

恒湿盐湿度发生器的研制*

王金钊

(中国气象科学研究院, 北京 100081)

提 要

具有连续循环系统和恒温系统的恒湿盐湿度发生器,首次在国内研制成功. 该文介绍了恒湿盐湿度发生器的工作原理、误差分析、检定过程和标定结果.

关键词: 恒湿盐湿度发生器; 工作原理; 标定结果.

前 言

用以对湿敏元件、湿度传感器进行检定、标定的设备种类很多. 这些设备可以分为两大类:一类是用标准仪器监测其湿度的设备,另一类是用间接方法监测其湿度的设备. 前者由于标准仪器的性能和精度的限制,因而精度不高,且负温下无法工作;后者则具有精度高且正负温均可使用的优点.

后一类设备按其工作原理,又可分为双温法,双流法和双压法等. 它们能够精确地提供所需要的湿度量值,包括建立一个已知的湿度环境. 此外,也可以利用能够产生稳定的平衡水汽压力的化学系统来达到这个目的,这就是恒湿盐法.

在IUPAC校正实验物质委员会及ISO技术委员会125次会议上,计划将这一方法作为湿度的实用标准. 一些国家已经把恒湿盐湿度发生器正式列为国家二级标准. 以前我国尚无此类设备,所以恒湿盐湿度发生器的研制成功,填补了国内湿度检定设备系列的一项空白.

1 工作原理

1.1 工作原理

由于盐类水溶液的浓度取决于温度,所以和电解质盐的饱和水溶液共存并处于平衡状态的空气的相对湿度,仅仅是温度的函数. 换言之,在密闭的被恒温的容器中,在盐类饱和水溶液的上方,水汽张力 e_r 是一定的. 因此,与盐类饱和水溶液共存的空气,作为简单的湿度定点,常常被用于湿度计的检定.

1.2 必需的技术保障

* 1994-05-06收到,1994-06-20收到修改稿.

在恒湿盐湿度发生器的工作室中,在等温条件下,建立饱和盐溶液上面水汽空气混合物的平衡湿度的过渡过程,可用下式描述.

$$U = U_p \pm |U_p - U_0| e^{-\frac{RTF\beta}{MV}\tau} \quad (1)$$

式中 U 为水汽空气混合物的相对湿度; U_p 、 U_0 分别为平衡的和初始的相对湿度; R :通用气体常数; T :温度; β :经验系数; M :水的分子量; V :工作室(含管路)的容积; F :溶液的有效面积; τ :时间.

对式(1)取自然对数,经整理可得到建立平衡所需时间的表达式

$$\tau = \frac{MV}{RTF\beta} \ln \frac{|U_p - U_0|}{|U_p - U|} \quad (2)$$

从恒湿盐湿度发生器的工作原理和公式(2)可知,欲使恒湿盐湿度发生器达到高的技术指标,在结构设计和材料选择上,应有如下技术保障:(a)工作室和管路系统必须具有较高的气密性;(b)工作室里空气的有效搅拌或循环;(c)要建立恒温系统;(d)工作室和管路的容积与盐溶液有效表面积之比 V/F 最小;(e)整个系统应采用不吸湿的材料制造;(f)被测对象本身不应成为热源.

2 恒湿盐湿度发生器的结构

2.1 总体设计

恒湿盐湿度发生器是一种具有连续循环系统和恒温系统的湿度计量检定设备.图1为总体设计的结构示意图.整个系统由冷冻箱1、恒温槽11和工作台15组成.主机就放

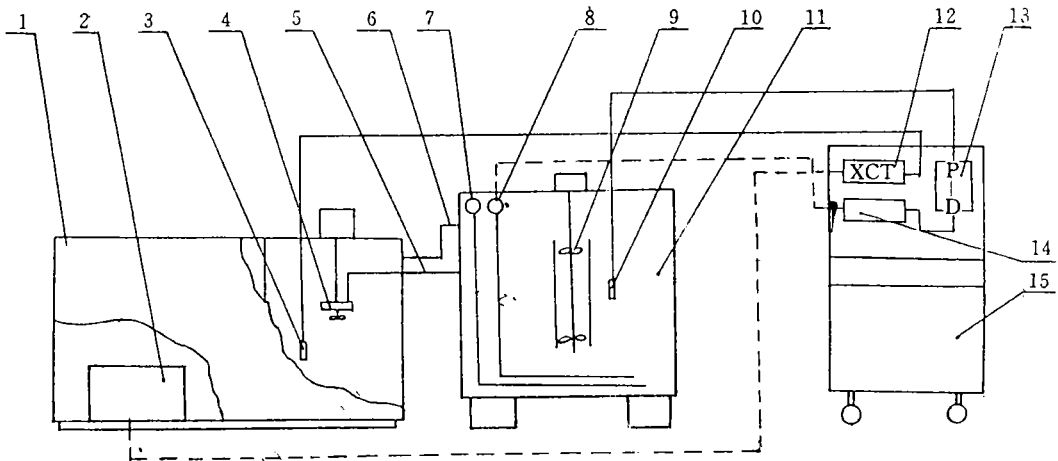


图1 恒湿盐湿度发生器总体设计结构示意图

1:冷冻箱 2:冷冻机组 3:温度传感器 4:水泵 5:进水管 6:溢流管 7:4kW热管 8:2kW热管
9:搅拌器 10:温度传感器 11:恒温槽 12:控温仪表 13:调节器 14:可控硅调压器 15:工作台

Fig. 1 Structure schematic diagram for bulk design of the humidity generator with saturated aqueous salt solution

(1: freezing box; 2: freezing unit; 3: temperature sensor; 4: water pump; 5: intake pipe; 6: overflow pipe; 7: 4 kW heating pipe; 8: 2 kW heating pipe; 9: stirrer; 10: same as 3; 11: temperature control vessel; 12: control temperature apparatus; 13: regulator; 14: SCR voltage regulator; 15: working table)

在恒温槽中. 恒温介质是水.

冷冻箱为恒温槽提供冷源, 可用泵 4 把冷水泵入恒温槽. 恒温槽内装有两支加热管, 其中 2 kW 加热管由 PID 调节器控制. 4 kW 加热管手动控制. PID 调节器有报警装置, 当槽内温度升至下警报点时, 红灯点亮, 可切断 4 kW 加热管, 由 2 kW 加热管单独工作, 在 PID 调节下逐渐达到预定温度. 降温时, 上警报点灯亮, 可及时减少冷水的进水量, 逐步达到预定温度.

2.2 主机结构

图 2 为主机结构示意图. 共有 6 个盐盒, 分两列配置, 在摇摆机构带动下盐盒做 $\pm 15^\circ$ 的摆动. 当风机 1 开动时, 气流经工作室 3 到 U 形管 4, 经阀门 5、胶管 9 到盐盒 7, 流过盐盒后, 经胶管 8 和另一端的阀门, 到另一个 U 形管 6 回到风机.

这样, 在风机开动的情况下, 气流就不断地循环. 需改变工作室内的湿度定点时, 关上该盐盒两端的阀门, 打开下一个湿度定点盐盒两端的阀门. 经过一段时间, 即可达到预定的湿度定点.

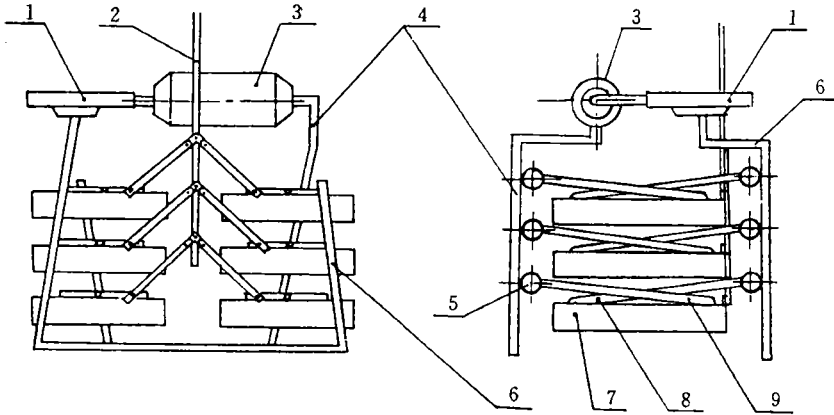


图 2 主机结构示意图 (1: 风机 2: 摇摆机构 3: 工作室 4: U 形管路 5: 阀门 6: U 形管路 7: 盐盒 8: 胶管 9: 胶管)

Fig. 2 Structure schematic diagram of main engine (1: blower; 2: swing structure; 3: working chamber; 4: U form pipeline; 5: valve; 6: U form pipeline; 7: salt box; 8: rubber pipe; 9: rubber pipe)

6 个盐盒中的 5 个盐盒, 放有盐的饱和水溶液. 另一个盐盒放分子筛, 做元件的动特性时使用. 所用的 5 种盐分别为: LiCl 、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaCl 、 KNO_3 , 因此可以得到从 13%~96% 的 5 个湿度定点.

对恒湿盐湿度发生器进行了长时间的标定. 所用的标准器为瑞士产 DP-8IISH 型精密露点仪, 该机经国家标准物质研究中心检定, 可作一级标准器使用.

标定时, 露点仪从主机工作室抽取样气, 稳定后从露点仪的温度和露点读数, 反查相对湿度. 标定结果: 在 10~30℃ 的范围内, 5 种盐湿度定点的准确度均小于 $\pm 1\%$, 达到了国际同类产品的水平.

3 误差分析

恒湿盐湿度发生器的主要误差有:

(a) 由于溶液和水汽空气混合物的温差造成的

$$\delta_1 = U_p \left[1 - \frac{e_{wT_1}}{e_{w(T_1+T')}} \right]^{[1]} \quad (3)$$

(b) 由于水汽空气混合物的温度测量不精确造成的

$$\delta_2 = K_T \cdot \delta_T^{[1]} \quad (4)$$

(c) 由于工作室温场的不均匀性造成的

$$\delta_3 = U_p \left[1 - \frac{e_{wT_1}}{e_{w(T_1+T')}} \right]^{[1]} \quad (5)$$

(d) 由于建立起来的平衡湿度值未达到造成的

$$\delta_4 = |U_p - U_o| e^{-\frac{RTF\beta}{MV}r}^{[1]} \quad (6)$$

式中 e_{wT_1} : 在 T_1 温度下的饱和水汽压力; T' : 盐溶液与水汽空气混合物的温差; T'' : 工作室温场的不均匀性; K_T : 所用盐的温度系数; δ_T : 水汽空气混合物温度的测量误差.

从式(3)可见, 在低温高湿的条件下, δ_1 达到最大值. 假如温度 $T_1 = 10^\circ\text{C}$, $T' = 0.1^\circ\text{C}$, $U_p = 95\%$, 计算得 $\delta_1 = 0.62\%$.

如果把相对湿度 0.62% 看作为最大差, 那么在置信度为 0.95 的情况下, 其标准差 $\sigma = 0.31\%$. 在同样条件下, 标定结果 KNO_3 档的标准差却是 0.49% . 对于具有连续循环系统和恒温系统的恒湿盐设备而言, 既有介质的充分搅拌, 又有气流的不断循环, 该项误差的实际值理应比理论值小, 而这里却刚好相反, 这主要是高湿点重复测量次数太少, 造成统计计算出来的数据偏大的缘故. 二者相差为 0.18% , 可以认为是相当接近的.

主机工作室内的电阻温度表是经过检定的, 各种盐的温度系数又很小, 故 δ_2 可以不计.

工作室的进气口加装了一个梳流片, 使进入工作室的气流减缓、均匀、分散. 工作室容积不大, 气流又不断循环, δ_3 也可以不计. 也曾改变电阻温度表的插入深度和位置, 对结果没有影响.

从式(1)可见, 建立饱和盐溶液上面的水汽空气混合物的平衡湿度的过程为指数曲线, 加之任何系统也不大可能做到没有一丝一毫的泄漏, 所以不可能也没有必要等到过程的终止. 应当关注的倒是各个温度下, 各湿度定点的复现性的好坏. 在标定过程中, 都是在露点仪的温度和露点的读数稳定时才读取. 多次重复测量, 复现性相当好, 所以 δ_4 不予考虑.

4 问题讨论

表 1^[2] 所列数据, 是不同国家不同的测定者, 使用不同的测定方法测得的湿度定点值. 他们的目的绝对不是为了研制恒湿盐检定设备, 而仅仅是为了精确地测定各种盐在不

同温度下的湿度定点. 不同的测量方法, 其误差来源不同, 准确度也不同, 测量结果就不可能一致. 任何一种方法的误差, 均为被测的水汽压和温度的函数. 因此, 任何一种方法都不可能任何条件下给出最佳的测量结果, 以至难于对这些数据的准确度作出适当的评价. 这样, 表中的数据只能作为参考, 而不能作为标准.

表 1 不同测定者测得的相对湿度定点

Table 1 The defined points of relative humidity are measured by different measurers

盐的种类	温度 (°C)	NRLM	JIS	NBS	NPL	才野	Wexler et al. (NBS)	Acheson (U. S. Weather Bureau)	Kedlin (NRC)	原苏联
KNO ₃	0	97.3	97	97			97.6			97
	5	95.4	96	96	96		96.6			—
	10	95.5	95	95	95		95.5			95
	15	94.5	95	95	94		94.4			—
	20	93.5	94	94	93		93.2			94
	25	92.7	93	93	92		92.0			—
	30	91.8	92	92	91		90.7			92
KCl	0	88.2	88			87.9				
	5	87.5	87		88	87.2		87.8		
	10	86.5	86		88	86.4		86.8		
	15	85.8	86		87	85.7		86.0		
	20	85.0	85		86	84.9		85.1		
	25	84.3	84		85	84.1		84.3		
	30	83.4			85					
NaCl	0	76.3	76	76	76	76.0	74.0			76
	5	76.1	76	76	76	75.9	75.1	75.9		
	10	76.0	75	75	76	75.7	75.2	75.7		75
	15	75.3	75	75	76	75.6	75.3	75.5		—
	20	75.6	75	75	76	75.4	75.5	75.4		75
	25	75.5	75	75	75	75.3	75.8	75.3		—
	30	75.3	75	75	75		75.6	75.2		75
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	0	60.7		57		60.4	60.6			54
	5	59.2		54	58	58.8	59.2	58.6		—
	10	57.7		53	57	57.3	57.8	57.3		53
	15	56.0		53	56	55.7	58.3	55.9		—
	20	54.5		53	55	54.3	54.9	54.5		53
	25	53.0		52	53	52.8	53.4	53.0		—
	30	51.4		52	52		52.0	51.3		52
MgCl ₂ · 6H ₂ O	0	34.1	34	34		33.9	35.0			34
	5	33.8	33	33	34	33.7	34.6	33.7		—
	10	33.5	33	33	34	33.7	34.2	33.5		33
	15	33.0	33	33	34	33.2	33.9	33.3		—
	20	32.7	33	33	33		33.6	33.0		33
	25	32.4	33	33	33		33.2	32.7		—
	30	32.0	32	32	33		32.8	32.4		32
LiCl	0	14.5		19		11.6	14.7		14.5	19
	5	14.0		16	14	11.3	14.0	13.7	13.8	—
	10	13.1		14	14	11.1	13.3	12.8	12.9	14
	15	12.5		13	13	10.9	12.8	11.9	12.0	—
	20	11.8		12	12	10.8	12.4	11.1	11.3	12
	25	11.0		11	12	10.6	12.0	11.2	11.2	—
	30	11.0		11	12		11.3	11.2	11.2	11

表中的数据都是在静态下测得的,不仅使用了精密的设备,而且盐类的挑选、盐溶液的配制都相当严格.我们的目的是研制恒湿盐湿度发生器,为了缩短建立平衡所需的时间,并能随意快速换挡,采用了连续循环系统.因此,测定是在动态下进行的.

标定结果表明,5种盐的温度系数趋势不明显,有的盐还略呈正温度系数.这是由于随着气流的不断循环和温度的逐渐升高,从溶液表面逸出的水分子较静态下要多造成的.

图3是水-无结晶水盐的结晶曲线和温度-浓度相图.图中I为水的凝固曲线,随着盐浓度的增加,凝固点降低.Ⅱ为盐的结晶曲线(或溶解度曲线),随着温度的降低,盐的溶解度降低. I和Ⅱ的交点 $Z_{1,2}$ 称作低共熔点或低熔冰盐合晶点.这样,由于低共熔点和沸点的存在,使得饱和盐的湿度定点被限制在一个有限的温度范围($-20\sim 80^{\circ}\text{C}$)之内.

5 结 语

(1)标定结果5个相对湿度定点的准确度均小于1%.这在恒湿盐法的设备中是相当高的,几乎达到了恒湿盐法所能达到的极限.

(2)另一个重要指标是平衡所需时间.为了减小 V/F 比以缩短平衡所需时间,我们把管路长度减小到最低限度,并采用独特的盐盒设计,取得了很好的效果,致使这一指标优于国外同类设备.

(3)本设备复现性、稳定性好,且操作方便,被测元件不接触盐可避免污染.符合国家规定的二等标准湿度计量器具的要求.

(4)此类设备以水为恒温介质,在国际上尚无先例.和以空气为介质的同类设备比,造价要低几十倍.用水为介质不仅造价低,而且绝对安全.但用水也给主机设计带来很多困难,我们圆满地解决了防漏水、防漏气、防锈蚀等诸多难题.

(5)恒湿盐设备的共同缺点是:不能连续地改变工作室内的湿度,只能做阶梯变化;适用盐类不多,无法得到预先给定的湿度值;有限的温度范围.

(6)这一设备的研制成功,填补了我国湿度检定设备系列的一项空白.可作为二等标准湿度计量器具用,也可以在计量检定部门或生产厂家用来检定电气湿敏元件.

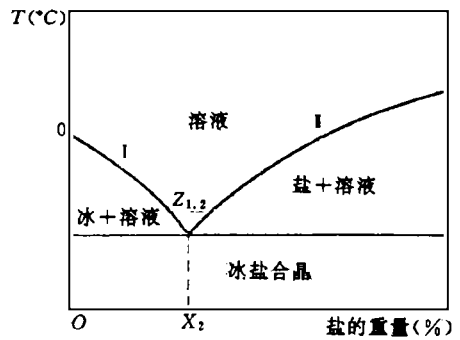


图3 水-无结晶水盐的结晶曲线和温度-浓度相图^[3]

Fig. 3 Crystal curve and temperature-concentration phase diagram of water-salt without crystallization water

参 考 文 献

- 1 Гринеv А С, Мандрохлебов В ф. Солевые генераторы влажного воздуха для поверки гигрометров и снятия их статических и динамических характеристик. *Приворы и Системы Управления*, 1974, (11): 22~24.
- 2 稻松照子. 饱和盐による湿度定点. 计量研究所报告, 1975, 24(3): 38~39.
- 3 李英干, 范金鹏编著. 湿度测量. 北京: 气象出版社, 1990. 350~351.

DEVELOPMENT OF THE HUMIDITY GENERATOR WITH SATURATED AQUEOUS SALT SOLUTIONS

Wang Jinzhao

(*Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081*)

Abstract

The humidity generator with saturated aqueous salt solutions has been developed for the first time in China. The generator contains a continuous moist air cycle system and a thermostatic system. The operating principle, the error analysis, the calibrating process and its results of calibration are introduced in the paper.

Key words: Humidity generator with saturated aqueous salt solutions; Operating principle; Result of calibration.