

《塑料薄膜和薄片水蒸气透过率的测定 第 6 部分：电离质谱仪法》编制说明 征求意见稿

一、工作简况

1、任务来源

根据国家标准化管理委员会“国标委综合（2018）68号”文件下达的国家标准制修订计划，项目号为 20183063-T-607，项目名称：“塑料薄膜和薄片水蒸气透过率的测定 第 6 部分：大气压力电离质谱法”进行制定。本标准由中国轻工业联合会提出，全国塑料制品标准化技术委员会（SAC/TC48）归口，主要起草单位：大连理工大学，大连塑料研究所有限公司，项目周期为 36 个月。

计划下达后，由于大连理工大学经调研没有查到国内有相关的试验仪器，制定工作暂时无法进行，因此，归口单位向国标委提出了延期申请。2024 年 3 月，经秘书处考察调研，同意中孚检测服务（河北）有限公司的申请，负责完成该项目的起草工作，2025 年 5 月启动该项国家标准制定计划。

本标准由全国塑料制品标准化技术委员会塑料制品分技术委员会执行。

2、任务背景与意义

塑料薄膜和薄片等塑料制品被广泛应用于食品、药品、化妆品、电子产品等消费品的包装，其对水蒸气的阻隔和透过性能对内容物的质量极为关键，而有些高阻隔或超高阻隔塑料制品的水蒸气透过量低，在测试过程中达到渗透平衡的过程较慢，现有的水蒸气透过性测试方法的测试时间与周期均较长，例如目前应用较广泛的杯式法水蒸气透过性测试方法在测试阻隔性塑料制品所需的测试时间在 2 h~96 h。目前，国内外塑料薄膜和薄片水蒸气透过率的测定方法主要分为称重法、传感器法、气相色谱质谱法、钙腐蚀法四大类。其中第一类称重法因透湿杯的增减不同可分为增重法和减重法；第二类传感器法主要包括电解传感器法、湿度传感器法、红外传感器法；第三类包括气相色谱法和电离质谱仪法；第四类是钙腐蚀法。不同测试方法的测试原理各不相同，为不同特性的塑料薄膜和片材在不同应用条件下的透湿性能评价提供选择性与对比性，将进一步丰富我国阻隔性检测标准的方法种类，更好地满足我国包装行业快速发展的需求。

本次国家标准《塑料薄膜和薄片 水蒸气透过率的测定 第 6 部分：大气压力电离质谱法》（以下简称“大气压力电离质谱法”）的制定，将 ISO 15106-6:2015 转化为我国可推行应用的国家标准。

1.3 主要工作过程

1.3.1 起草阶段

2024年5月开始启动计划，全国塑料制品标准化技术委员会塑料制品分技术委员会（以下简称“标委会”）向主要起草单位提出了相关技术及标准工作要求。大连塑料研究所有限公司与中孚检测服务（河北）有限公司做了大量的调研工作，同时广泛搜集和检索了国内外相关塑料薄膜和薄片水蒸气透过率测试方法的资料，并进行了大量的研究分析、资料查证工作，翻译出标准草案初稿。2024年6月12日，标委会的组织下，召开了国家标准“塑料薄膜和薄片水蒸气透过率的测定第6部分：电离质谱仪法”（以下简称：“电离质谱仪法”）工作会议，会上介绍了标准制定的现状、发展及应用情况。标委会秘书处对国家标准制定的规范进行了讲解。会议还确定了标准起草工作的计划、进度及分工协作的工作方案，对翻译的初稿、电离质谱仪法设备开发方案和数据可靠性验证方案进行了讨论。会议还确定了标准起草工作的计划、进度及分工协作的工作方案，对牵头单位等翻译的初稿进行了讨论。为维持国际贸易的便利性，降低对外交流的障碍，同时也遵循我国标准长远发展的基本原则，确定我国对应标准等同采用 ISO 15106-6: 2015。工作组将围绕大气压电离质谱仪设备和检测数据可靠性等展开工作。

根据进度安排，查阅了国内外相关标准资料与检测设备检定规程，综合调研相关行业的包装材料性能数据及检测需求，以 ISO 15106-6: 2015《塑料—薄膜和薄片—水蒸气透过率的测定—第6部分：大气压电离质谱仪法》该标准为依据，进行各类样品的初步试验验证工作，在上述工作的基础上于2024年10月20日编制完成“电离质谱仪法”标准草案讨论稿；2024年10月22日召开线上标准技术讨论会，逐条进行标准文本技术内容的讨论，完善文本的逻辑性与层次性，并结合一系列后续试验验证和分析，于2024年11月30日进一步形成标准文本与编制说明的征求意见稿，提交标委会。

二、标准编制原则和主要内容

2.1 标准编制原则

本标准的编制符合产业发展的原则，本着先进性、科学性、合理性和可操作性的原则以及标准的目标、统一性、协调性、适用性、一致性和规范性原则进行本标准的编制工作，与相关法规、政策无冲突。

本标准按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 1.2—2020《标准化工作导则第2部分：以 ISO/IEC 标准化文件为基础的标准文件起草规则》的要求编制。

2.2 标准编制的主要依据

标准编制的主要依据为：ISO 15106-6：2015 Plastics — Film and sheeting — Determination of water vapour transmission rate — Part 6: Atmospheric pressure ionization mass spectrometer method (塑料薄膜和薄片水蒸气透过率的测定 第6部分：大气压电离质谱仪法)

2.3 标准主要内容

2.3.1 范围

本文件规定了采用大气压电离质谱仪法测定塑料薄膜和薄板、多层塑料复合膜的水蒸气透过率的方法。该方法因采用大气压电离质谱仪原理，水蒸气透过率的检测范围下限相比其他杯式法、红外传感器法、电解法原理的水蒸气透过率测试方法的检测范围下限更低，适用于更低水蒸气透过率的样品测试，而且对于 $10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 左右的塑料薄膜，比红外传感器法的检测速度还要快。

2.3.2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 5275.8-2014，气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第8部分：扩散法

注：等效采用 ISO 6145-8: 2005, (Gas analysis. Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods. Part 8: Diffusion method)

2.3.3 术语和定义

本标准文件中所定义的“水蒸气透过率”术语等同翻译 ISO 15106-6:2015 国际标准，即“在特定条件下，单位时间内渗透过单位面积试样的水蒸气质量”，英文缩写为 WVTR，与其他原理的水蒸气透过性测试方法标准中所定义的“水蒸气透过率”术语是同一定义。

2.3.4 原理

参照 ISO 15106-6:2015 国际标准，结合大气压电离质谱法水蒸气透过性能测试设备的结构原理与应用，进行原理概述。气体传输单元的设计方法是，插入试样后，将其分为干燥室和湿室。试样的干燥侧被氮气或氩气等干燥载气流扫过，而从湿室渗透过试样的水蒸气则被载气带入常压电离质谱仪。该传感器包含一个接近大气压的离子形成区和一个超高真空的质量分析区。带有水分的载气被引入离子形成区，在这里，载气被电晕放电离子源电离为初级离子，然后，初级离子和载气中的水分子之间产生离子-分子反应，水分子被电离。这些

电离的被送入质量分析区域。载气中的水蒸气含量在 ppt 与 ppb 之间,可以通过离子强度(m/z)检测到,如 m/z 18 的 H_2O^+ , m/z 19 的 H_3O^+ , 以及 m/z 37 的 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ 。这些都是水在离子源中电离产生的,并通过校准曲线进行测定。根据水分子的离子强度计算出单位时间内渗透过试样的水蒸气质量。

2.3.5 试样要求

试样应为具有代表性的透明塑料薄膜或薄片,无褶皱、折痕和针孔,厚度均匀。每个试样的面积应大于测试时渗透腔的面积。一般每组取 3 个试样测试。对于某些产品,测试 3 个以上试样结果会更具代表性。

2.3.6 试样状态调节

将试样置于 $23 \pm 2^\circ \text{C}$ 的干燥器中,以防吸潮。调节过程应符合测试材料技术规范的规定。对于某些产品,加热试样对于快速调节是有效的。

2.3.7 仪器和材料

2.3.7.1 试验装置

图 1 显示了一个合适设备的示例。该装置包括一个带有两个腔室的透过单元(图 1 中的部位 2),两个腔室分别是一个干燥室(图 1 中的部位 3)和一个湿室(图 1 中的部位 4),试样(图 1 中的部位 1)安装在两个腔室之间;一个用于确定水蒸气透过量的大气压力电离质谱仪(图 1 中的部位 8);两个气体质量流量控制器(图 1 中的部位 6 和 10);一个干燥器(图 1 中的部位 7,例如分子筛干燥器)和一个湿度控制器(图 1 中的部位 11,储水器);两个载气供气装置(图 1 中的部位 5 和 9),用以提供干燥载气;一个排气口(图 1 中的部位 12)。

2.3.7.2 透过单元

水蒸气透过区域的直径一般为 5 mm~200 mm;透过单元带有温度控制器,使透过单元的温度保持在测试温度(见表 1)的 $\pm 0.5^\circ \text{C}$ 范围内。

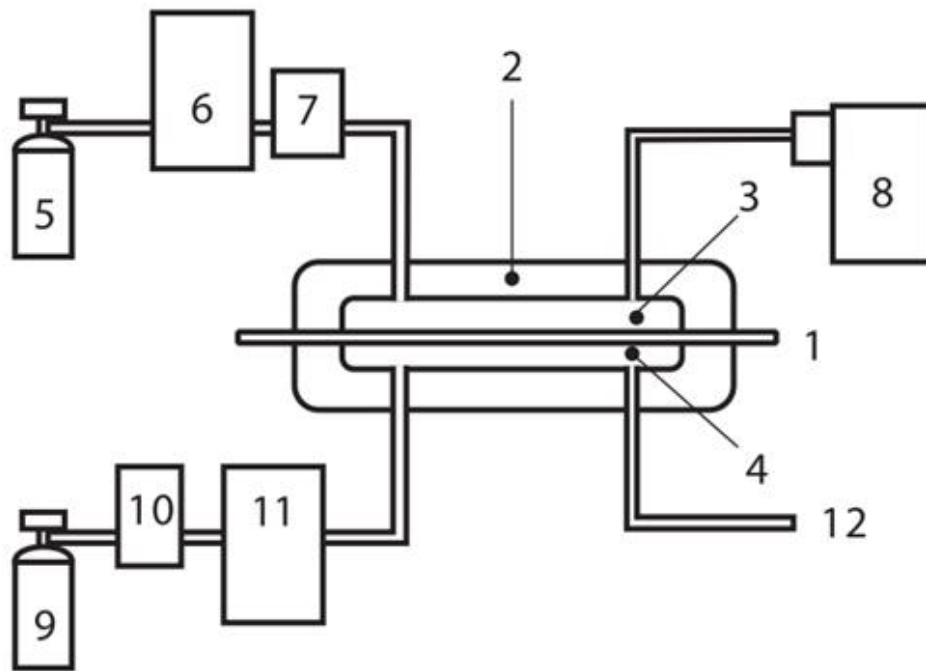
非圆形样品的尺寸应由相关方商定。

2.3.7.3 气体质量流量控制器

气体质量流量控制器应能调节载气流量,建议流速为 500~1000 ml/min。

2.3.7.4 干燥器

干燥器应能将载气的水分含量降至 1 ppb 以下。



标引序号说明:

- 1—试样;
- 2—透过单元;
- 3—干燥室;
- 4—湿室;
- 5—载气供给;
- 6—气体质量流量控制器;
- 7—取样器(例如, 分子筛);
- 8—大气压电离质谱仪;
- 9—载气供给;
- 10—气体质量流量控制器;
- 11—带蒸馏水或去离子水的湿度控制器(储水器);
- 12—排气口。

图1 配备大气压电离质谱检测传感器的水汽透过率测量仪器示例

2.3.7.5 大气压力电离质谱仪

大气压力电离质谱仪(也叫常压电离质谱仪)可以测量离子种类的离子强度,如 m/z 18 的 H_2O^+ , m/z 19 的 H_3O^+ , 以及 m/z 37 的 $H^+(H_2O)_2$, 精度至少为 0.01ppb。

2.3.7.6 气体质量流量控制器

气体质量流量控制器应能保持通过干燥器或湿度控制器的气体流量恒定。建议流速为 500~1000 ml/min。

2.3.7.7 湿度控制器(储水器)

装有蒸馏水或去离子水的湿度控制器与湿室相连。储水器中的水温应与透过单元的温度

保持一致(见表 1)。载气应通过气体流量控制器供给湿度控制器。载气通过储水器中的水鼓泡，在给定温度下达到水蒸气饱和。

2.3.7.8 水蒸气透过率标准膜

在制作校准图过程中，制备痕量水蒸气校准气体时，需要用到已知浓度的水蒸气标准气体；可使用已知水蒸气透过率的标准膜，获得水蒸气并计算其浓度，作为标准气体使用；本标准转化的方法在验证时，使用的水蒸气透过量标准膜（“水蒸气透过量标准膜”是商品名，其中“水蒸气透过量”与本标准术语“水蒸气透过率”具有相同的含义），见表 1：

表 1 校准用水蒸气透过率标准膜

样品结构/型号	生产商	标称 WVTR g/(m ² ·24 h)	标称 WVTR 值校准 时的试验条件
水蒸气透过量标准膜 (高阻隔)	中国食品药品检定研究院	0.18±0.06	38±0.5℃；90±2%

2.3.8 试验条件

应优先选择表 2 中的试验条件。

表 2 试验条件

试验条件序号	温度 ℃	相对湿度 %
1	25±0.5	90±3
2	40±0.5	90±3
3	60±0.5	90±3
4	80±0.5	85±3

除此之外的测试条件应由相关方协商确定。

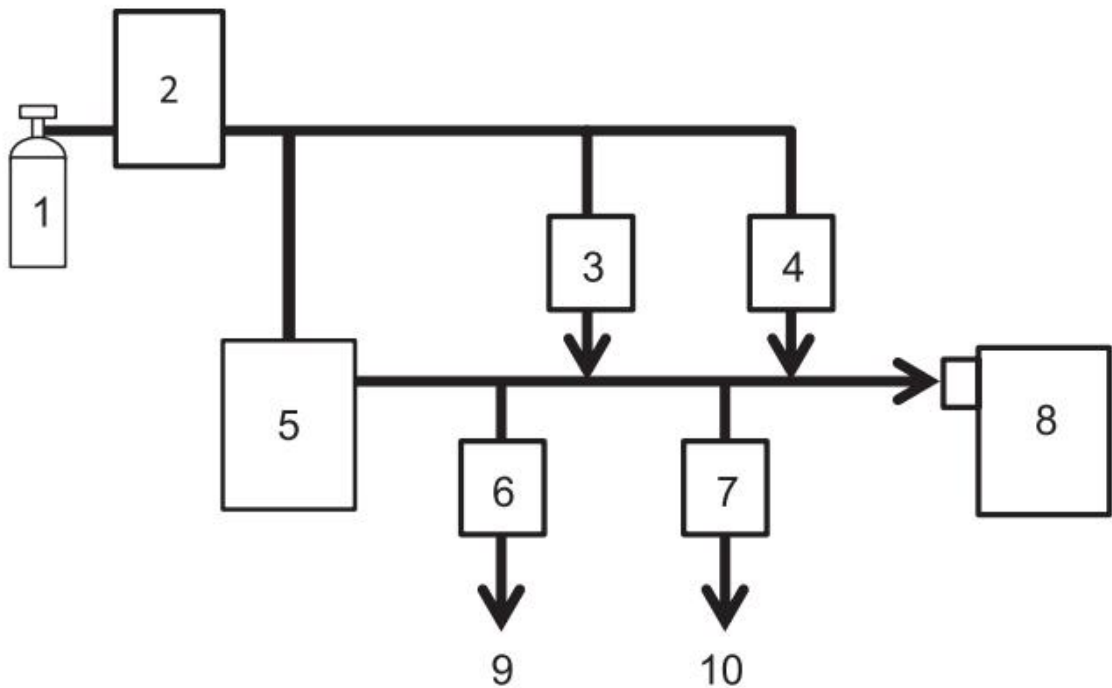
2.3.9 校准曲线

2.3.9.1 按照 GB/T 5275.8-2014（扩散法）或其他合适的方法制备痕量水蒸气校准气体

例如，为了获得水蒸气浓度范围介于 ppt 和 ppb 之间的校准气体，可使用两步稀释法，将标准水蒸气稀释 10⁴ 倍以上。如图 2 所示，通过气体质量流量控制器 MFC1（图 2 中的部位 3）、MFC2（图 2 中的部位 4），准确注入大体积的干燥载气来稀释标准水蒸气，从而获得痕量水蒸气校准气体。

本标准转化的方法在做验证时，由于没有找到采购水蒸气标准气体的途径，也查询不到实验室自制水蒸气标准气体的相关标准；因此使用经过计量校准的水蒸气透过率薄膜，用条款“3.7”描述的试验装置（图 1，除部位 8~大气压力电离质谱仪外）作为标准水蒸气供给装置（图 2 的部位 5），该水蒸气的浓度可以计算；

注：由于水蒸气透过率标准膜，在校准得到标识值时，其试验条件为“温度 38±0.5℃，相对湿度 90±2%”；而且对比试验采用的红外法、气相色谱法、杯式法，均支持该试验条件，所以本标准转化的方法在做验证时，也选用了相同的试验条件。



标引序号说明:

- 1—载气供给
- 2—干燥器(例如, 分子筛干燥器)
- 3—用于控制稀释用载气流量的气体质量流量控制器(MFC1)
- 4—用于控制稀释用载气流量的气体质量流量控制器(MFC2)
- 5—标准气体供给装置
- 6—用于控制排空流量的气体质量流量控制器(MFC3)
- 7—用于控制排空流量的气体质量流量控制器(MFC4)
- 8—大气压力电离质谱检测传感器
- 9—排气口
- 10—排气口

图 2 标准水蒸气的两级稀释法示例图

调节生成室(图 2 中的部位 5)的供气流量(即试验装置的干燥室载气流量,由气体质量流量控制器控制,即图 1 中的部位 6);调节标准水蒸气二级稀释装置的 4 个气体质量流量控制器(MFC1、MFC2、MFC3、MFC4;即图 2 中的部位 3、4、6、7),以获取不同浓度的痕量水蒸气校准气体;本标准采用的验证试验,获取标准水蒸气的试验条件见表 3;水蒸气校准气体的稀释倍数以及最终浓度见表 4

表 3 获取标准气体的试验条件

水蒸气透过率标准膜 标称 WVTR [g/(m ² ·24h)]	透过面积 A (m ²)	载气流量 F _S (ml/min)	温度 T (°C)	相对湿度 (%)	水蒸气标准气体浓度 C _S (g/L)
0.18±0.06	0.0314	500	38±0.5	90±2	0.00000785

标准水蒸气浓度的计算方法：

$$C_S = \frac{WVTR_S \times A}{F_S \times 1.44}$$

注：注入大气压力电离质谱仪的温度获取标准气体的试验条件一致，压力为常压（1atm）；

表 4 水蒸气校准气体的稀释倍数以及最终浓度

校准气体序号	水蒸气标准气体流量 F_S (ml/min)	MFC1 (ml/min)	MFC2 (ml/min)	MFC3 (ml/min)	MFC4 (ml/min)	稀释倍数 d	校准水蒸气浓度 C_c (10^{-9} mol/mol)
1	500	100000	100000	120000	120000	48441	0.230
2	500	80000	80000	80000	80000	25921	0.429
3	500	90000	90000	50000	50000	18281	0.609
4	500	60000	60000	55000	55000	13431	0.829
5	500	50000	50000	50000	50000	10201	1.091

稀释倍数的计算方法：

$$d = \frac{(MFC1 + F_S) \times (MFC1 + F_S - MFC3 + MFC2)}{(MFC1 + F_S - MFC3) \times (MFC1 + F_S - MFC3 + MFC2 - MFC4)}$$

常压（1atm）下，38℃时，进入大气压力电离质谱仪的校准水蒸气的浓度的计算方法：

$$C_c = \frac{22.4 \times 311 \times C_S}{273 \times M_W \times d}$$

3.9.3 将已知痕量湿度的校准气体注入大气压力电离质谱仪（图 2 的部位 8），并记录相对离子强度（以水离子强度与总离子强度之比表示，见表 3）。在大气压力电离质谱仪的分析中，可以观察到水以多种离子形式存在，如 m/z 18 的 H_2O^+ ，m/z 19 的 H_3O^+ ，以及 m/z 37 的 $H^+(H_2O)_2$ 。水离子强度由这三种不同离子强度的总和得出。通过绘制水分含量与水离子强度的关系图，生成校准图（见图 3）。

本标准转化的方法在验证时，得到的校准曲线为：

校准曲线公式： $I=1.661C+0.0898$

相关系数： $R2 = 0.9958$

标准偏差： $\sigma = 0.0032$

表 5 校准试验获取的数据

样品序号	水蒸气浓度 C 10^{-9} mol/mol	m/z 18	m/z 19	m/z 37	水离子强度和	总离子强度	相对强度 I
1	0.230	48411	229907	112699	391017	3153363	0.1240
2	0.429	72703	344912	169113	586728	3577610	0.1640
3	0.609	94424	443095	217887	755406	3926227	0.1924

4	0.829	113198	534504	262103	909805	3938550	0.2310
5	1.091	135012	644512	315997	1095521	4096937	0.2674

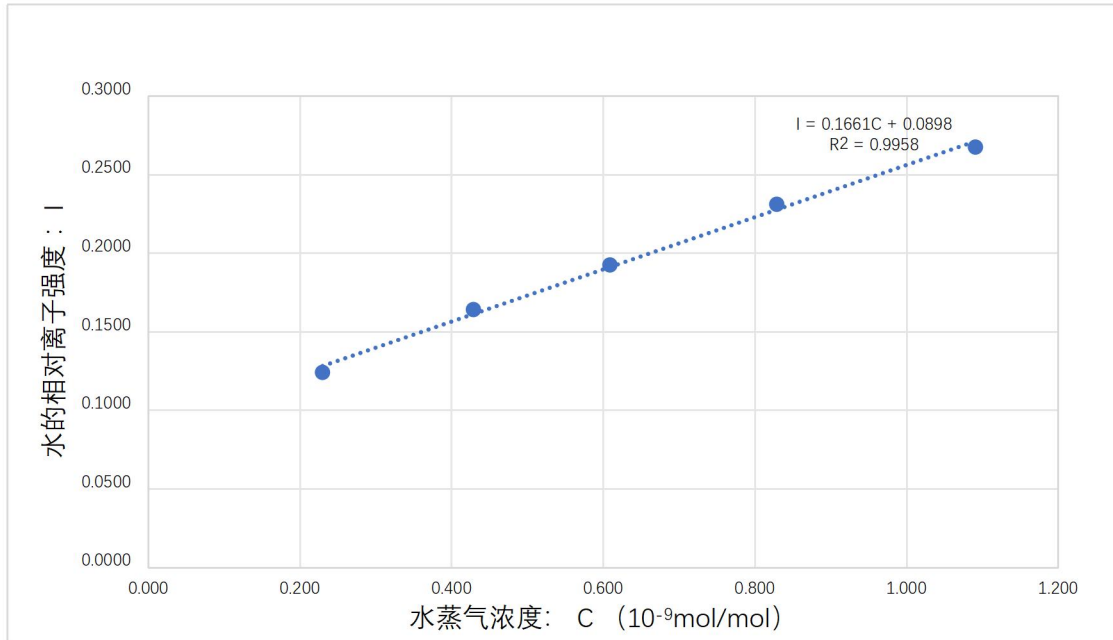


图3 校准图

2.3.10 水蒸气透过率测试

2.3.10.1 按条款“2.3.10.2”至“2.3.10.6”的步骤，测量每个试样的水蒸气透过率。

注：本标准转化的方法在验证过程中，由于试验材料的水蒸气透过率 $[10^{-3}\sim 10^1\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{h})]$ ，比方法适用的材料的水蒸气范围 $[10^{-5}\sim 10^{-3}\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{h})]$ 高几个数量级；所以在验证过程中，我们采用条款“2.3.9”的装置（图2），即在透过单元和大气压力电离质谱仪之间，增加了二级稀释装置；将通过干燥室的载气通过二级稀释装置，再注入电离质谱仪。

2.3.10.2 将试样置于透过单元（图1的部位2）的干燥室（图1的部位3）和湿室之间（图1的部位4），压紧并关闭透过单元，使干燥室和湿室之间处于密封状态；

2.3.10.3 用规定的流速将载气扫过干燥室和湿室，以除去两个室中的所有湿气。必须小心谨慎，因为完全除去湿气所需的时间可能取决于被测样品的渗透性。

载气的流速应由仪器制造商规定。

2.3.10.4 测定离子种类的水离子强度（与水蒸气对应的是 m/z 18 的 H_2O^+ ， m/z 19 的 H_3O^+ ，以及 m/z 37 的 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ ）。

当水离子强度达到稳定时，表明水从水蒸气渗透装置外部泄漏到载气中的情况已降至最低，从条款2.3.9中绘制的校准曲线中确定通过干室的载气中的水蒸气浓度 C_0 。方法验证选用的样品，以及验证方法，见表6；由于方法验证选用样品的水蒸气透过率数值较高，为使

到达检测器的水蒸气浓度处于校准曲线之间，本次验证使用了条款“2.3.9”的设备、试验条件（表 3）和步骤，即使用二级稀释法将透过的水蒸气进行了相应倍数的稀释。二级稀释装置的流速设置，以及稀释倍数，见表 7。

表 6 方法验证选用样品

样品编号	样品结构/型号	生产商	标称 WVTR g/ (m ² · 24h)	验证方法
1#	中阻隔标准膜	中国食品药品检定研究院	2.94±±0.54	杯试法，红外法
2#	太阳能电池背板 CPCw1	乐凯胶片股份有限公司	无，产品标准为：≤2.0	红外法
3#	太阳能电池背板 FFC-JW3010	苏州中来光伏新材股份有限公司	无，产品标准为：≤2.0	红外法
4#	X-barrier S-XB-C2M8	日本三菱	10 ⁻³	气相色谱法

表 7 方法验证选用样品对应的稀释倍数

样品编号	载气流量 F ml/min	MFC1 ml/min	MFC2 ml/min	MFC3 ml/min	MFC4 ml/min	稀释倍数 d
1#	500	250000	250000	250000	250000	251001
2#	500	160000	160000	160000	160000	160801
3#	500	160000	160000	160000	160000	160801
4#	500	6000	6000	6000	6000	169

注：样品编号对应的验证材料见条款“3.1”，表 5

2.3.10.5 通过湿度控制器将水蒸气引入湿室，使湿室保持恒定的湿度。通过试样从湿室到干燥室的水蒸气被载气扫入大气压力电离质谱仪探测传感器。

2.3.10.6 监测常压电离质谱仪中离子种类的水离子强度，如如 m/z 18 的 H₂O⁺, m/z 19 的 H₃O⁺, 以及 m/z 37 的 H⁺(H₂O)₂, 直至达到稳定状态。根据条款 2.3.9 中绘制的校准曲线确定水蒸气浓度 C_f。

2.3.11 计算

使用公式(1)计算每个测试样的水蒸气透过率：

$$WVTR = \frac{M_w \times F \times \frac{273}{311} \times 1.44 \times d \times (C_f - C_0)}{22.4 \times A} \quad (1)$$

式中：

WVTR—水蒸气透过率，单位为克每平方米 24 小时[g/(m² · 24 h)；

F—代表在 1 atm 和 0℃条件下减少的载气流量，单位为 (L/天)，公式 (1) 的 1.44 为 ml/min 转换单位时的换算系数，本次验证中温度为 38℃，压力为 1atm（常压）， $\frac{273}{311}$ 为根据温度和压力，修正载气流量时的换算系数；

d—本次验证中增加了稀释环节，d代表稀释倍数；

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/937023143113010006>