

浓度法测定保鲜膜透气性的测定值校正方法

毕大鹏¹, 潘明旺¹, 李家政²

(1. 河北工业大学, 天津 300130; 2. 国家农产品保鲜工程技术研究中心, 天津 300384)

摘要:介绍了用一种结构简单、易于操作的浓度法测定保鲜膜透气性的装置及其测定原理和方法,并提出了一种采用浓度法测定保鲜膜透气性时,对取样带来的误差进行校正的方法。测试过程中,取样会引起样品室内气体总压力和样品气体含量的下降,从而给测定结果带来误差,校正时需要在取样前后分别测定样品室内气体的总压力。

关键词:保鲜膜; 气体渗透系数; 测定装置; 误差校正

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)01-0008-04

Correction Method of Gas Permeability Determination Value of Preservative Film with Concentration Method

BI Da-peng¹, PAN Ming-wang¹, LI Jia-zheng²

(1. Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China; 2. National Engineering and Technology Research Center for Preservation of Agricultural Products, Tianjin 300384, China)

Abstract: The simply constructed and easy operated device for measuring gas permeability of preservative film with concentration method was introduced together with its principle and method. A correction method of the measuring error coursed by sampling was put forward. It was put forward that during the measurement of gas permeability, gas sampling leads to pressure descent and loss of sample gas in the sample chamber, which brings to error of the determination result; to correct the error, total pressure in the sample chamber must be measured before and after every sampling.

Key words: preservative film; gas permeability; measuring device; error correction

透气性是保鲜膜开发与应用过程中经常测定的性能指标^[1-2]。目前,保鲜膜透气性测定方法主要有压差法、等压法、浓度法、库仑计检测法等^[3-7]。我国国标规定的薄膜透气性测定方法是压差法^[8]和库仑计检测法(针对氧气透气系数)^[9],其中压差法使用的较多。目前国内常用的膜透气性测定设备大多是根据国标压差法的要求设计制造的。压差法测定保鲜膜的透气性存在较多缺陷^[6]:测试时膜两侧的高压力差(接近1大气压)易引起膜结构的改变,尤其是不能反映保鲜膜使用时的真实透气状况;另外,压差法测定设备成本高,操作费时。鉴于这种情况,国内外已越来越多地采用浓度法测定保鲜膜的透气性^[5-6,10]。浓度法对设备要求

简单,测定方便,测试时膜两侧的压力基本相等,能真实反映保鲜膜使用时的透气状况;但浓度法测定保鲜膜的透气性需要从气体样品室中取出少量气体样品分析其浓度,这会给测定结果带来误差。目前国内外尚无解决这种误差的处理方法。

浓度法测定保鲜膜透气性的原理和设备已有一些报道^[5-6],其原理基本一致,设备的结构也大同小异,但设备的实用性存在较大差异。笔者首先介绍一种易于加工组装、操作方便的浓度法测定保鲜膜透气性的设备及测试方法,在此基础上提出针对抽样误差的测定值校正方法。

收稿日期: 2011-10-21

作者简介: 毕大鹏(1985—),男,河北邢台人,河北工业大学硕士生,主攻包装膜开发与应用研究。

通讯作者: 李家政(1965—),男,安徽人,博士,国家农产品保鲜工程技术研究中心副研究员,主要从事果蔬保鲜膜的开发与自发光调保鲜应用研究。

1 浓度法测定保鲜膜透气性

1.1 装置

保鲜膜透气性测定装置主要由一个圆柱形不锈钢杯体(1)构成的待测气体样品室(2)和扫气室(3)组成,见图 1。气体样品室(2)的壁上有 3 个开口,一个

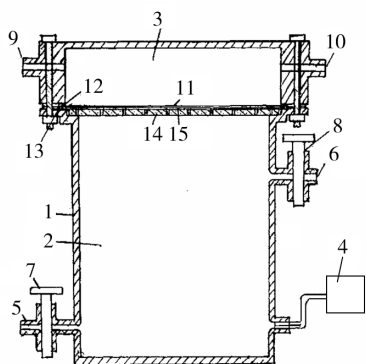


图 1 浓度法测定保鲜膜透气性的装置

Fig. 1 Device of gas permeability determination of preservative film by concentration method

开口连气体压力计(4),可以测试气体样品室内气体的压力。另 2 个分别是气体进样口(5)和气体检测取样口(6),气体进样口和气体检测取样口上均装有高压气阀(7,8),以保证设备的密封性能。扫气室的侧壁有氮气进口(9)和出口(10),氮气进口连氮气瓶,氮气出口通大气。这样,样品气体透过保鲜膜进入扫气室后会被氮气及时带走,保持膜外侧的样品气体含量始终近于零。整个装置可以置于恒温箱中,在不同温度下测膜的透气性。测试的膜样品(11)置于气体样品室和扫气室之间的多孔板(14)上,并采用密封圈(12,13)以保证密封性能。多孔板可以防止气体样品室内气压变化导致的薄膜下陷,板与膜之间有一层无纺布(15)。

1.2 原理与方法

在温度恒定的情况下,保鲜膜的透气系数为恒定值。对于具体的保鲜膜样品(厚度确定),气体透过保鲜膜的速率与膜两侧该气体的分压差、膜面积和膜的气体渗透系数成正比。当气体样品室内含一定浓度待测气体时,该气体便透过保鲜膜缓慢向样品室外扩散。在扩散过程中,样品室内样品气体的减少量等于该气体通过保鲜膜的渗透量,即:

$$-Vd(pC) = Sq(pC)dt \quad (1)$$

式中: V 为样品室内气体在标准状态下的体积(mL),在数量上等于样品室的容积(mL); p 为样品室内的总压力($\times 10^5$ Pa); C 为样品室内样品气体的体积分数(%); S 为膜面积(m^2); q 为膜的待测气体渗透系数($\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot 10^5 \text{ Pa})$); t 为时间(d)。

将上式积分,得:

$$\ln(pC) = -(S/V)qt + k \quad (2)$$

以 $\ln(pC)$ 对 t 作图,直线斜率(k)为 $-(S/V)q$,其中 S 和 V 为已知常数,因而可直接算得待测气体渗透系数 q ,即 $q = -(V/S)k$ 。

测试时,进气管接待测气体的气源,打开取样口上的高压气阀,充入待测气体,后关闭进气口和取样口上的高压阀。充气完成后,定时取样测试杯中待测气体浓度(C),记录取样时间(t),同时通过气体压力计记录取样时气体样品室内的压力(p)。将记录的数据按上述方法处理即得到膜的气体渗透系数。

某保鲜膜样品(厚度 $20 \mu\text{m}$)二氧化碳渗透系数的测定结果见图 2。已知气体样品室容积 $V = 887$

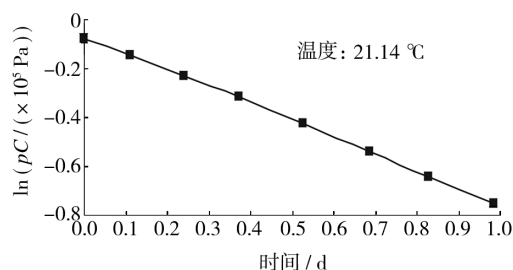


图 2 保鲜膜样品二氧化碳渗透系数的测定结果
(膜厚度 $20 \mu\text{m}$)

Fig. 2 Determination of CO_2 permeability of preservative film (film thickness $20 \mu\text{m}$)

mL,膜面积 $S = 0.00835 \text{ m}^2$ 。通过 $\ln(pC)$ 对 t 的线性回归,得直线斜率 $k = -0.68694 (R^2 = 0.9994)$,则该膜的二氧化碳渗透系数 $q = -(V/S)k = 72.972 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot 10^5 \text{ Pa})$ 。

2 浓度法测定保鲜膜透气性的测定值校正

采用上述方法测定保鲜膜的透气性时并未考虑取样带来的误差。取样使气体样品室内待测气体含量下降,计算时如把取样带来的气体含量下降也看作是通过膜扩散造成的,会使测试结果偏大。取样次数越多,误差越大,因此必须对取样带来的误差进行校

正。

正常情况下,样品室内样品气体的 $\ln(pC)$ 对时间 t 的关系符合图 2 的情况,但取样会使样品气体的 $\ln(pC)$ 对时间 t 的关系发生变化,见图 3。取样会引

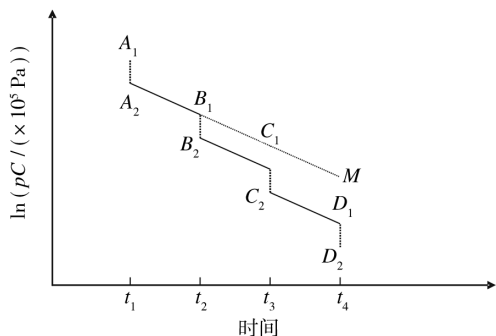


图 3 浓度法测定保鲜膜透气性的抽样误差校正方法

Fig. 3 Correction of determination of gas permeability of preservative film by concentration method

起样品室内总压力(p)的下降。在图 3 中,点 A_1 对应第一次(t_1)取样前的 $\ln(pC)$ 值, A_2 对应第一次取样后的 $\ln(pC)$ 值,后面的 $B_1, B_2 \dots$ 等类推。每次取样前后,样品室内都会产生样品待测气体的分压差,进而产生分压的对数值的差,对应图中直线 $A_1A_2, B_1B_2, C_1C_2 \dots$ 的距离,它们是可以测定和计算的,即 A_1A_2 的距离为 $\ln(p_1C_1) - \ln(p_2C_1)$ (p_1, p_2 分别为抽样前后样品室总压力, C_1 为第一次取样得到的样品气体浓度),余类推。因此,测试时需要在取样前后分别记录样品室的总压力,见表 1。直线 A_2B_1, B_2C_1, C_2D_1 代表上一次取样后至下一次取样前待测气体分压的对数值与 2 次取样的时间间隔($t_2 - t_1, t_3 - t_2 \dots$)之间的线性关系,它们是膜样品透气系数的真实反映。直线 A_2B_1, B_2C_1, C_2D_1 并不在一条直线上,但具有相同的斜率。只要将 B_2C_1, C_2D_1 适当向上平移(直线 B_2C_1 向上平移 B_1B_2, C_2D_1 向上平移

表 1 保鲜膜样品透气性测定的处理数据

Tab. 1 Data for determination of gas permeability of preservative film

取样时间 /d	取样前样品室总压力 ($\times 10^5$)/Pa	样品气体体积分数 /%	取样后样品室总压力 ($\times 10^5$)/Pa	样品气体取样前分压 ($\times 10^5$)/Pa	样品气体取样前分压取 ln 值	样品气体取样后分压 ($\times 10^5$)/Pa	样品气体取样后分压取 ln 值	样品气体取样前后分压 ln 值的差值	积累的取样前后气体分压 ln 值的差值	校正的样品气体分压取 ln 值
0.000	1.001	92.1	0.991	0.921 92	-0.081 30	0.912 71	-0.091 34	0.010 04	0.010 04	-0.081 30
0.110	1.008	84.7	0.998	0.853 78	-0.158 09	0.845 31	-0.168 06	0.009 97	0.020 01	-0.148 05
0.240	1.013	76.8	1.003	0.777 98	-0.251 05	0.770 30	-0.260 97	0.009 92	0.029 93	-0.231 04
0.370	1.005	70.4	0.994	0.707 52	-0.345 99	0.699 78	-0.356 99	0.011 01	0.040 94	-0.316 06
0.526	1.015	61.7	1.005	0.626 26	-0.468 00	0.620 09	-0.477 90	0.009 90	0.050 84	-0.427 06
0.685	1.010	54.9	1.000	0.554 49	-0.589 71	0.549 00	-0.599 66	0.009 95	0.060 79	-0.538 87
0.829	1.009	49.0	0.999	0.494 41	-0.704 39	0.489 51	-0.714 35	0.009 96	0.070 75	-0.643 60
0.986	1.010	43.4	1.000	0.438 34	-0.824 76	0.434 00	-0.834 71	0.009 95	0.080 70	-0.754 01

$B_1B_2 + C_1C_2$),就可得到一条新直线 A_2M ,通过这条直线的斜率就可以得到膜的透气系数。以上过程通过 Excel 应用文件很容易实现。表 1 记录了一个保鲜膜样品透气性测定时的处理数据,从中可以看出取样误差的校正方法。

表中第 4 列后部分数据的处理方法:

样品气体取样前分压(第 5 列)= 取样前样品室总压力(第 2 列) $\times$ 样品气体体积分数(第 3 列)/100

样品气体取样后分压(第 7 列)= 取样后样品室总压力(第 4 列) $\times$ 样品气体体积分数(第 3 列)/100

积累的取样前后气体分压 ln 值的差值(第 10 列)= 样品气体取样前后分压 ln 值的差值(第 9 列)

各数据的和

校正的样品气体分压的 ln 值(第 11 列)= 样品气体取样前分压的 ln 值(第 6 列)+积累的取样前后气体分压 ln 值的差值(第 10 列)

表 1 中,左侧 4 列为实际测定时记录的原始数据,其他各列数据均是基于这些测定数据进行处理得到的结果。将表 1 中的最后 1 列(校正的样品气体分压的 ln 值)对第 1 列(取样时间)进行线性回归,得斜率为 -0.686 94,由此可计算出保鲜膜的透气系数。对表 1 中的保鲜膜样品,如果对取样误差不进行校正,即以第 6 列(样品气体取样前分压的 ln 值)对第 1 列进行线性回归,得到的斜率为 -0.757 6,两者相

差 10.3%。

3 结语

浓度法测定保鲜膜透气性的装置结构简单,容易加工、组装,测试操作方便,数据处理简单。浓度法测定时取样会对测试结果带来误差,但可以进行校正。在测试过程中,不但样品室内样品气体的含量发生变化(由膜渗透引起),样品室内总压力也在发生变化。样品室内总压力的变化除了与取样有关外,还与薄膜对不同气体的渗透选择性有关。当样品室内的样品气体透过薄膜向扫气室扩散时,扫气室内的氮气也向样品室内扩散,但薄膜对样品气体和氮气的渗透系数并不相等,导致样品室内总压力发生变化,尤其是测定二氧化碳渗透系数时,样品室内总压力变化更为明显。因为常规保鲜膜(聚乙烯、聚氯乙烯等)对二氧化碳的渗透系数要比氮气的渗透系数高 3~5 倍,导致样品室内总压力下降,膜样品会下陷(这也是测定装置中膜样品下面要放置多孔隔板的原因)。因此,在测试、校正保鲜膜渗透系数时,必须在取样前后分别记录样品室内的总压力。

参考文献:

- [1] NILDA F F S, ROBSON M G, POLF P C S. PVC and LDPE for Packaging Minimally Processed Garlic[J]. Packaging Technology and Science, 2002(15): 109—114.
- [2] NANDA S, SUDHAKAR D V, SHANTHA K. Effects of Shrink Film Wrapping and Storage Temperature on the Shelf Life and Quality of Pomegranate Fruits cv. Ganesh[J]. Postharvest Biology and Technology, 2001(22): 61—69.
- [3] 王微山, 赵江. 薄膜透气性测试的两种方法比较——压差法与等压法[J]. 食品工业科技, 2008, 29(8): 283—284.
- WANG Wei-shan, ZHAO Jiang. Comparison of Two

Methods for Determine of Membrane Gas Permeability—Differential Pressure Method and Equal-pressure Method[J]. Science and Technology of Food Industry, 2008, 29(8): 283—284.

- [4] 李路平. 高分子选择性透气膜的透气性测定方法的比较[J]. 甘肃工业大学学报, 1996, 22(2): 109—112.
- LI Lu-ping. Comparison between Measuring Methods of Permeability of Polymer Membrane with Selective Permeability[J]. Journal of Gansu Poly-technology University, 1996, 22(2): 109—112.
- [5] 温珍才, 叶保平. 食品包装薄膜的透气性测试研究[J]. 包装工程, 1993, 14(1): 17—20.
- WEN Zhen-cai, YE Bao-ping. Study on the Testing of Gas Permeability of Food Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 1993, 14(1): 17—20.
- [6] 韩兆让, 郑国, 罗桂兰, 等. 塑料薄膜透气测试装置及测试方法研究[J]. 包装工程, 1994, 15(2): 89—92.
- HAN Zhao-rang, ZHEN Guo, LUO Gui-lan, et al. Test Equipment and Method for the Gas Permeability of Plastic Film[J]. Packaging Engineering, 1994, 15(2): 89—92.
- [7] ASTM D 1434—1982(2009)e1, Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting[S].
- [8] GB/T 1038—2000, 塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法——压差法[S].
- GB/T 1038—2000, Plastics Film and Sheeting Determination of Gas Transmission—Differential-pressure Method[S].
- [9] GB/T 19789—2005, 包装材料、塑料薄膜和薄片氧气透过性试验——库仑计检测法[S].
- GB/T 19789—2005, Packaging Material—Test Method for Oxygen Gas Permeability Characteristics of Plastic and Sheeting—Coulometric Sensor[S].
- [10] 李家政, 毕大鹏, 李江阔. 一种保鲜膜透气性测定装置: 中国, ZL200920221974. 7[P]. 2010-07-21.
- LI Jia-zheng, BI Da-peng, LI Jiang-kuo. A Device for Measuring the Gas Permeability of Preservative Film: China, ZL200920221974. 7[P]. 2010-07-21.