

关于等压法透氧仪设备标定的探讨

摘要: 本文介绍了 ASTM D 3985 中标定的相关内容, 通过实际试验比对证明等压法与压差法的测试数据存在差别, 而且实际应用中氧传感器的效率会随着使用时间的延长而出现变化, 因此对等压法设备进行标定是非常必要的。

关键词: 标定, 压差法, 等压法, 数据比对

由于等压法在测试原理上与材料透气性测试的基础方法压差法存在差异从而对两种方法间测试数据的比对带来影响, 而且该方法采用的氧传感器会随着使用时间的延长而出现损耗, 因此等压法需要通过标定来判定氧传感器的工作状态以及通过标定系数适当校正透气性测试数据体系。然而也有“等压法设备无需标定可直接使用原始试验数据”的说法, 往往引用 ASTM D 3985 中语句作为证明, 其实这种引用是不正确的。本文将详细分析 ASTM D 3985 的有关内容, 并对等压法透气性测试标定的必要性进行探讨。

1. ASTM D 3985 标定内容介绍

参考膜标定是等压法应用最普遍的一种标定方法, 它使用“可溯源到由压差法确定的标准值”的标准物质, 在待标定的设备中进行检测, 将设备测得的试验结果与标准物质的标准值进行比较就可以判定设备工作是否正常、传感器是否出现损耗。只是按照 ASTM D 3985 的要求这种标准物质应该是由美国国家标准技术协会 NIST 提供的 SRM 1470 材料。

关于“等压法设备无需标定可直接使用原始试验数据”的说法, 往往列举 ASTM D 3985 中如下内容作为证明: Limited statistical data on correlations with Test Method D 1434 methods are available; however, the oxygen transmission rate of a standard reference material as determined manometrically by NIST, is in good agreement with the values obtained in the coulometric interlaboratory test using material from the same manufacturing lot. (译文: 可获得的该测试方法与测试方法 D1434 的相关性统计数据有限; 但是由 NIST 用压差法测得的标准参考材料的氧气透过率与实验室间用库仑法测试同一批次试样所获得的数据一致性很好。) The oxygen sensor used in this test method is a coulometric device that yields a linear output as predicted by Faraday's Law. In principle, four electrons are produced by the sensor for each molecule of oxygen that passes into it. Considering that the sensor is known to have a basic efficiency of 95 to 98%, it may be considered an "intrinsic" standard that does not require calibration. (译文: 这种测试方法所使用的**氧传感器**是一种库仑装置, 按照法拉第定律输出线性信号。原理上, 每进入传感器

一个氧气分子它就会产生四个电子。已知该传感器有一个95%~98%的基本效率，它可以作为一个“固有的”准则而不需要标定。)需要特别说明的是：库仑氧传感器按照法拉第定律工作，简单说就是1个氧气分子对应4个电子的规律。改变1个氧气分子所对应的电子数目是无法做到的，所以标准中“**传感器不需要标定**”的描述是合理的，但是决不能理解为“传感器不需要标定，设备就不需要标定”，这是两个不同的概念，不能混淆，因此ASTM D 3985中引入参考膜来实现对设备的标定。

2. 等压法标定的必要性

2.1 单数据点比对缺乏说服力

ASTM D 3985 中将 SRM 1470 材料的等压法测试数据与压差法测试数据进行比较，认为这两种方法测得的数据具有很好的一致性。标准中指明，等压法测试数据是 $59.36\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$ ，标准偏差是 $1.21\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$ ，NIST 给出的用压差法检测的标准数据是 $63.8\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$ ，标准偏差是 $0.4\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$ 。然而这里进行的比较仅是一种材料的测试数据，因此可以认为这是对等压法和压差法两种方法的数据体系所进行的单数据点比对，并不能全面描述两种测试方法之间的测试数据关系，因为几种测试方法的数据体系在某一个测量值范围内非常接近是很有可能，但是一旦离开这个范围测试结果也许就会表现出一定的差异。兰光实验室在压差法与等压法测试数据比对方面进行了大量工作，部分试验结果列于表 1 中。

表 1. 压差法与等压法的测试数据比对表

编号	试样材质	压差法数据			等压法数据		
		1	2	3	1	2	3
1	镀铝复合膜	0.417	0.402	0.374	0.31	0.36	
2	OPP/VMPET/LLDPE	0.881	0.813	0.882	0.75	0.72	
3	PVDC 涂布膜 1# (20 μm)	1.647			1.45	1.43	1.69
4	PE/VMPET/PE(40 μm)	2.581	2.63	2.531	2.80	2.79	
5	PET/PVDC	5.30			4.96	4.92	4.98
6	PVDC 涂布膜 2# (20 μm)	7.251	7.811		6.29	6.47	6.56
7	复合膜 1#	7.98			9.95	10.00	

8	PVDC 涂布膜 3# (20 μ m)	28.1			32.66	33.27	33.52
9	CPP(90 μ m)	31.006			29.41	31.02	30.82
10	PE 共挤膜(80 μ m)	61.543	60.899	62.421	61.89	60.75	
11	PE(90 μ m)	112.532			95.97	91.61	
12	PC(175 μ m)	383.76	384.32		301.98	297.66	298.53
13	复合膜 2#	749.96	752.63	752.84	543.091	557.527	543.683
14	PE 牛奶膜	1203.54	1200.31	1208.19	1043.98	1065.55	

注: 压差法数据单位是 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot 0.1\text{MPa}$; 等压法数据单位是 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 。

从表 1 中数据可以看出, 在测试材料透氧量的增长趋势上, 两种方法的测试数据表现出了很好的一致性, 但是对于具体材料的检测, 两种方法给出的测试数据存在差距。现有的测试数据对比基本上表现出如下的特征: 在检测高阻隔材料时等压法测试数据偏小, 检测中阻隔材料时两种方法数据接近, 在检测低阻隔材料时两种方法测得的数据有明显差距, 等压法测试数据小。两种方法测试数据最接近的范围是在 30~70 之间。可见, ASTM D 3985 中采用 SRM 1470 进行单点比对正是在两种测试方法数据最接近的一段范围内, 然而进行更广范围内的数据比对后可知两种方法的原始测试数据体系确实存在不可忽视差距。

2.2 氧传感器的效率并不固定

库仑氧传感器效率在其使用过程中不是恒定的, 从 ASTM D3985 标准给出的效率范围 95%~98% 也可以看出效率是变化的。基于法拉第定律的氧传感器是消耗型的元件, 换句话说, 传感器是要有寿命的。传感器在逐渐消耗的过程中实际消耗的是传感器内的 KOH 电解液与正负电极的稀有金属, 随着化学反应的不断进行, 电解液与金属电极的量在不断变化, 传感器的工作效能与响应时间也在不断衰减, 当达到传感器的最高使用寿命时, 就需要更换了。

2.3 等压法必须进行标定

由以上分析可以看出, 由于等压法的原始测试数据在一个更加广泛的范围内与压差法数据存在明显的差别, 而且氧传感器的效率可变, 因此等压法设备必须进行标定, 参考膜片的使用也正说明了这一点。

3. 总结

等压法标准提供的标定方法主要是参考膜标定。但是由于在很多国家并没有发行获得本国标准物质机构所认可

济南兰光机电技术有限公司

中国济南市无影山路 144 号 (250031)

总机: (86) 0531 85864214 85953155

传真: (86) 0531 85812140

E-mail: labthink@labthink.cn

网址: <http://www.labthink.cn>

的参考膜，而且参考膜的数据稳定性存在时间限制，因此实际应用中参考膜标定受到一定的阻碍。然而正如之前所述，等压法标定是非常必要的，因此急需一种可以广泛应用的等压法标定方法。利用已知氧浓度的气体进行标定可以很好地解决目前在参考膜标定中遇到的问题，目前在德国标准DIN 53380-3中已有类似应用。关于用标准气体进行标定的操作方法会在后续的论文中详细说明。