

等压法透氧仪标定方法的解决方案

摘要: 本文详细叙述了当前等压法透气性测试中采用的标定方法——参考膜标定, 并对该方法的实际使用情况进行分析, 同时推荐了另一种标定方法——标准气体标定, 指出在等压法透气性测试中应采用参考膜标定和标准气体标定两种模式, 不但可以为等压法的应用推广扫清障碍并且可以降低使用成本。

关键词: 等压法, 透气性, 标定, 参考膜, 标准气体

我们知道, 等压法中采用的氧传感器会随着使用时间的延长而出现损耗, 表现出响应时间和响应效率的降低, 在实际检测中测试数据会表现出随使用时间的延长而降低的趋势。当传感器出现损耗之后需要利用标准物质对设备的数据体系进行校正, 因此所采用的标定方法的稳定性和便捷性非常重要。

本文通过分析现行等压法标定方法的使用情况, 对其中存在的问题进行了探讨, 并推荐了一种应用性更好的标定方法。

1. 等压法标定现状

目前, 在等压法透气性测试标准中普遍采用的标定方法是参考膜 (Reference Material) 标定。参考膜标定是采用一种透氧量已知的薄膜, 在待标定的设备中进行检测, 将设备测得的试验结果与已知的薄膜透氧量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。具体标定过程如下:

1. 向设备生产厂家索取参考膜。参考膜有一定的使用期限, 通常不超过一年, 而且在需要重复使用时对参考膜的保存条件有一定的要求。有效参考膜的获得是参考膜标定的关键。
2. 按照测试要求, 对参考膜进行试验前的预处理。
3. 将试样装夹到设备中, 按照参考膜给出的标准值以及设备的使用说明确定吹扫时间等参数, 进入试验。
4. 当氧气渗透达到稳定状态后, 获得试验结果。
5. 将测得的试验结果与参考膜的标准值进行比较, 得出标定系数。一般标定系数的确定公式是:

$$k = \frac{P_0}{P}$$

其中 k 是标定系数, P_0 是薄膜透氧量的标准值, P 是薄膜透氧量测试值。一些标准中给出的标定系数计算公式采用的是传感器输出信号之比, 在原理上与此公式是一样的, 因此公式之间可以进行等效转化。

6. 通过程序将标定系数应用于测试结果的计算中, 以后测得的试验结果中都含有标定系数。在一些标准中也

存在不计算标定系数而使其直接以比值形式应用在试验结果计算中的情况。

在实际使用过程中,参考膜标定遇到了一些困难。首先,并不是世界各国的标准物质机构都将这种用于透气性检测的参考膜纳入其标准物质的范畴,在很多国家中根本无法获得这种得到本国标准物质机构认可的参考膜,因此导致一些等压法设备由于无法获得参考膜而处于一种无法标定的状态。其次,参考膜的数据稳定性是有时间限制的,要进行有效的标定必须获得有效的参考膜,然而由于一些等压法设备是进口产品,因此设备的长期标定需求加深了对设备生产厂商的依赖,从而造成使用成本的增加。再次,目前获得标准物质机构溯源的薄膜非常少,实际应用中参考膜标定都是进行单点标定的,而且采用的参考膜其阻隔性是属于中阻隔的范畴,这样可能会在高阻隔以及低阻隔材料检测时出现标定误差。可见,参考膜标定在方便性、准确性等方面表现欠佳,因此市场对准确有效、应用更宽的标定方法的需要非常迫切。

2. 标准气体标定

利用已知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。标准气体标定广泛应用于微量氧探测领域中,是标定氧传感器的最佳方法,采用几种氧含量不同的标准气体(氧含量一定)来完成标定。由于等压法透氧性测试设备中最重要的探测元件是氧传感器,因此我们完全可以采用这种方法来对等压法设备进行标定以解决目前在参考膜标定中遇到的问题。

标准气体标定需要准备几种氧含量不同的标准气体,一般采用的是50ppm、100ppm、以及500ppm的标准气体,可以方便地在各地的标准气体厂购得,价格相对参考膜要便宜很多,而且可以用于长期标定。具体标定过程如下:

1. 向系统中通入高纯氮气(99.999%)对系统上下腔同时吹扫约2小时。
2. 向系统中通入氧含量为50ppm的标准气体,对系统上下腔同时吹扫,上下腔流量均为10ml/min,待传感器输出电信号值稳定后,选择进行低端标定,观察输出的ppm值与标准值,若不一致,调整ppm值为所通入标准气体的浓度值,确认标定。
3. 向系统中再通入氧含量为500ppm的标准气体,对系统上下腔同时吹扫,上下腔流量均为10ml/min,待传感器输出电信号值稳定后,选择进行高端标定,观察输出的ppm值与标准值,若不一致,调整ppm值为所通入标准气体的浓度值,确认标定。
4. 通过标准气体标定确定标定系数,公式如下:

$$k = \frac{C_{ZERO}}{C_Z} = \frac{C_{END}}{C_E}$$

其中 k 是标定系数, C_{ZERO} 是零点标定时标准气体的浓度值, C_Z 是零点标定时传感器输出的浓度值, C_{END} 是终点标定时标准气体的浓度值, C_E 是终点标定时传感器输出的浓度值。

5. 当完成对低端和高端的标定后, 需要进行标定验证。向系统中通入高纯氮气对系统上下腔同时吹扫约 2 小时, 再通入 100 ppm 的标准气体, 对系统上下腔同时吹扫, 上下腔流量均为 10ml/min, 若传感器输出 (标定已经完成) 在 100 ± 3 ppm 范围内, 表明标定成功, 否则应找出原因, 重新标定。
6. 标定验证过程中可以采用多种不同氧浓度的标准气体, 以加强对标定准确性的判定。若每一次标定验证的数据都非常理想, 最新标定的参数将被用于试验中。

采用标准气体标定具有很多优势:

首先, 标气的来源广阔, 各地的标准气体厂都能提供, 因此就解决了标准物质来源匮乏的问题。其次, 标准气体中的氧浓度都是用 ppm 来表示的, ppm (10^{-6}) 是全世界通用的单位, 解决了衡量标准不统一的情况。再次, 标气制作历史悠久、方法成熟, 标气中氧含量准确、精度高, 解决了标准物质权威效力的问题。另外, 标定效率高, 采用参考膜标定一般需要对同一薄膜或者同一批次薄膜检测 3 次以上, 再出具测试数据平均值, 按照等压法的标准测试步骤计算大概需要 3 天的时间, 否则无法保证测试值的准确性, 而这样也仅仅是进行了参考膜的单点标定, 进行标准气体标定 (包括标定验证) 一般仅需要 10 多小时, 同时也有利于降低标定过程中环境因素带来的影响, 因此标定准确度大大提高。目前, 标准气体标定已经逐步应用在等压法透气性检测设备上, 在德国标准 DIN 53380-3 中已有类似应用。

3. 总结

综上所述, 在等压法透气性测试中应采用参考膜标定和标准气体标定两种模式, 这样不但可以为等压法的应用推广扫清障碍, 也可以显著降低等压法设备的使用成本。