

湿度仪种类和校准方法的研究

于洋, 宋庆明, 王雅婷

(中昊光明化工研究设计院有限公司大连光明化学工业

气体质量检测中心有限公司, 辽宁大连 116031)

摘要: 湿度是气体纯度的一项重要指标, 其数值直接关系到企业产品质量和生产安全。由湿度衍生出的各种原理的湿度仪种类繁多, 优缺点各异。本文主要介绍若干常见湿度仪的种类和原理, 常用新型传感器的种类和原理, 当前湿度仪校准的常规方法, 同时介绍一种操作简单、经济适用、在线免拆、现场校准的新型化学转化湿度校准仪的相关原理, 并给出相关的校准流程, 该方法可以解决目前湿度仪校准的送检模式, 并有望替代现有校准模式的趋势。

关键词: 湿度; 湿度校; 准化学转化湿度校准法

0 引言

气体已渗透工业、农业、航天、微电子行业等各个领域, 每个行业对气体纯度都有不同程度的需求。湿度是气体各项指标中一个重要参数, 直接关系到生产安全和产品质量^[1]。虽然湿度的测定方法相对于其他杂质含量的测量起步较晚, 且容易受压强、温度等多种因素影响, 是最难准确量化的技术参数, 但气体中水分含量确实各个行业要求特别苛刻和关键的指标参数, 因此湿度测量是有必要的^[2]。

1 常见湿度仪的分类及原理

湿度测量仪从原理上可分为干湿球式、电解式、冷镜式、电阻式、电容式、机械师等^[3]。电阻式、干湿球、机械师湿度仪仅用于相对湿度的测量; 完全吸收电解式微水仪及 Al_2O_3 电容式湿度计常用于低温范围的测量, 但低温漂移、波动较大; 冷镜式露点仪、薄膜电容式

湿度仪测量范围几乎可涵盖中高低湿，其中冷静式露点仪是最基本的、最可靠、最准确，是各大计量部门湿度量值传递的主要工具之一。

湿度测量仪按测量方式又可分为直接湿度测量法和间接湿度测量法^[4]，直接湿度测量法包含基准的重量法，经典镜面露点法绝对量值的电解法，世界公认最准确的卡尔费休库伦法，测量高灵敏度、宽范围的压电石英振荡法^[5]，不破坏基体的光学吸收法，快速响应的电容法和中湿的气相色谱法等。间接湿度测量法包含化学转化分解法，水定比转化其他物质法等。表 1 和表 2 分别给出国内外常见的测试方法和常见测试方法的灵敏度。

表 1 国内外低湿度测量方法

序号	测湿度方法
1	化学法卡尔费休库伦法、化学转化法
2	电化学、电子学法电解法、电容法、电阻法及微波法
3	吸收法压电石英振荡法、吸附热法
4	露点法
5	光学法微波透射、红外光谱、紫外光谱、比色、射频电磁、激光法
6	气相测谱法直接气相色谱法
7	重量法称量法
8	间接法测氢法、测氧法、乙炔法

表 2 几种不同的湿度测量方法的灵敏度

测量方法	灵敏度 (10^{-6}V/V)
红外	100~1
色谱	10~1
质谱	1~0.1
压电石英	0.1~0.01
激光震荡	0.1~0.001
库伦法	1~0.1
电容	1~0.01
电解	1~0.05
露点	1~0.1

卡氏库伦法原理是气体样品在电解池中与卡式试剂发生氧化还原反应,碘在阳极电解而水分被彻底消耗,被测水分正比于耗用电量。重量法是气体流经某种干燥剂时所含水分被其充分吸收,而后精确称取干燥剂吸收的水分量,该方法是一种溯源的基准方法^[6]。电解式水分分析仪的原理是样品气中水分被电解池内五氧化二磷层吸收并电解,当电解与吸收达到平衡时,测定电解电流即可确定气体湿度。冷镜式露点仪的测量原理是当样气中水经过被制冷的镜面达到饱和状态(液汽平衡)时,此刻镜面温度称为露点^[7]。光腔衰荡光谱法的原理是单波长激光进入光腔并在腔镜之间来回反射,切断光源其能量随时间呈规律性衰减,衰减速度与腔内气体湿度有关,被测水分与衰荡时间成比例。

2 常用新型传感器种类及原理

新型传感器类水分仪属于电容水分析仪的一种，其响应快，灵敏度高，操作方便，经济实用，因此在工业气体生产与应用中倍受欢迎，应用广泛^[8]。传感器类水分析仪可分为水分子亲和力型湿度传感器和非水分子亲和力型湿度传感器^[9]。水分子亲和力型湿度传感器主要利用湿敏电容、湿敏电阻等，理想的感湿范围 0~100%RH；一般为 5%~95%RH；感湿特性曲线线性、全量程连续、斜率合适尤佳，非线性的感湿特性其灵敏度表示困难。非水分子亲和力型湿度传感器，主要利用其物理效应，如红外吸收式、热敏电阻式、微波式和超声波式等^[10]。常用新型传感器类湿度计按原理可分为十个小类如表 3 所示。

表 3 传感器类湿度仪

序号	传感器类别	仪器原理
①	高分子材料湿敏传感器	利用有机高分子材料的吸湿与膨润
②	电解质湿敏传感器	利用盐类潮解的电阻变化
③	半导体陶瓷湿度传感器	利用陶瓷烧结体微结晶表面在吸湿和脱湿过程中电极之间电阻变化
④	热敏电阻式湿度传感器	利用热敏电阻
⑤	金属氧化物膜湿敏传感器	金属氧化物较强的吸脱水性能
⑥	微波式湿度传感器	利用微波电介质共振系统的品质因数与湿度变化
⑦	红外线式湿度传感器	利用水蒸气能吸收某波段的红外线
⑧	超声波式湿度传感器	利用超声波在空气中的传播速度与温度、湿度有关
⑨	压电石英晶体传感器	利用石英晶体的超高频声波的声电阻抗谱、频谱或相位等参量变化
⑩	纳米湿度传感器	利用纳米材料原子尺寸大小的独特的物理特征

各种传感器型水分测量仪需要靠标准湿度校准后才能进行量值传递^[11]。理想的湿敏传感器的性能要求适于在宽湿、温范围内使用,测量精度要高、使用寿命长、稳定性好、灵敏度高、响应速度快、线性好、湿滞差小、易于批量生产、制造工艺简单、成本低、抗腐蚀、耐低温与高温等。湿敏传感器正从简单的湿敏组件无损化监测、向集成化、多参数检测的方向迅速发展,有利于开发新型湿度测控系统,也有利于温度测量技术提高。光谱高温湿度传感器由于其非接触测量特性,应用潜力巨大,半导体传感器由于其易集成和天然的耐高温特性,将会广泛应用于高温环境下的测湿,将成为未来高温湿度传感器的主流。

3 湿度仪校准的标准方法

企事业单位的在线露点仪或露点传感器长时间使用会造成数据漂移、波动较大,需要定期进行校准。英国国家标准局和美国国家标准与技术研究院采用重量法制定水分析基准,英国皇家物理所通过标准水发生器及高精度露点仪获取微量水标准^[12],中国计量院标准物质研究中心是引进美国 MODEL 1500 及英国 S400TRS 的高精度微量水仪,在恒温、恒湿的实验室下,获取湿度溯源。

我国湿度仪校准的统一基准是采用精密冷静露点仪并辅助水发生器,是国家湿度量值传递和国际比对的通用传递标准^[13]。辅助水发生器主要有双压法、双温法、膜渗透法、饱和盐水法、分流或混流混合法等。其中分流或混流混合法是比较好的实验室标准水提供装置,它的基本原理是将干燥气体与饱和的水蒸气、湿载气混合,按所需求目标的湿度调节其比率^[14],该发生装置的精度取决于温度、压力、流量的精确控制,其优点是装置体积小,平衡迅速^[15],图 1 给出校准连接气路图。

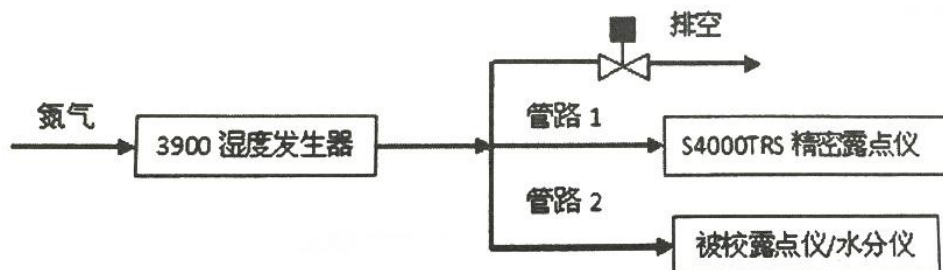


图 1 校准气路连接图

这种用标准水发生器配合高精密镜面露点仪进行校准的方法对环境条件要求严格，校准设备体积庞大，需专门的实验室固定安装，需要有经验技术丰富的专业人员操作、维护和保养，起价格昂贵。被校湿度露点仪仅适合送检方式，不便于在线露点仪的应用拓展、量值准确传递。

4 一种新型化学转化湿度校准方法

大连光明化学工业气体质量监测中心赵敏教授采用化学法制备水标准物质，间接法获得水的标准气体^[16]，其机理是在一定条件下，氢气或含氢物质（如烃类）与氧作用生成水，通过已知氢或烃类的物质质量可以获得标准量值的水，校准原理流程图如图 2 所示。

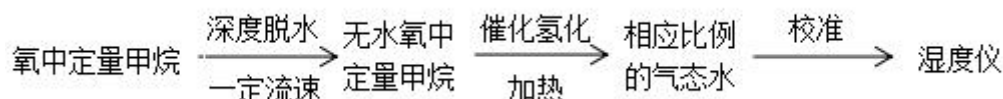


图 2 校准原理流程图

在化学转化法的理论基础上，进一步研究了化学转化湿度校准法校准露点仪的校准、计量方法，建立了一种适合现场或在线的校准露点仪的计量评价方法，图 3 为校准实验流程示意图，图中 A-B-C-E 路径为“零点”气；A-B-D-E 路径为“量程”气。

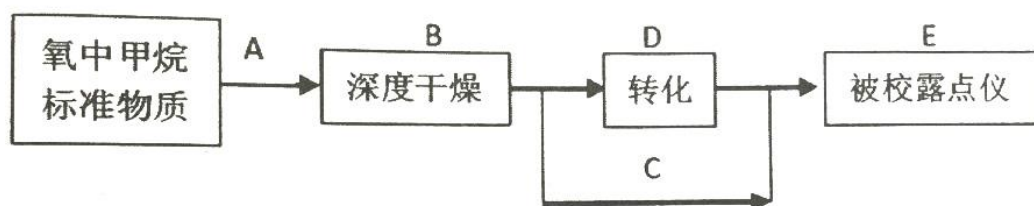


图 3 校准实验流程示意图

赵敏教授相应设计了简单可靠地实验装置(如图 4 所示),该装置与其他湿度装置比较,不受环境和气源条件控制、浓度准确可控、小巧便携、校准快速。配合湿度校准装置,同时采用商用瓶装标准气体,其优点是可以长期存储,在待标定湿度仪的作业现场,可随时方便的快速获取标准水气体,该法实现了湿度(气体水分)仪器的在线标定、校准。

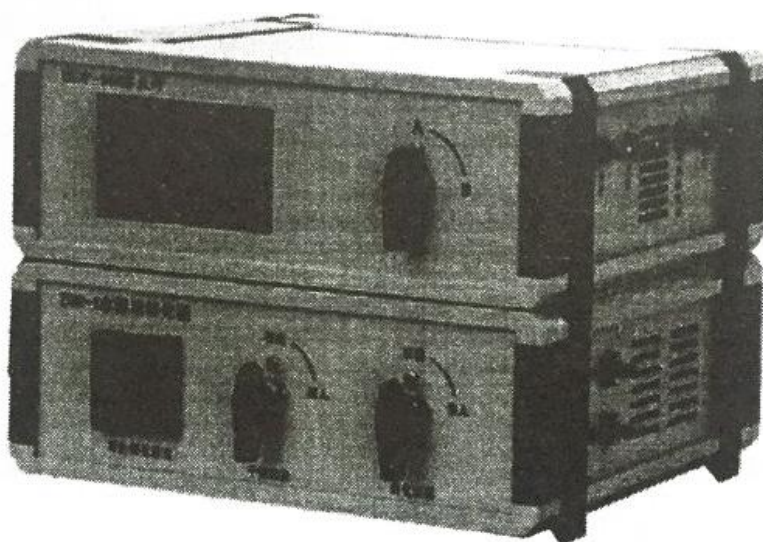


图 4 ZHM-01 型露点校准仪实物图

5 展望

湿度测量从气象监测到现在各领域大量应用已发展进百年。百年期间各种类型、原理的湿度测定设备加度素产生,这些露点仪优缺点各异,其中电解式水分析仪应用较多,电容水分析仪应用最为普遍,作为电容水分析仪中的新型传感器水分析仪因轻巧便携、操作方便、

价格适中而符合现代工业及其他领域的需求。随着新兴学科的不断涌现,纳米技术,石墨烯(单层碳原子薄膜)技术也融入到了湿度测定,新型纳米材料据报道已经应用于湿度传感器领域,正逐渐成为了成熟的湿度敏感材料,二维碳质纳米材料-氧化石墨烯(GO)的湿敏特性,基于GO敏感薄膜的湿度传感器,也已出现,并不断成熟,除了原有的灵敏度不断提高,随着各类传感器理论的不被发现,相应理论的露点仪的发明也花样繁多,尤其高热环境或气氛的气体传感器及毒性气体微量湿度检测仪的出现,进一步拓宽了我国的湿度科技技术能力。

伴随各种湿度仪与日俱增的同时,我国湿度计量校准也发展迅猛,近年湿度计量起草了大量相关的国家检定校准标准,建立了完整的湿度校准体系,为国内湿度计量制定了统一的标准。由于湿度标准气体,长时间存放不稳定,高精度重量法,实验设备要求较高,标准建立费事、繁琐,合适的湿度标准气体又无法找到,因此当前湿度校准多采用标准水发生器和标准露点仪比对测量校准,但该方法不是一种在线,省时、简单的校准方法。而赵敏教授的新型化学转化湿度校准方法作为现场、在线露点仪校准有着得天独厚的优势,该方法可以解放目前湿度仪的校准送检模式,而且企业很容易获得商品化的氢、氧元素间接的水标准气体,通过购买GBW(E)有证氢、氧元素标准气体,通过化学转化式湿度校准设备,实时进行湿度校准、校对,新型化学转化湿度校准方法可以说是未来发展的趋势有望替代现有方法。

参考文献：

- [1] 张文东.湿度计量技术的发展[J].上海计量测试, 2011(01): 2-7.
- [2] 李英干, 范金鹏.湿度测量[M].北京: 气象出版社, 1990.
- [3] 何玉兰.水分析仪的校准[J].低温与特气, 1996(03): 58-60.

- [4] 陆品桢.国内外水分析测量技术及水分析仪发展状况[J].分析仪器, 1990 (1): 12-18
- [5] Kanazawa kk , GordonJG.The oscillation frequency of aquartz resonator in
contant with a liquid.Analchim Acta , 1985:175:567
- [6] 杨.R.T.吸附法气体分离[M].北京:化学工业出版社, 1991.
- [7] 张凤利.气体中微量水分析方法概述[J].低温与特气, 1996 (03): 18-23
- [8] Zhang T ,He Y ,Wang R ,etal Analysis of dc and ac properties of humidity sensor
basedonpolypyrrolematerials [J].Sensors and Actuators B ,2008(131):687-691.
- [9] 孙宝元.杨宝清.传感器及其应用手册.机械工业出版社.2004.
- [10] 蒋志勇, 陈胜权, 祝军生.高精度微波湿度测量仪[J].仪表技术与传感器, 2007 (09): 30-33.
- [11] JJF1076-2001, 湿度传感器计量校准规范.
- [12] 王朝晖, 李志达, 张巍.湿度测量及校准方法[J].计量技术, 2006 (26): 97-102.
- [13] JJG499-2004 精密露点仪检定规程
- [14] 房宁珍.固定露点湿度发生器的研发[D].上海:上海交通大学电子信息与电气工程学院, 2011.
- [15] 李占元.分流法湿度发生器的设计原理[J].现代计量测试, 2001 (5): 33-35.
- [16] 全国气体标准化联合会议.2015 全国气体标准化联合会议论文集[C].成都: [出版者不详], 2015.