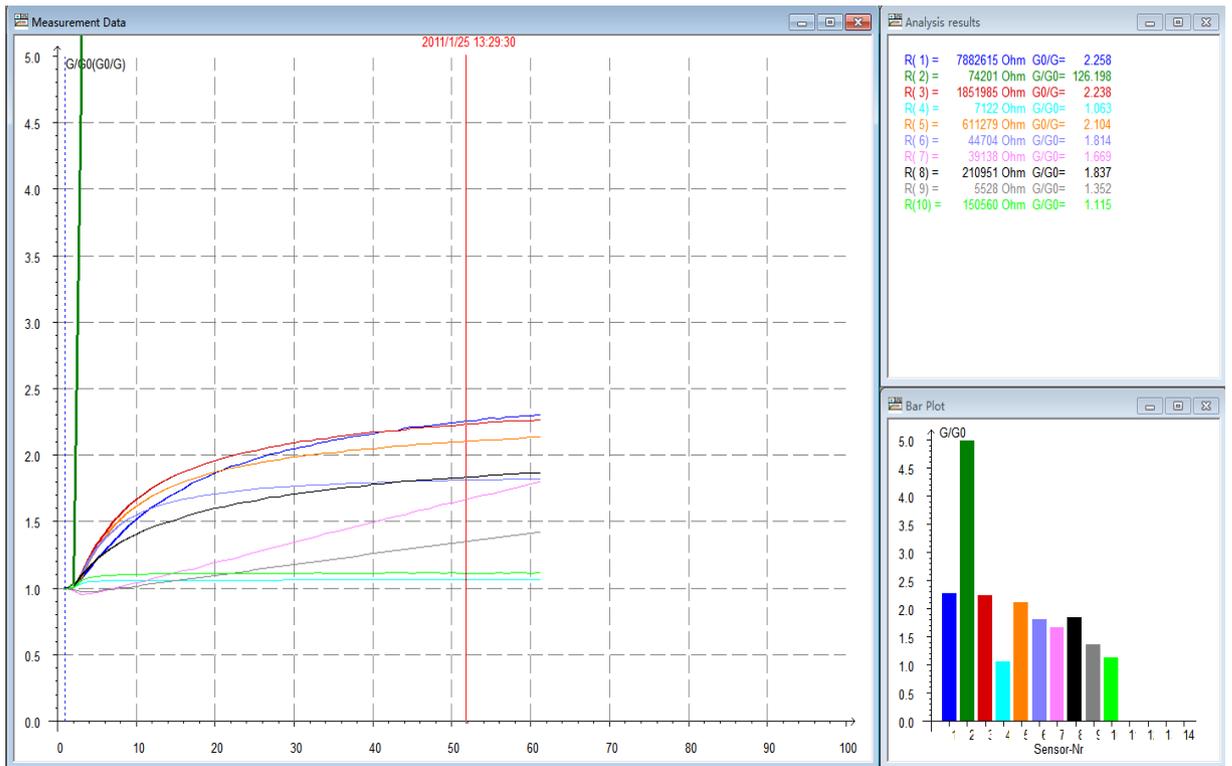


图3 涂装

北京盈盛恒泰科技有限责任公司

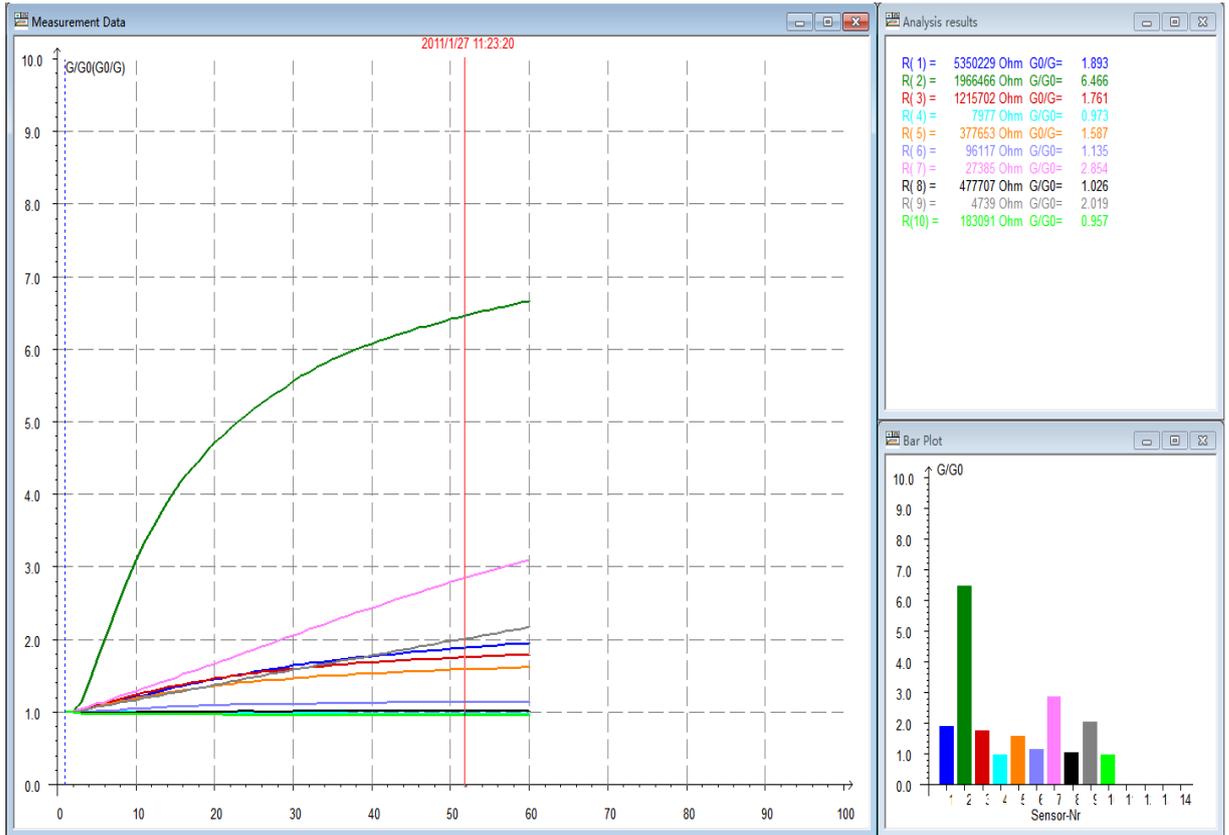


图 4 厂界上风处

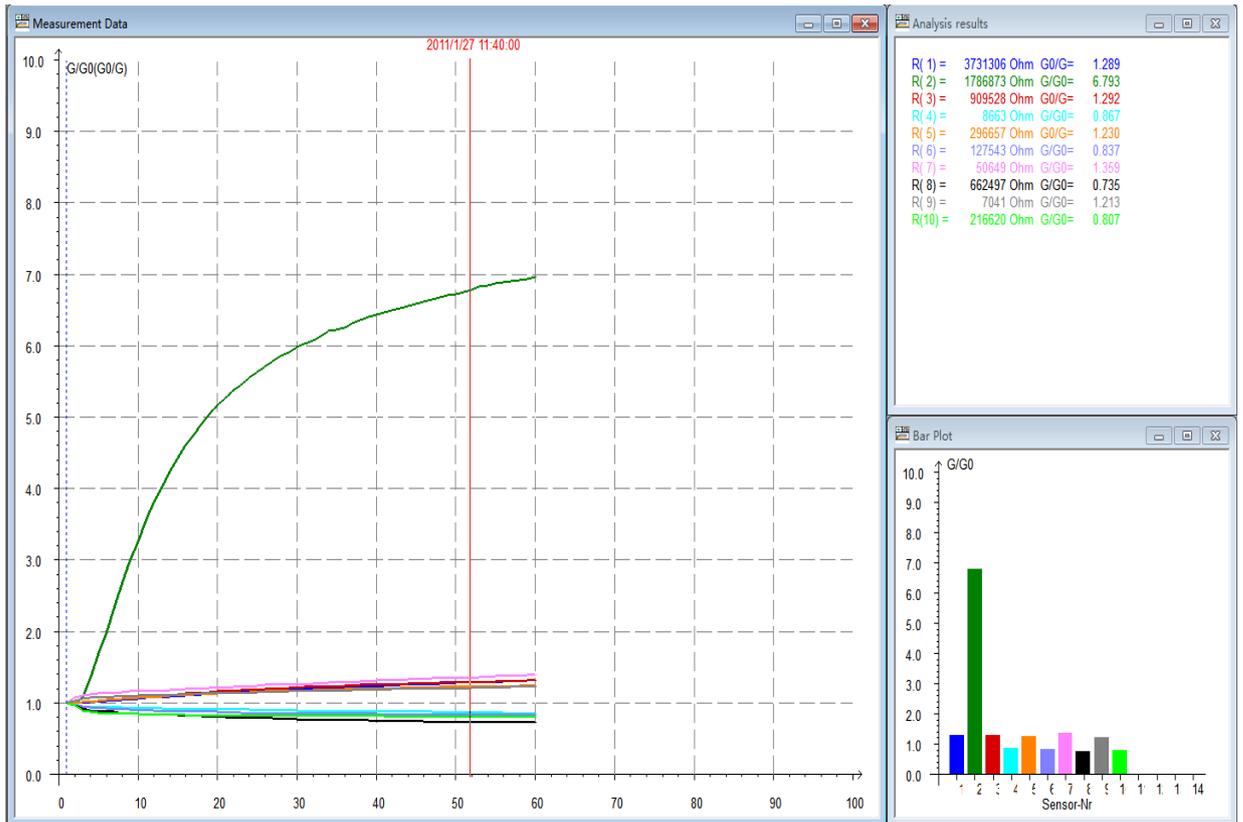


图 5 厂界下风处

北京盈盛恒泰科技有限责任公司

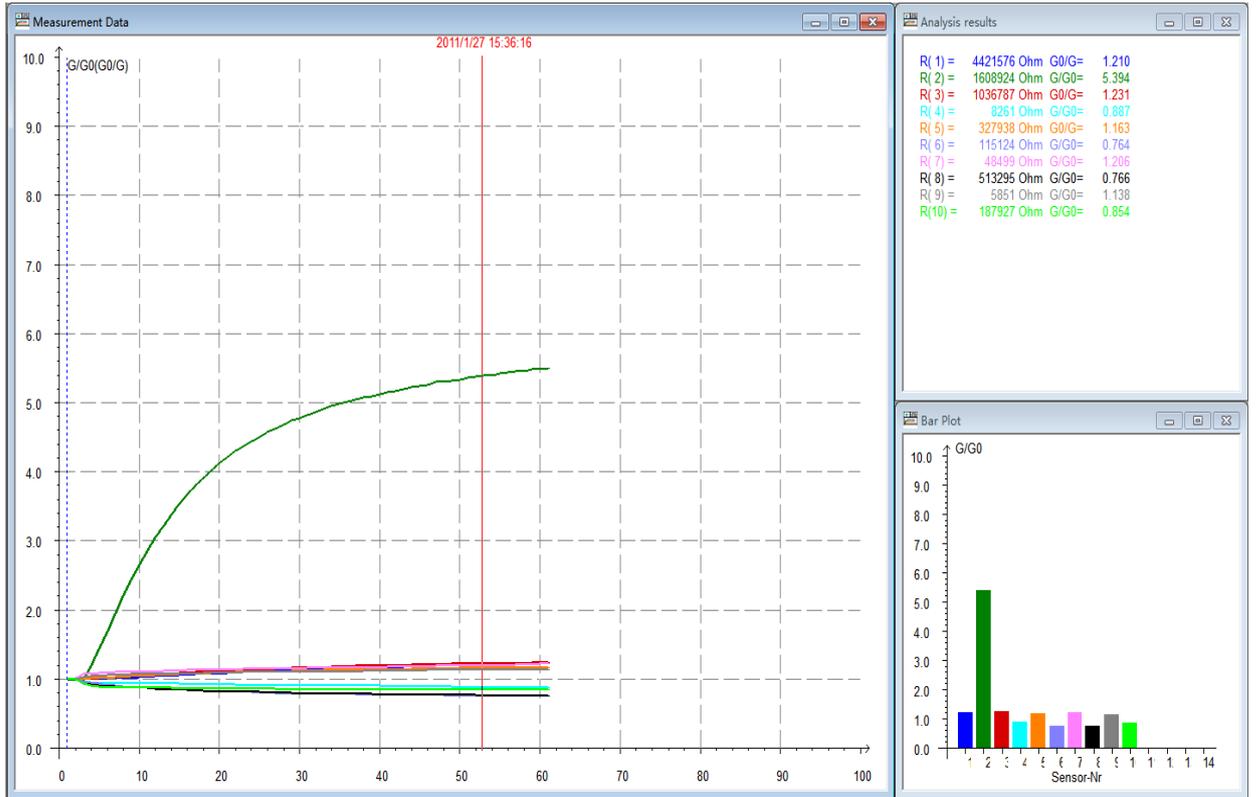


图 6 厂界外-北

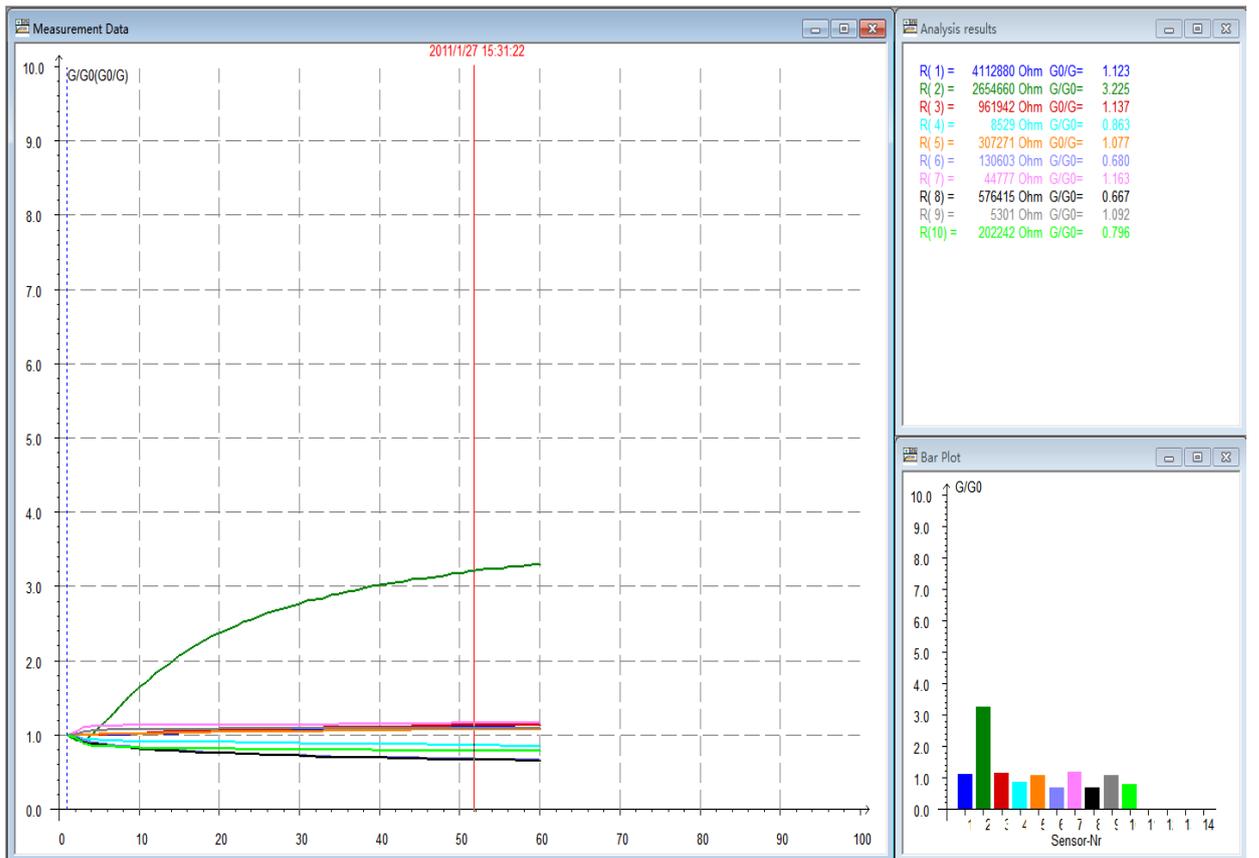


图 7 厂界外-南

北京盈盛恒泰科技有限责任公司

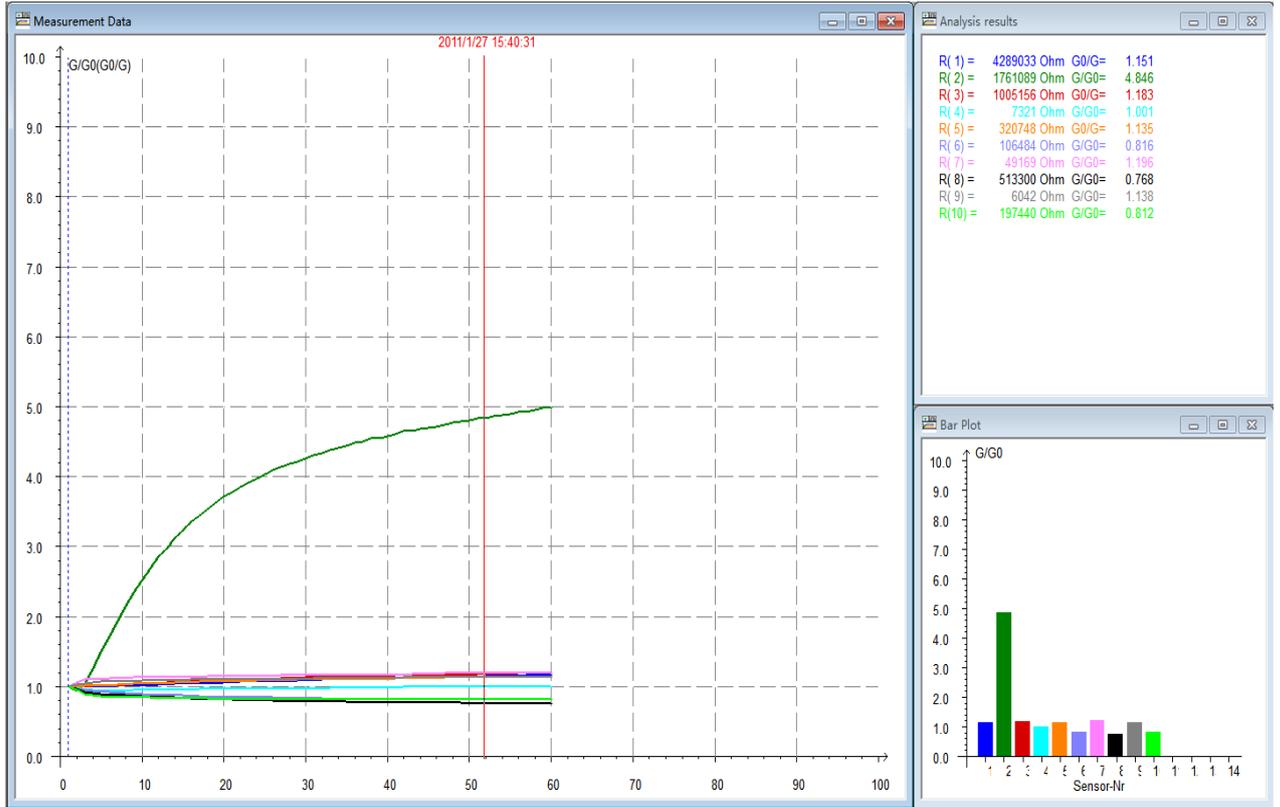


图 8 厂界外-西

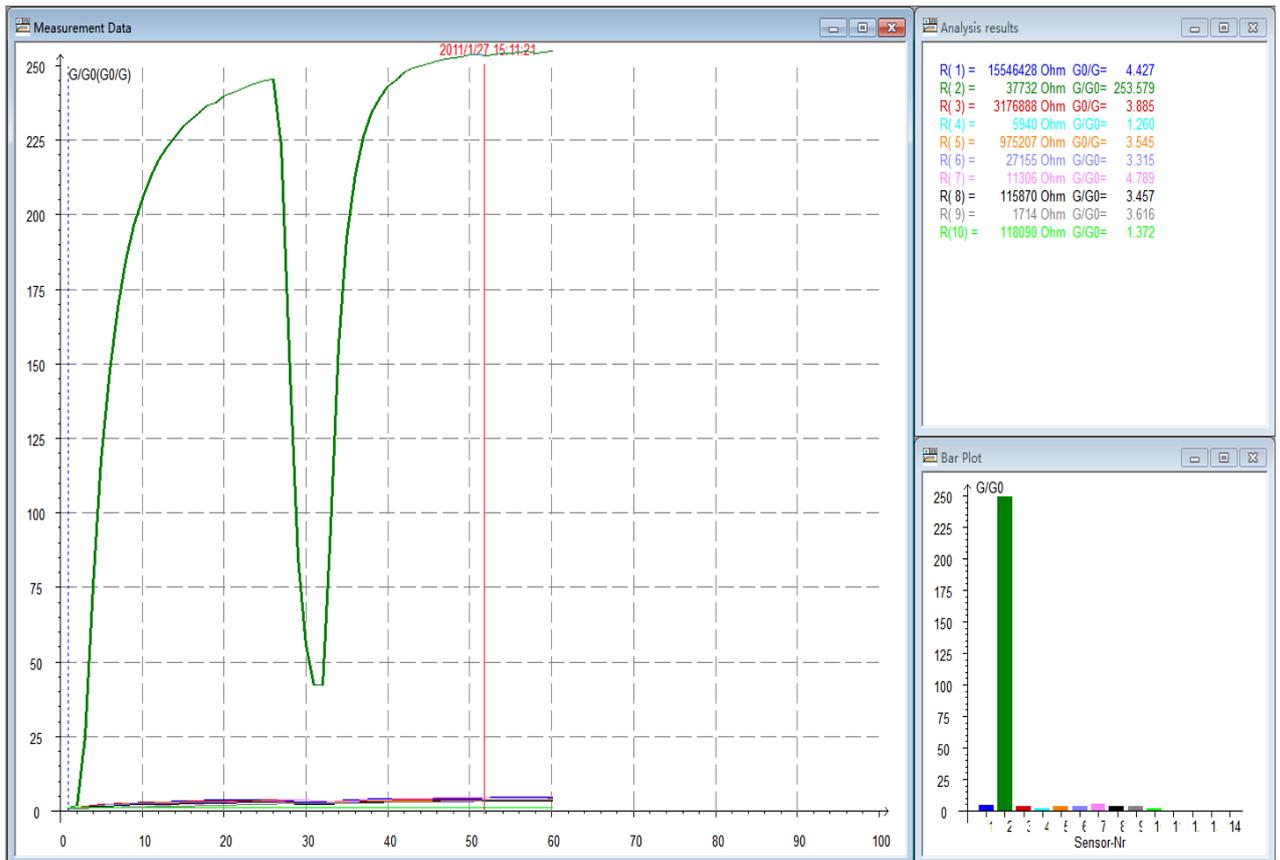


图 9 电镀-进

北京盈盛恒泰科技有限责任公司

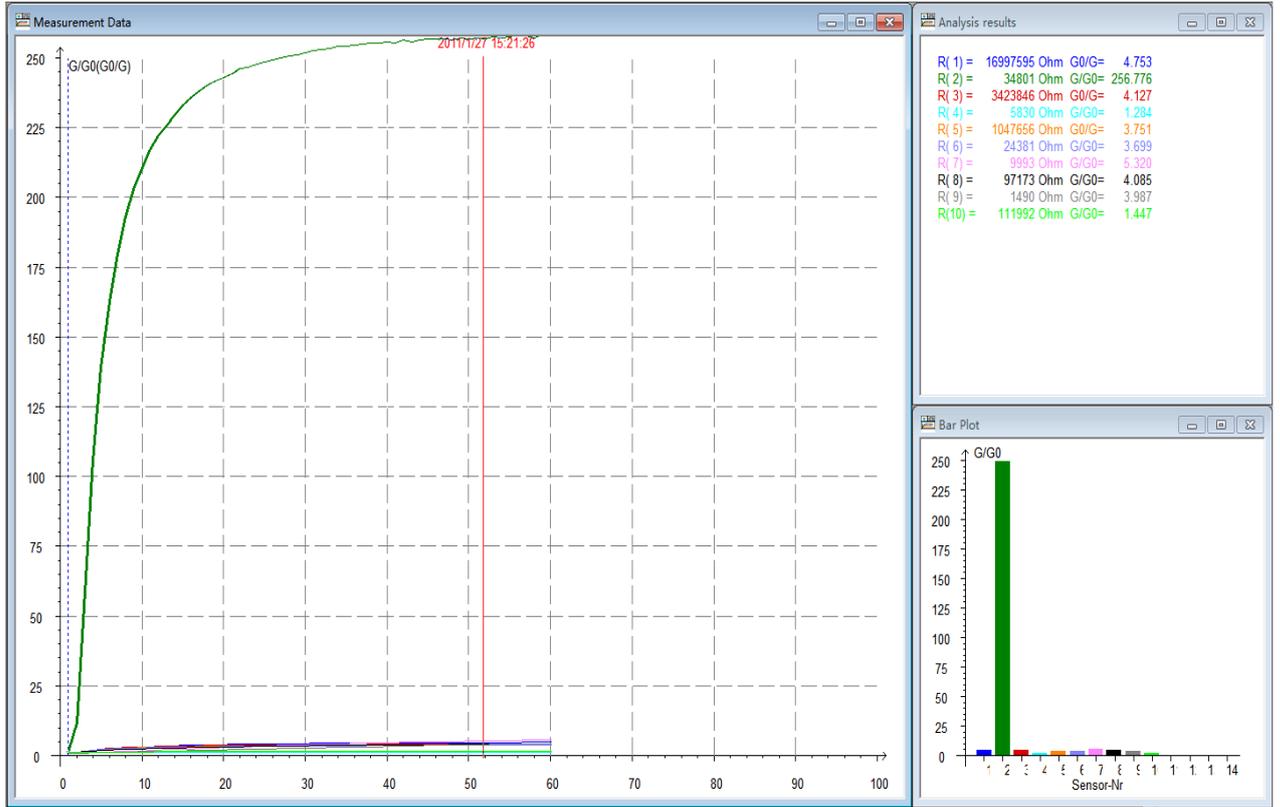


图 10 电镀-出

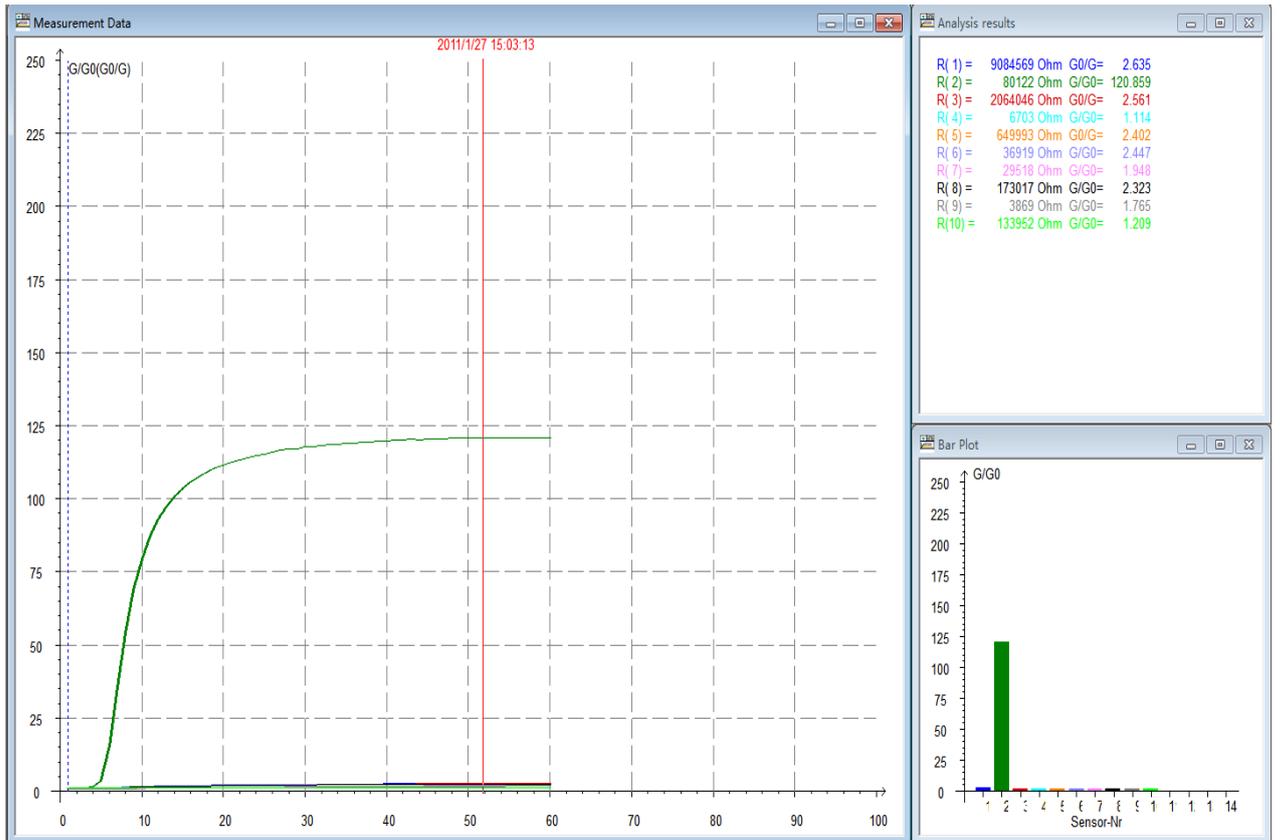


图 11 喷涂-进

北京盈盛恒泰科技有限责任公司

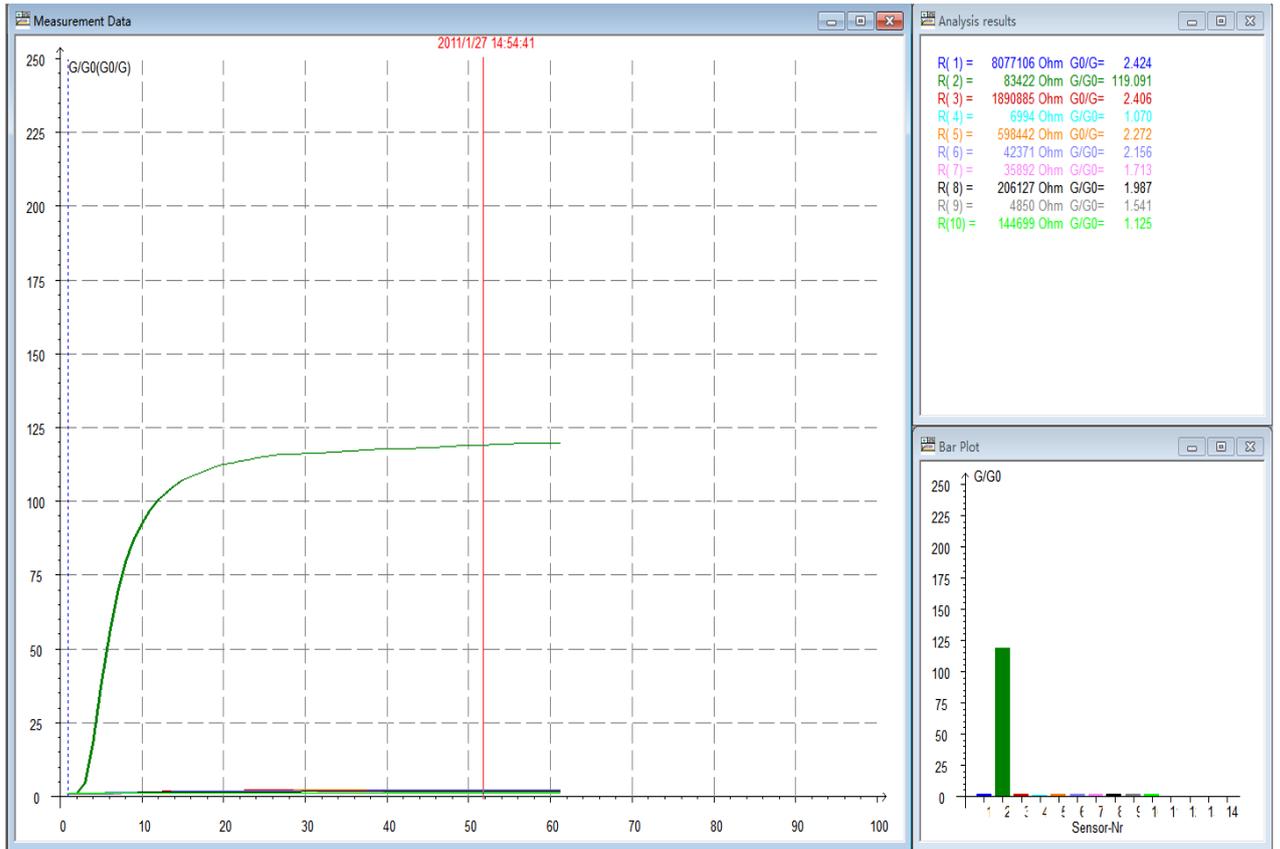


图 12 喷涂-出

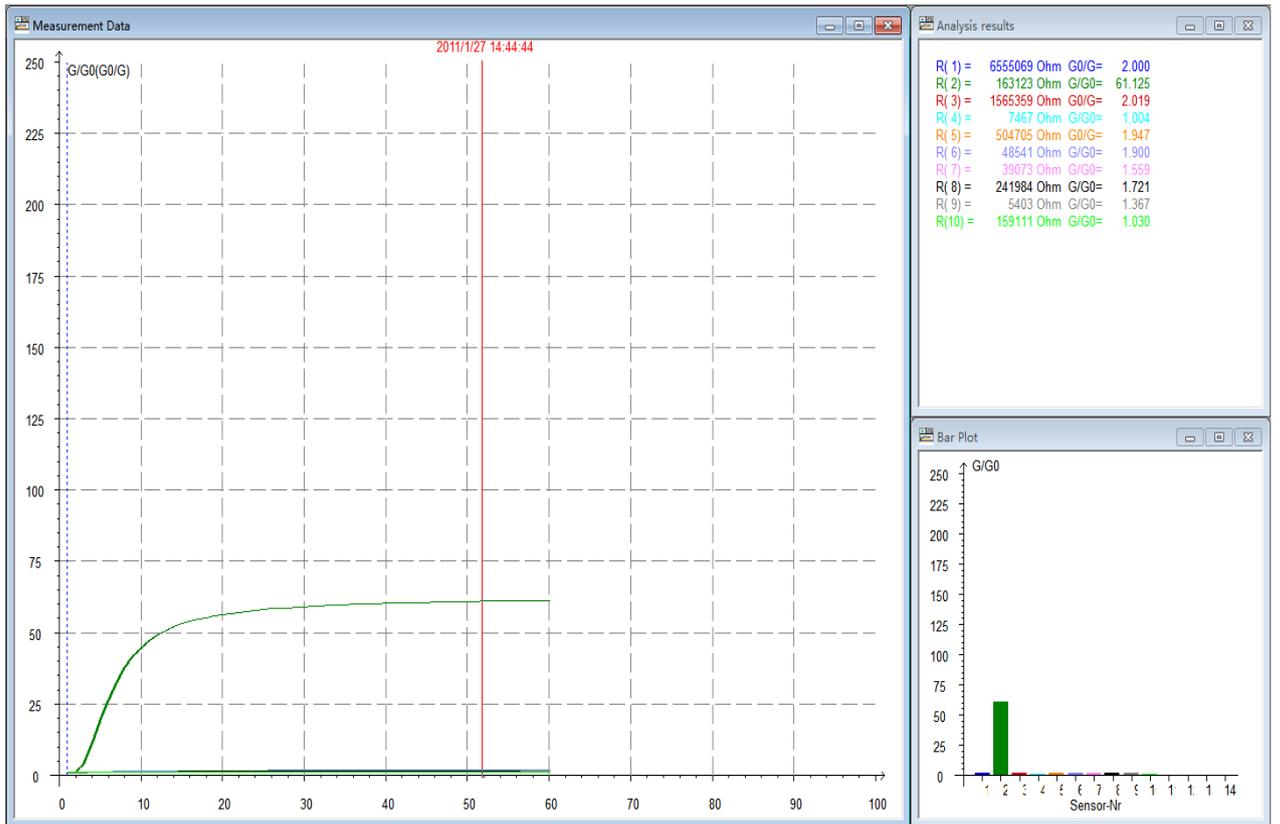


图 13 涂装-进

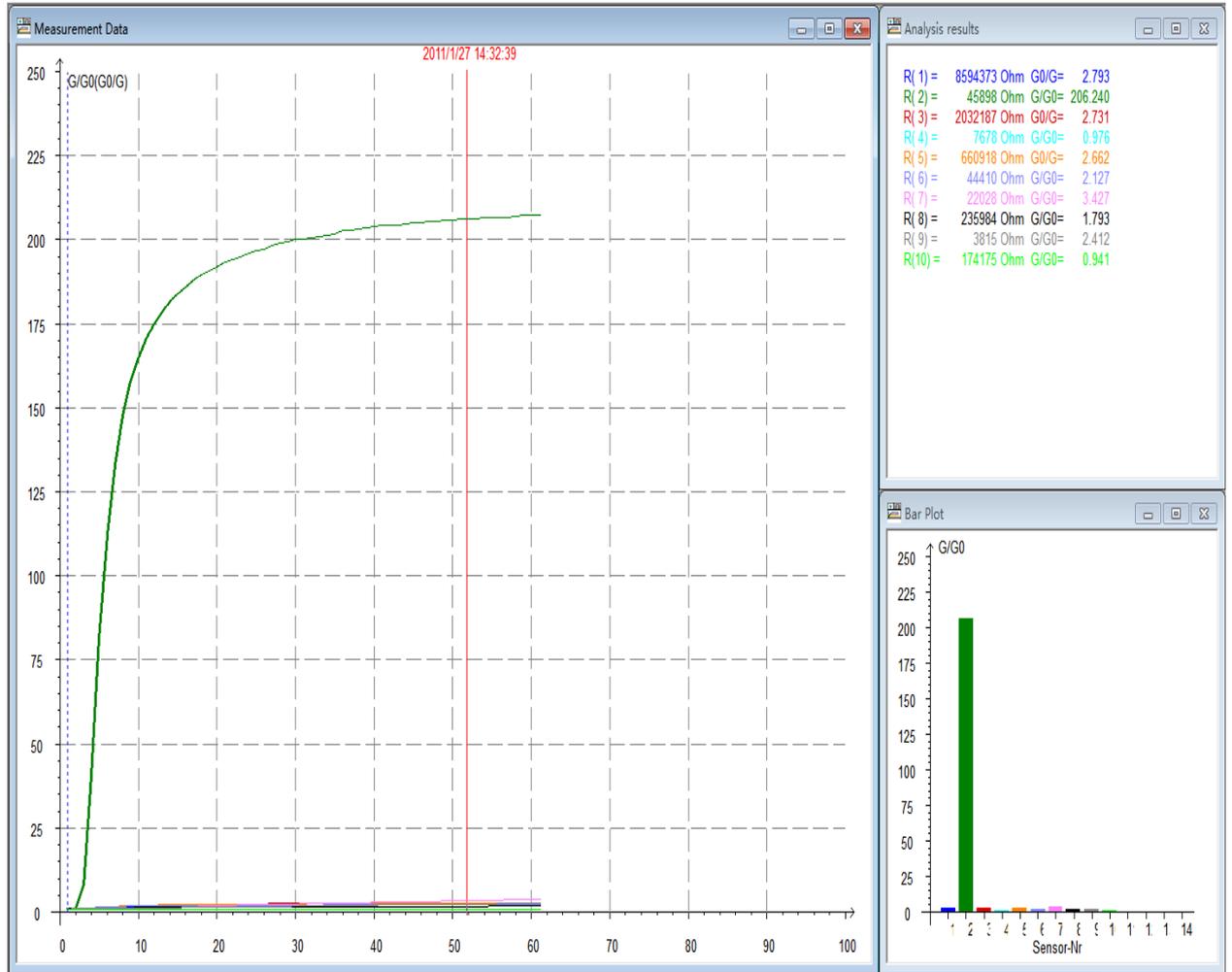


图 14 涂装-出

图 1 ~ 图 14 分别是废气总排口和厂界内外环境空气的特征雷达图，10 个传感器对废气和环境空气的响应曲线图，各个传感器对应的 G/G0（或 G0/G）值。从以上 14 个图我们可以清楚的看出，10 个传感器的比值差异明显。对于废气总排口和厂界环境空气，10 个传感器均有明显的响应，尤其是 2、4、5、7、9、号传感器。其中 7 号和 9 号传感器是针对恶臭气体响应明显的，这种气体例如含硫的成分及化学成分比较接近的恶臭气体。

2.2 PCA 分析（主成分分析）

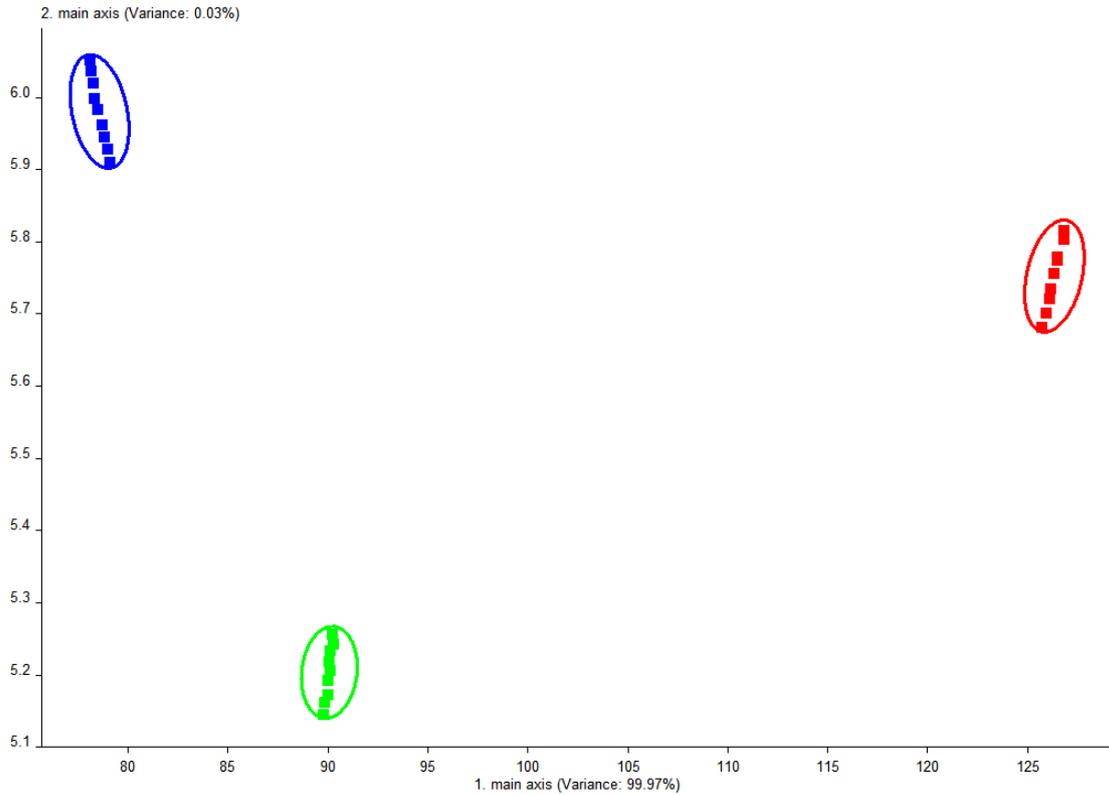


图 15 三个废气总排口的 PCA 主成分聚类分析

PCA-Analysis

normalization : PCA :
 Matrix : Correlation-M.
 Algorithm: PCA
 Variance: : 100. %
 1. main axis: 99.974 %
 2. main axis: 2.6092e-002 %

Pattern File: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\三点-2-50-58.mus

Discrimination power:

	电镀	喷涂	涂装二区
电镀		0.998	1.000
喷涂	0.998		1.000
涂装二区	1.000	1.000	

图 16 三个废气总排口的 PCA 主成分聚类区分度分析

北京盈盛恒泰科技有限责任公司

三个废气总排口的 PCA 分析结果如图 15 和图 16 所示，在 CORRELATION 相关性矩阵模式下：第一主成分区分贡献率为 99.974%，第二主成分区分贡献率为 0.02%，两个主成分区分贡献率和为 100%，大于 90%，所以这两个主成分已经基本代表了样品的主要信息特征。由以上两图可以看出，在第一主成分上，三个废气总排口废气均区分明显，并且区分度达到了惊人的 0.998，说明，三个废气总排口被完全区分开来。

2.3 LDA 分析（线性判别分析）

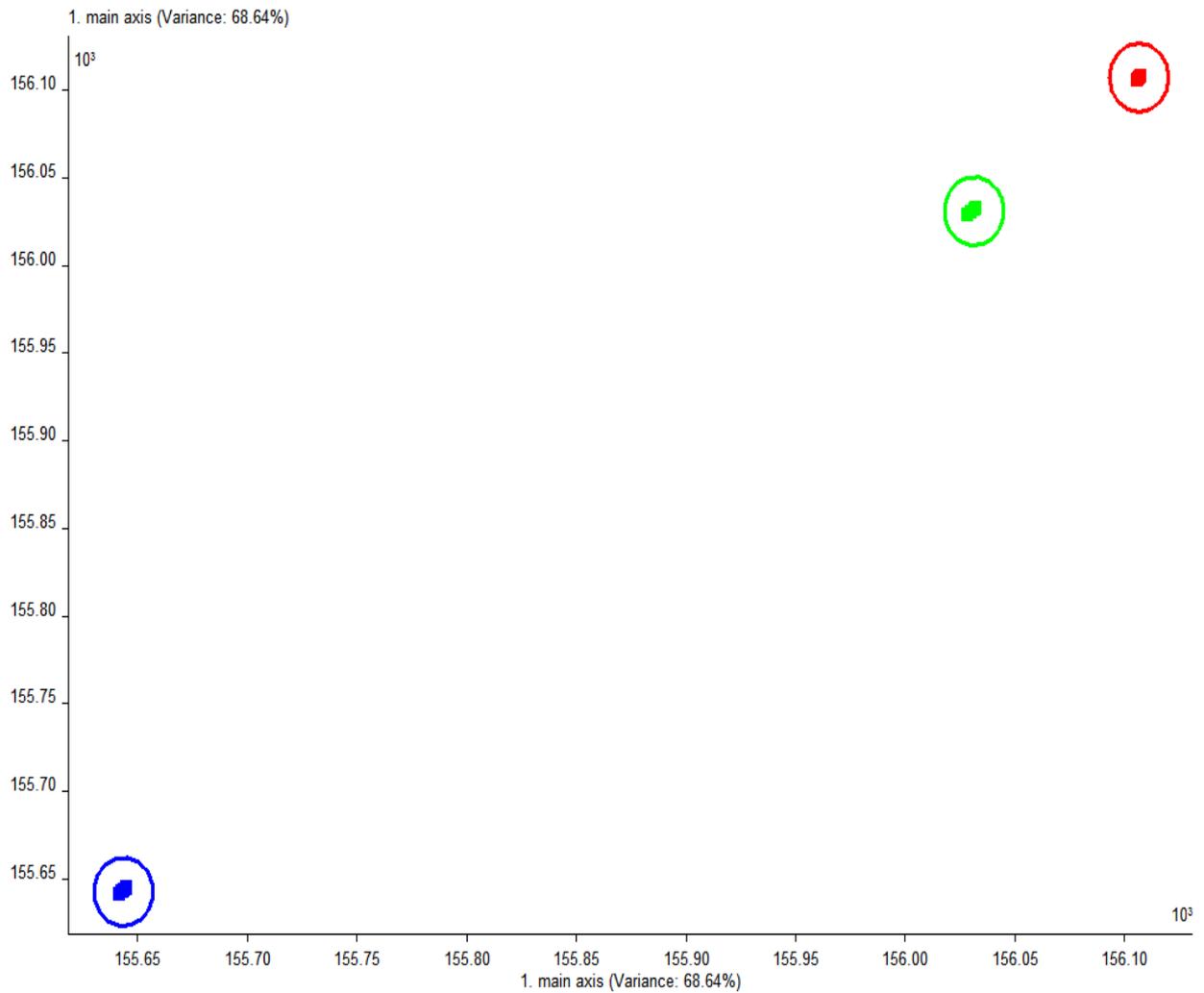


图 17 LDA 线性判定分析图

LDA 分析图如图 17 所示。从图中我们可以清晰直观的看出，涂装二区的废气恶臭强度最大，喷涂次之，电镀较前二者比较弱。喷涂和涂装二区的恶臭强度明显要强于电镀。这和环保部门的测评结果也是吻合的。

2.4 LOADING 分析（传感器区分贡献率分析）

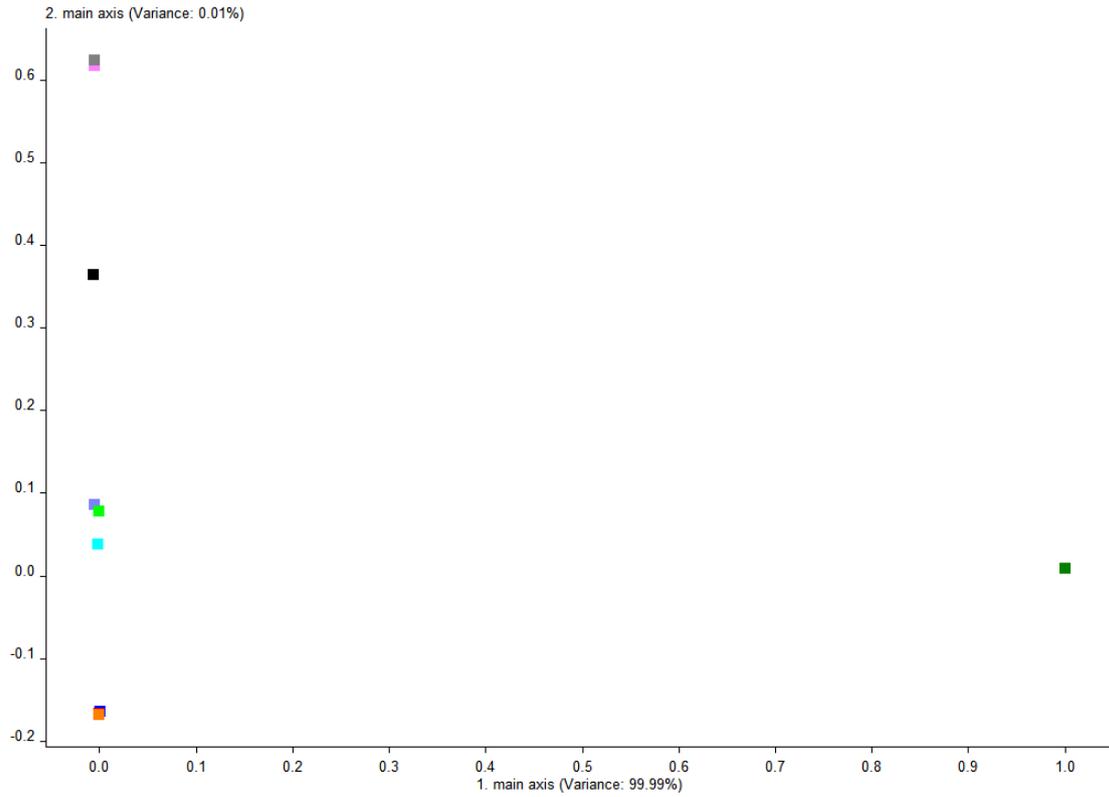


图 18 LOADING 传感器贡献率分析图

LOADING 分析 PCA 在 CORRELATION 相关性矩阵模式图：2 号和 7 号传感器对恶臭气体分析贡献率较大。8 号和 9 号传感器次之。

表 1 传感器代表的物质种类

1 号	W1C	Aromatic
2 号	W5S	Broadrange
3 号	W3C	Aromatic
4 号	W6S	Hydrogen
5 号	W5C	arom-aliph
6 号	W1S	broad-methane
7 号	W1W	sulphur-organic
8 号	W2S	broad-alcohol
9 号	W2W	sulph-chlor
10 号	W3S	methane-aliph

2.5 PLS 定量预测分析（偏小二乘法）

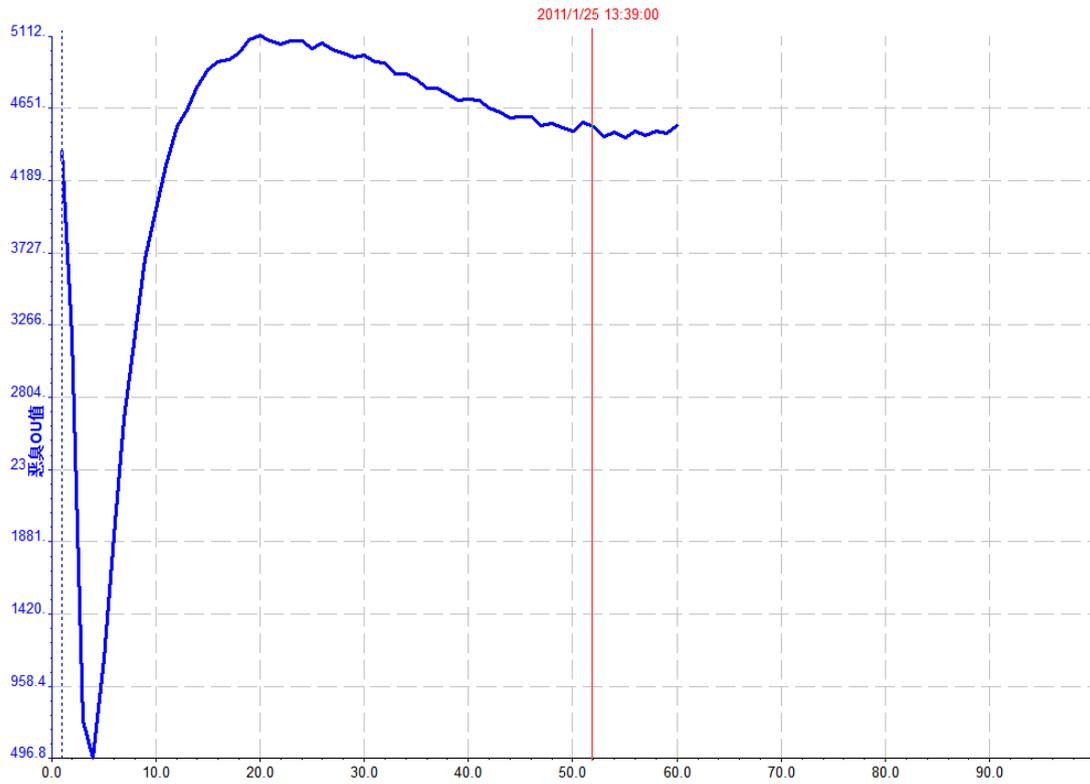


图 19-1 电镀废气 PLS 定量预测曲线图

PLS-Analysis

normalization : PLS : T
Matrix : Correlation-M.
Algorithm: PLS
Latent Variables 9

Quality:
恶臭OU值: 100.00 %
Variance: : 99.999 %
1. main axis: 99.985 %
2. main axis: 1.4678e-002 %

Pattern File: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\三点-1-50-58.mus
MeasuremenC:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\电镀-1-10-30.nos

PLS values:
恶臭OU值: 4530.7720

图 19-2 电镀废气 PLS 定量预测值

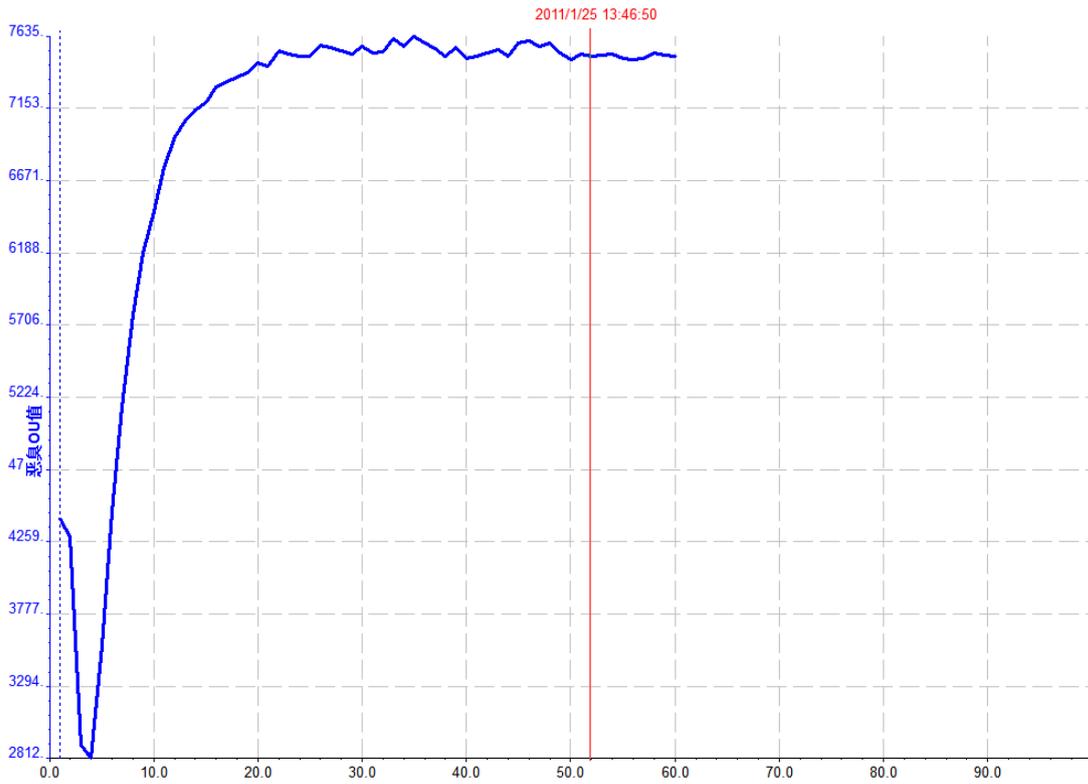


图 20-1 喷涂废气 PLS 定量预测曲线图

PLS-Analysis

normalization : PLS : T
Matrix : Correlation-M.
Algorithm: PLS
Latent Variables 9

Quality:

恶臭OU值: 100.00 %
Variance: : 99.999 %
1. main axis: 99.985 %
2. main axis: 1.4678e-002 %

Pattern File: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\三点-1-50-58.mus
MeasuremenC:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\喷涂-1-10-30.nos

PLS values:

恶臭OU值: 7500.9056

图 20-2 喷涂废气 PLS 定量预测值

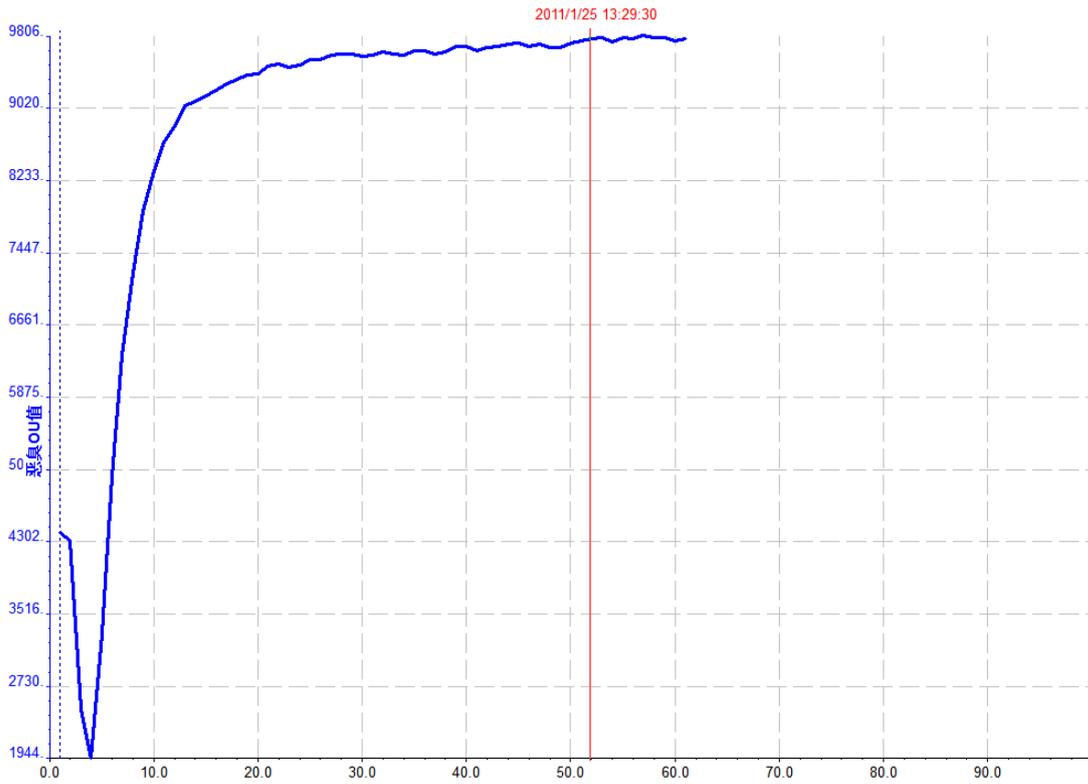


图 21-1 涂装废气 PLS 定量预测曲线图

PLS-Analysis

normalization : PLS : T
Matrix : Correlation-M.
Algorithm: PLS
Latent Variables 9

Quality:
恶臭OU值: 100.00 %
Variance: : 99.999 %
1. main axis: 99.985 %
2. main axis: 1.4678e-002 %

Pattern File: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\三点-1-50-58.mus
MeasuremenC:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\涂装二区-1-10-30.nos

PLS values:
恶臭OU值: 9781.2636

图 21-2 涂装废气 PLS 定量预测值

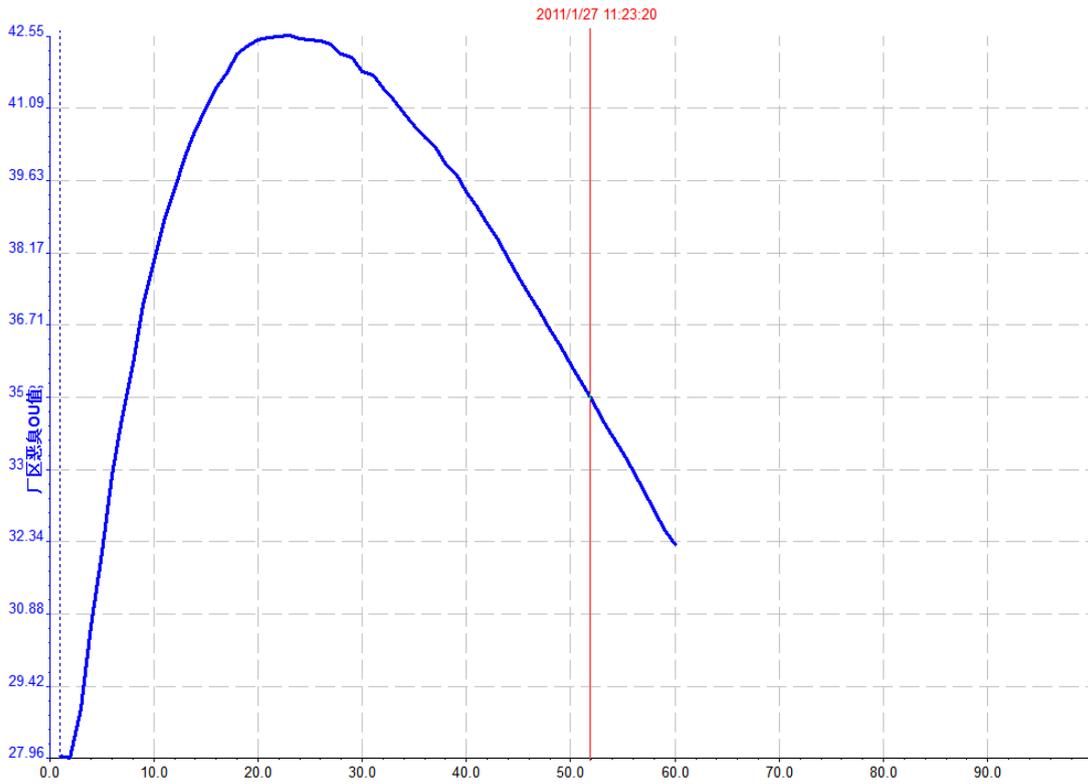


图 22-1 厂界上风处 PLS 定量预测曲线图

PLS-Analysis

normalization : PLS : T
Matrix : Correlation-M.
Algorithm: PLS
Latent Variables 5

Quality:
厂界恶臭OU: 100.00 %
Variance: : 99.997 %
1. main axis: 99.989 %
2. main axis: 8.4256e-003 %

Pattern File: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\厂区-1-50-58.mus
Measurement: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\厂界上风处-1.nos

PLS values:
厂界恶臭OU: 35.2446

图 22-2 厂界上风处 PLS 定量预测值

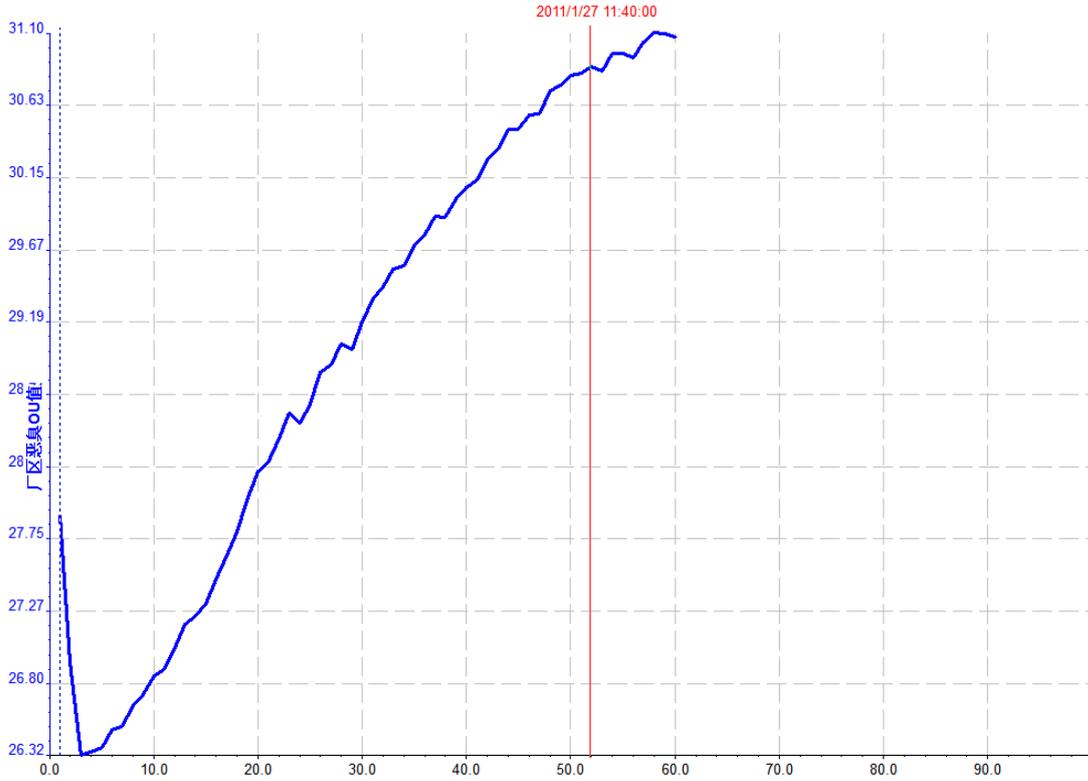


图 23-1 厂界下风处 PLS 定量预测曲线图

PLS-Analysis

normalization : PLS : T

Matrix : Correlation-M.

Algorithm: PLS

Latent Variables 5

Quality:

厂界恶臭OU: 100.00 %

Variance: : 99.997 %

1. main axis: 99.989 %

2. main axis: 8.4256e-003 %

Pattern File: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\厂区-1-50-58.mus

Measurement: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\厂界下风处-2.nos

PLS values:

厂界恶臭OU: 30.8841

图 23-2 厂界下风处 PLS 定量预测值

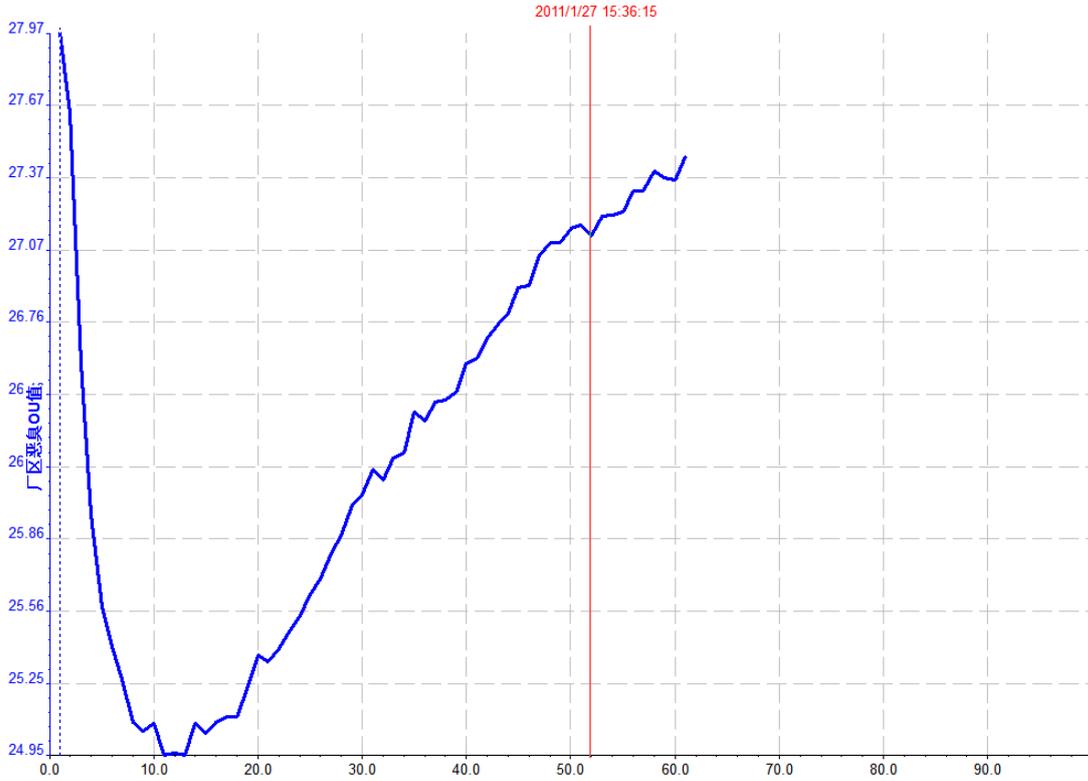


图 24-1 厂界外-北面 PLS 定量预测曲线图

PLS-Analysis

normalization : PLS : T
Matrix : Correlation-M.
Algorithm: PLS
Latent Variables 5

Quality:

厂界恶臭OU: 100.00 %
Variance: : 99.997 %
1. main axis: 99.989 %
2. main axis: 8.4256e-003 %

Pattern File: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄厂界-1-50-58.mus
Measurement: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄厂界外北-1.nos

PLS values:

厂界恶臭OU: 27.1288

图 24-2 厂界外-北面 PLS 定量预测值

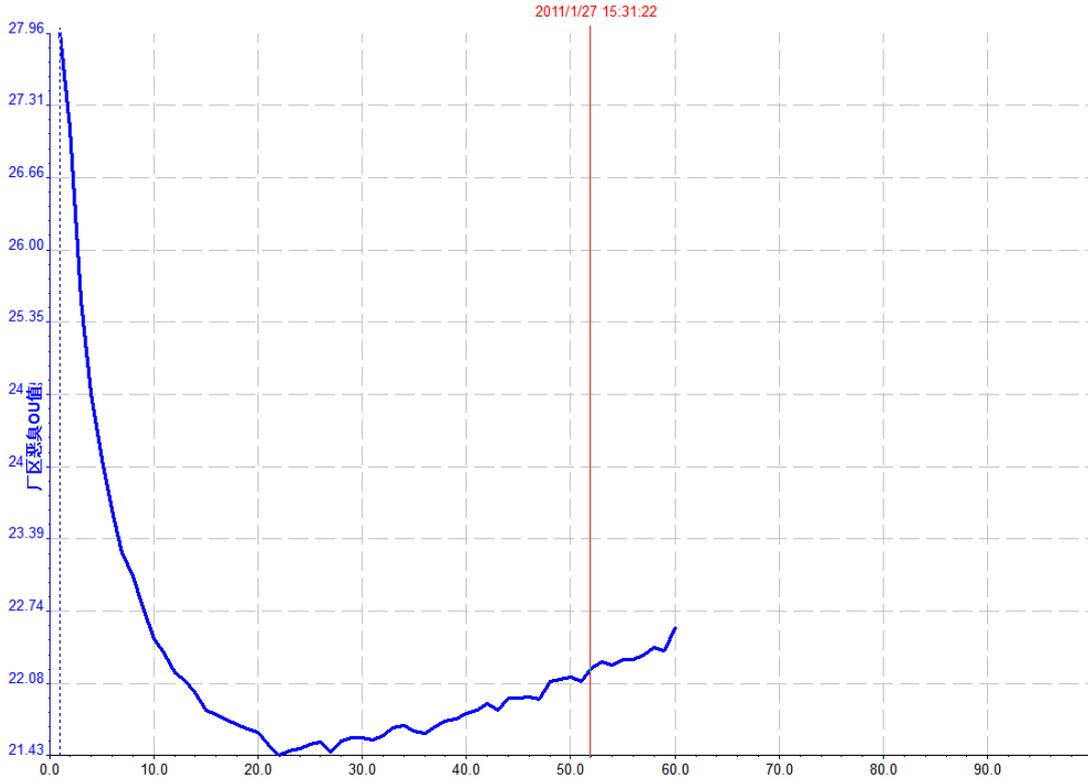


图 25-1 厂界外-南面 PLS 定量预测曲线图

PLS-Analysis

normalization : PLS : T

Matrix : Correlation-M.

Algorithm: PLS

Latent Variables 5

Quality:

厂界恶臭OU: 100.00 %

Variance: : 99.997 %

1. main axis: 99.989 %

2. main axis: 8.4256e-003 %

Pattern File: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄厂界-1-50-58.mus

Measurement: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄厂界外南-1.nos

PLS values:

厂界恶臭OU: 22.2291

图 25-2 厂界外-南面 PLS 定量预测值

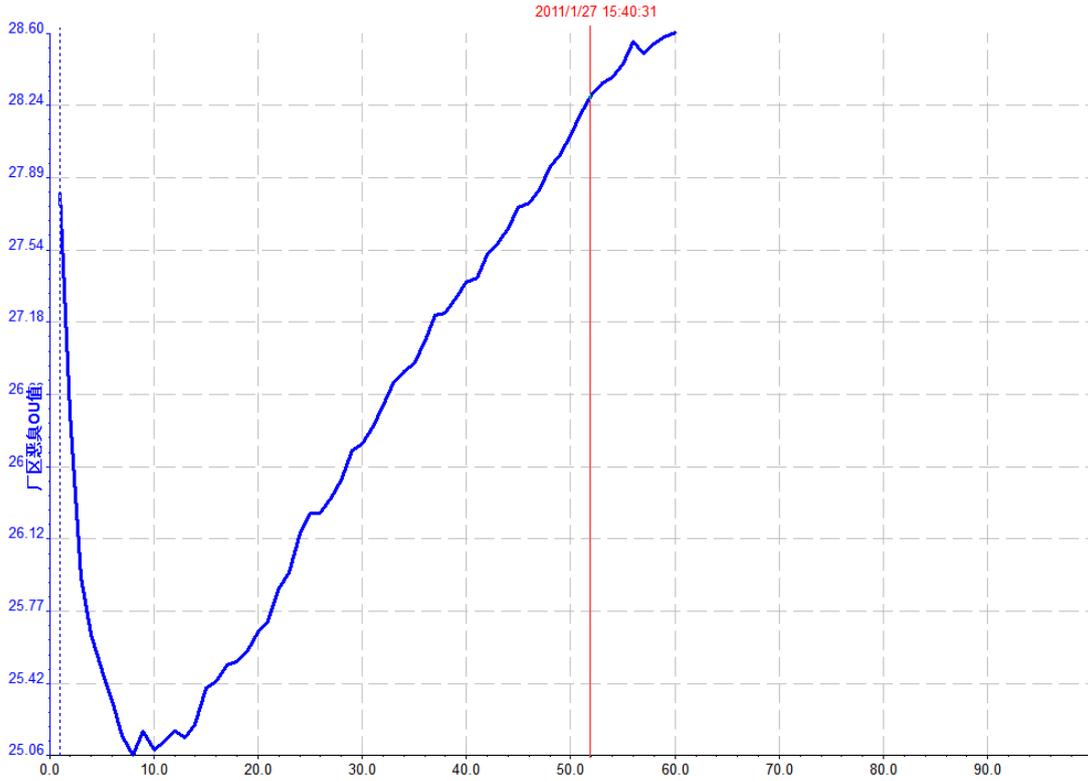


图 26-1 厂界外-西面 PLS 定量预测曲线图

PLS-Analysis

normalization : PLS : T
Matrix : Correlation-M.
Algorithm: PLS
Latent Variables 5

Quality:

厂界恶臭OU: 100.00 %
Variance: : 99.997 %
1. main axis: 99.989 %
2. main axis: 8.4256e-003 %

Pattern File: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄厂界-1-50-58.mus
Measurement: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄厂界外西-1.nos

PLS values:

厂界恶臭OU: 28.2994

图 26-2 厂界外-西面 PLS 定量预测值

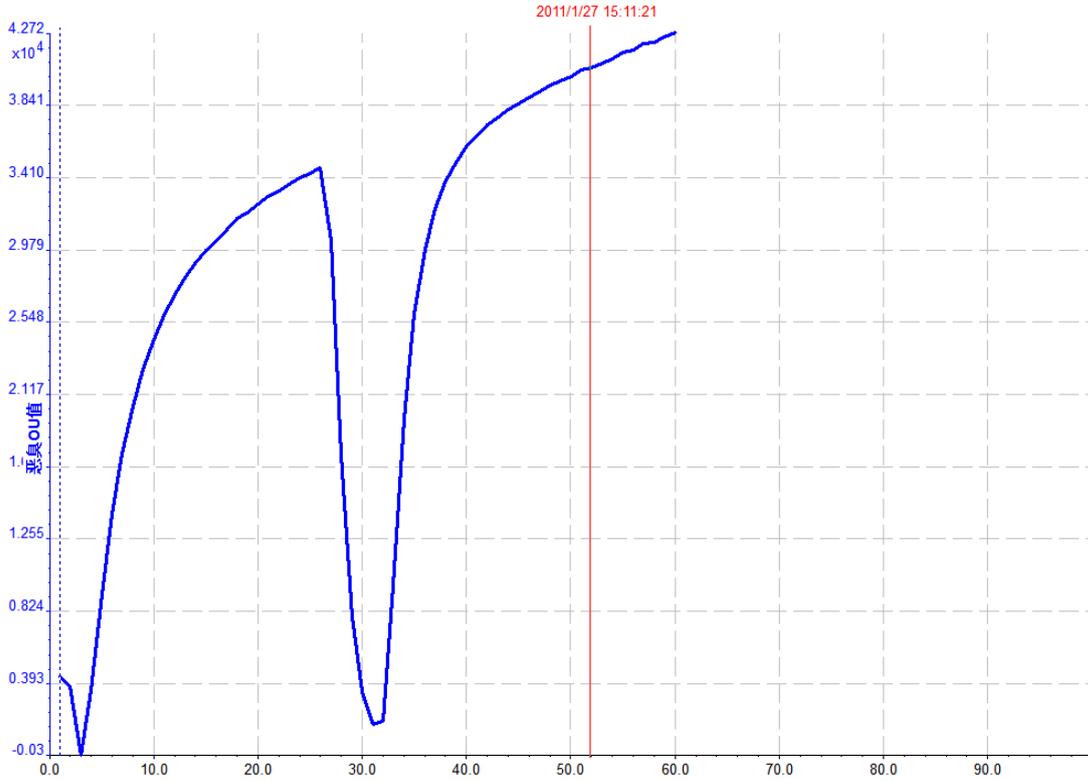


图 27-1 电镀-进口 PLS 定量预测曲线图

PLS-Analysis

normalization : PLS : T
Matrix : Correlation-M.
Algorithm: PLS
Latent Variables 9

Quality:

恶臭OU值: 100.00 %
Variance: : 99.999 %
1. main axis: 99.985 %
2. main axis: 1.4678e-002 %

Pattern File: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\三点-1-50-58.mus
Measurement: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\电镀进-1.nos

PLS values:

恶臭OU值: 4.0687e+004

图 27-2 电镀-进口 PLS 定量预测值

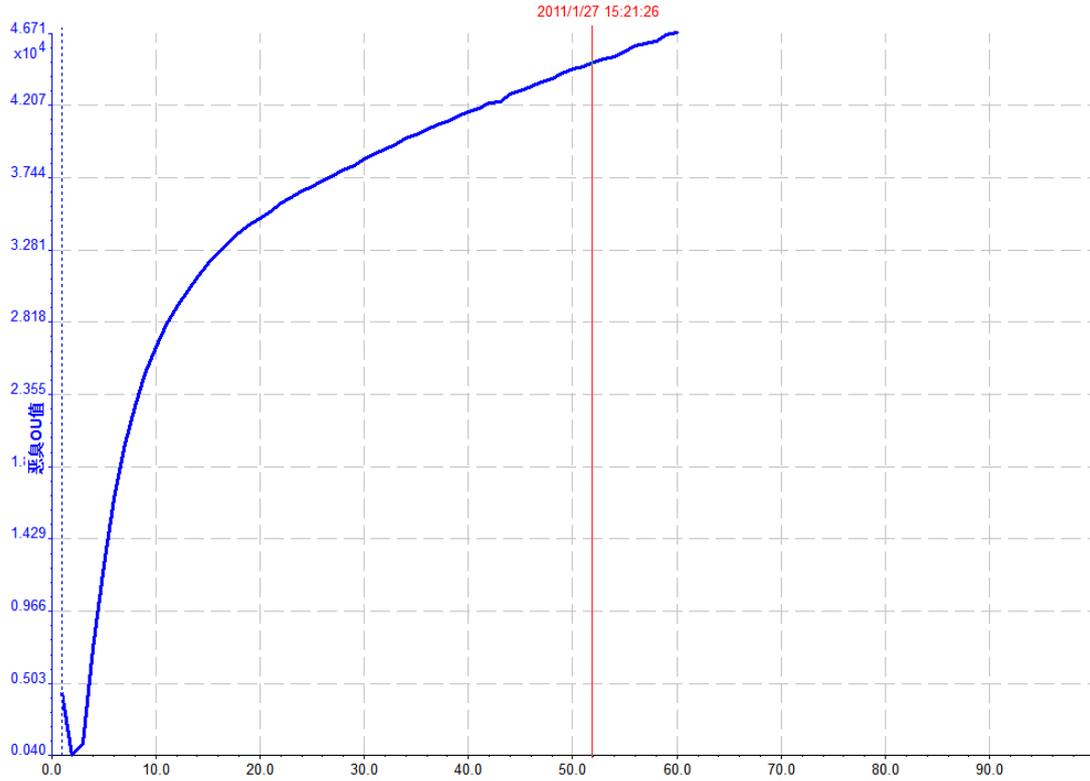


图 28-1 电镀-出口 PLS 定量预测曲线图

PLS-Analysis

normalization : PLS : T
Matrix : Correlation-M.
Algorithm: PLS
Latent Variables 9

Quality:

恶臭OU值: 100.00 %
Variance: : 99.999 %
1. main axis: 99.985 %
2. main axis: 1.4678e-002 %

Pattern File: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\三点-1-50-58.mus
Measurement: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\电镀出-1.nos

PLS values:

恶臭OU值: 4.4808e+004

图 28-2 电镀-出口 PLS 定量预测值

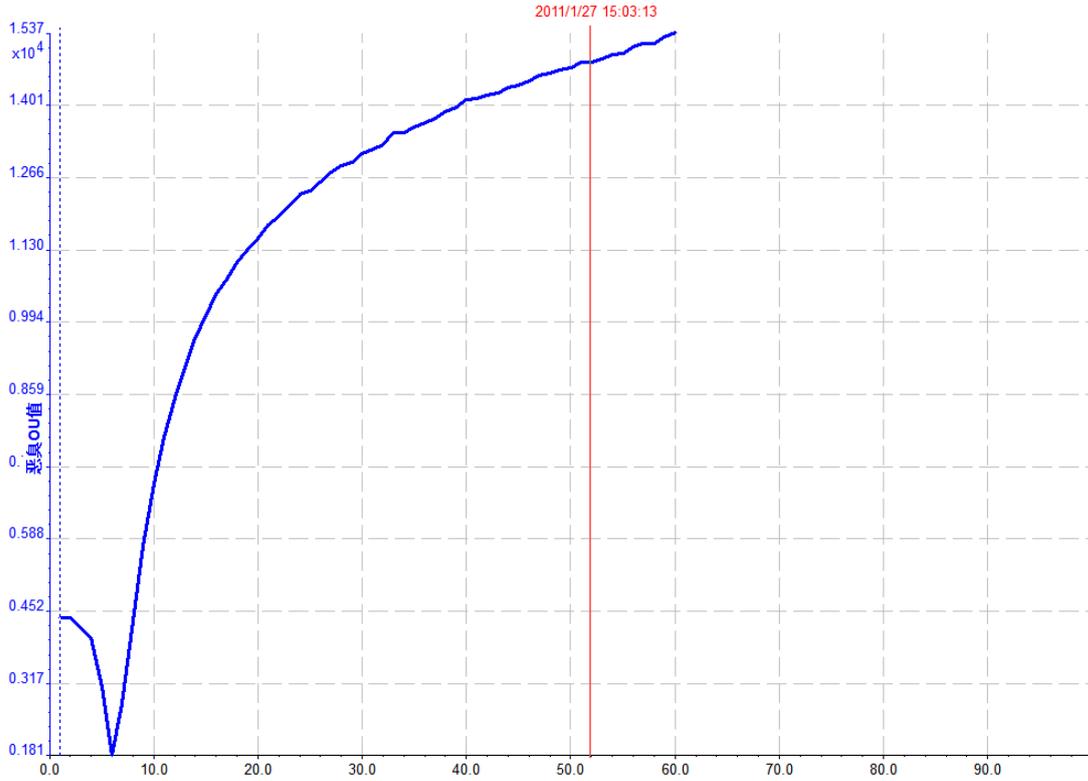


图 29-1 喷涂-进口 PLS 定量预测曲线图

PLS-Analysis

normalization : PLS : T
Matrix : Correlation-M.
Algorithm: PLS

Latent Variables 9

Quality:

恶臭OU值: 100.00 %
Variance: : 99.999 %
1. main axis: 99.985 %
2. main axis: 1.4678e-002 %

Pattern File: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\三点-1-50-58.mus
Measurement: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\喷涂进-1.nos

PLS values:

恶臭OU值: 1.4833e+004

图 29-2 喷涂-进口 PLS 定量预测值

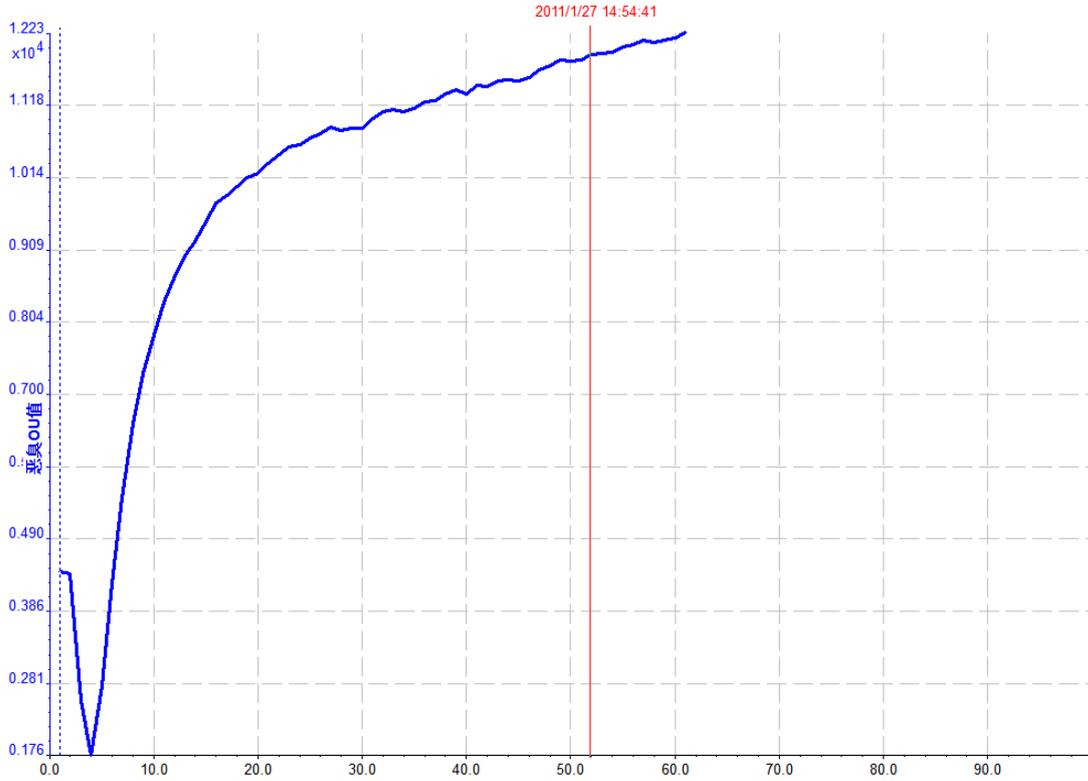


图 30-1 喷涂-出口 PLS 定量预测曲线图

PLS-Analysis

normalization : PLS : T
Matrix : Correlation-M.
Algorithm: PLS
Latent Variables 9

Quality:

恶臭OU值: 100.00 %
Variance: : 99.999 %
1. main axis: 99.985 %
2. main axis: 1.4678e-002 %

Pattern File: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\三点-1-50-58.mus
Measurement: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\喷涂出-1.nos

PLS values:

恶臭OU值: 1.1919e+004

图 30-2 喷涂-出口 PLS 定量预测值

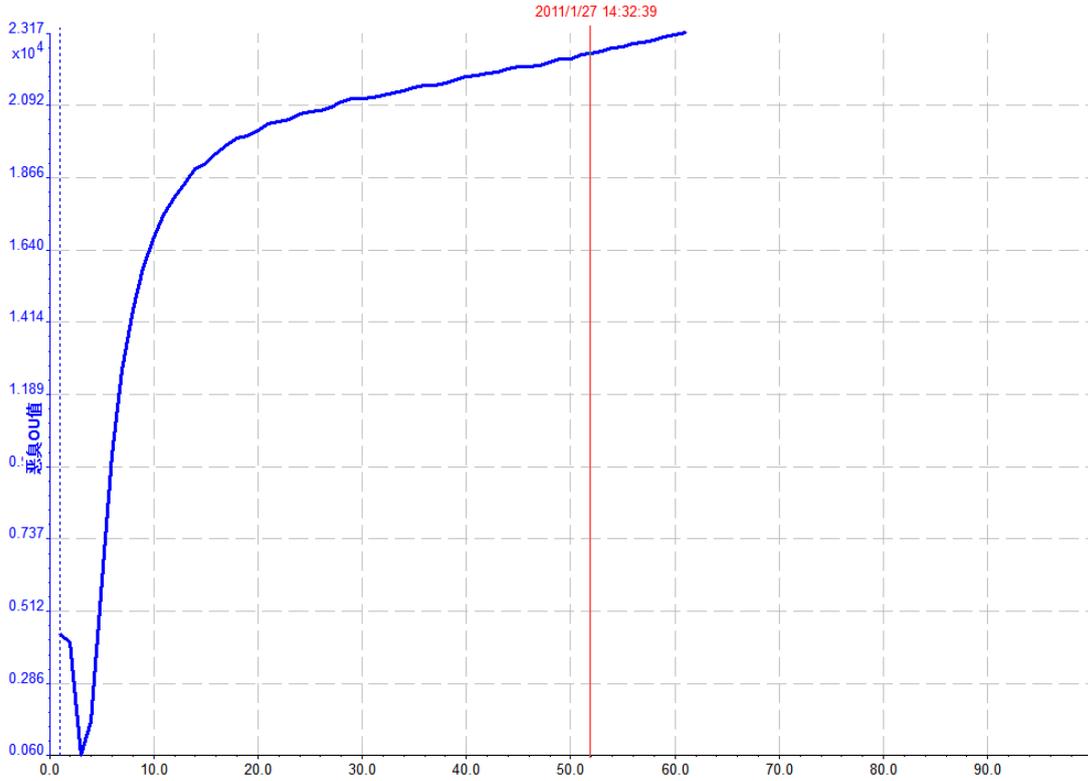


图 31-1 涂装-进口 PLS 定量预测曲线图

PLS-Analysis

normalization : PLS : T
Matrix : Correlation-M.
Algorithm: PLS
Latent Variables 9

Quality:
恶臭OU值: 100.00 %
Variance: : 99.999 %
1. main axis: 99.985 %
2. main axis: 1.4678e-002 %

Pattern File: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\三点-1-50-58.mus
Measurement: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\涂装出口-1.nos

PLS values:
恶臭OU值: 2.2547e+004

图 31-2 涂装-进口 PLS 定量预测值

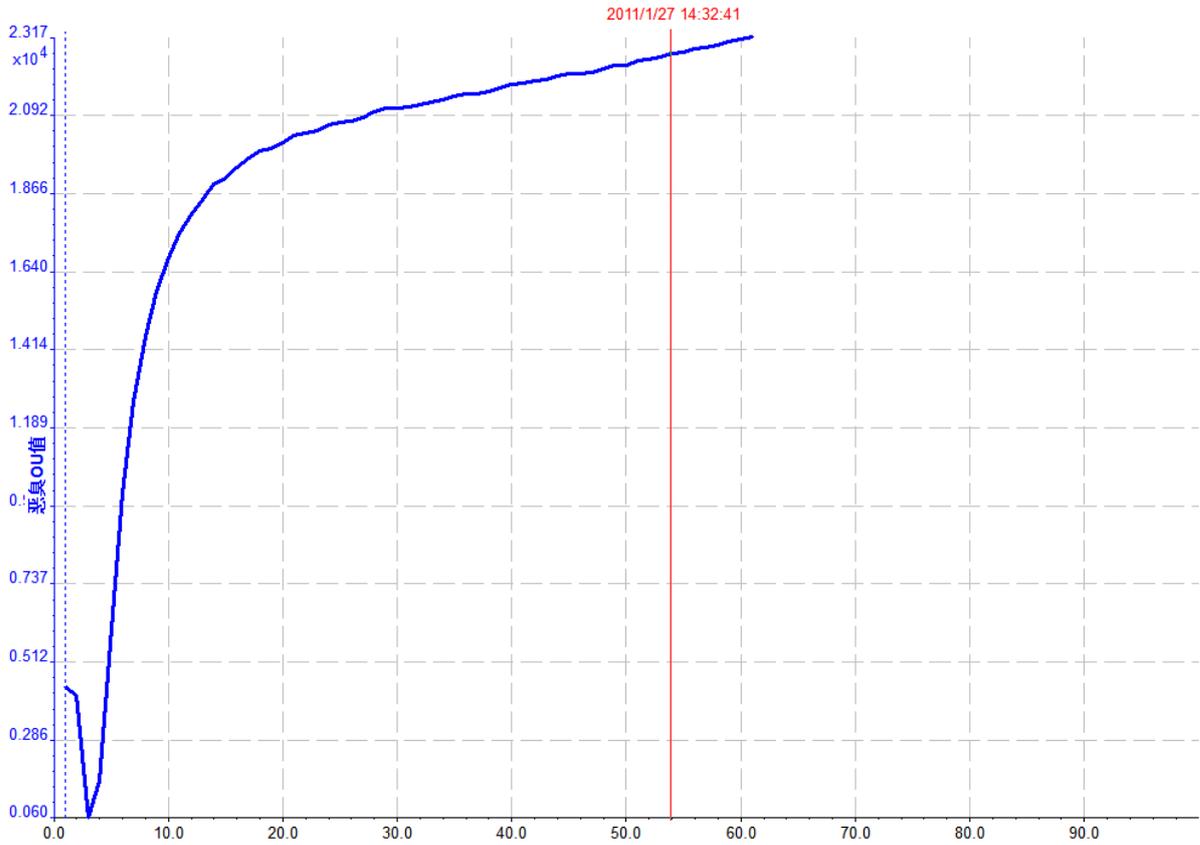


图 32-1 涂装-出口 PLS 定量预测曲线图

PLS-Analysis

normalization : PLS : T
Matrix : Correlation-M.
Algorithm: PLS
Latent Variables 9

Quality:

恶臭OU值: 100.00 %
Variance: : 99.999 %
1. main axis: 99.985 %
2. main axis: 1.4678e-002 %

Pattern File: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\三点-1-50-58.mus
Measurement: C:\Users\Administrator\Desktop\2011-01-25亦庄\涂装出口-1.nos

PLS values:

恶臭OU值: 2.2720e+004

图 32-2 涂装-出口 PLS 定量预测值

北京盈盛恒泰科技有限责任公司

由图 19 到图 32 可以看出应用 PLS 偏最小二乘法计算的恶臭的实时测定曲线图和 OU 值数据。测定的结果和实际的效果保持一致。

从以上数据中可以看出该厂的总排气口、厂界内外周边环境均出现不同程度的恶臭污染超标情况甚至可以说超标情况相当严重。

2.6、小结：

废气总排口和环境空气通过电子鼻分析，样品信号采集稳定，结果明显；每个样品传感器走势接近，并且可以清晰的进行区分；2、4、7、9 号传感器为此次分析的关键传感器，对气体响应明显，对区分贡献率最大。如果想要详细的进行分析，还需要大量的试验数据。

3、结论

德国 AIRSENSE 公司的 PEN3 型电子鼻在这次的环境恶臭气体的分析检测中，可以说达到了很好的试验效果。并且通过参照和建立国家标准相对应的模板文件，可对总排口及周边环境空气进行监测，能够直接测定出其恶臭强度 OU 值。具体归纳如下：

- (1) 整体恶臭强度相当恶劣，扩散影响甚远。
- (2) 和电镀及喷涂的总排口相比，涂装二区的恶臭程度最高，最容易超标。
- (3) 臭气强度高的基本出现在下风向。
- (4) 恶臭扩散方向强度和涂装二区排口方位及风向有一定关系。
- (5) 湿度大、无风天气的恶臭更加明显。

此次试验数据清晰直观，具有很强的可靠性、稳定性和重复性。

备注：以上信息仅供参考，恳请批评指正。