

塑料薄膜阻隔性能检测能力现状

Current Permeability Testing Capability Situation of Plastic Film

济南兰光机电技术有限公司 郝文静 周伟芳

摘要: 阻隔性能检测应用范围广泛, Labthink 兰光 2014 年春季塑料薄膜阻隔性能实验室间比对以塑料薄膜为试样, 对现阶段的阻隔性能检测水平进行验证。通过对结果的统计分析, 可以看出, 现阶段我国塑料薄膜阻隔性能整体检测水平尚属理想, 但是检测结果仍具有一定的离散性, 部分实验室可疑或离群。在目前阻隔性能检测缺乏统一校准规范的情况下, 建议实验室积极进行实验室间数据比对, 以使自身实验室数据保持在合适的水平。

关键词: Labthink; 实验室间比对; 氧气透过量; 水蒸气透过量; 阻隔性; 检测现状

ABSTRACT: Permeability testing has applied in many fields. In order to verify the testing capability and current testing level relating to permeability of materials, Labthink organized the 2014 Spring Permeability Proficiency Service which used plastic film for specimen. Through the statistical analysis of the results, it can be seen that the overall situation of current testing level is satisfactory while part of laboratory are suspicious or stray. Because of lack of unified calibration specifications, laboratories are suggested to participate in the inter laboratory comparison to keep their own laboratory data at the appropriate level.

Keywords: Labthink; Inter Laboratory Comparison; Water Vapor Transmission Rate; Oxygen Gas Transmission Rate; Permeability; Current Testing Situation

阻隔性能测试应用广泛, 从小食品、药品、烟草等日常生活小物品的包装到建材防水材料、太阳能电池组件外层光伏背板再到航天科技飞艇气囊、核反应堆石墨等高科技设备材料, 阻隔性能都是重要的物理性能指标。经过多年的发展, 阻隔性检测已拥有多种检测方法和原理, 比如阻气性的压差法和等压法, 阻湿性的称重法、电解法、红外法和湿度法, 在实际检测中每种方法均占有一定的市场份额。但是, 目前我国乃至世界上阻隔性能检测设备没有权威的检定、校准标准, 每种检测方法的数据溯源无法统一, 加上各检测机构、企业实验室的检测能力水平良莠不齐, 阻隔性能测试数据具有离散性却缺乏判定标准。

为了解决这些问题, 世界上常用的办法就是进行数据比对, 例如 SMITHERS-PIRA 每年组织两次氧气透过量和水蒸气透过量的实验室间比对活

动；国家认证认可监督管理委员会（CNCA）2007 年开展了“塑料包装材料阻隔性能测试——氧气透过量和水蒸气透过多的测试”的能力验证工作，第一次大规模的对国内阻隔性能检测水平进行了摸底。然而，时隔 7 年，检测技术持续进步，阻隔性能检测有了新的发展，而阻隔性能数据体系却依然没有统一，业界亟需对阻隔性检测水平再次进行摸底验证。在此背景下，Labthink 兰光于 2014 年 3 月~7 月组织了“2014 年春季全球实验室间阻隔性数据比对活动”，以为社会提供可借鉴的检测数据准确性验证服务。通过此次比对，我们对目前阻隔性能检测水平有了整体的认识。本文以本次实验室间比对活动为基础，对目前塑料薄膜阻隔性能检测水平现状进行了分析。

实验室间比对活动基本情况

本次塑料薄膜阻隔性实验室间比对活动采用“分割水平”的样品设计，氧气透过多的样品分为 A、B 两组，水蒸气透过多的样品分为 C、D 两组。检测样品均进行了均匀性与稳定性验证，样品均匀性、稳定性良好。并且，经揉搓试验证实，经受外力作用后检测样品均能保持很好的阻隔性，样品可以抵抗运输过程中可能存在的外力作用。

本次活动共有 120 多家相关检测机构与实验室报名并上报检测数据，参与实验室分别来自国家级及省市质检机构、企业内部实验室、第三方检测中心以及来自 7 个国家的 10 家国外实验室。各参与实验室的仪器分别来自 Labthink 兰光、美国 MOCON 等不同设备生产商的不同型号。测试方法覆盖面广，基本涵盖了所有的阻隔性能检测原理，如阻气性的压差法、等压法，阻湿性的称重法、电解法、红外法和湿度法。检测原理包含了全球常用的阻隔性能测试方法标准。

结果评价采用 CNAS-GL02《能力验证结果的统计处理和能力评价指南》中所推荐的稳健（Robust）统计方法，通过分割水平对的阻隔性能检测评价实验室间 Z 比分数（ZB）和实验室内 Z 比分数（ZW）。Z 比分数绝对值大于等于 3 的结果或结果对为离群值， $2 < |Z| < 3$ 的结果或结果对为可疑值。ZB ≥ 3 表明该样品对的检测结果太高，ZB ≤ -3 表明其样品对检测结果太低，而实验室内离群值（即 $|ZW| \geq 3$ ）表明分割样品对的检测结果差值太大。

检测原理应用情况

目前，氧气透过量检测常用的检测原理有压差法和等压法，长期以来，压差法在实际使用中占据绝对优势，究其原因，主要有两点，一是压差法适用气体种类多，适用于 O₂、N₂、CO₂、空气等气体透过量测试，而等压法则受传感器限制只能测试 O₂、空气的透过量。第二，多数食品、药品包材标准中均明确要求采用压差法进行包材气体透过量检测，而明确规定采用等压法测试的只有 GB/T 17030-2008、BB/T 0012-2008 等少数产品标准。通过统计，本次比对活动氧气透过量检测采用压差法进行检测的实验室占 65.7%，采用等压法的实验室占 34.3%。可以看出，压差法依然是阻气性检测的基础检测方法。

水蒸气透过量检测常用的原理有称重法、电解法、红外法和湿度法。称重法是最先出现的检测原理，最初使用的检测方法为采用天平+恒温恒湿箱对试样进行称重。近年来，随着检测技术的发展，除了少数标准要求外，天平+恒温恒湿箱的方法已很少被采用，取而代之的是更为准确的自动化称重设备，并且电解法和红外法开始占领一部分市场，湿度法在纺织品等领域也开始有所应用。通过统计，本次比对活动中采用称重法的实验室占 70.3%，采用电解法的实验室占 12.6%，采用红外法的实验室占 17.1%，无采用湿度法检测的实验室。由此可以看出，称重法以绝对优势成为阻湿性检测的基础检测方法，电解法和红外法所占份额也较为可观。

检测数据离散程度

通过对检测结果进行统计分析，本次氧气透过量项目共有 94%的实验室结果满意，5%的实验室可疑，1%的实验室离群；水蒸气透过量项目共有 84%的实验室结果满意，8%的实验室可疑，8%的实验室离群。目前实验室可疑及离群问题主要出现在实验室内，即随机误差对阻隔性能检测的影响较大；部分实验室存在实验室间可疑及离群，即存在较大的系统误差。总体而言，现阶段阻隔性能检测数据具有一定的离散性，部分实验室数据离群，但整体情况差强人意。

1.1 氧气透过量

本次实验室间比对活动共有 108 家实验室参加氧气透过量测试（其中提供

有效测试数据的有 96 家，共 104 个有效数据)。经过对检测数据的统计分析，样品 A 的氧气透过量稳健 CV 为 20.13%，极差为 51.995 cm³/cm²·24h·0.1MPa；样品 B 的氧气透过量稳健 CV 为 22.077%，极差 41.144 cm³/cm²·24h·0.1MPa，详细数据见表 1。

表 1: 氧气透过量检测分析数据统计

样品	中位值 (cm ³ /cm ² ·24h· 0.1MPa)	稳健 CV (%)	最小值 (cm ³ /cm ² ·24h ·0.1MPa)	最大值 (cm ³ /cm ² ·24h ·0.1MPa)	极差 (cm ³ /cm ² ·24h ·0.1MPa)
样品 A	58.429	20.131	33.950	85.945	51.995
样品 B	17.611	22.077	2.189	43.333	41.144

通过采用稳健统计法计算各参加实验室的实验室间 Z 值 (ZB) 和实验室内 Z 值 (ZW)，氧气透过量比对发现实验室间离群 1 家，实验室间可疑 2 家，实验室内离群 0 家，实验室内可疑 6 家。从统计结果可以看出，现阶段氧气透过量测试数据整体情况差强人意，实验室间离群和可疑的实验室数量不多，说明实验室间系统误差较小，而实验室内可疑数量较多，说明不同操作人员或设备进行检验时产生的随机误差较大，是实验室内部自身随机误差未能得到控制造成的，可疑或离群实验室应积极从操作人员、设备、环境等方面着手查找原因，消除产生随机误差的隐患。

然而统计数据同时也反映出氧气透过量检测的离散程度严重，极差偏大，处于两个极端的实验室应积极检讨自身检测过程，努力提高检测水平。

1.2 水蒸气透过量

本次实验室间比对共有 116 家实验室参加水蒸气透过量测试(其中提供有效测试数据的有 104 家，共 111 个有效数据)。经过对检测数据的统计分析，样品 C 的水蒸气透过量稳健 CV 为 30.195%，极差为 12.622g/m²·24h；样品 D 的水蒸气透过量稳健 CV 为 39.813%，极差 6.320g/m²·24h，详细数据见表 2。

表 2: 水蒸气透过量检测分析数据统计

样品	中位值 (g/m ² ·24h)	稳健 CV (%)	最小值 (g/m ² ·24h)	最大值 (g/m ² ·24h)	极差 (g/m ² ·24h)
样品 C	5.433	30.195	0.080	12.702	12.622
样品 D	2.859	39.813	0.060	6.380	6.320

通过采用稳健统计法计算各参加实验室的实验室间 Z 值 (ZB) 和实验室内 Z 值 (ZW), 水蒸气透过量项目共有实验室间离群 2 家, 实验室间可疑 1 家, 实验室内离群 7 家, 实验室内可疑 9 家。从统计结果可以看出, 现阶段水蒸气透过量测试数据整体离散程度大, 试验数据极差大, 主要问题为实验室内随机误差大, 反映出目前水蒸气检测操作水平参差不齐, 重复性测量条件较差, 各可疑及离群实验室应积极组织检测培训, 并查找整改操作过程所有可能影响因素, 加强数据再现性, 以免影响实验室的数据溯源。处于数据极差两端的实验室需要对自身检测能力进行反思, 梳理整个检测流程, 核实检测设备、人员、环境等是否符合检测要求, 及时将自身检测水平调整到行业内合适范围。

结 论

Labthink 兰光 2014 年春季塑料薄膜阻隔性能实验室间比对以塑料薄膜为试样, 对现阶段阻隔性能检测水平进行验证, 比对活动经过了严密的策划与验证, 活动过程科学、严谨, 参与实验室数量多, 数据能客观公正地反映当前阻隔性能检测水平。通过对结果的统计分析, 可以看出, 现阶段塑料薄膜阻隔性能整体检测水平尚属理想, 但是检测仍具有一定的离散性, 部分实验室可疑或离群。

整体上看, 实验室内可疑或离群的情况多于实验室间可疑或离群。建议实验室间 Z 比分数 (ZB) “不满意”的实验室应积极查找系统问题, 寻找原因, 采取适当且有效的纠正措施, 使偏离得到及时纠正, 提高检测水平; 实验室内 Z 比分数 (ZW) “不满意”的实验室应从试验过程随机误差中查找原因, 检查环境条件、试验人员操作规范性等可能造成随机误差因素, 提高试验重复性。

综上所述, 在目前阻隔性能检测缺乏统一校准规范的情况下, 建议实验室积极进行实验室间数据比对, 以使自身实验室数据保持在合适的水平。同时, 希望国家相关部门能加快推进阻隔性能检测数据体系的统一。

参考文献:

- [1] 王承忠. 实验室间比对的能力验证及稳健统计技术 [J]. 理化检验 - 物理分册. 2004, 40(12): 641-644.
- [2] CNAS-GL02 能力验证结果的统计处理和评价指南 [S]. 中国合格评定国家认可委员会, 2006.