

## 传感器法透气性测试标准中的几个问题

**摘要:** 本文结合 ISO 以及各国传感器法透气性测试标准, 分析了目前该类标准在实际应用中遇到的几个问题以及少数标准中存在的不足之处。

**关键词:** 标准, 传感器法, 透气性, 标定, 氧传感器

传感器法是等压法中应用最广泛的一种测试方法, 始于上世纪 70 年代的美国, 该方法最常应用于利用氧传感器检测材料的透气性能, ASTM 标准机构制定了相关测试方法标准 ASTM D 3985。随着国际贸易的扩展, 传感器法逐渐推广到全球, 在以压差法为基础的透气性测试中进一步拓宽了材料透气性能的检测方法。一些国家的标准机构为了进一步完善材料的透气性测试标准, 逐步将传感器法引入各自的标准体系中, ISO 也在 2003 年制定了包含传感器法在内的等压法标准 ISO 15105-2。但在传感器法实际应用的过程中, 在标定方法、传感器类型、标准通用性、测试时间的起止判定等方面也表现出了一些问题, 兰光实验室在大量实际试验的基础上, 提出了问题的分析和解决方案。

### 1. 完善标定方法

由于传感器法中采用的氧传感器会随着使用时间的延长出现损耗而不易被操作者察觉, 而且当传感器的损耗达到一定的程度时需要利用标定物质对设备的数据体系进行校正, 因此制定稳定有效的标定方法是非常重要的。

在某些传感器法透气性测试标准中提供的标定方法是采用参考膜 (Reference Material) 标定。这种方法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。不过在实际应用中这种标定方法遇到了一些困难。首先, 并不是世界各国的标准物质机构都选择参考膜做为标准物质, 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, 由此导致一些传感器法设备由于无法获得参考膜而处于一种无法标定的状态。其次是参考膜的数据稳定性是有时间限制的, 由于一些传感器法设备是进口产品, 所以即使获得厂家提供的参考膜, 也不能解决由于长期标定需求而产生的对设备生产厂商的依赖, 从而造成使用成本的增加。所以, 迫切需要寻求一种更有效、应用更宽的标定方法。

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。标气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, 它是通过几种标准气体 (氧含量一定, ppm 级) 来进行传感器标定的。

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](mailto:labthink@labthink.cn)

网址: <http://www.labthink.cn>

由于传感器法透气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传感器法设备进行标定以解决目前在参考膜标定中遇到的问题。首先,标气的来源广泛,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。再者,标气制作历史悠久、方法成熟,标气中氧含量准确、精度高,解决了权威效力的问题。所以在传感器法透气性测试标准中应使用参考膜标定和标准气体两种模式,这样可以为传感器法的应用推广扫清障碍。而且标气标定在德国标准DIN 53380-3中已有类似应用。

## 2. 拓宽氧传感器类型

正如一些人所津津乐道的那样,在传感器法标准 ASTM D 3985 中确实对氧传感器类型进行了规定,然而这种规定在一定程度上限制了该标准的推广,因为这样一方面不利于新技术的及时应用,成为标准升级的障碍,另一方面也会给市场垄断提供条件。

目前多数传感器法透气性测试标准中对采用的氧传感器类型没有要求,个别标准要求使用库仑传感器,例如 ASTM D 3985,这是一种依据 Faraday 定律根据氧含量产生线性输出的库仑装置。在传感器法的实际应用中,有些厂家采用的电化学传感器也是依据 Faraday 定律根据氧含量产生线性输出的装置,这种传感器同样可以准确实现氧的定量检测。一些人认为库仑传感器可以完全吸收氧气,实际上这是无法实现的,即使是使用除氧剂也难以实现 100%除氧,同时如果传感器大量吸收氧气,会使得传感器中的检测物质迅速损耗,传感器的检测寿命会大大缩短,可见对氧气的完全吸收与传感器较长的检测寿命是相互矛盾的,无法兼得。部分标准中对氧传感器的种类进行规定现在已经成为这些标准广泛应用的一项制约。更值得一提的是,在最新制定的一些传感器法测试标准中已经取消了对氧传感器类型的限制,例如 ISO 15105-2。

## 3. 增强标准的通用性

限定物质来源对于标准的通用性是一种制约。通用性强的标准往往只关注能够获得的效果,而并不关注实际应用中所以使用的手段,这给标准使用者提供了广阔的设计空间,有助于新技术的突破性应用。在这一方面,ISO 标准体现得非常好。

使用来源相同的物质对于进行更加广泛的数据比对是有益的,然而这并不能成为限定物质来源的理由。由于这种做法存在使一些商业集团获得垄断利益的可能,例如 ASTM D 3985 中指定催化剂中的氧化铝的唯一来源是 Englehard Industries Division 的化学部,又指定参考膜(Reference Material)的唯一来源是 MOCON, Inc.,因此是国际惯行的标准制定法则中极力避免的。通常标准只规定需要达到的效果而允许其他物质的等效使用,这被

认为是更加科学合理的。

#### 4. 明确测试时间的范围

传感器法透气性测试标准中普遍存在对测试时间定义不明以及试验结束判定条件缺失的情况,这直接给测试方法带来了两方面的影响:一方面是无法计算试验效率,有些人认为传感器法测试效率极高,是因为他们仅计算了进入试验过程的那段时间,而忽略了数小时甚至数十小时的系统吹扫时间;另一方面在获得试验结果时因为缺少判断依据而存在随机性。

传感器法的测试时间分为系统吹扫时间和渗透测试时间两部分。系统吹扫时间是将载气引入传感器中持续吹扫,使系统内部的氧含量达到极低的状态所需要的持续吹扫时间,吹扫过程有助于获得较高的测试精度,是传感器法测试中非常关键的一步。测试标准中对于系统吹扫时间的要求非常明确,一般认为至少需要数小时。Labthink 兰光在研发传感器法透氧性测试设备时曾对系统吹扫时间进行了研究,结论是系统吹扫时间与材料的种类、测试项目有关,一般需要数小时到十几小时,否则吹扫效果无法保证。

渗透测试时间就是从渗透过程开始一直到判定渗透达到平衡的时间。如果说明确测试时间是否从系统吹扫过程开始算起可以算作确定测试时间的“起点”,那么只有确定试验结束的判定条件才能给测试时间定出一个“终点”。实际经验表明,进入试验状态后测试时间越长,测试数据的稳定性越好,而在刚刚进入试验状态不久的时间点上取得的试验结果往往会与试样达到渗透平衡的真实试验数据有一定的差距。可见如果渗透的稳定判定仅仅依靠操作者主观判断的话,会显著影响测试数据的准确性。因此,增加试验结束的判定条件是非常必要的。我们建议参照压差法中渗透稳定的判定原则,按一定的时间间隔定时测量传感器输出信号的变化量,当相邻 3 次信号采样值波动幅度不大于某个特定百分数时(百分数设定越小,可视为判定越严格,信号波动越小,数据越稳定),可视为信号已保持恒定,氧气渗透达到稳定状态,此时记录下电流值,按照标准给出的计算公式计算测试结果。