

基于PTFE/SiO₂多孔膜的气味标准样品制备及其散发特性研究

贾依婷, 刘凝, 刘未杰, 刘锦华, 张艳妮, 孙芃, 宁占武, 张晶晶, 赵鹏*

北京市科学技术研究院城市安全与环境科学研究所, 北京

收稿日期: 2025年6月10日; 录用日期: 2025年7月15日; 发布日期: 2025年7月24日

摘要

针对气味标准样品稳定性差、散发速率不可控等问题, 本研究设计了一种基于气体扩散原理的筒式气味散发装置, 并开发了PTFE/SiO₂多孔膜的冷压制备技术。通过调控SiO₂粉末的目数、配比及工艺参数, 实现多孔膜孔径与孔隙率的精准调控。基于此制备了正丁醇、甲基环戊酮等五种气味标准样品, 利用重量法和环境舱法对其散发特性及稳定性进行了研究。实验表明, 正丁醇与甲基环戊酮样品在20天内的质量变化线性关系显著($R^2 \geq 0.99$), 且可通过调节膜参数、温度及面积实现散发速率的定向优化。本研究提出了标准气味样品制备的新方法, 对推动嗅觉检测标准化具有重要的理论与技术支撑作用。

关键词

PTFE/SiO₂多孔膜, 气味标准样品, 冷压工艺, 散发速率

Research on Preparation and Release Characteristics of Odor Reference Samples Based on PTFE/SiO₂ Porous Membranes

Yiting Jia, Ning Liu, Weijie Liu, Jinhua Liu, Yanni Zhang, Peng Sun, Zhanwu Ning, Jingjing Zhang, Peng Zhao*

Institute of Urban Safety and Environmental Science, Beijing Academy of Science and Technology, Beijing

Received: Jun. 10th, 2025; accepted: Jul. 15th, 2025; published: Jul. 24th, 2025

Abstract

To address issues such as poor stability and uncontrollable release rates of odor reference samples,

*通讯作者。

文章引用: 贾依婷, 刘凝, 刘未杰, 刘锦华, 张艳妮, 孙芃, 宁占武, 张晶晶, 赵鹏. 基于 PTFE/SiO₂ 多孔膜的气味标准样品制备及其散发特性研究[J]. 材料科学, 2025, 15(7): 1496-1505. DOI: 10.12677/ms.2025.157159

this study designed a cartridge-type odor release device based on the principle of gas diffusion and developed a cold-pressing fabrication technique for PTFE/SiO₂ porous membranes. By regulating the mesh size and ratio of SiO₂ powder, as well as process parameters, precise control over the pore size and porosity of the porous membranes was achieved. Based on this approach, five odor reference samples including 1-Butanol and 2-Methylcyclopentanone were prepared. Their release characteristics and stability were quantitatively assessed through gravimetric analysis and the environmental chamber method. Experimental results demonstrated that the mass variations of 1-Butanol and 2-Methylcyclopentanone samples exhibited significant linear relationships ($R^2 \geq 0.99$) over 20 days. The release rates could be directionally optimized by adjusting membrane parameters, temperature, and surface area. This study proposes a novel approach for odor reference samples preparation, providing crucial theoretical and technical support for advancing the standardization of olfactory detection.

Keywords

PTFE/SiO₂ Porous Membrane, Odor Reference Samples, Cold-Pressing Process, Emission Rate

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

气味标准样品作为气味感官评价与仪器分析的关键基准物质, 在环境恶臭监测、食品风味质量控制及电子鼻传感器标定等领域发挥着不可替代的作用[1]。目前, 国内外主要采用两类气味源制备方法: 以中国 GB/T 14675 标准为代表的试纸法[2], 以及欧美国家广泛应用的动态稀释嗅辨仪法[3]。然而, 试纸法因人工操作导致的浸渍差异和环境干扰, 存在重复性差、效率低下的问题; 动态稀释嗅辨仪虽能实现浓度的精确控制, 却面临管路吸附和交叉污染的挑战。

为解决上述问题, 研究者们积极探索新型标准气味源制备技术。蔚文娟等[4]提出的 LIFE 标准散发样品通过液膜结构实现了 VOCs 的可控释放, 但受限于扩散膜材料的性能, 其稳定性和一致性仍有待提升。近年来, 微孔膜控释技术展现出良好的应用前景, 其中聚四氟乙烯(PTFE)材料因其优异的化学惰性被视为理想载体[5]。然而, 传统 PTFE 膜存在孔隙率低、孔径分布不均等问题, 制约了其在实际应用中的表现。研究表明, 通过无机粒子造孔可有效改善膜结构, 但传统热压工艺易导致粒子团聚, 影响孔道贯通性[6]。

基于此, 本研究提出一种 PTFE/SiO₂ 多孔膜的筒式气味散发装置。通过冷压-烧结工艺制备多孔膜, 利用 SiO₂ 的目数与配比调控膜结构参数; 结合 Fick 扩散定律构建筒式封装体系, 实现气味分子的可控释放; 系统考察膜参数及环境因素对正丁醇、甲基环戊酮等特征气味物质散发稳定性的影响。该研究不仅为标准气味样品的工程化制备提供了新思路, 更为推动嗅觉检测标准化进程提供了重要的理论依据和技术支撑。

2. 实验部分

2.1. 气味散发装置设计及原理

本研究基于气体扩散原理设计了筒式气味标准样品散发装置, 结构如图 1 所示, 由瓶体、散发控制组件、密封盖三部分组成, 采用聚四氟乙烯材料加工而成, 材料本身无气味, 不溶于有机溶剂且不与有机溶剂反应, 室温下气味物质分子极难扩散穿过, 保证气味标准样品的散发速率可控。内装分析纯溶液, 瓶口覆

PTFE/SiO₂ 多孔膜, 通过螺纹接口实现膜片快速更换, 散发孔直径有 5 mm、10 mm、20 mm 三档可调。

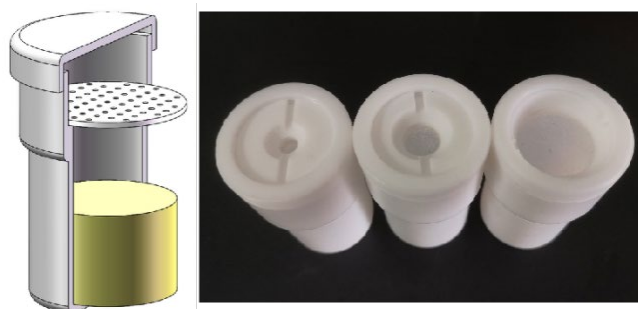


Figure 1. Structural diagram of the release device and physical images of three specifications of diffusion apertures
图 1. 散发装置结构图及三种规格散发孔实物图

气味标准样品的散发动力学包含非稳态与稳态扩散期两个连续阶段。在初始非稳态扩散阶段, 膜孔表面的分子吸附作用导致传质阻力增大, 散发速率随时间呈非线性增长; 当膜两侧浓度梯度达到动态平衡时, 系统进入稳态扩散阶段, 此时遵循 Fick 第一定律:

$$J = -D_{\text{eff}} \cdot \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

式中:

J ——气味分子通量($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$);

D_{eff} ——膜内有效扩散系数(cm^2/s);

dC/dx ——浓度梯度。

其中, D_{eff} 由膜微观结构与分子属性共同决定, 其表达式为:

$$D_{\text{eff}} = D_0 \cdot \varepsilon / \tau \quad (2)$$

式中:

D_0 ——分子自由扩散系数(cm^2/s);

ε ——膜孔隙率(%);

τ ——孔道曲率因子(无量纲)。

稳态阶段单位时间的气味物质散发质量恒定, 可通过高精度电子天平监测质量损失计算出稳态散发速率[7][8]。基于上述机理, 通过调控多孔膜孔径、孔隙率及温度等可实现散发速率的精准设计。

2.2. 实验材料

实验试剂: β -苯乙醇、异戊酸、甲基环戊酮、 γ -十一烷酸内酯、正丁醇, 纯度均为 99%, 国药集团化学试剂有限公司; 聚四氟乙烯, 美国杜邦; 石英砂, 80 目/100 目/200 目; 浓盐酸、氢氟酸, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水, 实验室提供。

实验设备: 压片机, FW-4, 天津天光光学仪器有限公司; 干燥箱, 101-2A, 郑州鑫涵仪器设备有限公司; 箱式电阻炉, XHTL-12, 郑州鑫涵仪器设备有限公司; 超声波清洗机, P-031, 深圳市洁盟清洗设备有限公司; 分析天平, XS104, 梅特勒-托利多; 冰箱, BCD-88CM, 美的集团有限公司; 标准分样筛, 安平县筛网制品有限公司; 1 m³ VOC 散发量测试环境实验舱, HJC-1 m³ IZ, 北京鸿远通达科技有限公司。

2.3. 多孔膜的制备

原料预处理: 为避免 PTFE 与 SiO₂ 粉末团聚影响混合均匀性, 需依次进行预处理。PTFE 粉末冷冻

72 小时后过筛，SiO₂ 经盐酸清洗，最后两者分别于 100℃干燥 3 小时去除水分。

冷压成型：将 80 目、100 目、200 目三种规格的 SiO₂ 粉末与 PTFE 分别按 5%、10%、20%、30%、50%的比例混合，称取 0.35 g 混合粉末放入模具中均匀平铺，压片机 30 MPa 压力下压制 3 分钟成型，最终制得直径为 20 mm 的 PTFE/SiO₂ 样品膜。

烧结固化：使用箱式电阻炉对冷压成型的 PTFE/SiO₂ 样品膜进行程序控温烧结：120 分钟从 20℃升至 350℃并保温 60 分钟，结束后自然冷却。

湿法刻蚀：使用氢氟酸对 PTFE/SiO₂ 样品膜刻蚀 24 小时后，经超声清洗、100℃干燥 30 分钟及自然冷却，制得 PTFE/SiO₂ 多孔膜。

2.4. 气味标准样品的配制

选取正丁醇、甲基环戊酮、β-苯乙醇、异戊酸及 γ-十一烷酸内酯为代表性气味物质，分别向散发装置注入 5 mL 纯液体后密封，25℃恒温避光保存。

2.5. 测试方法

2.5.1. 形貌观察

通过扫描电子显微镜(SEM)观察 PTFE/SiO₂ 多孔膜的微观形貌及孔径大小。

2.5.2. 散发速率测试

散发速率的测试采用环境舱测试法[9]，测试系统如图 2 所示，将制备好的气味标准样品静置 8 h，使用精度为 0.1 mg 的分析天平称量初始质量，随后将样品置于 1 m³ 环境实验舱中，每隔固定时间间隔取出称量，重复 3 次测量取平均值，以质量 *m* 为纵坐标，时间 *t* 为横坐标绘制变化曲线，通过线性回归拟合斜率 *k*，其绝对值即为散发速率。每组样品重复测试 3 次，计算平均散发速率及相对标准偏差。电子天平称量气味标准样品的质量可表达为：

$$m = -k \cdot t + m_0$$

(3)

式中：

- m*——气味标准样品散发一段时间后质量(g)；
- m*₀——气味标准样品初始质量(g)；
- t*——散发时间(s)；
- k*——气味物质稳态散发速率(μg/s)。

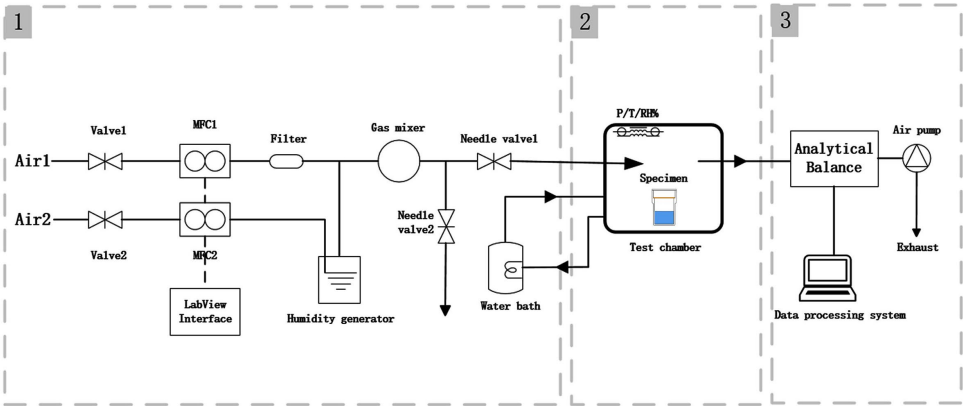


Figure 2. Schematic diagram of the testing system
图 2. 测试系统示意图

2.5.3. 稳定性测试

对气味标准样品进行 20 天环境舱测试,验证气味标准样品的散发是否稳定。环境舱温湿度设定为 23℃, 50% RH, 换气次数 1 h^{-1} , 采用重量法每隔一段时间称量气味标准样品, 根据公式(3)计算散发速率。

3. 结果与讨论

3.1. 多孔膜的微观结构

如图 3 所示, PTFE/SiO₂ 多孔膜表面呈现出典型的多级孔结构特征, 膜表面微孔直径服从 13~76 μm 的宽域分布, 孔隙平均直径与 SiO₂ 粒径呈正相关, 而单位面积孔隙密度则随粒径的增加呈衰减趋势, 这种结构参数的变化机制可能是由于纳米颗粒堆积动力学过程中的空间位阻效应增强所致。

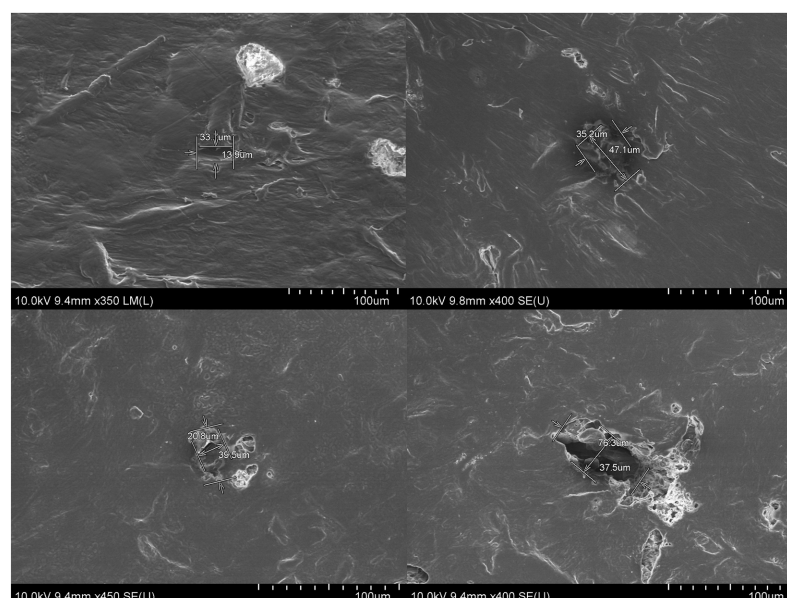


Figure 3. Microstructural morphology of PTFE/SiO₂ porous membranes
图 3. PTFE/SiO₂ 多孔膜微观形貌

3.2. SiO₂ 比例对散发速率的影响

本研究选取五种典型气味物质, 分别考察了 SiO₂/PTFE 配比为 5%、10%、20%、30% 条件下的散发特性。图 4(a)展示了在 23℃、50% 相对湿度及 1 h^{-1} 换气次数的条件下, 采用 20 mm 散发孔及 100 目 SiO₂ 粒径的阻隔膜时, 不同 SiO₂/PTFE 对比对气味物质散发速率的影响规律。实验结果表明, 对于同一种气味物质, 随着 SiO₂ 添加比例的增加, 其散发速率呈显著上升趋势。这一现象可能与 SiO₂ 粉末的引入改变了 PTFE 膜的微观结构有关, 由图 5 可以看出, SiO₂ 比例的提升增大了膜的孔径或孔隙率, 从而降低了扩散阻力, 促进气味分子的传输[10][11]。然而, γ -十一烷酸内酯在 5% 和 10% 配比下未检测到明显散发, β -苯乙醇在 30% 以下配比时也未观测到显著释放。

图 4(b)进一步对比了在相同环境条件下(23℃、50% RH、 1 h^{-1} 换气次数), 采用 80 目 SiO₂ 粒径多孔膜时不同配比的散发特性。实验数据显示, 五种气味物质的散发速率呈现如下顺序: 甲基环戊酮 > 正丁醇 > 异戊酸 > β -苯乙醇 > γ -十一烷酸内酯。这一差异可能与气味物质的分子结构及物理化学性质密切相关。随着分子支链结构的增加, 其空间位阻效应可能导致扩散效率降低; 此外, 沸点的升高也会显著削弱挥发性, 从而减缓散发速率。

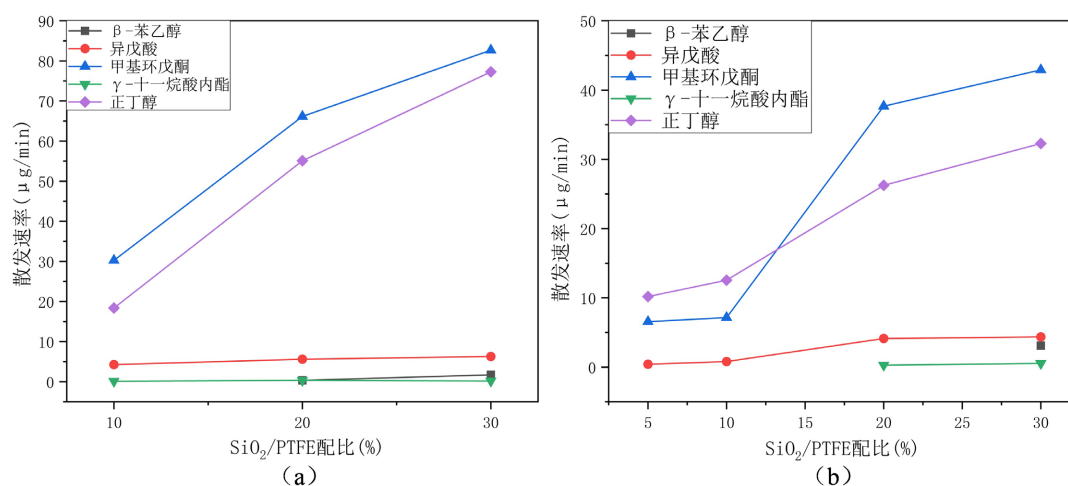


Figure 4. Effect of different ratios of SiO₂/PTFE ratios on release rates

图 4. SiO₂/PTFE 不同比对散发速率的影响

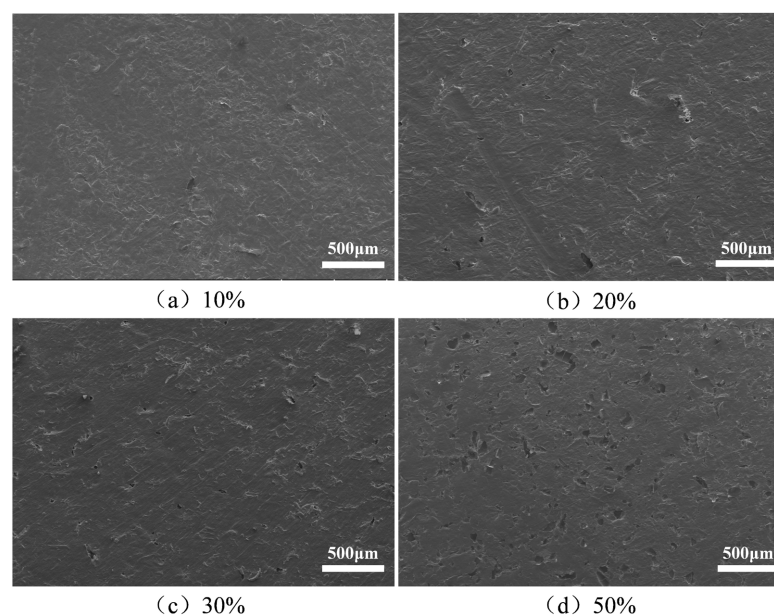


Figure 5. Microstructures of PTFE/SiO₂ porous membranes with different ratios

图 5. 不同配比的 PTFE/SiO₂ 多孔膜微观结构

3.3. SiO₂ 粒径大小对散发速率的影响

选取 80 目、100 目和 200 目三种规格的 PTFE/SiO₂ 多孔膜(配比固定为 20%)进行对比实验。在 23℃、50%相对湿度条件下,采用 20 mm 扩散孔的散发装置,对四种气味物质(甲基环戊酮、正丁醇、异戊酸、β-苯乙醇)进行为期 5 天的动态监测。结果如图 6 所示,四种气味物质的散发速率均随 SiO₂ 粒径的减小而呈现下降趋势,但不同物质对粒径变化的敏感性存在显著差异。甲基环戊酮和正丁醇的散发速率随 SiO₂ 粒径的减小而显著降低,表明其扩散行为对膜孔径变化较为敏感,而异戊酸和 β-苯乙醇的散发速率受 SiO₂ 粒径的影响较小,这一现象可能与气味物质的物理化学性质密切相关。异戊酸和 β-苯乙醇的分子量较大、沸点较高,在相同环境条件下挥发性较弱,导致其扩散过程受膜孔径变化的调控作用有限。相比之下,甲基环戊酮和正丁醇分子量较小、挥发性更强,因此其扩散速率更易受膜微观结构的影响。

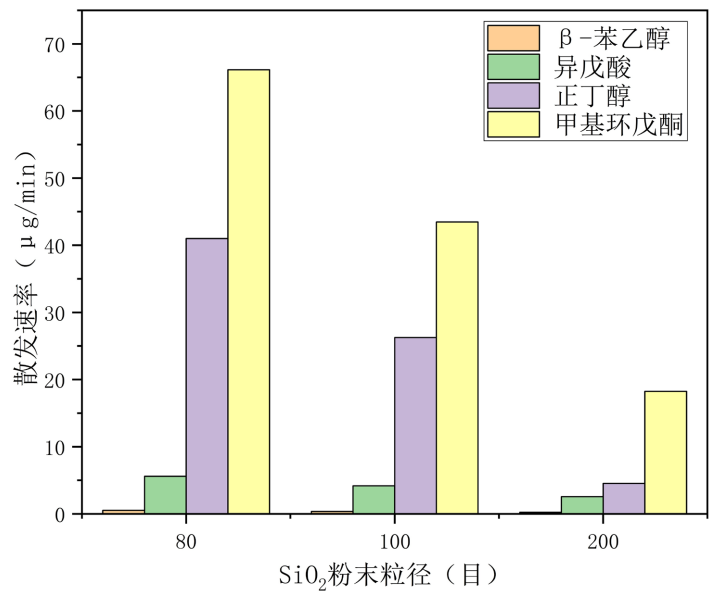


Figure 6. Effect of SiO₂ particle size on release rates
图 6. SiO₂ 粒径大小对散发速率的影响

3.4. 散发面积对散发速率的影响

图 7 为 23℃、50% RH 条件下，采用相同配比(SiO₂/PTFE = 20%)的多孔膜，三种不同扩散孔径(5 mm, 10 mm, 20 mm)的正丁醇气味标准样品进行散发特性实验。结果表明，正丁醇的散发速率与扩散孔径呈显著正相关，散发面积增大对材料粗目数影响更显著。

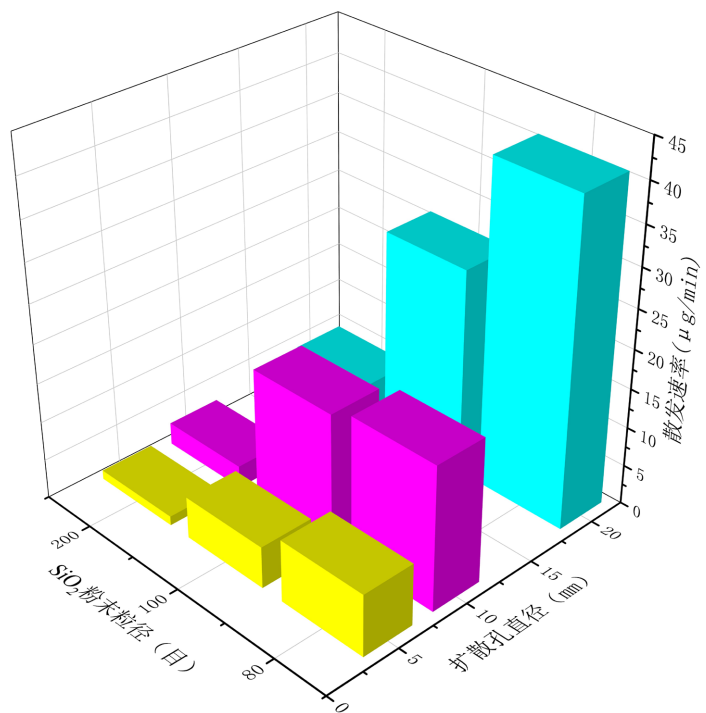


Figure 7. Relationship between diffusion aperture diameter and release rates in the emission device
图 7. 散发装置扩散孔直径与散发速率的关系

3.5. 环境因素对散发速率的影响

实验设置 10℃、23℃ 和 30℃ 三个温度梯度, 每个温度条件下均保持环境舱稳定运行 1 小时以确保热平衡后再进行测试。图 8 为正丁醇、异戊酸、甲基环戊酮、 β -苯乙醇和 γ -十一烷酸内酯五种气味物质的散发特性, 其中正丁醇、异戊酸和甲基环戊酮三种物质的散发速率呈现明显的温度正相关性, 这是因为温度升高导致分子动能增加, 扩散系数提高, 从而加速了气味物质的传质过程。 β -苯乙醇和 γ -十一烷酸内酯在 10℃ 条件下未检测到明显散发, 表明其挥发性在低温环境下受到显著抑制, 这一发现为实际应用中温度条件的设定提供了重要参考依据。

图 9 为恒温条件(23℃)下三种不同相对湿度(30%, 50%, 70%)对正丁醇标准样品散发速率的影响。结果表明, 正丁醇的散发速率表现出明显的湿度依赖性: 在 30%、50% 和 70% 相对湿度条件下, 其散发速率分别为 36.78 $\mu\text{g}/\text{min}$ 、32.29 $\mu\text{g}/\text{min}$ 和 19.26 $\mu\text{g}/\text{min}$, 尽管湿度升高会抑制正丁醇的散发, 但其影响程度相对有限。 β -苯乙醇和 γ -十一烷酸内酯等极性较强的物质在实验中出现了明显的质量增加现象, 可能与水分子竞争吸附或氢键相互作用导致的分子聚集有关, 在高湿度环境(>50% RH)会显著干扰此类物质的正常散发行为, 在实际应用中应避免在此类条件下使用。

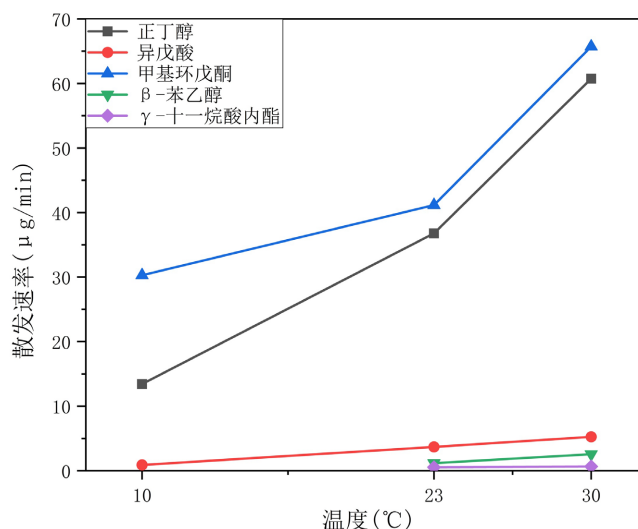


Figure 8. Relationship between temperature and release rates
图 8. 温度与散发速率的关系

3.6. 稳定性验证

由于甲基环戊酮和正丁醇两种气味物质在多种温湿度条件、多种多孔膜规格下都可以良好散发, 故分别对其气味标准样品进行 20 天环境舱测试。环境舱温湿度设定为 23℃, 50% RH, 换气次数 1 h^{-1} , 采用重量法每隔一段时间称量气味标准样品。

图 10 为甲基环戊酮散发样品质量随时间的变化关系, 称量的是散发直径为 10 mm 的气味散发装置, 选用 200 目 SiO_2 粉末, SiO_2/PTFE 的配比为 20% 的多孔膜。经环境舱测试, 甲基环戊酮的散发速率为 20.85 $\mu\text{g}/\text{min}$, 相对标准偏差为 3.22%, 其相关系数 R^2 为 0.9998。图 11 为正丁醇散发样品质量随时间的变化关系, 称量的是散发直径为 20 mm 的气味散发装置, 选用 100 目 SiO_2 粉末, SiO_2/PTFE 的配比为 30% 的多孔膜。经环境舱测试, 正丁醇的散发速率为 33.54 $\mu\text{g}/\text{min}$, 相对标准偏差为 3.94%, 其相关系数 R^2 为 0.9995。结果表明, 样品质量随时间变化线性关系显著, 散发速率稳定, 多孔膜在测试过程中稳定性较好。

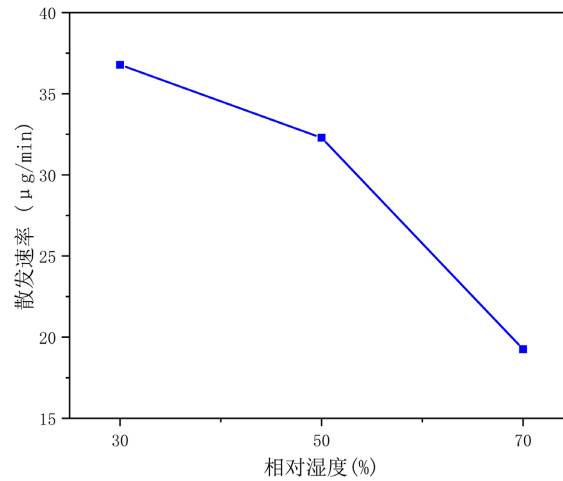


Figure 9. Relationship between humidity and release rates of the 1-Butanol emission sample
图 9. 湿度与正丁醇散发样品散发速率的关系

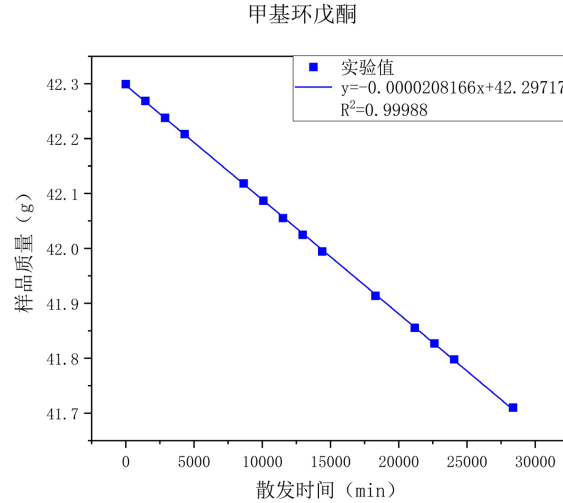


Figure 10. Relationship between mass variation of the 2-Methylcyclopentanone emission sample over time
图 10. 甲基环戊酮散发样品质量随时间变化的关系

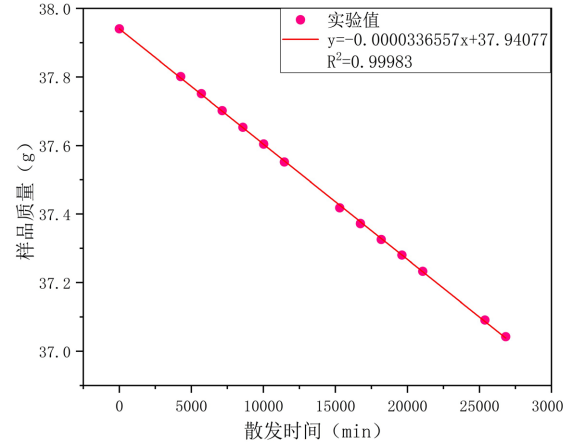


Figure 11. Relationship between mass variation of the 1-Butanol emission sample over time
图 11. 正丁醇散发样品质量随时间变化的关系

4. 结论

本研究以聚四氟乙烯(PTFE)为基材,采用二氧化硅(SiO_2)作为成孔剂,结合冷压烧结和酸蚀刻工艺,开发了 PTFE/ SiO_2 多孔膜的制备技术,通过调节 SiO_2 的目数和配比,实现了对多孔膜孔径和孔隙率的精准控制。在此基础上,本研究设计了一种基于气体扩散原理的筒式气味散发装置,该装置利用 PTFE/ SiO_2 多孔膜和可调扩散孔(5/10/20 mm)的协同作用,实现了气味分子散发速率的精准调控。基于该技术,本研究制备了正丁醇、甲基环戊酮等五种气味标准样品,并采用重量法和环境舱法对其散发特性及稳定性进行了研究。实验结果表明,正丁醇和甲基环戊酮标准样品在 20 天内的质量变化与时间呈高度线性相关性($R^2 \geq 0.99$),表明其散发过程具有良好的稳定性和可预测性。此外,通过调节 PTFE/ SiO_2 多孔膜参数(如 SiO_2 含量和粒径)、环境因素以及扩散孔面积,可以实现气味标准样品散发速率的定向优化。

本研究研制的气味校准样品具有结构紧凑、操作简便和长期稳定等特点,可广泛应用于嗅辨员筛选与训练、电子鼻校准与性能评估、环境异味监测及嗅觉感知研究等领域。该成果为气味标准样品的制备提供了新的技术方案,对推动嗅觉检测的标准化和规范化具有重要的理论价值与实践意义。

基金项目

感谢北京市科学技术研究院城市安全与环境科学研究所科技启萌计划(2024-0007-KY)的支持。

参考文献

- [1] 韩中杰, 刘沂玲, 郝静坤, 等. 基于动态配气技术的气体标准物质研制进展[J]. 化学试剂, 2024, 46(7): 91-99.
- [2] 国家环境保护总局. GBT-14675-1993 空气质量-恶臭的测定-三点比较式臭袋法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- [3] 欧洲标准化委员会. EN 13725:2003 空气质量动态嗅觉法测定臭气浓度[S]. 伦敦: 英国标准协会, 2003.
- [4] 蔚文娟, 李睦, 张寅平. 建材散发 VOC 测试准确性评价方法及标准散发样品[J]. 暖通空调, 2013(12): 19-22.
- [5] 高林娜, 刘慧, 吁苏云, 等. 聚四氟乙烯及其共聚物微孔膜的制备和应用进展[J]. 浙江化工, 2020, 51(11): 1-7.
- [6] 王国庆. 基于聚四氟乙烯材质的扩散膜在苯系物标准气体配制中的应用研究[J]. 塑料科技, 2021, 49(8): 91-94.
- [7] 蔚文娟, 熊建银, 张寅平. 环境舱性能标定用甲苯标准散发样品研制及性能[J]. 工程热物理学报, 2011, 32(5): 833-835.
- [8] 曾海东, 张寅平, 王庆苑, 等. 用密闭小室测定建材 VOC 散发特性[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2004, 44(6): 778-781.
- [9] 国家市场监督管理总局. GB/T 43353-2023 建材产品的气味释放测试 环境测试舱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- [10] Feng, S., Zhong, Z., Wang, Y., Xing, W. and Drioli, E. (2018) Progress and Perspectives in PTFE Membrane: Preparation, Modification, and Applications. *Journal of Membrane Science*, **549**, 332-349. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.032>
- [11] 程奇, 郭亮, 赵鹏, 等. 苯系物渗透管气体标准物质的研制[J]. 中国计量, 2020(10): 105-108.