

§ 4 库仑湿度计

一、概述

湿度与湿度敏感物质的电性质(如电阻, 电容)之间存在一定的关系, 利用这种原理设计的湿度计一般称为电湿度计。为把它们与建立在法拉第定律基础上的电解湿度计区别开来, 通常又把后者称为库仑湿度计。

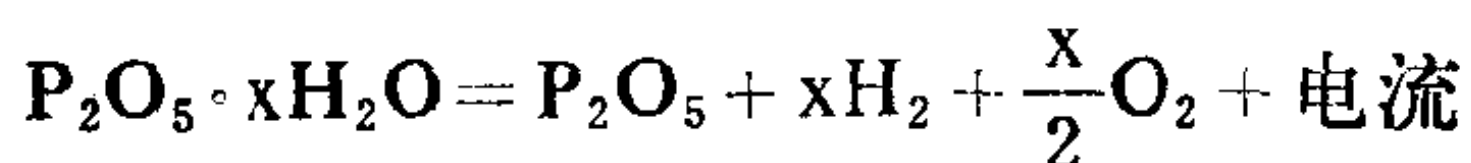
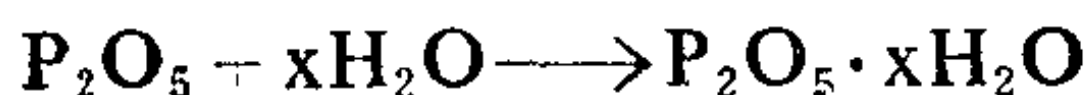
电解法是目前广泛应用的微量水份测量方法之一。这种方法是 1956 年首先由 Keidel^[1] 提出来的。人们对此法之所以感兴趣, 其原因在于这种方法不仅能达到很低的量限, 更重要的是因为它是一种绝对测量方法。其后很多人针对存在的问题对电解池的芯体材料, 电极材料, 几何形状和结构进行了试验和改进, 并且从理论和应用方面进行了广泛的探讨。1962 年 Czuha^[2] 等人对电解池的结构和芯体材料提出了一种改进方案。该方案包括两个内容。一是用玻璃作芯体取代 Keidel 所用的聚四氟乙烯管。作者认为玻璃比聚四氟乙烯有更强的润湿性, 可以改善五氧化二磷吸水膜的状态和性能。二是用一多孔的聚四氟乙烯阻挡层将含水量高的被测气流与吸水剂隔离, 迫使水份以扩散的形式通过这个壁垒进入电解池, 从而解决了在高湿条件下湿度计的超载问题, 扩大了电解法的应用范围。这就是最早的扩散式库仑湿度计, 其工作原理下面还要进一步叙述。Keidel 电解池^[3] 是用铂丝作为电极并把它绕在聚四氟乙烯细管内制成的。Barendrecht^[4] 改变了这种结构, 他把铂丝绕在聚四氟乙烯或玻璃芯棒上, 被测气流从电极芯棒和外套管之间的环形空隙穿过。据认为这种结构消除

了细管结构中的一些工艺问题。Goldsmith 和 Cox^[5] 在 1967 年发表的文章中详细地介绍了一种主要是用于气象测量的库仑湿度计。这种湿度计是为测量平流层中大气含水量而设计的。平流层的高度大约从 12 到 30km，气压约 200 到 10hPa，大气的水汽混合比约 3 ppm。Limbet 和 Taylor^[6] 对 Goldsmith 和 Cox 的实验条件提出质疑，其理由是他们的实验结果是在常压下获得的，而且其中许多实验是用比较高的混合比进行。为此，他们对低压和低混合比下库仑湿度计的性能进行了试验，实验结果表明，在一定的水份浓度下，电解电流是压力的函数，电解池效率随压力的减小而降低，从而得出了这种类型的湿度计不适于进行低压和极低湿条件下测量的结论。Harold、M. Belkin 等人^[7] 对常压以上的压缩气体进行的试验表明，水份的读数与压力成反比。Grawshaw 和 Davison^[8] 以及其他一些人研究了被测气体流速对测量结果的影响，得出了比较一致的结论，即电解池效率和水份读数随流速而变化。Capuano^[9] 在 1973 年的专利中对流速的影响提出了一种改进方案。其方法是提高气体通过电解池的流速，并且确定当流速超过某一临界值，即比速 ($\text{ml} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-2}$) 超过 250/1 时，流速的变化对测量结果不再产生影响，从而无需对流速进行准确的控制。此外，Hill 等人^[10] 对电解池的结构提出了改进方案，通过增加气流与电极的接触时间，达到缩短响应时间，提高方法的灵敏度和准确度的目的。Jones 和 Peterson^[11] 用铑代替传统的铂作为电极，解决了电解法在测量氢气中水份所遇到的“再化合”问题。Walkar 和 Campion^[12] 以及 Baumann^[13] 对电解电流进行了剖析，他们的研究工作无论在理论或是实践方面都具有重要意义。下面我们较系统地介绍一下这种测量方法。

二、工作原理

库仑湿度计的敏感元件是电解池。被测气体穿过电解池时，其中的水汽全部被涂在电极上的五氧化二磷-磷酸膜所吸收。当

在电极的两端加一直流电压时，被吸收的水电解为氢和氧。其化学反应方程式如下：



众所周知，法拉第定律由下面两个定律组成：

(1) 在电流的作用下，被分解物质的量与通过电解质溶液的电量成正比。

(2) 由相同电量析出的不同物质的量与其化学当量成正比。

根据法拉第第二定律，析出任何物质 1g 当量所需的电量为 96500C。那末，按定律有：

$$W = \frac{Ite}{96500} \text{ 或 } I = 96500 \times \frac{W}{et} \quad (2.4.1)$$

这里，被电解的物质为水，式中各项含义分别为

I：电解电流(A)

t：电解时间(S)

w：t 秒内被分解的水的质量(g)

e：水的当量，相当于 9.01g

湿度计的工作特点是气体连续通过电解池，其中的水汽被五氧化二磷全部吸收并电解。在一定的水份浓度和流速范围内，可以认为水份吸收的速度和电解的速度是相同的，也就是说，水份被连续地吸收同时连续地被电解，于是瞬时的电解电流可以看作是气体含水量瞬时值的尺度。由于方法所要求的条件是通过电解池的气体中的水份必须全部被吸收，不言而喻，测量值与气体的流速有关。因此，对于某一个电解池不但有一个额定的流速，而且在测量时还必须保持流速恒定，并对流速进行准确的测量。知道了气体的流速和电解电流，我们便可以计算水份的浓度。

如上所述，水份含量是电流的函数。在实际测量中，用微安

表来指示电解电流，微安表的刻度通常以 ppm_v 来表示。由式 (2.4.1) 知，电解 9.01g 水需要 96500C 的电量。因此，1C 电量所电解的水等于 0.0933mg。如果把它换算为水汽的体积，那末在 25°C 和标准大气压力下，相当于 0.1258ml。若被测气体的流速为 100ml·min⁻¹ (或 $\frac{100 \times 10^{-6}}{60} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)，则与 1mA 电流相当的含水量如下

$$0.1258 \times \frac{60}{100 \times 10^{-6}} \times 10^{-6} = 0.0755 \text{ml} \cdot \text{m}^{-3} \text{ ppm}_v$$

$$0.0933 \times \frac{60}{100 \times 10^{-6}} \times 10^{-6} = 0.0560 \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$$

(若以混合比来表示，只需除以被测气体的密度)

由计算结果反过来我们可以得到 1ppm_v 的含水量相当于 13.2 μA 的电流强度。这一数值常被用来作为微安表的分度标准。

由上可见，电解电流不仅是水份含量的函数，而且是流速、压力和温度的函数。那末，由式 (2.4.1) 和气体状态方程可得到如下通用的库仑湿度计分度方程

$$I = \kappa \frac{V \cdot C \cdot P}{T} \times 10^{-6} \quad (2.4.2)$$

式中 I: 电解电流(μA)

κ: 常数(=46.53)

V: 被测气体流速(ml·min⁻¹)

C: 水份含量(ppm_v)

P: 气体压力(Pa)

T: 绝对温度(K)

库仑湿度计的测量系统如图 2.4.1 所示。气体进入仪器之后分为两股。一股经过滤器 2 进入电解池 1，通过压力调节器 3，节流阀 4 和转子流量计 5 控制气体的流速。另一股通过旁路 6 放空。电路部分包括直流电源 b，微安表 c 和电极 a。为减小气流和环境温度的波动对测量造成影响，仪器最好在恒温条件下工作，

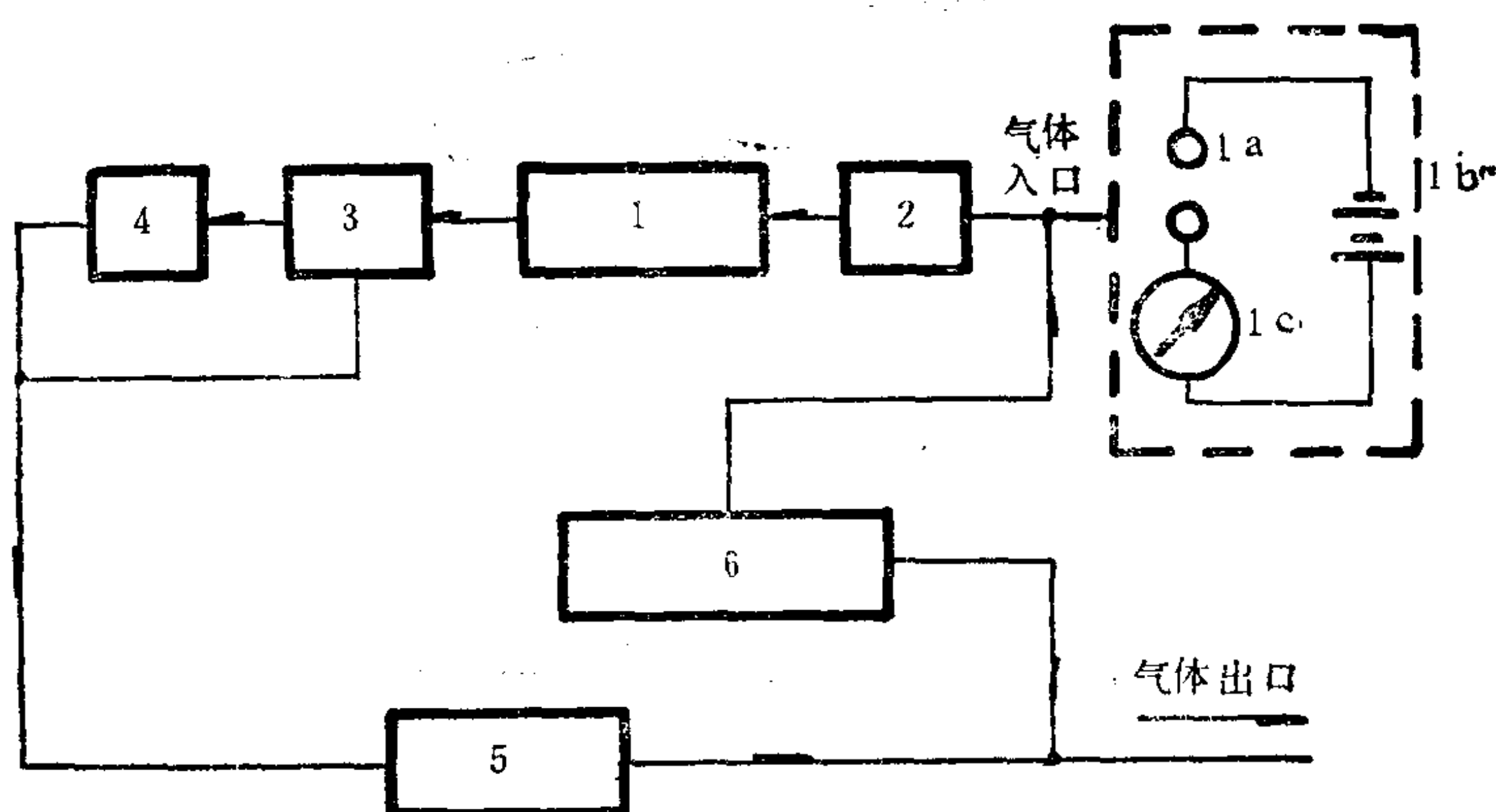


图2.4.1 库仑湿度计测量系统

或将电解池置于恒温装置中，并使气体经过热交换之后才进入电解池。

按照上述原理设计的库仑湿度计对高含水量的被测对象，由于电解电流过高(超过约 30 毫安时)电解池将发热而无法使用。为解决湿度计的超载问题，进一步扩大量限，Czuha 等人对 Kaidel 的电解池加以改进，使之适用于高湿测量。这就是基于扩散原理的库仑湿度计。这种湿度计的结构特点是在电解池的进气口装上一多孔的憎水阻挡层(如多孔聚四氟乙烯)，使气体中的水汽以一定的速度穿过这个壁垒进入电解池^[14]。其结构如图 2.4.2 所示。通过阻挡层的水汽的质量流量与阻挡层两侧的水汽分压差有关。理想的条件是在电解池内侧水汽浓度趋于零，也就是说要求进入的水份随即被吸收并电解。被测气体的水份浓度和电解电流的关系式为

$$I = eK_c C_0 \quad (2.4.3)$$

式中 I ——水的电解电流(A)

e ——水的电化当量(Ag^{-1})

K_c ——质量传递系数($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)

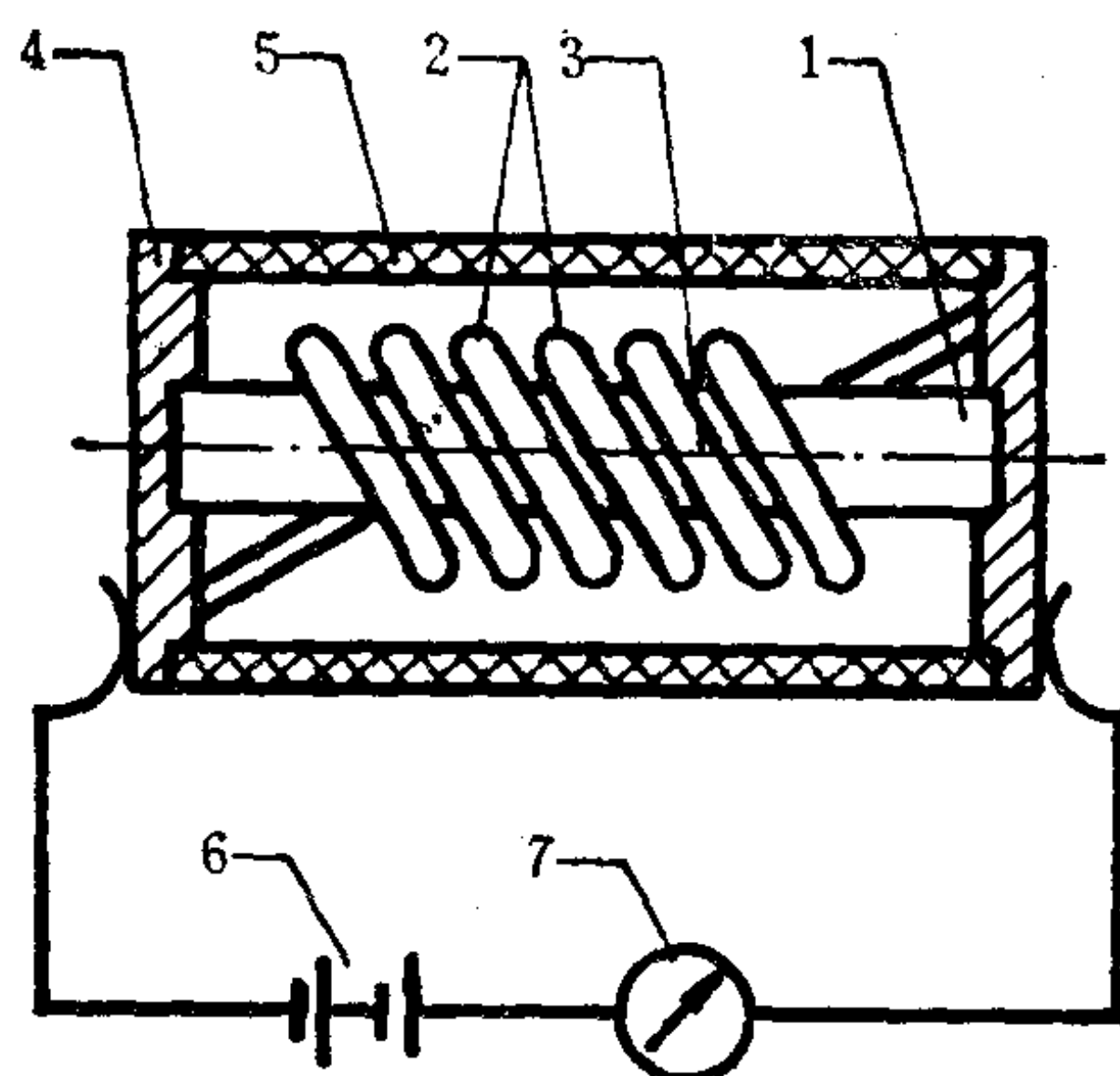


图2.4.2 扩散式库仑湿度计电解池结构示意图

- 1——芯棒，2——电极，3——吸水膜，
4——镶嵌阻挡层的金属框，
5——可渗水的阻挡层，6——直流电源，7——微安表

C_0 ——气体中的水分浓度(gcm^{-3})

由式(2.4.3)可以看出，在流速和压力恒定的情况下，电解电流仅取决于质量传递系数，而与电解池的其它特性参数无关。可见，扩散式库仑湿度计的测量误差与阻挡层的材料及其温度系数有关。同时，水汽的扩散系数随温度而变化，其关系式如下

$$D_T = D_0 \left(\frac{T}{273} \right)^n \quad (2.4.4)$$

式中 D_0 ——在 273K 下水汽的扩散系数

D_T ——在温度 T 下的扩散系数

n ——指数，对于各种气体，其值变化范围为 1.5—2，对空气中的水为 1.83。

因此，我们可以估算出湿度计的温度系数(0.6—0.7%/°C)。通过电路中引入温度补偿可消除环境温度变化对测量造成的影响。