

§ 5 电湿度计

在电湿度计问世之前，大多数湿度测量仪表都存在诸如滞后、长时间漂移、对污染敏感和不能进行宽范围测量等缺点。尽管当时某些绝对测量方法，即露点法和化学法能避免上述某些缺点，但却不适用于进行连续记录和检测。因此，寻求一种能更好地满足科学技术和工业生产需要的新型湿度计便成为湿度测量领域中急待解决的课题。电子工业的进步很自然地使人把注意力集中到电学和湿度的联系上，于是利用吸湿物质的电学参数随湿度变化借以进行湿度测量的电湿度计便陆续出现并迅速地发展起来。电湿度计的显著特点是具有快速的响应特性和便于进行连续测控和自动记录。

许多物质都具有随环境湿度的变化而吸收或放出水汽的性质，这是人们早就熟知的。后来，人们进一步发现物质含水量的变化会导致其电学参数，例如电阻和电容产生相应的变化。显然，能够用来制造湿度传感器的吸湿物质还必须满足湿度-电阻（或电容）特性可逆这一基本条件，同时应当具有良好的重复性。利用这些物质制成的湿敏元件，配上适当的电路便构成相应的湿度测量仪表。人们通常把基于测量吸湿物质的电阻或电容变化的湿度计称为电湿度计，而习惯上把测量电流变化的湿度计称为库仑湿度计。属于电湿度计范畴的湿度计主要有氯化锂湿度计、氧化铝湿度计、碳和陶瓷湿度传感器，以及利用高聚物膜和各种无机化合物晶体，如铌酸锂、硫化镉、氯化钠等制作的电阻式湿度传感器等等。应当指出，电湿度计并没有严格的定义，因而也没有明确的分类界线。

一、氯化锂湿度计

氯化锂湿度计是湿度测量领域中应用最广泛的湿度计之一。

这里介绍的氯化锂湿度计包括电阻式氯化锂湿度计和露点式氯化锂湿度计。它们的工作原理不同，顾名思义，前者是利用电阻-湿度特性，后者是基于平衡温度-湿度特性。但是它们之间又有某些类似之处，为方便起见，把它们放在一起叙述。

1. 电阻式氯化锂湿度计

第一个基于电阻-湿度特性原理的氯化锂电湿敏元件是美国标准局的 F·W·Dunmore 研制出来的^[1-3]。这种元件首先在气象部门的无线电探空仪上使用。在实测试验中发现元件还不够理想，其后许多人针对存在的问题进行了大量的研究工作，取得了一定的进展。但是由于这种元件在低湿下响应缓慢，并且在高湿时存在“冲蚀”效应，不能很好地满足动态探测要求。后来随着地面气象观测自动化的发展，转而应用于气象自动观测站上。据世界气象组织仪器和观测方法委员会 1971 年的统计，已有一半以上国家的自动气象站使用氯化锂元件测量湿度。此外，由于该元件具有较高的精度，同时结构简单、价廉，适用于常温常湿的测控等一系列优点，从五十年代起开始越来越广泛地应用于工业，特别是暖通空调技术领域。关于氯化锂电湿度计的制造、性能研究和述评，有许多文献可供参考^[4-6]。因此，对于元件的制作工艺，我们只作简要地介绍，有关元件的性能亦不准备进行详细和定量的描述。

从结构形式来说，湿敏元件分为柱状和片状两种。Dunmore 于 1938—1942 年间研制的元件为柱状结构，其基体为一薄壁铝管。制作时首先在铝管的表面浸渍聚苯乙烯溶液，形成憎水的绝缘层，然后用两根钯丝平行绕在铝管的绝缘层上作为电极。再浸涂一层氯化锂和聚醋酸乙烯酯的混合液作为湿敏层。Onderdonk 于 1942 年研制出另一种结构形式的元件^[7-8]。该元件用一块狭长的聚苯乙烯作基片，通过掩模喷锡工艺在其表面制成锡膜电极，湿敏层采用氯化锂和部分水解的聚醋酸乙烯酯的混合物。

上述两种元件均属早期的结构。在这个基础上，后人进行了一系列改进，使元件的性能有所提高，但其工作原理和形式并无重大改变。1948年，美国气象局发布了氯化锂元件的校正图表(No. 800B)。Mathews 详细地介绍了适用于该图表的元件的制造和检验细则，使用于探空仪的元件结构和制作工艺基本定型^[9]。Mathews 阐述的细则对后人有很大的参考价值，其主要内容大致可归纳为如下几点：

- (1) 基体(片)和电极材料的选用和处理方法。
- (2) 湿敏液的配制、浸涂工艺及元件的干燥条件。
- (3) 氯化锂和聚乙烯醇的比例。
- (4) 元件技术指标的四种测试方法。
- (5) 元件的校正设备和保存方法。

五十年代，美国 Honeywell 公司制造的片状元件在若干方面进行了改进。这种称之为 Q 229 A 型的元件基片采用聚碳酸酯塑料。在片上镀上纯金梳状电极，此外，在湿敏层上再覆盖一层多孔性保护膜。该元件的性能直到现在仍被普遍公认为同类产品中的性能最优者。我国张希仲等人^[10]以及哈尔滨建筑工程学院和建筑科学研究院空调所等单位^[11]，分别于六十年代和七十年代研制的柱状和片状元件也达到了较高的水平，并已为国内有关部门采用。典型的柱状元件和片状元件的结构分别如图 2.5.1 和图 2.5.2 所示。

综观国内外文献，制作氯化锂电湿敏元件通常使用的主要材料、吸湿物质及助剂如下：

- (1) 基体材料：聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃)等。
- (2) 电极材料：贵金属、常用纯金。
- (3) 吸湿物质：氯化锂加聚乙烯醇。
- (4) 助剂：动物胶及其它非离子型活性剂。

大量研究证明，元件的性能与其几何尺寸、基体及电极材料、

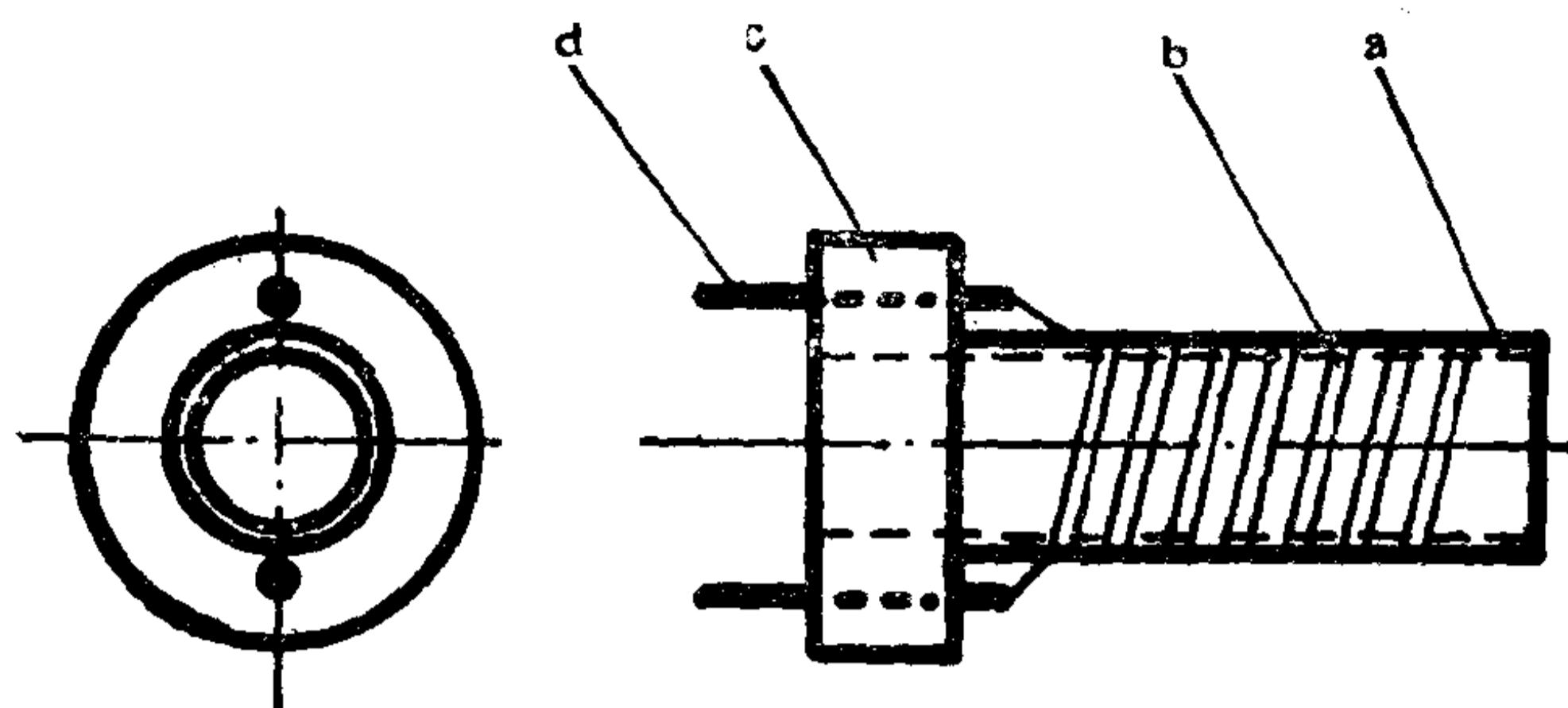


图2.5.1 柱状元件

a——支架 b——金丝电极
c——底座 d——电极引线

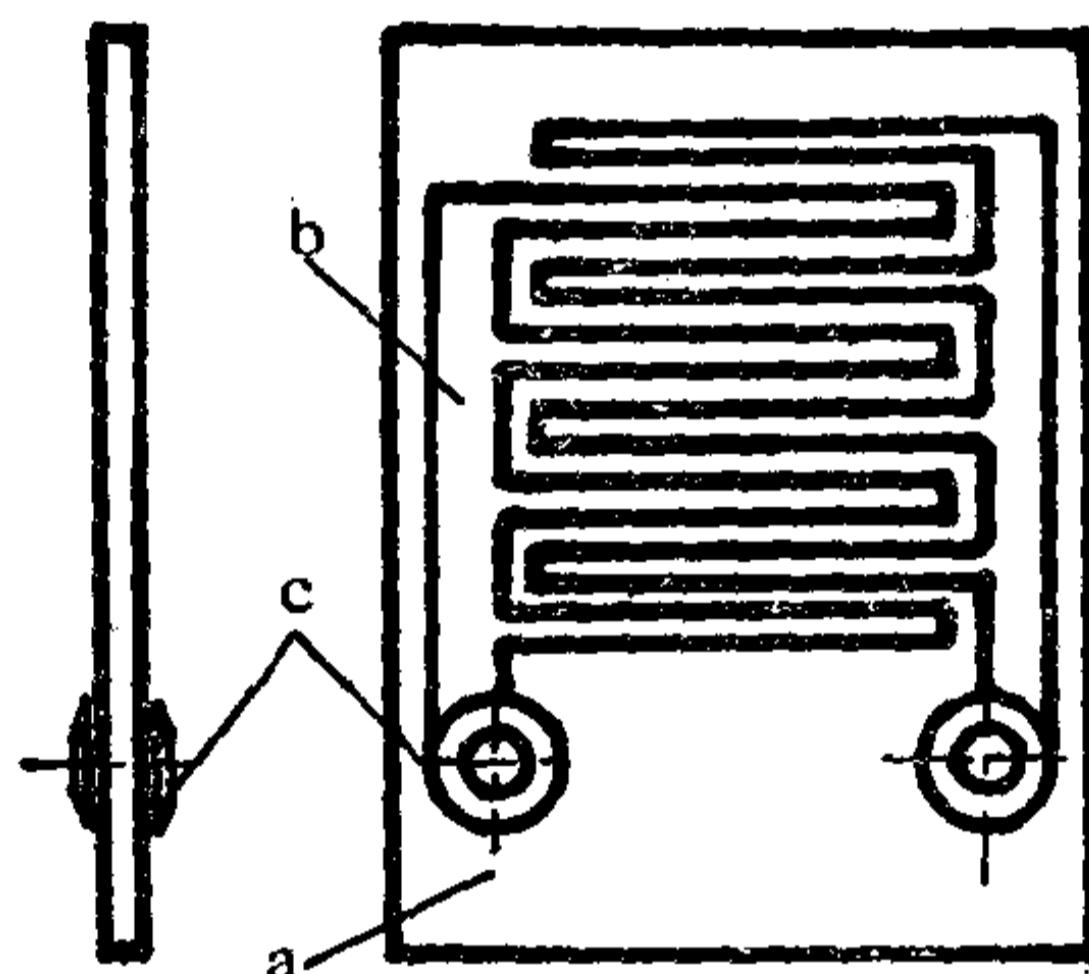


图2.5.2 片状元件

a——基片 b——梳状电极
c——接线端子

湿敏层的面积及厚度、电极距离、氯化锂溶液的浓度及其与聚乙
烯醇的比例、助剂的使用、湿敏物质的纯度以及元件的制作工艺、
条件等一系列因素有关。由于影响性能的因素很多，因此，要保
证产品的质量就必须严格地控制工艺过程和条件。

如上所述，氯化锂电湿敏元件是依据湿敏层吸湿后电阻发生
变化这一原理制作的。湿敏层吸收水分的量与空气或其它气体中
的相对湿度有关。湿度大，吸水多，电阻下降，湿度小，吸水少，电

阻增加。因此测定湿敏层的电阻即可知道空气的相对湿度。但是实践表明，湿敏层的电阻还与温度有关。因此其阻值表现为湿度和温度的函数：

$$R = f(U, t) \quad (2.5.1)$$

氯化锂元件的电阻与湿度的关系一般用近似式或经验式表示，因而可以用不同的数学形式来表达^{[5][10-12]}。实验表明，方程(2.5.1)为指数函数，在半对数坐标纸上电阻与相对湿度和温度的关系接近线性。据此，文献[11]采用如下经验方程：

$$R(U, t) = \kappa e^{-\alpha U - \beta t} \quad (2.5.2)$$

式中 $R(U, t)$ 为湿敏层的电阻， U 和 t 分别为空气的相对湿度和温度， κ, α 和 β 为常数。指数上的负号表示湿敏层的阻值随空气的相对湿度和温度的增加而减小。通过实验方法，即在恒温条件下改变相对湿度和在恒湿条件下改变温度，由式(2.5.2)便可分别求得 α 与 β 的数值：

$$\alpha = \frac{\ln R_1 - \ln R_2}{U_2 - U_1} \quad (2.5.3)$$

$$\beta = \frac{\ln R_1 - \ln R_2}{t_2 - t_1} \quad (2.5.4)$$

湿敏层的电阻与环境温度有关，显而易见的原因是，如果环境温度发生变化，元件与环境之间必然产生热交换，这样将导致湿敏层温度随之变化，从而使电阻亦发生变化。当然温度的影响还不止这些。所以在制作元件的校正曲线时，应当给出不同温度下的校正曲线。图 2.5.3 为文献[11]给出的氯化锂元件在 20°C 下的校正曲线。由于元件的温度系数可以通过实验决定，在温度变化不太大的情况下，也可以通过温度补偿线路来进行补偿。

氯化锂元件对湿度变化的灵敏度可近似地用下述微分式表示^[12]：

$$\frac{\partial R}{\partial U} = -\frac{1^2 e}{m} \frac{\partial A / \partial U}{A^2} \quad (2.5.5)$$

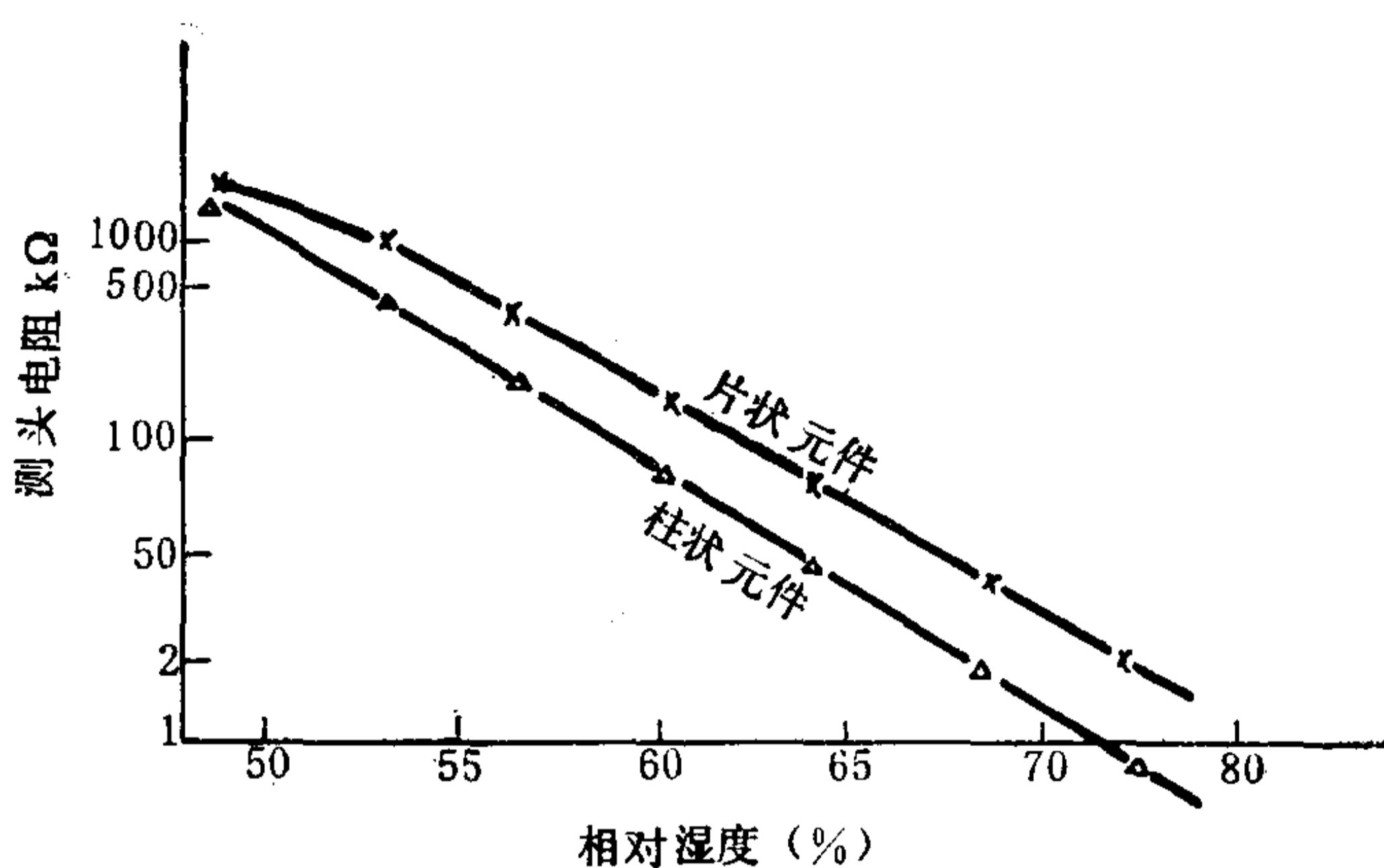


图2.5.3 20°C时元件电阻与相对湿度的关系

式中，
l——电极距离(mm)

e——氯化锂的化学当量(g)

m——氯化锂的质量(g)

A——氯化锂的当量电导($\text{cm}^2 \Omega^{-1}$)

R——湿敏层电阻(Ω)

U——空气(或其它气体)的相对湿度(%)

由式(2.5.5)可见，电极距离增大，则灵敏度增加；氯化锂的质量大，灵敏度则下降。另外，可以认为，使用聚乙烯醇和添加某些助剂不仅能改善离子的移动速度，同时可以增强湿敏层的附着能力和机械性能。由此可以看出，元件的性能和几何尺寸、电极距离、湿敏层的成分和纯度以及厚度等有关。

元件的响应速度和诸多因素有密切关系，其响应速度主要取决于湿敏层的厚度、空气的温度和湿度以及通风速度等因素。实验表明，湿敏层愈薄，吸收水分所需要的平衡时间愈短。响应速度随温度而变化，尤其是在低于常温时，响应速度明显降低。另外，有人进行过试验，当湿敏层加入少量氯化铝时可使响应速度加快。影响元件响应速度的因素较多，对于元件的其它性能来

说，有些因素是互相制约的。因此，只有通过试验才能找到性能最佳的结构和工艺条件。

氯化锂元件的测量范围与湿敏层的氯化锂浓度及其它成分有关。氯化锂的浓度与其有效的感湿范围相对应。采用某一浓度制作的元件在其有效感湿范围内，其电阻值随周围空气的相对湿度的变化符合指数关系。当湿度低于元件的有效感湿范围时，其阻值迅速增加，趋于无穷大。而高于该范围时，其阻值变得非常小，乃至趋于零。单个元件的有效感湿范围一般在 20%RH 以内。例如 0.05% 的浓度对应的感湿范围约为 80—100%RH, 0.2% 的浓度对应范围是 60—80%RH 等。由此可见，要测量较宽的湿度范围时，必须把不同浓度的元件组合在一起使用。可用于全量程测量的湿度计组合的元件数一般为 5 个，采用元件组合法的氯化锂湿度计可测范围通常为 15—100%RH。国外有些产品声称其测量范围可达 2—100%RH。

Dunmore 在早期的研究中曾经提出元件的老化问题。他用表面镀锡的铜丝等几种不同的金属作电极，发现除贵金属以外的几种金属丝发生腐蚀和电阻不断增加的现象，并且在改变湿度时，即从低湿变高湿和从高湿变低湿时，存在滞后现象。他认为这是由于电极过程以及基体吸附水分造成的。其后，Kobayashi 和 Haudegord 等人^[4]对元件的稳定性进行了大量的实验研究，前者提出了电极和湿敏层的物理化学变化是造成元件性能不稳定的主要原因。他们发现，在高湿情况下，湿敏层出现类似于库仑湿度计电解池吸水后吸水膜所发生的状态变化，如吸湿剂逐渐聚集，湿敏层变质、断裂等现象，并且通过试验证明加入动物胶可改善其稳定性。Haudegord 等人对大量元件在各种条件下进行的稳定性试验表明，元件在其工作湿度范围的环境下短期存放，其分度值的漂移量为 ± 0.1 — 0.4% RH，长期存放时达 $\pm 0.5\%$ RH；在干燥环境下存放 4 个月到 4 年，发现年漂移量不到 1%RH。在高湿环境中存放与原分度值偏差可高达 -20% RH。此外，环境污

染,如灰尘、油污以及能使湿敏层起化学变化的气体等,都会使元件的稳定性下降。梁锡沛^[6]认为元件的老化处理工艺条件、聚合度和醇解度不同的聚乙烯醇等因素亦影响元件的稳定性。

总而言之,影响元件稳定性的因素很多,性质也比较复杂,有些问题还有待进一步探讨。但是一般来说,元件保存条件和使用条件与其稳定性有着密切的关系。如果在干燥、洁净的环境和常温下存放,同时满足其规定的使用条件,并对元件进行定期校正的情况下,对于适中的湿度范围,其精度可望达到1%左右。但是对于高温高湿和低温低湿测量,其精度将大大下降。

综上所述,氯化锂电湿敏元件有许多优点,同时也还存在某些缺点和局限性,如对工艺条件要求高,需要经常校正,寿命短(通常只能用3—6个月,如在实验室条件下使用可更长一些)等,尤其是使用寿命问题极待解决。

2. 露点式氯化锂湿度计

露点式氯化锂湿度计是由美国的 Forboro 公司首先研制出来的,其后我国和许多国家都做了大量的研究工作^[13-17]。这种湿度计和上述电阻式氯化锂湿度计形式相似,但工作原理却完全不同。简而言之,它是利用氯化锂饱和水溶液的饱和水汽压随温度而变化进行工作的。通过测量氯化锂饱和溶液的饱和水汽压与被测空气(或其它气体)的水汽分压相等(即达到平衡)时盐溶液的温度,即平衡温度,来确定被测空气的露点。为了便于进一步详细说明湿度计传感器的工作原理,我们首先介绍一下它的结构。

类似于电阻式氯化锂湿敏元件,传感器的基体使用簿壁不锈钢管,或用聚四氟乙烯管。由于测温元件(可采用铂电阻感温元件,热敏电阻或晶体温度计)通常放在管内,所以要求管子要有良好的导热性,而外表面则要求具有良好的绝缘性。据此,目前多数商品都采用不锈钢管,管的外表面用喷涂或电泳法覆盖一层聚四氟乙烯膜。为了便于涂覆和固定氯化锂吸水层,再套上一个玻璃纤维网套。两根贵金属丝平行地绕在网套上作为加热电极。

其结构如图 2.5.4 所示。

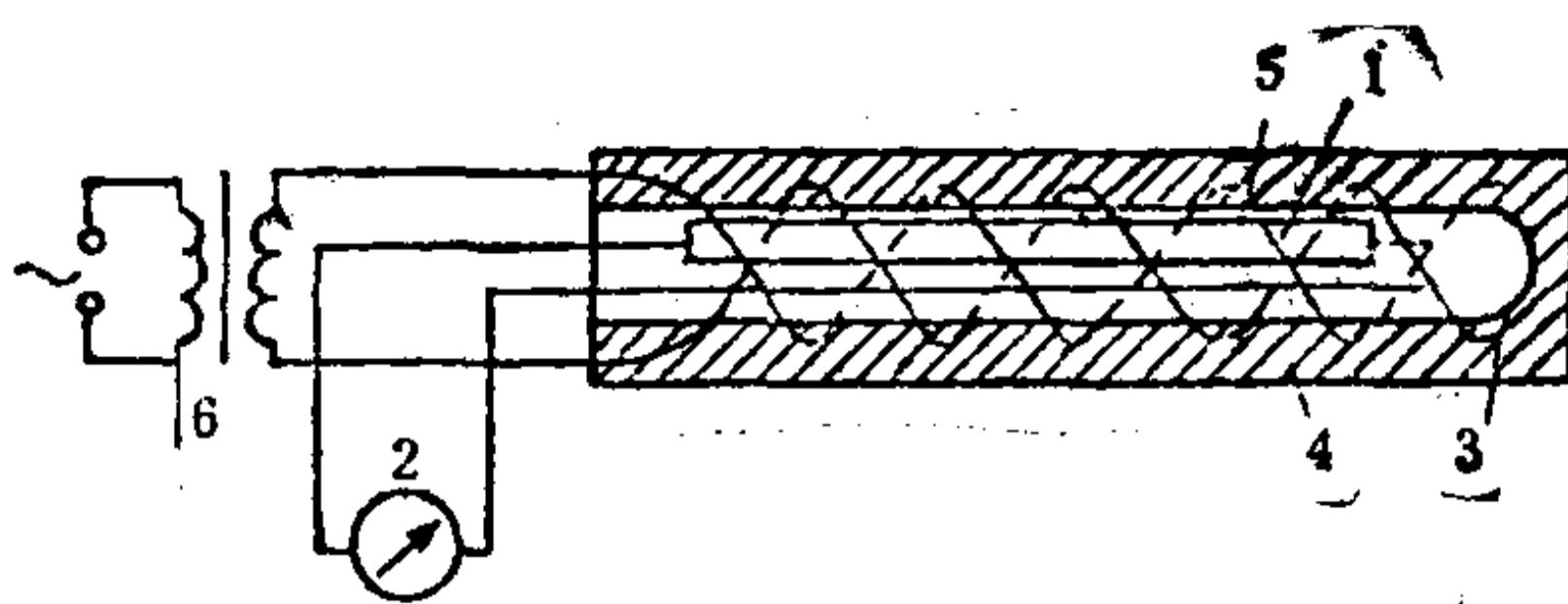


图2.5.4 露点式氯化锂湿度传感器结构示意图

1—感湿元件，2—毫安表，3—外表面绝缘的不锈钢管，4—固定吸湿盐的玻璃纤维网套，5—贵金属加热丝，6—24V 工作电源变压器

我们知道，纯水的饱和水汽压是温度的函数。对于水-盐体系，当处于固、液、气三相共存时，该溶液表面上的水汽处于饱和状态，溶液的温度称为三相点。如果在温度不变的情况下，将溶液进一步浓缩，在其相变之前饱和水汽压保持不变。若使溶液的温度升高，其中的结晶盐，便会溶解，溶液将从饱和变成不饱和状态。当水分蒸发，溶液逐渐浓缩析出盐结晶又变成饱和状态，体系在新的温度下建立新的平衡。由此可见，盐饱和溶液的饱和水汽压是温度的函数，图 2.5.5 给出了氯化锂溶液的饱和水汽压随温度而变化的曲线。

据拉乌尔定律，在温度不变时随着盐溶液浓度增加，其表面上的水汽压下降。故氯化锂溶液的饱和水汽压曲线位于纯水饱和水汽压曲线的下方。在同一温度下，前者的水汽压比后者低，大约相当于后者的 10—12%。即对于氯化锂的饱和溶液其平衡相对湿度为 10—12%（参看第三章 § 2）。由于暴露于湿空气的氯化锂元件的温度和空气相同，所以其湿敏层处于未饱和状态。为了达到测量空气湿度的目的，我们需要设法使氯化锂溶液的饱和水汽压与环境空气建立动平衡，即使其水汽压相等，这就必须将氯化锂元件加热到一定温度。当我们在电极上施加 24V 的交流电压时，由于离子导电产生的热效应，盐溶液的温度升高，水分逐渐

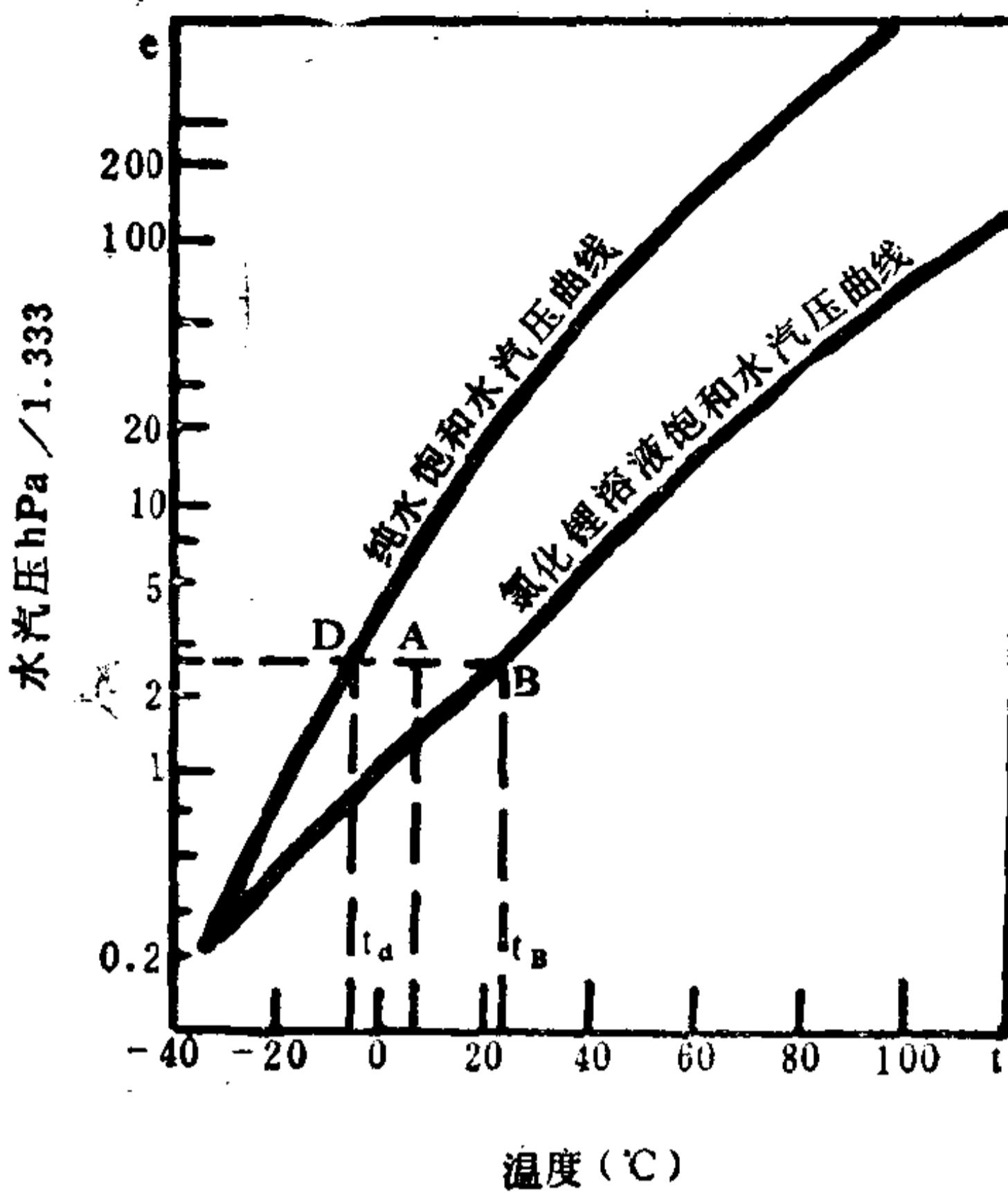


图2.5.5 纯水和氯化锂溶液饱和水汽压与温度的关系曲线

蒸发，在湿敏层达到一定的温度时，氯化锂结晶开始析出，电阻急剧增加，电流下降，温度随之降低，当其温度低于氯化锂的饱和温度时，结晶氯化锂又从气体中吸收水分而溶解，电流又开始增大，溶液的温度复又上升。这个过程经过多次反复之后，湿敏层的温度就达到平衡，此时氯化锂溶液吸收与析出的水分建立动平衡，即其饱和水汽压与空气的水汽压相等。于是通过测量元件的平衡温度，即可确定空气的露点。图 2.5.6 是氯化锂的平衡温度与被测气体的露点的关系曲线。

传感器的工作原理还可以更加直观地通过图 2.5.5 来说明。假设 A 点代表被测空气的状态，其对应的温度和压力参数分别为 t_A 和 e 。通过 A 点作一与温度坐标轴平行的直线，此线与纯水饱和水汽压曲线和氯化锂溶液饱和水汽压曲线分别交于 D 点和

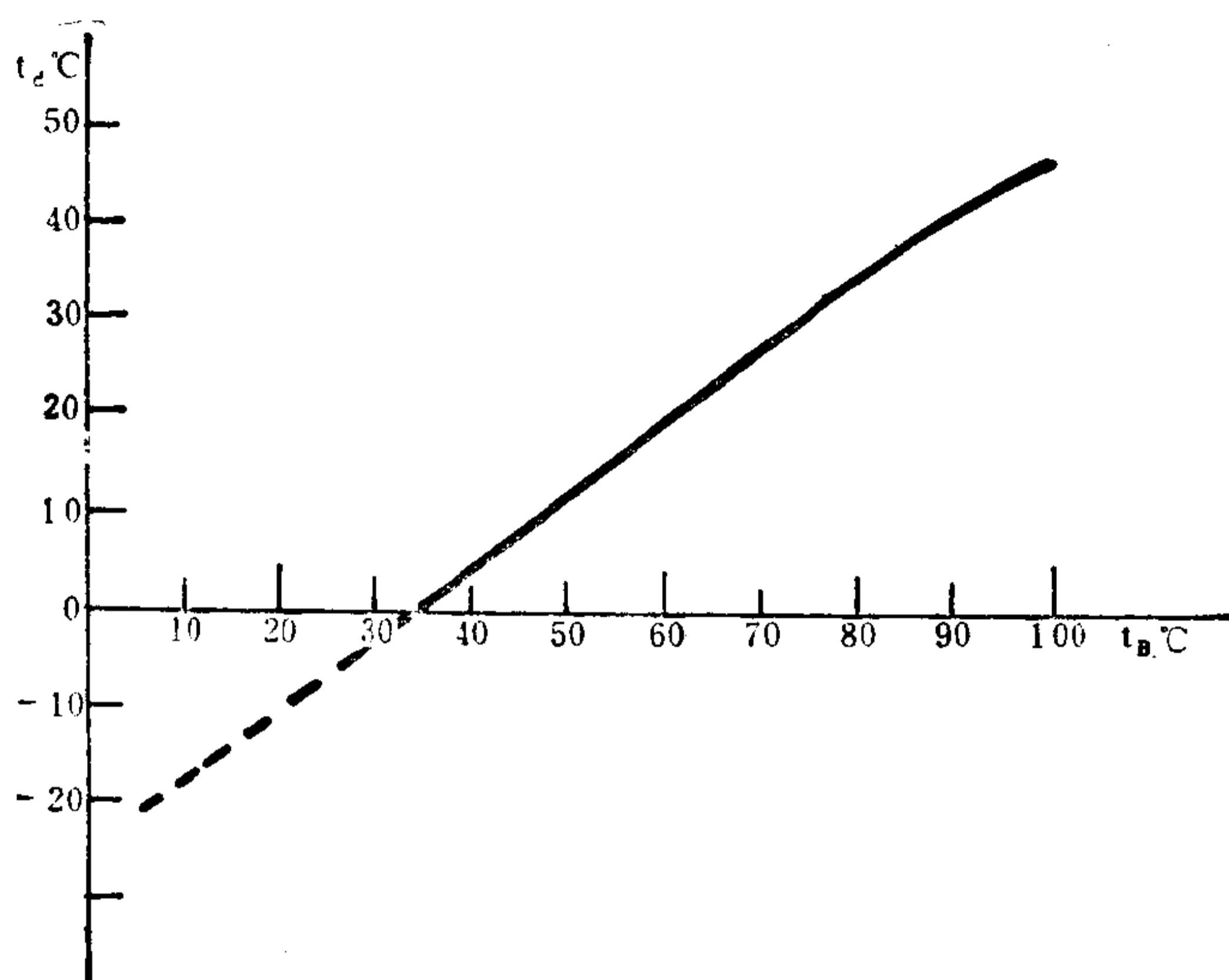


图 2.5.6 氯化锂平衡温度-被测
气体露点温度关系曲线
——按 A·Wexler 和 L·Greenspan 数据绘制
----外推法得到的关系曲线

B 点。此时，若将空气的温度降至与 D 点相对应的 t_d ，则为空气的露点温度；反之，将空气的温度升高至与 B 点相对应的 t_B ， t_B 则为氯化锂饱和溶液的平衡温度(或三相点)。由此可见，只要测出 t_B 便可求得即处于状态 A 的空气的露点温度。

图 2.5.7 (a) 中的阴影部分表示露点式氯化锂元件的工作范围。从图可以看出，传感器不是在任何温度下都能工作的，只有当被测空气(或元件)的温度处于其露点温度和氯化锂饱和溶液的平衡温度之间，换句话说是当空气的 P、t 状态点落在阴影区时，即被测气体的相对湿度高于 12% 时，传感器才能正常工作。因此，传感器测量露点的范围是随被测气体的温度而变化的。例如气温为 +20°C 时，测量范围约在 -10°C 至 +20°C 露点温度之间；气温为 -20°C 时，约在 -38°C 至 -20°C 露点温度之间。

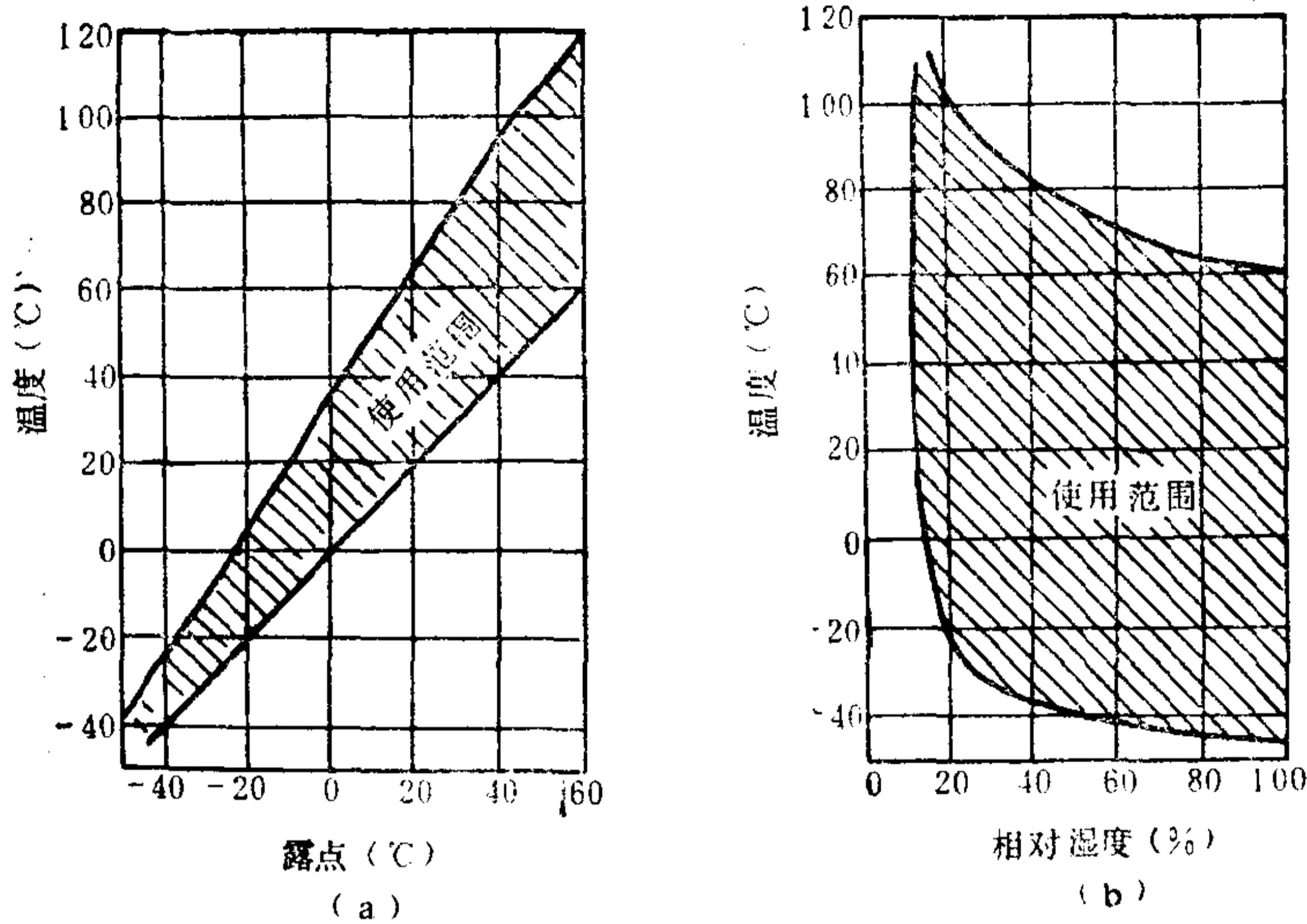


图2.5.7 传感器的工作范围

(a)露点温度;(b)相对湿度

传感器的测量范围也可以用相对湿度来表示,见图2.5.7(b)。这时其下限是饱和氯化锂溶液的平衡相对湿度。在+20°C至+60°C之间时,其相对湿度的测量范围约为13—100%左右。低于这一温度范围时,可测范围随气体温度的下降略有缩小。

从理论上来说,传感器的使用温度范围应在氯化锂的结晶点至其融点之间。但由于传感器的温度上升至100°C以上和下降到-30°C时,盐膜的性能下降,所以其露点测量范围总的来说,大约在-40°C至+60°C之间。对于相对湿度来说,从图2.5.7很容易看出,最大量限大约在13—100%之间。

关于露点式氯化锂湿度计的测量精度,文献报导不尽相同,这同所制作的元件性能上的差异以及测试条件不完全一致有关。其精度在上述测量范围内一般从±0.15°C到1.5°C之间。应该注意到,传感器在低湿,尤其是在高温情况下测量误差较大,这种

湿度计的测量准确度除受仪器本身测量误差的限制外，当把测得的平衡温度转换为被测气体的露点温度时，无论借助露点温度-平衡温度的“标准”关系曲线，还是借助它们的实测关系曲线，都可能进一步引入误差。显然，对于一个优良的氯化锂露点湿度计，这两种曲线应该非常接近。

从氯化锂元件接通电源开始加热至平衡温度，即图 2.5.5 的 B 点，所需要的时间称为起动时间，这段时间通常为数十分钟至 1 小时左右。它取决于元件的几何尺寸和结构、氯化锂的涂覆量及环境温度等因素。据某些文献报导，元件在工作之前要加热到 60—90°C 才能进入工作状态，其目的是使氯化锂的平衡水汽压接近被测气体的水汽分压。如果将元件小型化可以缩短起动时间，但这样将会使寿命降低。

响应速度是指传感器对被测气体的湿度变化(从高湿到低湿或从低湿到高湿)的反应特性。一般以达到平衡值的 63% 所需要的时间来衡量。影响响应速度的因素有气流速度，湿敏层厚度，以及湿度变化量等。传感器的响应速度一般是 1—2 分钟，从高湿到低湿比从低湿至高湿响应要慢一些。

传感器适用于测量静态和动态气体的湿度。为了保护湿敏层，传感器外面设有带孔的保护罩。对于流动气体，根据工作环境的特点，如气象观测，有的还在外面加上防风罩。显然，传感器的这种外部结构将会影响气流速度，从而影响元件的加热功率、与环境的热交换性质、响应速度等。实验表明，气流速度增加使测量值偏低。一般来说，气流速度应保持在 $0.3\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下，这样才能保证传感器的测量精度。

传感器平时应在干燥和清洁的环境中保存，在测量时应满足其使用条件。如果在恶劣的条件下工作，例如气流速度、温度、湿度变化非常剧烈，以及用于污染严重的工业流程气体的测量将会使测量精度大大降低。

传感器在工作一段时间之后，由于工作条件恶劣、污染或接

触某些有害的工业气体等原因，湿敏层会逐渐变质或损坏，此时必须将测头清洗干净，重新涂覆氯化锂溶液。更新湿敏层的时间视使用的场合而定。为了保证测量精度，最好半年左右清洗一次。

由于传感器要在大电流下起动，经长时间使用之后将会影响湿敏层的物理化学性质，同时对电极产生腐蚀作用，从而影响元件的寿命。

如上所述，氯化锂湿度传感器必须加热到平衡湿度才进入工作状态，加热的方式是基于盐溶液离子导电产生的热效应。这种加热方式本身所存在的局限性，使传感器的起动时间比较长。为了克服这一缺点，人们改用电热原理加热湿敏层，从而大大地缩短了传感器的启动时间，同时在性能上亦有所改善。这种改进型元件称为“内热式元件”，它和自热式元件不同之处仅仅表现在加热方式上，其工作原理没有什么变化。我国罗宗炎等人 1977 年成功地研制成这种元件^[18]。

二、碳湿敏元件

自从 1938 年 Dunmore 研制成氯化锂湿敏元件之后，经过近四年的实践考验，美国气象部门于 1942 年以这种元件取代了传统使用的毛发作为高空湿度探测的湿度传感器。与此同时又开始了碳湿敏元件的研究。因为作为探空的氯化锂元件还存在不少缺点，例如对于低湿测量其性能还不能满足探测要求。

碳湿敏元件是美国的 E.K.Carver 和 C.W.Breasfield 于 1942 年首先提出来的，其后不少人致力此项研究，经过长达二十年的时间终于达到了实用阶段。美国于一九六三年用碳湿敏元件取代了氯化锂元件，并一直沿用至今。世界上其它一些国家，如日本、西德也开始部分使用它作为高空湿度探测元件。

与常用的毛发、肠衣和氯化锂等探空元件相比，碳湿敏元件具有响应速度快、重复性好、无冲蚀效应和滞后环窄等优点。因之

令人瞩目。我国气象部门于七十年代初开展碳湿敏元件的研制，并取得了积极的成果^[19]。其准确度不超过±5%RH，时间常数在正温时为2—3s，温度影响在温度落差20°C时，湿度差值最小是6%，滞差一般在7%左右，比阻稳定性亦较好。

1. 基本原理

碳湿敏元件属于电阻式感湿元件，它由湿敏物质、起导电作用的碳微粒以及某些助剂配成均匀的溶液，然后用适当的塑料作基板在溶液中浸蘸而成。在基板上形成的膜具有溶胀性，它随空气湿度的变化发生膨胀或收缩。于是均匀分布在其中的碳粒相对距离随之变化，从而使电导率发生变化。显然，膨胀时碳粒的距离增大，电导率下降，反之则阻值减小，利用元件的这一特性即可以测量空气的相对湿度。

由此可见，与湿度变化有直接关系的膜的膨胀或收缩率和元件的性能有着密切关系。所以感湿物质的选择是元件制作中的主要问题。感湿物质通常选用溶胀性较大的高分子聚合物，如羟乙基纤维素(HEC)等。作为导电物质的碳亦影响元件的性能，因为用不同方法制备的碳黑，其结构、大小和电性能存在程度上的差异。除此以外，分散剂、凝胶剂和吸湿助剂等亦同样会影响元件的性能和质量。

对于碳湿敏元件的制作材料，配方和工艺，人们进行了大量的研究工作。材料不同，配方不同，工艺不同，制作出来的元件性能也不同，因此，对元件制作方法的探索至今仍在继续进行。

2. 元件的一般制作方法

根据其使用特点，元件可制成片状或柱状。作为探空仪上使用的碳元件一般为片状，其基板采用塑料片。S.L.stine^[20]对以多种材料为基板的实验用元件的制作进行了概述和比较，得出了用塑料为基板的探空元件的制作工艺最符合生产实际要求的结论，并给出了详细的说明，声称用该法生产的元件不仅节约时间，同时降低成本，成品率高达80%。

基板的制备基板材料可以采用片状的聚丙烯塑料和 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)塑料等。其几何尺寸不尽相同，例如Stine使用的规格为 $64 \times 18 \times 1\text{ mm}^3$ 。塑料片可按常规方法清除油污，并用去离子水洗净之后，在其长边的两侧镀上银或金作为电极。

成膜用的混合液的制备混合液的组成，纯度和配方对元件的性能有重要影响，各种组分及其用量需要通过实验来确定。感湿材料可以选用羟乙基纤维素(HEC)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚乙烯醇等溶胀性好的高聚物，导电物质为各种碳黑，分散剂用四烃铵化氢氯(Triton-100)，吸湿助剂用山梨糖醇，再加上电导率在 $1.5\text{ M}\Omega$ 以上的去离子水，按一定比例的配方配制而成。

元件的蘸膜工艺 将按上述方法制备的基板以均匀和适当的速度浸入配好的溶液中，停留 5—10 s，而后按同样速度取出，将浸渍过的基片在恒温、恒湿和无尘的条件下进行干燥。温度控制在常温或比常温稍高，相对湿度控制在 33% 左右。干燥时间大约 24 小时。元件制成之后对其性能进行测试和筛选。

3. 元件的特性

如上所述，碳湿敏元件的特性与成膜液的组成、纯度、配方、蘸膜工艺、干燥条件以及元件的形状等一系列因素有关。钟志武等人^[19]和Stine 对影响元件特性的诸因素进行了广泛的研究。前者的研究表明，在试验的三种感湿材料中，以平均分子量为 300 万的聚丙烯酰胺制作的元件灵敏度最高，见图 2.5.8。灵敏度用比阻来表示， $R/R_{33\%}$ 是元件在同一温度下，任一相对湿度时的阻值与相对湿度为 33% 时的阻值之比。设元件在相对湿度为 33% 时的比阻值为 1.00，相对湿度低于 33%，比阻小表示灵敏度高；相对湿度大于 33%，比阻大表示灵敏度高。用不同方法制取的碳黑对灵敏度的影响也相当大，实验结果见图 2.5.9。此外，吸湿助剂的用量和成膜液组成的物质的纯度对元件的性能和

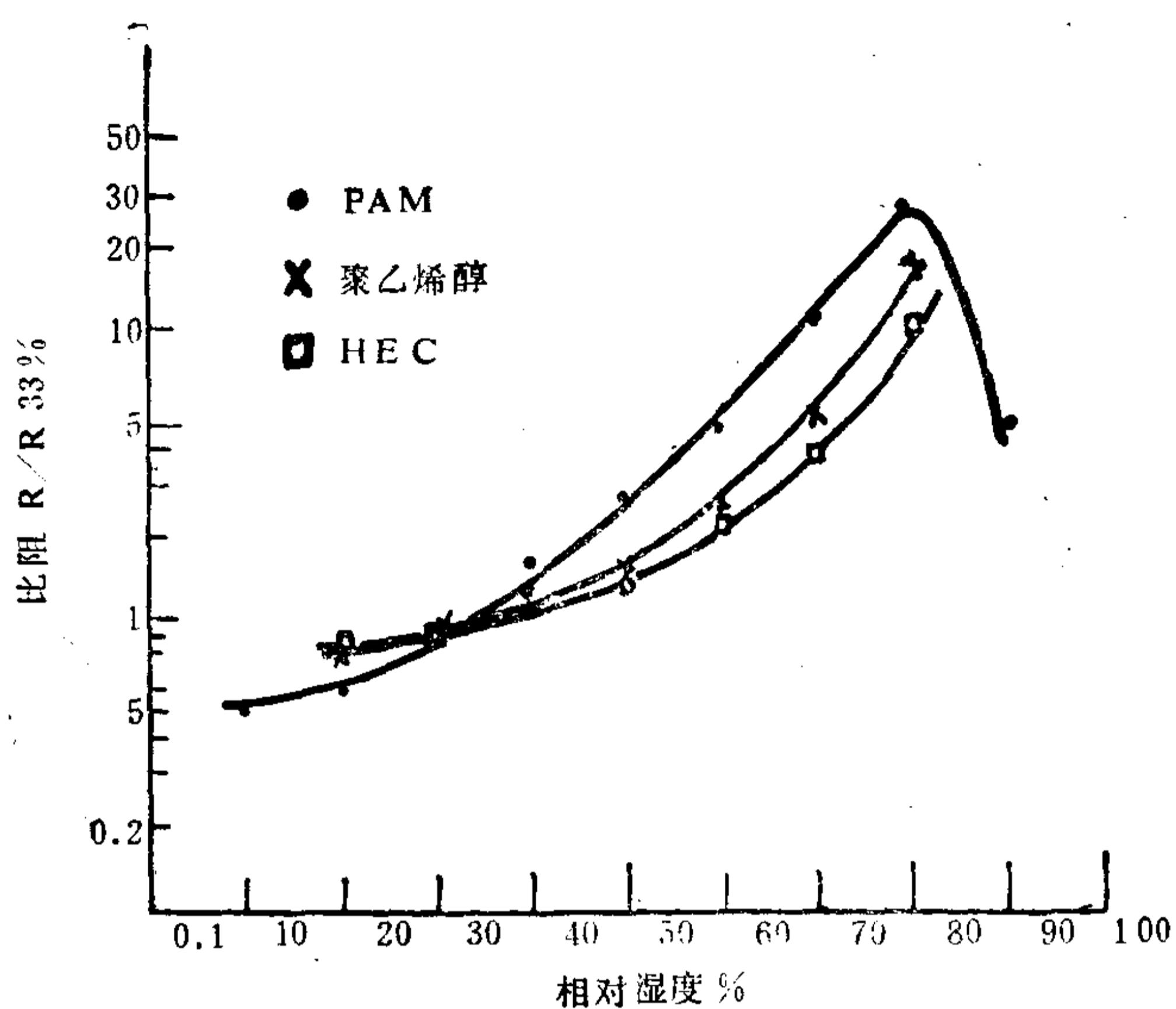


图2.5.8 不同感湿材料的元件 灵 敏 度

质量亦产生影响，如组成物的纯度低，将影响曲线上的“驼峰”的位置。

关于元件的主要特性分述于下。

电阻-湿度关系 在 25 °C 时，用羟乙基纤维素作为感湿材料的元件的电阻-相对湿度关系曲线如图2.5.10所示。曲线为一开口的回形曲线，这是由于传感器的“滞后”作用造成的。研究表明，增湿和降湿曲线之间的面积与元件膜的厚度和物理形状有关。成膜液的组分不纯，将降低元件的灵敏度，此时曲线趋于平缓，同时影响“驼峰”效应。Stine认为如果元件的尺寸和几何形状适当，并且严格地按照工艺要求的规定来制作，元件以 80% 的合格率筛选时，其滞差可控制在 $\pm 3\% \text{RH}$ 以内。

温度对特性曲线的影响 Stine给出了不同温度下的比阻曲

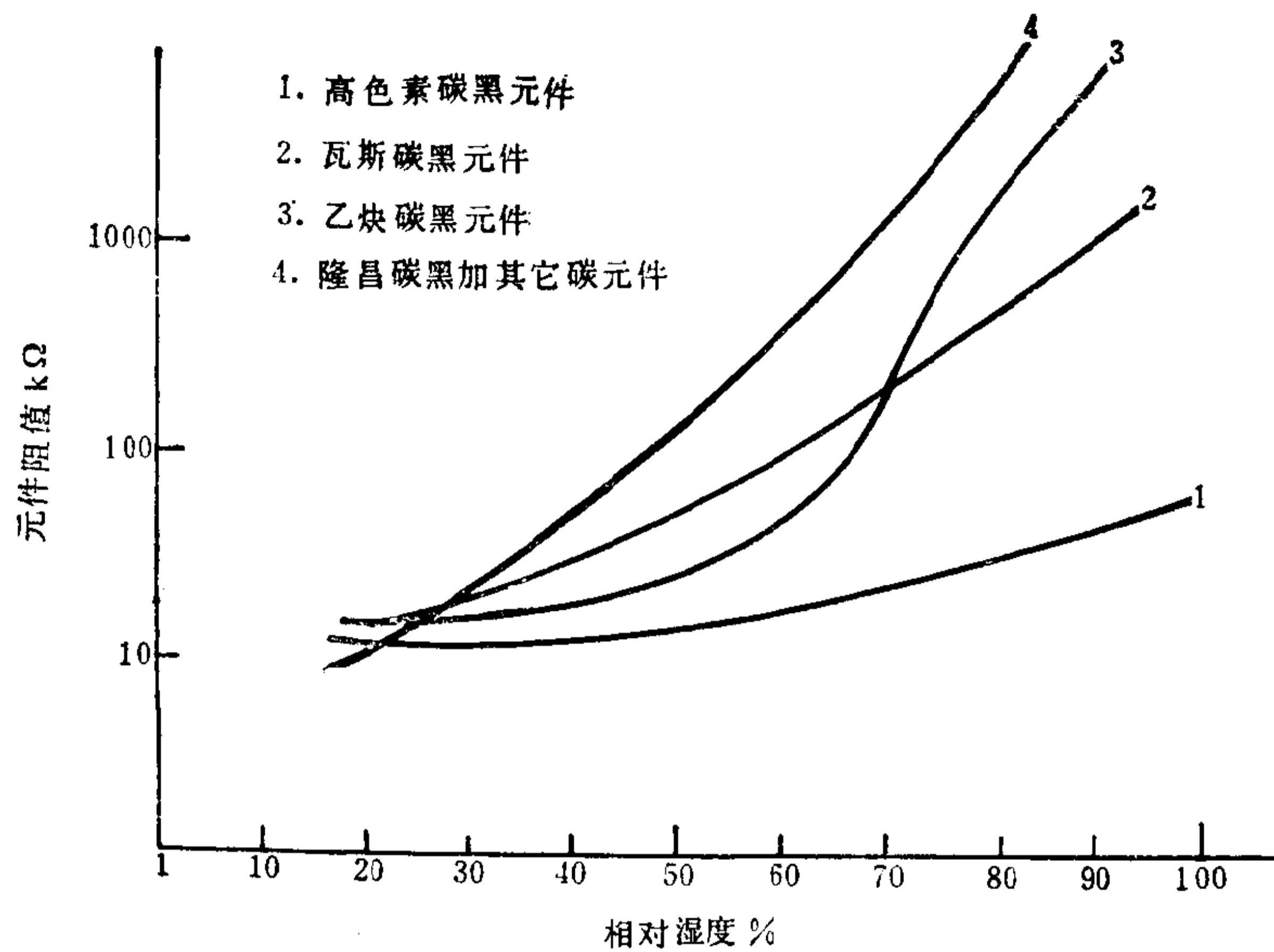


图2.5.9 碳黑对元件特性的影响

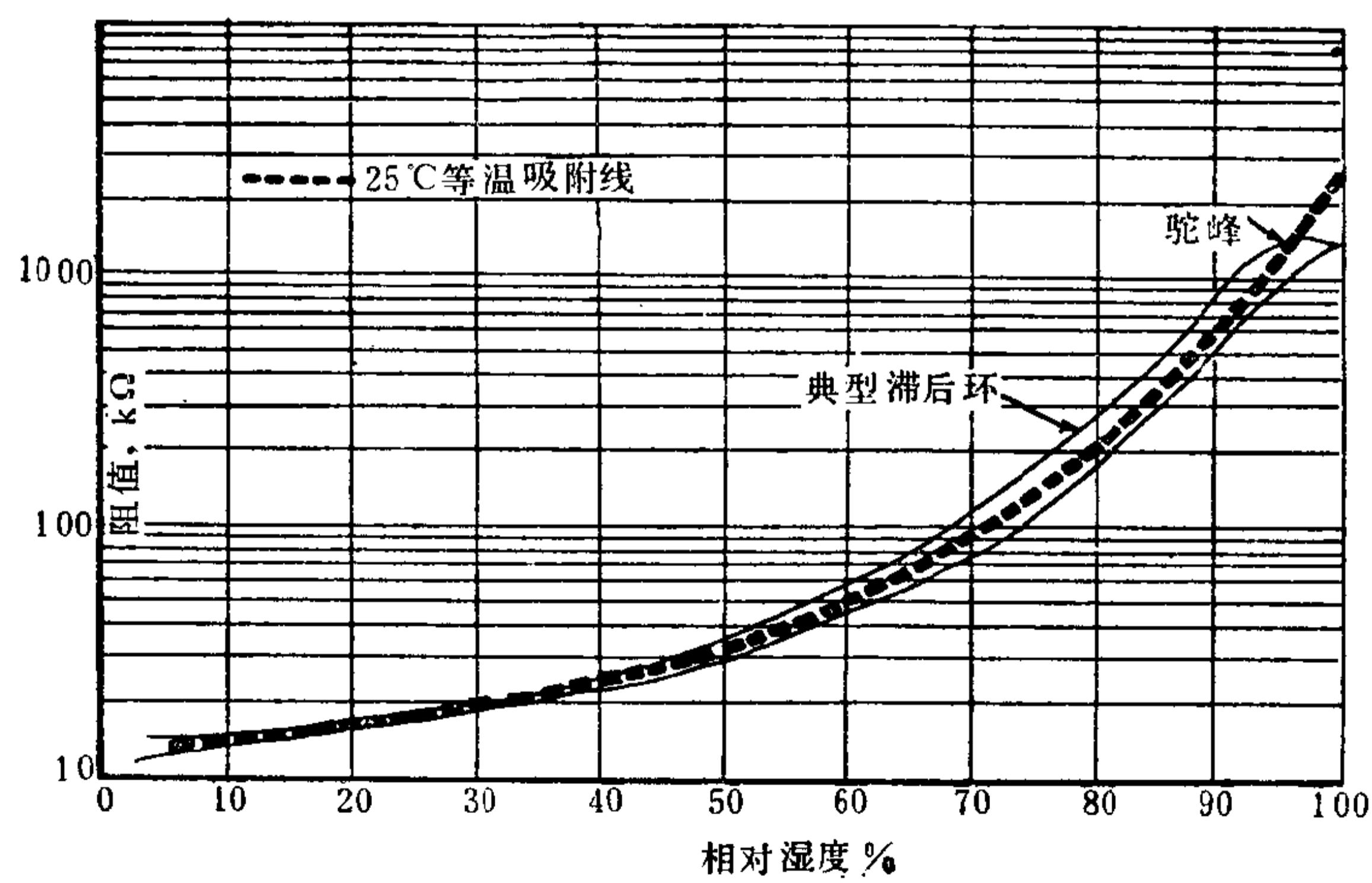


图2.5.10 碳湿敏元件的响应特性

线，如图 2.5.11 所示。其中每一条比阻等温线是按 $33\frac{1}{3}\% \text{ RH}$ 时比阻为 1 绘制的。一般说来，在电阻给定的情况下，湿度示值随温度的变化是一个简单的函数关系，但是由于元件之间性能的差异和数据分散性较大，难以对曲线左段相重合的现象作出合理的解释。研究表明，当温度低于冰点时不能指望湿度测量准确度优于 $10\% \text{ RH}$ 。

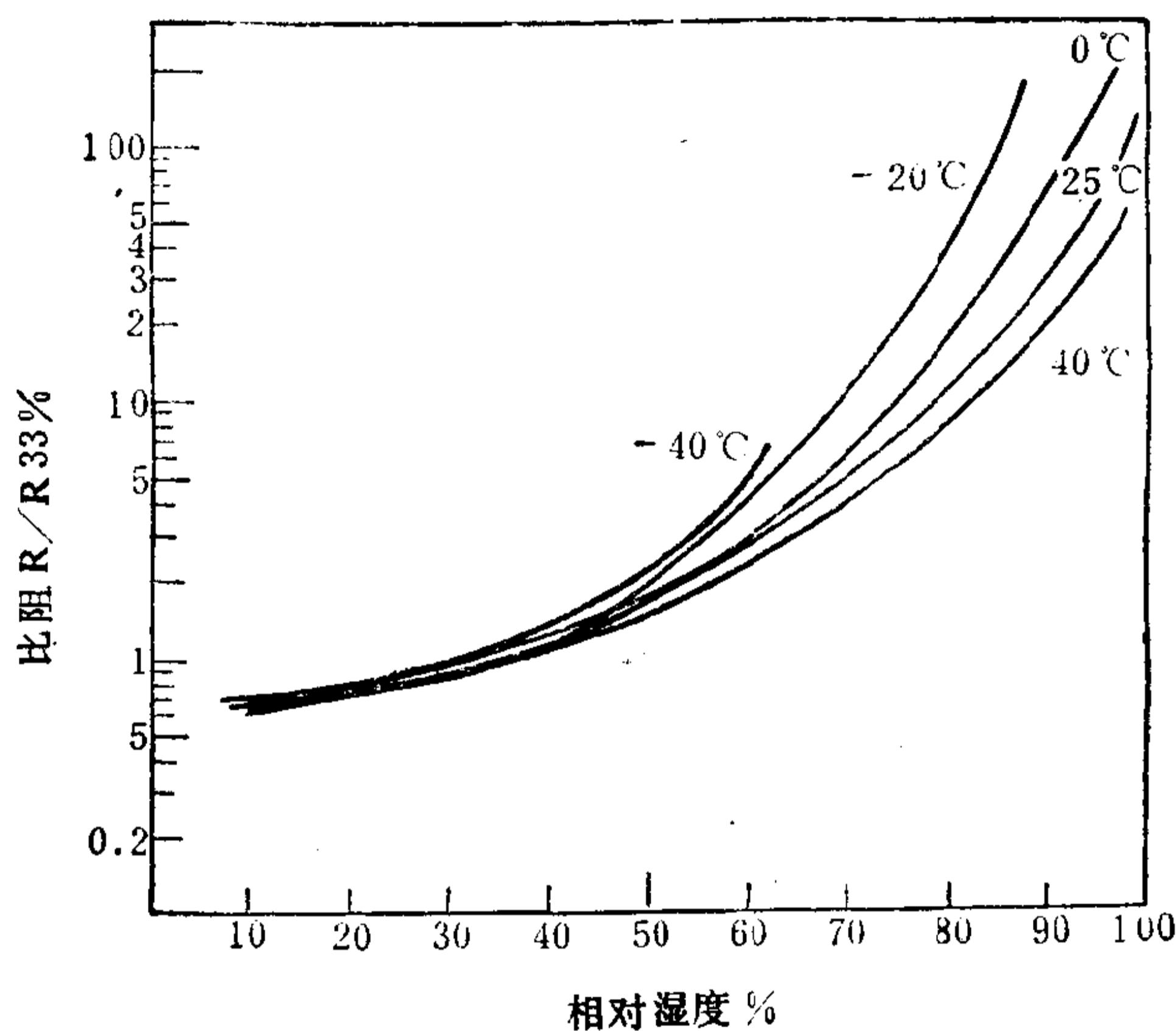


图 2.5.11 不同温度时碳湿敏元件的响应曲线

元件的时间常数 碳湿敏元件的响应速度比较快，美国元件的时间常数小于 2.5 s。这对探空元件来说是很重要的。从感湿机理来看，时间常数显然与感湿物质的吸水性、溶胀性及膜的厚度有关。元件的时间常数通常按达到平衡值的 63 % 给出。同其它利用物质吸湿特性测量湿度的传感器一样，元件一开始响应比较快，

主要是由于膜表层迅速吸附水汽造成的。这一阶段取决于吸附速率。第二阶段是表层的水分子继续向里扩散，元件达到平衡的时间取决于扩散速率和膜的厚度。在第二阶段膜的膨胀率达50%。阻值的变化速度仅为开始时的大约十分之一。

元件的稳定性 新制的元件性能不稳定，校正曲线随时间漂移。但经过老化处理后，性能逐渐趋于稳定。如果贮存条件(温度和湿度适当)，零点漂移将在允许的误差范围以内。钟志武等人的研究表明，经老化处理的元件置于用硅胶作干燥剂的干燥器内存放两年之后，重复性在±5%以内。由此可见，在元件制作中，老化处理是必不可少的，而且其性能还与贮存条件有关。

4. 元件工作机理的探讨

尽管碳湿敏元件的工作原理是简单的清楚的，但由于影响元件性能的因素很多，因此要对其工作机理作出理论解释是不容易的。一些文献曾经试图加以阐述，可是都不够令人满意。就以影响元件性能的重要因素之一的感湿物质而论，例如纤维素的膨胀性，其机理迄今还不完全清楚。似乎有一点是可以肯定的，即当水分子附着在HEC分子上时，引起分子链的扭曲。但当高分子链持续地受到来自某一方向的范德华力和化学剩余价力的作用时，HEC将逐渐变成有序结构。这种有序化结构导致吸湿容量减少，从而使元件的灵敏度下降。实验发现，当成膜液中加入润湿剂时，膜的溶胀和电的响应特性有所改善，这可能是由于润湿剂阻止HEC的结构有序化，并加大了膜内水分子的扩散速度，从而使响应速度快，时间常数减小。

关于元件制作中作为导电物质的碳黑种类的影响及其导电机理，同样是不够清楚的。从显微观察发现，膜中的碳粒分布是不均匀的，呈现堆状或块状。实验发现，元件在使用过程中，由于膜的不断膨胀和收缩，碳粒分布的均匀性不断恶化，堆状和块状的形成和发展速度明显增加。可以认为，这一过程和纤维素链的有序化使元件的电阻随时间而逐渐增加。

通过显微研究还发现碳粒堆和碳块的直径增至大约100至300 μm 时，出现脱离膜的倾向，显然这也是导致元件性能下降的原因之一。

此外，Stine 还对分散剂、凝胶剂、吸湿助剂等的作用机理以及膜的结构及其性质进行了初步探讨，他对有关机理的一些解释有助于我们进一步认识元件的工作机理，但总的来说，有许多问题还有待进行深入的探讨。

三、氧化铝湿度计

氧化铝湿度计的原型最早可追溯到 Koller^[21] 1941年发表的专利。他通过电化学方法在金属铝表面形成一层氧化膜，进而在膜上淀积一薄层金属。这样，铝基体和金属膜便构成了一个电容器。氧化层吸附水汽之后引起电抗的改变，湿度计的原理就是建立在这一电性质基础之上的。在其后的十余年中，这种方法并没有引起人们的注意。1953 年，Ansbaher 和 Jason^[22]发表关于水汽对阳极氧化铝电性质影响的文章之后，此法才开始为人们所重视。但是，由于对铝的阳极氧化膜的结构和形成机理缺乏足够的认识，敏感元件的性能始终未能达到实用的要求。直到 1963 年才由 Stover^[23,24]制作出第一个接近实用的传感器。此后，经过许多人的研究和改进^{[25]-[35]}，氧化铝湿度传感器才逐渐进入实用阶段。

氧化铝传感器的突出优点是：体积可以非常小（例如用于探空仪的湿敏元件仅 90 μm 厚、12mg 重），灵敏度高（测量下限达 -110 °C 露点），响应速度快（一般在 0.3 至 3 s 之间），测量信号直接以电参量的形式输出，大大简化了数据处理程序，等等。另外，它还适用于测量液体中的水分。如上特点正是工业和气象中的某些测量领域所希望的。因此它被认为是进行高空大气探测可供选择的几种合乎要求的传感器之一。也正是因为这些特点使人们对这种方法产生浓厚的兴趣。然而，遗憾的是尽管许多国家的专业人员为改进传感器的性能进行了不懈的努力，但是在探索生产质量稳定

的产品的工艺条件,以及提高性能稳定性等与实用有关的重要问题上始终未能取得重大的突破。因此,到目前为止,传感器通常只能在特定的条件和有限的范围内使用。近年来,这种方法在工业中的低霜点测量方面开始崭露头角。

1. 基本原理

传感器的核心部分是吸水的氧化铝层。Booker 和 Wood^[34]研究了它的形成和结构,提出一个理想化的结构模型,如图2.5.12所示。在这个模型中,氧化铝层布满平行且垂直于其平面的管状微孔,它从表面一直深入到氧化层的底部。这一结构模型后来进一

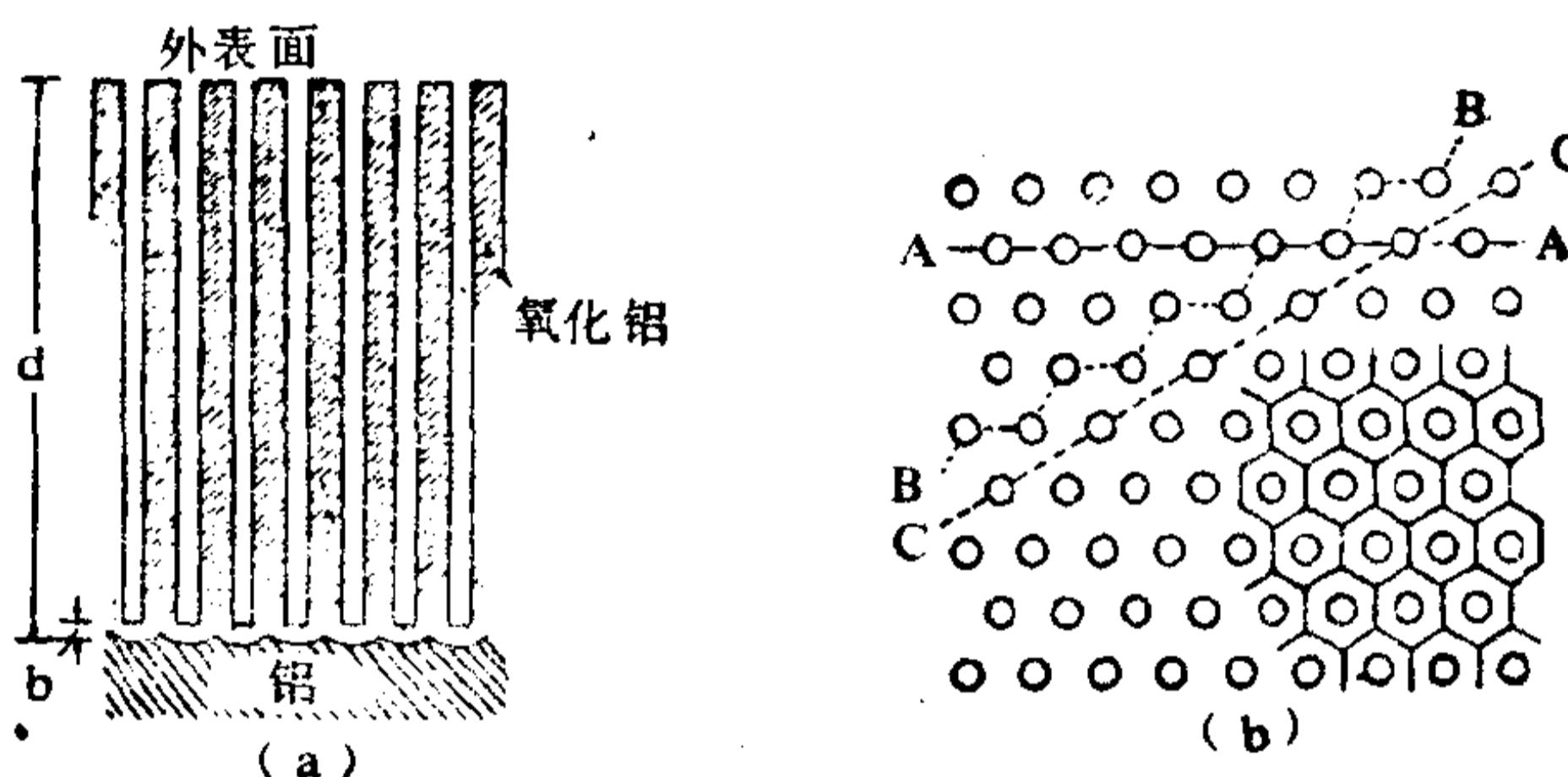


图2.5.12 (a)微孔结构的断面模型
(b)微孔结构的平面截面模型

步为高分辨率电子显微照片所证实。从照片中还可以看到微孔的大小差不多是相同的,并且近于均布。Booker 和 Wood 给出了下列有代表性的用硫酸作电解质形成的氧化膜数据:

*氧化膜厚度	30—127 μm
微孔距离	45—60 nm
微孔密度	13×10^9 个/cm ²
微孔底厚	约50nm或更小
*微孔直径	19—30 nm
*微孔容积/氧化膜体积	13%

* 与阳极化条件有关

微孔表面积

$0.2\text{m}^2/\text{cm}^2$ (氧化膜)

由上可见,多孔氧化铝膜具有很大的比表面,对水汽具有很强的吸附能力,而其结构的规律性则为制造规格一致,性能稳定的氧化膜提供了可能性。

Wood^[37]研究了这一由空气、氧化膜和水组成的体系的介电性质,发现在低湿情况下,其真实的介电常数值大约在3(当频率超过 $1\text{MHz}\text{s}^{-1}$ 时)和10(当频率为零时)之间变化,对于给定的频率,介电常数随水汽吸附量的增加而增加。

Jason^[38]根据阳极氧化膜的结构,提出了传感器的等效工作电路(见图2.5.13)从理论上阐述了传感器的特性。当微孔吸附水汽时,则形成深入膜层的平行电路。图2.5.13的 C_0 表示由厚度

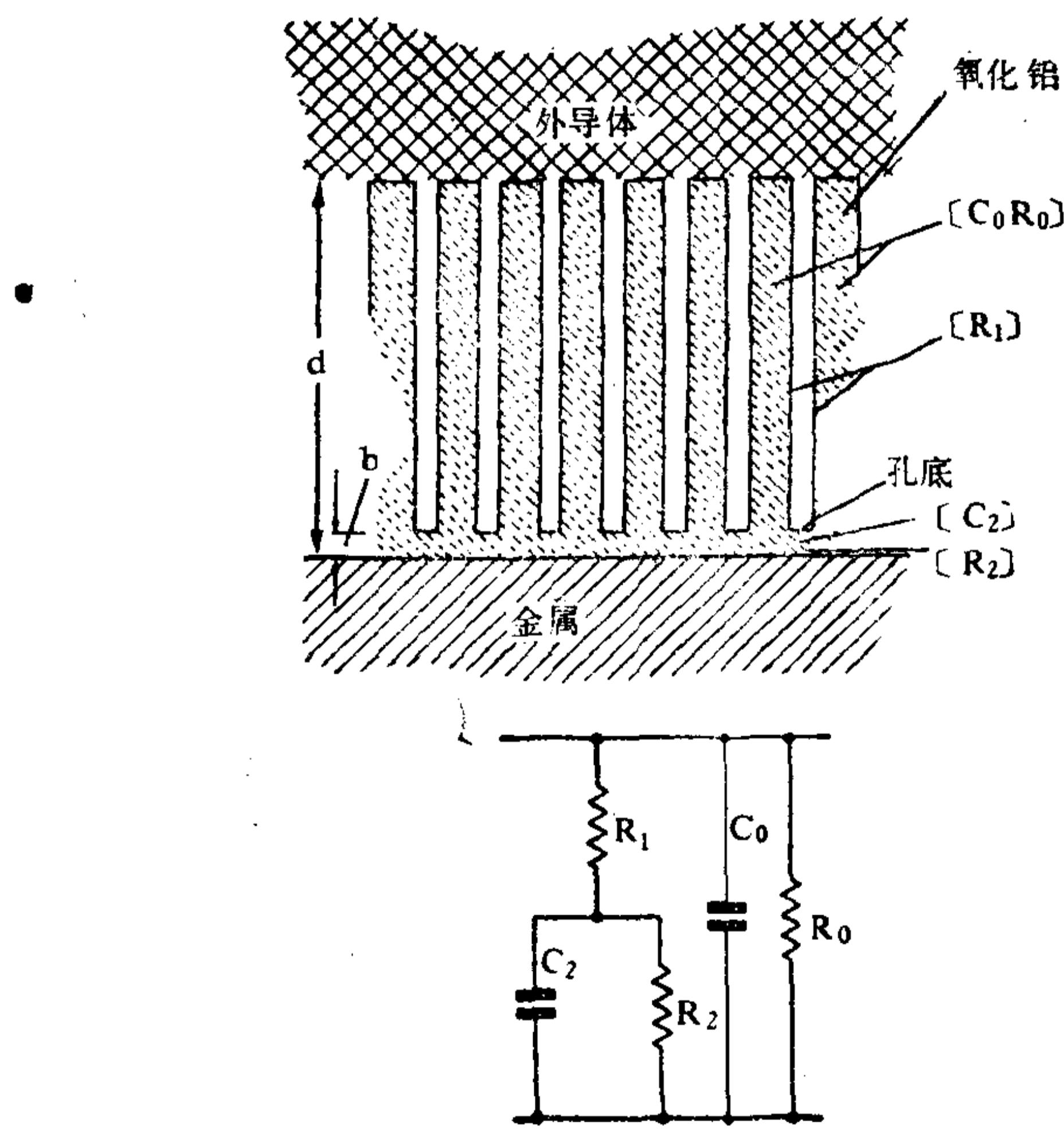


图2.5.13 传感器的等效电路

为 d 的氧化膜隔开的两电极之间的电容, R_0 表示氧化膜的漏电电阻, R_1 表示微孔内表面的电阻, C_2 和 R_2 分别表示孔底与铝基体之间的电容和漏电电阻。在低湿情况下, C_2 相对于 C_0 来说是很小的, 可忽略, 而 R_1 的值则很大。在增湿时, 由于孔壁吸附水汽, R_1 的值迅速减小, 与此同时 C_2 增大。假如湿度接近饱和, 微孔的表面电阻 R_1 几乎可以忽略不计, C_2 则由于孔底厚度很小而大幅度增加, 其增加量甚至比 C_0 高 100 倍。对比之下, C_0 、 R_0 和 R_2 随湿度的变化比较小。由此可见, 在湿度变化时, R_1 和 C_2 的变化是明显的, 是具有决定性影响的两个参量。

Jason 由上述等效电路导出了元件的阻抗随相对湿度变化的规律。他的理论有助于解释元件的一般特性, 然而还不足以完全解决实际中所遇到的一系列问题, 例如元件的老化等。

湿度计的一般电路如图 2.5.14 所示。由方波发生器输出的方波经传感器到达运算放大器的输入端, 被放大的交流信号经整流器变成直流, 然后由显示器指示读数。

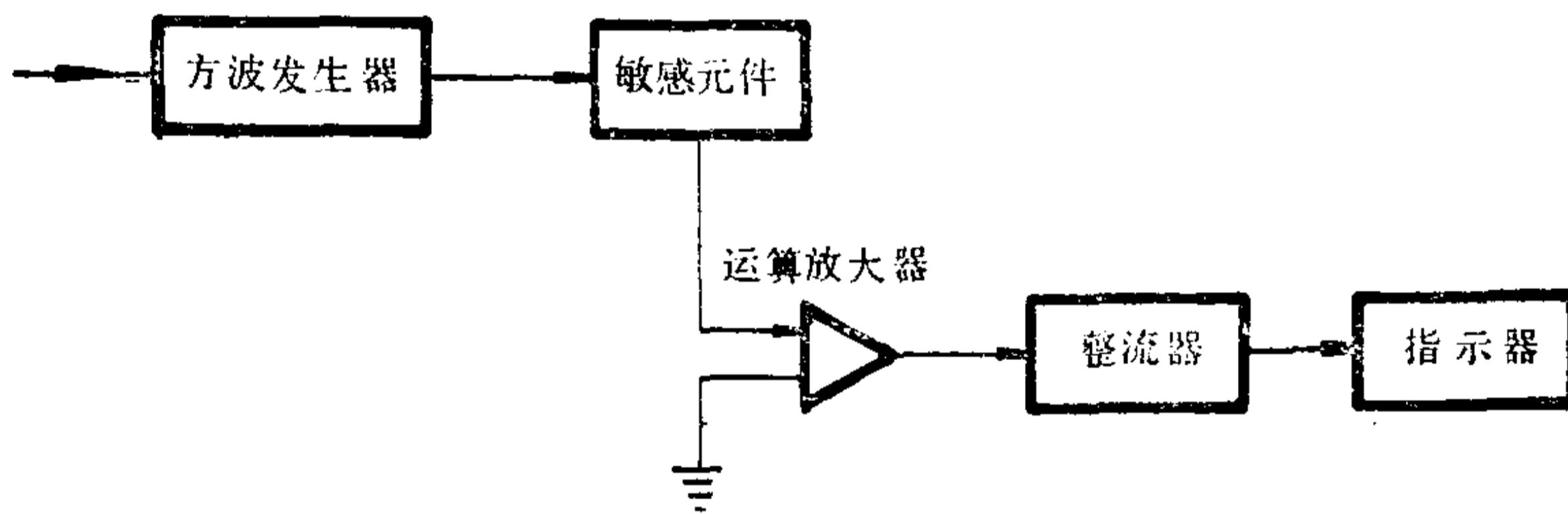


图2.5.14 湿度计的工作电路方框图

2. 传感器结构和阳极氧化工艺

传感器的结构如图 2.5.15 所示。氧化层上的电极膜可采用石墨和金、铝、铂、钯、镍铬合金等一系列金属。其中钯和镍铬合金具有良好的粘附性能, 而铂和金则具有化学惰性。成膜的方法一般采用喷涂或真空镀膜法。由于水汽直接穿过电极膜进入氧化铝

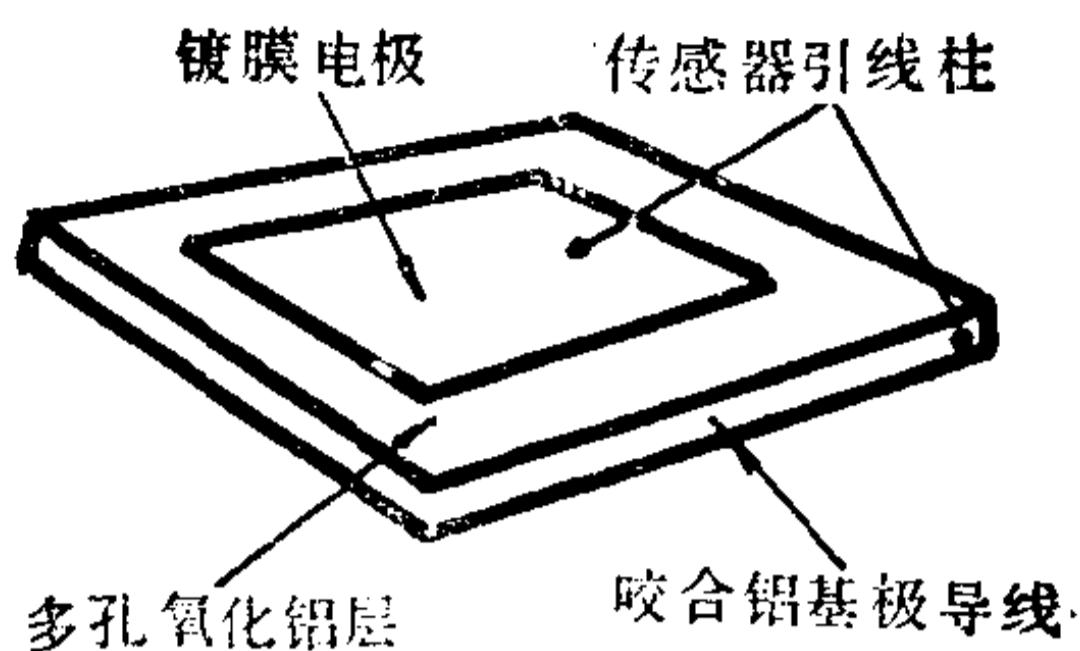


图2.5.15 传感器的结构示意图

层，因此电极膜越薄越好。用金膜时，电阻变化的典型值为 $0.3\text{--}3\Omega/\text{cm}^2$ ，用钯或镍铬合金时，阻值为15到 150Ω 。电极的导线采用细铜线或细金线，用银导电漆点粘在膜上。导线与膜应保持紧密机械接触。铝基极的导线可用铝条咬合，并用环氧树脂粘接固定。传感器的形式可以是棒状或片状，不同的形式分别采用不同的结构。敏感元件必须固定在具有电绝缘和机械稳定性的基座上。

传感器的特性与阳极氧化层的物理结构密切相关。而氧化层的结构则取决于阳极氧化的条件。随着电解质的成分、浓度、温度、氧化时间以及电流密度不同，其厚度和疏松性可能产生极大的差别。在这些因素中，电解质的成分对结构的影响尤为显著。一般来说，用酸作电解质形成的氧化层结构比较疏松，有较大的比表面积，对水汽有较大的吸附容量，对于湿度引起的电性质的变化比非疏松性结构要灵敏得多。此外，Jason对铬酸、草酸和硫酸所作的试验表明(见图2.5.16)，在氧化铝湿度传感器所存在的比较突出的老化问题上，用硫酸形成的氧化层相对于其余两种酸来说能够在比较宽的相对湿度范围内保持其灵敏度，而且能逐渐趋于稳定。他的实验结果为后人所采用。关于阳极氧化条件的研究，已有不少文献报导^{[39][40][41][42]}，综合起来，较为可取的条件如下：

(1) 材料：纯度在99.9%以上经化学抛光的铝棒或板。

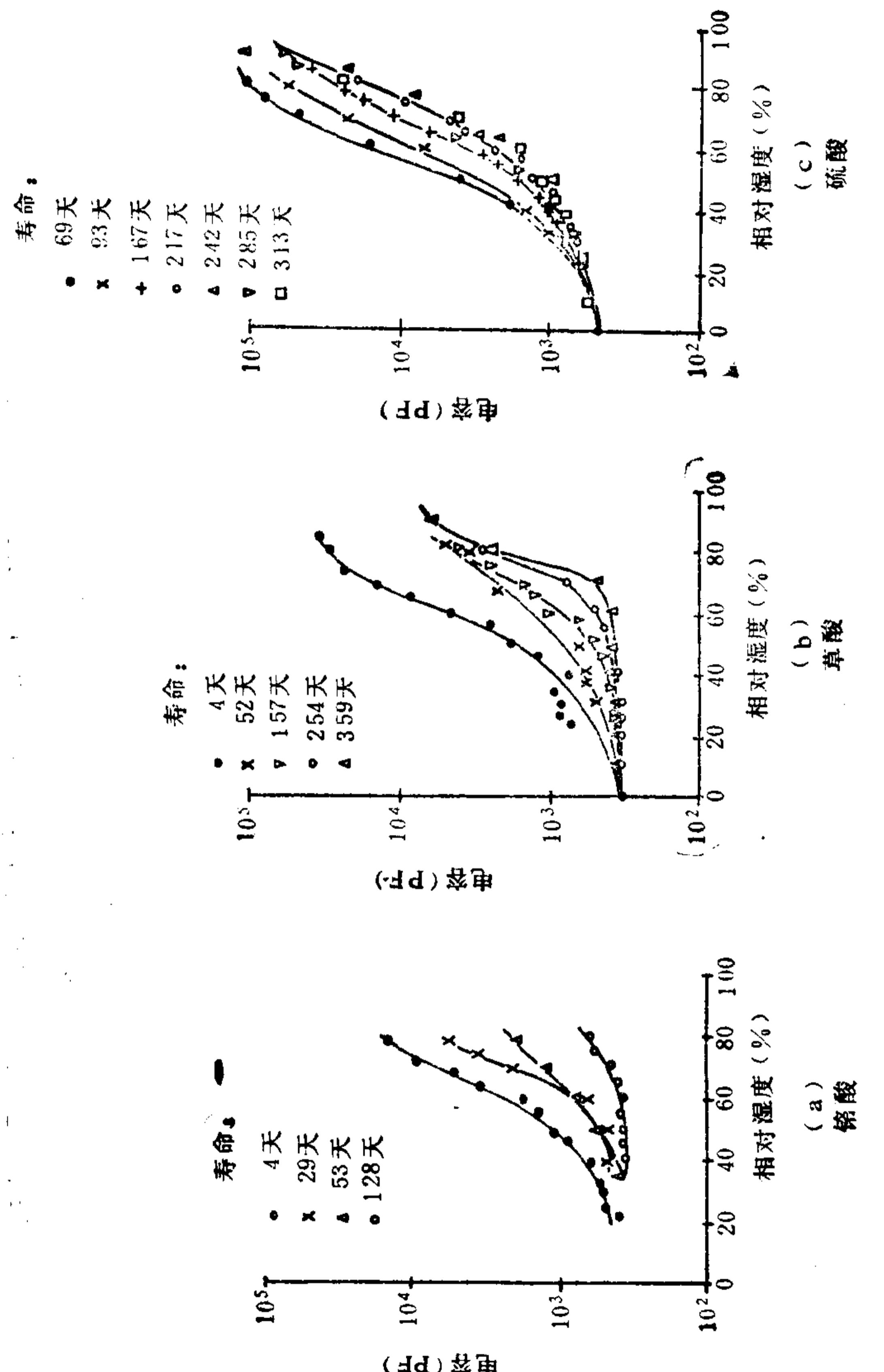


图2.5.16 阳极电解质对元件寿命的影响
 (a) 铬酸 (b) 草酸 (c) 硫酸

- (2) 电解质:浓度 50 %的硫酸。
- (3) 温度: 30°C。
- (4) 电流密度: 10—20 mA cm⁻² (铝表面)。
- (5) 阳极化时间: 30 min。
- (6) 阴极: 不锈钢、铅或铝。

在以上各条件下, 对金属铝的纯度要求不需要很严格, 原则上硫酸浓度和温度高, 形成的氧化层孔较多, 电容变化幅度比较大。阳极化时间长, 电流密度大, 得到的膜较厚, 这不但使电容值降低, 并且氧化层容易剥落。而采用适当的极化时间和较低的电流密度则可以得到厚度适中的氧化膜。

完成阳极氧化操作之后, 将所得到的厚度约 2.90 μm 的氧化膜用细砂纸小心磨薄到约 0.25 μm, 然后用蒸馏水煮沸 30min, 最后得到孔径约 70 Å, 平均孔距约 160 Å, 孔底厚约 11 Å 的硬水合型氧化铝膜。铝基体在 70 °C 下烘干。烘干的温度不宜过高, 否则容易使氧化膜发生龟裂。成品如果能用高倍显微镜检查、筛选更好, 以免在镀电极膜时由于氧化膜的缺陷造成短路或导致传感器的响应速度降低。

此外, 在传感器制作过程中还应注意两个问题: 一是导线和膜电极之间的接触电阻应做到可以忽略不计; 二是在氧化膜表面除电极外的部分不应用任何其它物质覆盖或沾污, 因为这可能导致捕集水分而引起滞后效应。

3. 传感器的一些主要特性

温度和压力的影响 传感器的工作原理建立在多孔氧化膜对被测气体中水汽的吸附平衡基础上, 这实质上类似于连续测定饱和条件下的水汽压。同它的测量准确度相比, 可以预期温度和压力对测量的影响是不大的。这一结论已为许多实验所证实。美国标准局^[43]对氧化铝湿度传感器特性的研究表明, 在 20°C 到 -60°C 的环境温度范围内, 其平均温度系数(即环境温度每变化一度引起的露/霜点温度的变化)为每度零点几度, 这同方法本身的测量误差

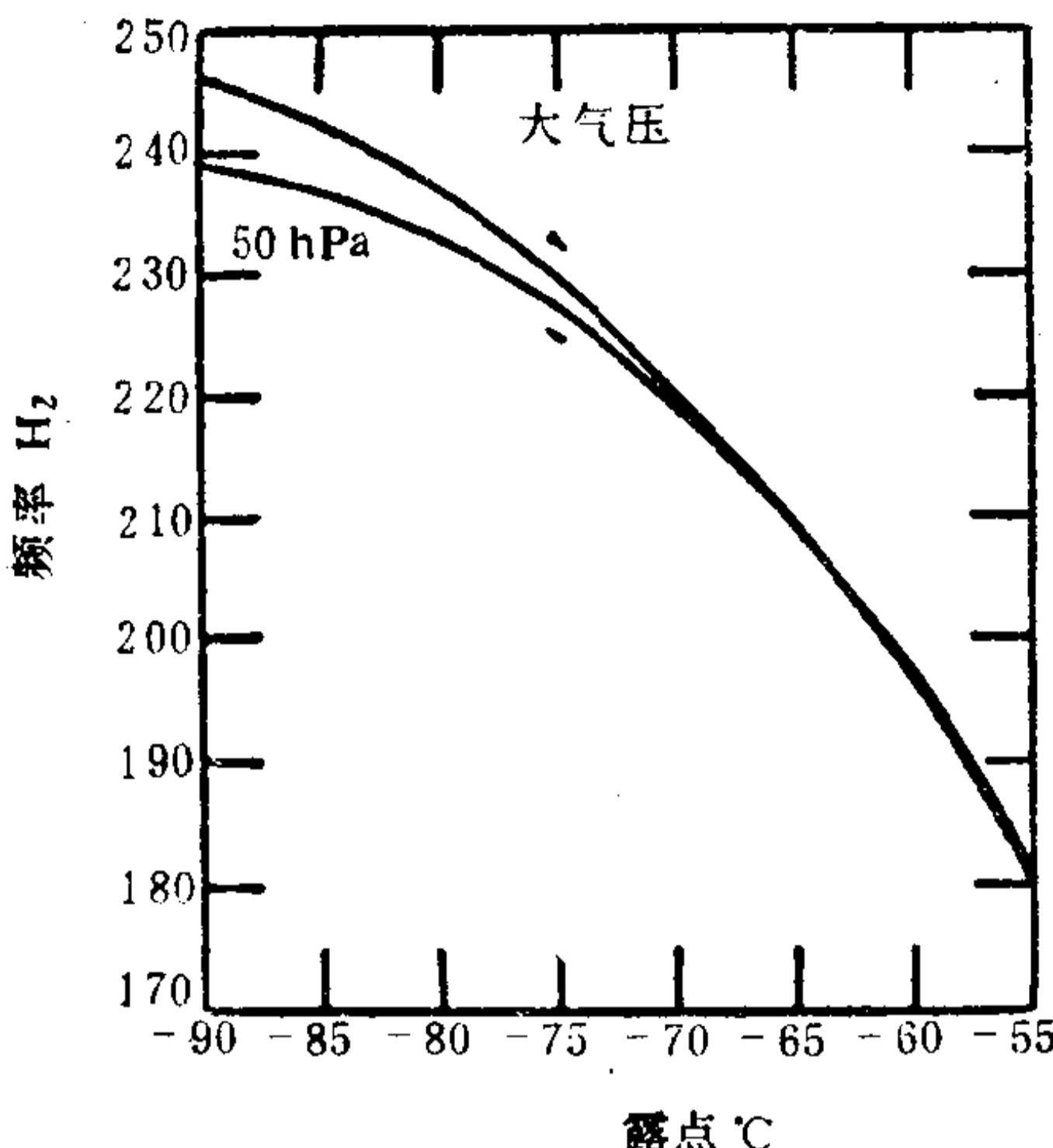


图2.5.17 环境压力的影响

相比还是比较小的。关于压力的试验如图2.5.17所示。曲线表明，在-55°C到-75°C霜点范围内压力的影响完全可以忽略不计。这同其它文献发表的研究结果相符。而在-75°C到-90°C霜点的范围内，压力的影响随霜点温度降低，其影响逐渐变得明显。但是，在实际工作中，对于-75°C以下的低霜点测量来说，较大的误差是可以允许的，如非具有特殊要求的精密测量，可以不考虑压力修正。

对水汽的响应特性 传感器在广阔的湿度范围内具有快速响应的特性，这似乎是众所公认的。从理论上来说，这一特性主要取决于水汽在多孔氧化膜上的吸附和解吸过程速度。表面吸附动力学研究表明，水分子从表面渗到微孔底部所需时间不到1s。然而，实际上元件的响应特性同理论分析并非完全一致，表现为开始时响应迅速，临终时较为缓慢。这种现象在湿度较高的情况下更为明显一些。对于这种现象存在两种解释。Jason^[18]认为，响应的前期表现快速，反映了水分子以吸附动力学表明的速度渗入到微孔底部的快速吸收过程。与此同时，存在着水分子向氧化铝晶格进行缓慢扩散的过程。这两种效应同时反映到电容随时间变化的

关系中。Jason 援引了 Day 借助于真空微天平研究经阳极化处理的直径 1.5 mm 的铝丝的吸附和解吸试验结果来说明这两种效应的存在。吸附(收)和解吸的水的质量随时间变化的实验曲线,如图 2.5.18 所示。比较曲线的斜率还可以看到降湿过程的响应速度比增湿过程要慢一些。Goodman 和 David^[19]从不同的角度解释这一现象。他们认为,对于较高湿度的情况,由于氧化层微孔周围存在缺口和裂缝,形成所谓“水阱”,尽管它们的存在对元件的电性质并不发生影响,但却延长了达到吸附平衡的时间。原因是开始吸附时,水分子渗入微孔的速度是迅速的,但随后液体从缺口

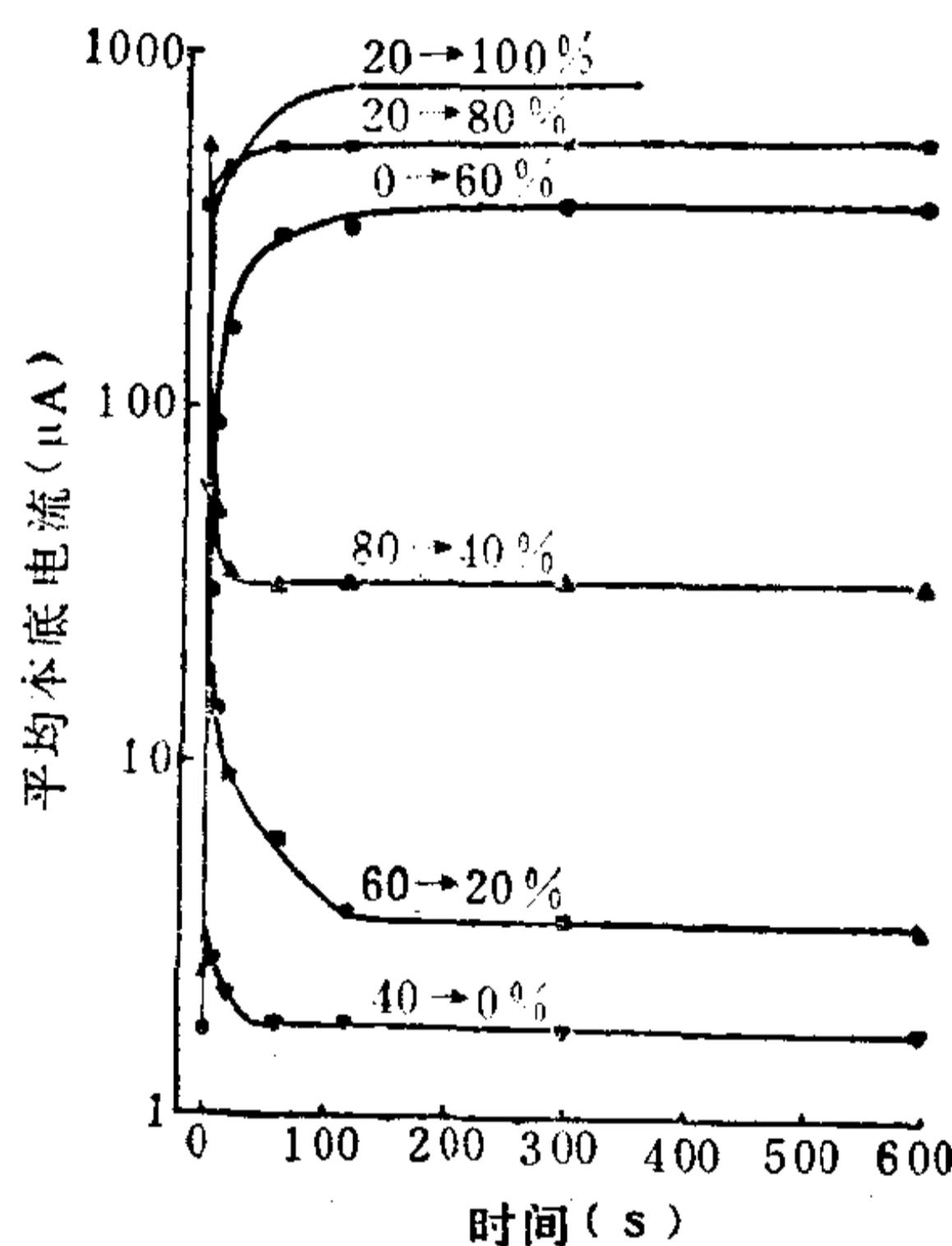


图2.5.18 硫酸阳极化处理元件的响应特性

和裂断扩散到微孔的过程却非常缓慢,从而推迟了达到吸附平衡的时间。为减小这种影响,他们将制成(包括电极引线粘接工序在内)的元件放到 200°C 到 350°C 的烘箱中烘烤 30 到 90 min,以消除缺口和裂缝。经过这种处理,多数元件的响应特性得到了显著的改善。

总的来说,氧化铝传感器的响应是快速的,时间常数一般在0.3到2s之间。

关于传感器的滞后性质,美国标准局的试验表明,随湿度范围而异,一般来说,在低霜点时滞差较小,在湿度较高的情况下滞差就比较大。表2.5.1给出了实验条件下的平均滞差和最大滞差。数据表明,除低湿范围外,传感器的滞后是比较明显的,长时间地暴露于湿环境将进一步加剧其滞后作用。

表 2.5.1 氧化铝湿度传感器的滞后试验

环境温度 (°C)	露-霜点范围 (°C)	最大滞差(°C露-霜点温度)						平均滞差(°C露-霜点温度)					
		1	2	3	4	5		1	2	3	4	5	
20	-53—-40	0.4	0.0	0.8	0.5	0.6	0.5	0.2	0.0	0.3	0.1	0.1	0.1
	-36—-20	0.3	0.4	0.2	0.3	0.0	0.2	0.1	0.2	0.0	0.2	0.0	0.1
	-18—-0	0.7	0.4	0.6	0.4	0.4	0.5	0.6	0.3	0.4	0.3	0.3	0.2
	-4—18	4.6	3.4	3.7	3.2	2.2	3.4	3.8	1.6	2.7	1.5	1.3	2.2
0	-53—-40	0.2	0.7	0.7	0.3	0.8	0.5	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1
	-36—-20	0.3	0.0	0.5	0.0	0.4	0.2	0.2	0.0	0.3	0.0	0.1	0.1
	-19—-1	3.5	3.5	3.4	2.4	2.9	3.2	2.9	2.7	2.8	2.0	2.2	2.5
-20	-53—-40	0.3	0.8	0.3	0.0	0.4	0.4	0.2	0.6	0.1	0.0	0.2	0.2
	-36—-21	1.6	1.9	1.4	1.0	1.2	1.4	1.0	1.1	1.1	0.8	0.9	1.0
-40	-68—-56	0.3	0.0	0.4	0.0	0.0	0.1	0.2	0.0	0.3	0.0	0.0	0.1
	-53—-41	0.5	2.2	0.9	1.1	0.8	1.1	0.3	1.4	0.7	0.8	0.6	0.8

对其它蒸气和气体的响应 众所周知,极性物质容易被表面吸附。因此,除水以外的极性物质都将对测量产生干扰。通常极性越强影响也越大。例如,苯是非极性物质,其极化作用近于零,尽管影响不大,但仍可以被传感器检出。而对极性很强的氨,其响应甚至超过水。响应灵敏度可与之相比的还有甲胺,乙胺和丙胺等。空气中的一些常见的带极性的污染气体,如二氧化碳、氮氧化物和臭氧等,在较低的浓度范围内,一般不干扰水汽的测定。

传感器对极性气体和水汽的响应无疑使它的应用范围受到限制，而且在测量中还应注意极性物质的干扰，这是方法本身固有的缺点。此外，传感器对油脂的污染也比较敏感。

稳定性 传感器制成之后，其湿敏性能随时间逐渐下降。这种现象称之为“老化”。它是构成元件性能不稳定的因素之一。Booker 和 Wood^[30]根据等效电路原理，首先对这种现象进行了解释。他们认为老化作用起因于氧化层微孔数目的逐渐减少和微孔中导电离子的迁移，使元件的性能发生变化。由于阳极化过程残存的硫酸对氧化铝的腐蚀作用，导致微孔堵塞，这是难以避免的。同时，在极化过程产生的导电离子缓慢地向孔壁和孔基的晶格扩散，从游离状态趋于固定的位置。显然，这些过程将改变元件的电性质。此外，还有人认为，元件长期存放，在外界条件下，孔基氧化铝层从无定形结构逐渐转化为晶形结构，从而改变了元件的电性质。

为解决老化问题，多年来各国的研究人员进行了不懈的努力，作过各种各样的尝试^{[38][39][41]}。其中为人们普遍重视的途径是使用各种大型离子的盐类饱和溶液对元件进行后处理。根据扩散过程动力学原理，这些大型离子渗入并保持在微孔壁的表层，抑制了离子的迁移，从而使元件的性能趋于稳定。在试验过的许多盐类中，一般认为钨酸钠的效果较好。其次，是用热水浸煮，或再辅以超声波清洗。此外，也有人采用将元件放在一定的温湿度环境中进行自然老化和人工老化的方法。实践证明，上述方法都取得了不同程度的效果，但都未能从根本上解决老化问题。

构成元件性能不稳定的另外一个因素是零点飘移。传感器由于贮存条件或环境条件不同会引起校正曲线位移，也就是说，传感器的校正曲线随条件(主要是湿度)而变。在实际测量中表现为对于同一湿度，若传感器贮存条件不固定，则测量结果重复性差；使用时的条件与校正时的条件不同将会产生相当大的误差。由此可见，零点漂移给应用带来了额外困难和问题。

美国标准局^[43]对传感器的短期和长期稳定性进行了试验，结果表现出滞后特性，见图 2.5.19 和图 2.5.20。长期稳定性的实验条件是环境温度分别为 20°C 和 -40°C，压力为 5000Pa，霜点温度低至 -100°C。20°C 等温线平均漂移 5.1°C 霜点，最大漂移 8.5°C 霜点。-40°C 等温线平均漂移和最大漂移分别为 1.4°C 和 2.9°C 霜点。长期稳定性试验结果表明，这种传感器的漂移是严重的，同时也发现在低温条件下贮存，其性能比较稳定。他们还预料，在较高的湿度下，漂移现象将会更为明显。不过实验者强调：试验元件未曾在 90% 以上相对湿度的环境中暴露过，也不知道对于常规生产的元件这些结果是否有代表性。

鉴于这种类型湿度传感器不稳定的因素较多，因而，来自各方面的实验结果不尽相符，对传感器的评价也有程度上的差别。目前，比较一致的认识是，它有很多诱人的优点，但仍然存在一些悬而未决的问题，有待进一步研究和改进。尽管传感器的精度和准确度不够理想（特别对于高湿测量是如此），但对于元件有较大误差的低霜点范围的测量，仍然不失为一种可取的手段。Shaw^[44]^[45]采用将传感器贮存在干燥室的办法，在低湿范围内取得了大约 ±2°C 的测量精度。该仪器已普遍应用于工业测量。

四、陶瓷湿度传感器

在湿度测量领域中，对于低湿和高湿及其在低温和高温条件下的测量，到目前为止仍然是一个薄弱环节，而其中又以高温条件下的湿度测量技术最为落后。以往，通风干湿球湿度计几乎是在这个温度条件下可以使用的唯一方法，而该法在实际使用中亦存在种种问题，无法令人满意。另一方面，科学技术的进展，要求在高温下测量湿度的场合越来越多，例如水泥、金属冶炼、食品加工等涉及工艺条件和质量控制的许多工业过程的湿度测量与控制。因此，自六十年代起，许多国家的企业部门开始竞相研制适用于高温条件下进行测量的湿度传感器。

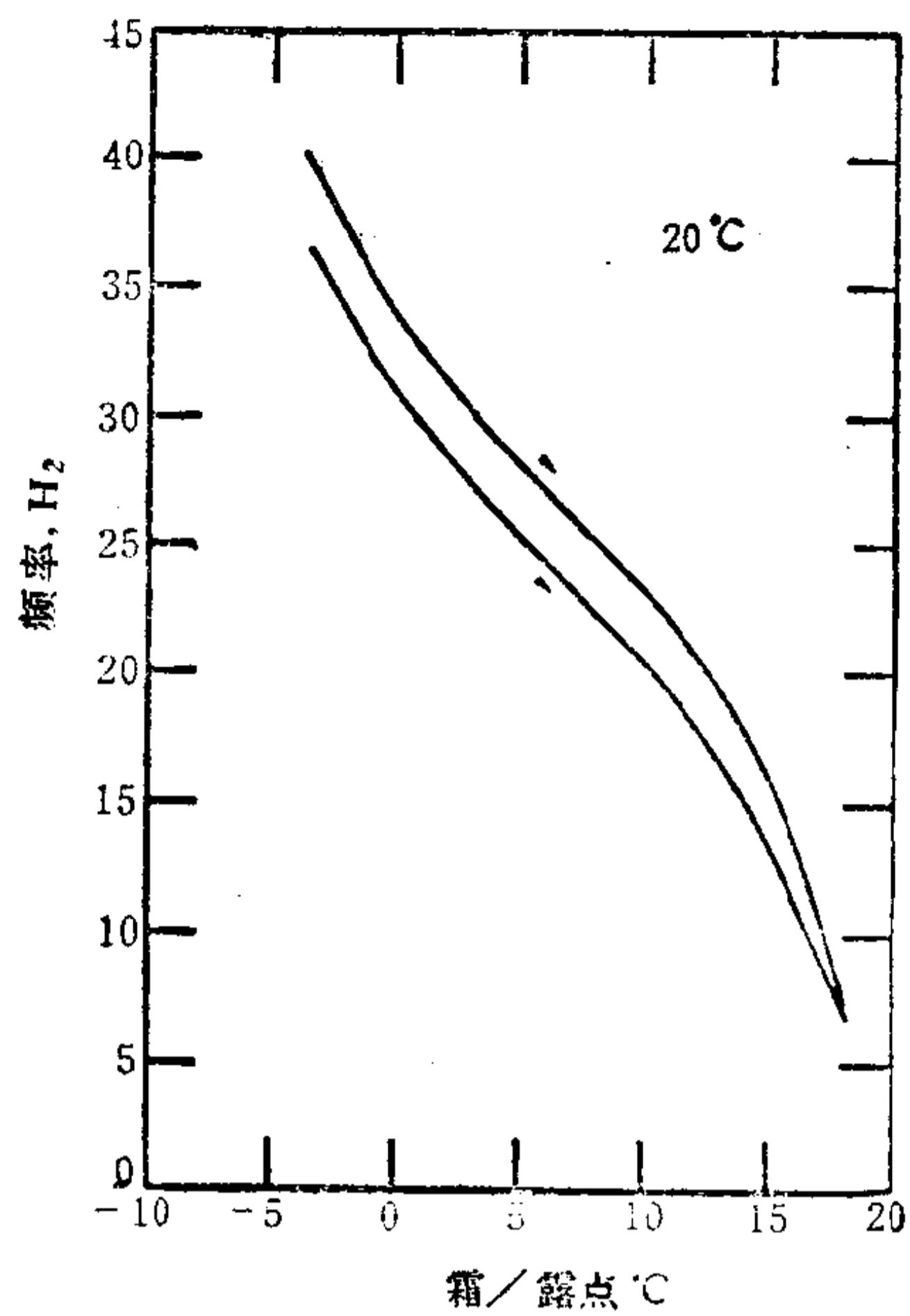


图2.5.19 元件短期重复性(两天)

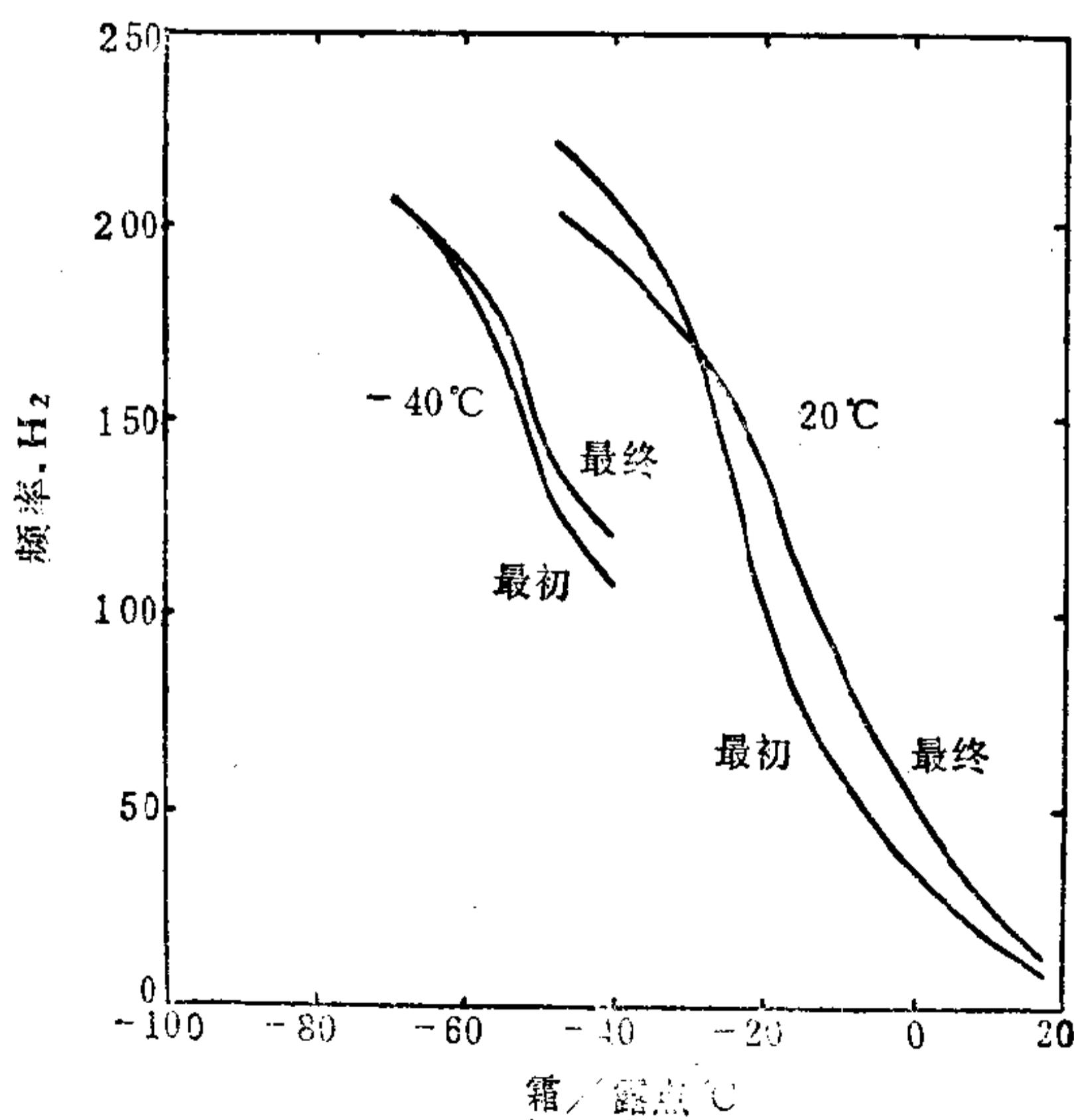


图2.5.20 元件的长期重复性，“最初”和“最终”时间间隔为五个月

考虑到传感器的使用条件，人们很自然地把探索方向着眼于既具有吸水性又能耐高温的某些无机物上。六十年代初，Honeywell 公司的 Amdur 等人^[46]率先研制出第一个这种类型的元件。该传感器用陶土经文火烧结而成，进而用具有吸湿性的氟化锂或碳酸锂溶液浸渍，再用蒸馏水煮几次，烘干之后在其表面镀上一层金膜作为电极。试验结果表明，这种元件不仅能耐高温，而且对高湿测量显示出良好的特性。但是在其稳定性试验中发现特性曲线随时间缓慢漂移，同时对污染极为敏感。为了消除污染的影响，研究者在传感器上设置了一种防护装置。这一措施缓和了漂移的速度，但却始终未能在工业中推广使用。因此该公司放弃了对这种元件的进一步研究。

六十年代中期，加纳^[47]制成使用 Fe_3O_4 浆料作为感湿层的传感器。自此以后，随着对多孔物质介电性质及其吸收水汽机理研究的深入进行，陶瓷元件的发展很快。横沟雄等二人^[48]综述了 1966—1976 年间出现的 15 种陶瓷元件，并对其中 6 种的制作方法、性能等进行了扼要的介绍。到目前为止，在为数众多的陶瓷湿度传感器中，性能最好，并且具有代表性的是 1978 年由新田恒治等人^[49] 和英国 Lee-Dickens 公司^[50]先后研制成功的以 $\text{MgCr}_2\text{O}_4-\text{TiO}_2$ 作感湿材料、 RuO_2 作电极的元件。这种元件的特点是体积小，测量范围和工作温度范围宽，响应速度快，精度高，并能周期性地通过高温加热方法自动消除污染影响，使元件的特性保持稳定。

陶瓷传感器的感湿物由一种或多种金属氧化物烧结，或把它调成浆料涂覆在玻璃、陶瓷等烧结物上烘烤而成。常见于文献的有 MgCr_2O_4 、 Fe_3O_4 、 TiO_2 、 K_2O 及构型为 ABO_3 （如 MgTiO_3 、 KTaO_3 、 BaZrO_3 、 NaNbO_3 等等）和 Me_2O_3 （ $\text{Me}=\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al}$ 等）的一系列化合物。其工作原理建立在多孔物质的微孔吸附水汽使电阻、电容和介电常数发生变化这一基础之上。因此它基本上与前述氧化铝湿度传感器属于同一类型的元件。一般来说，烧结型传

感器的性能要比涂覆膜型要好一些。

由于人类对改善生存环境的要求，以及许多现代化生产过程需要同时对温度、湿度等参数及气体成分进行测控，所以近年来传感器正朝着多功能的方向发展。实践已经证明，陶瓷元件不仅具有湿敏特性，而且还可以作为感温元件和气敏元件。这些特性使它极有可能成为一种有发展前途的多功能传感器。寺田、福岛、新田等人在这方面已经迈出了颇为成功的第一步。他们于1980年研制成称之为“湿瓷-II型”和“湿瓷-III型”的多功能传感器^{[51][52]}。前者可测控温度和湿度，主要用于空调，后者可用来测量湿度和诸如酒精等多种有机蒸气，主要用于食品加工方面。作为有代表性的例子，下面我们选择其中的“湿瓷-II型”，温湿度传感器作较为详细的介绍。

1. 工作原理

传感器“湿瓷-II型”由钛酸钡-钛酸锶系构成，其介电常数随温度而变化，同时具有能吸收水汽的微孔，正是这两种特性构成了传感器的工作基础。这种多孔陶瓷的孔径范围是0.05—0.5μm，孔率达25—40%。

多孔陶瓷的等效电路如图2.5.21所示。图中C是其某一温度下的静电容量，R是在同一温度的环境中微孔表面吸附水汽产

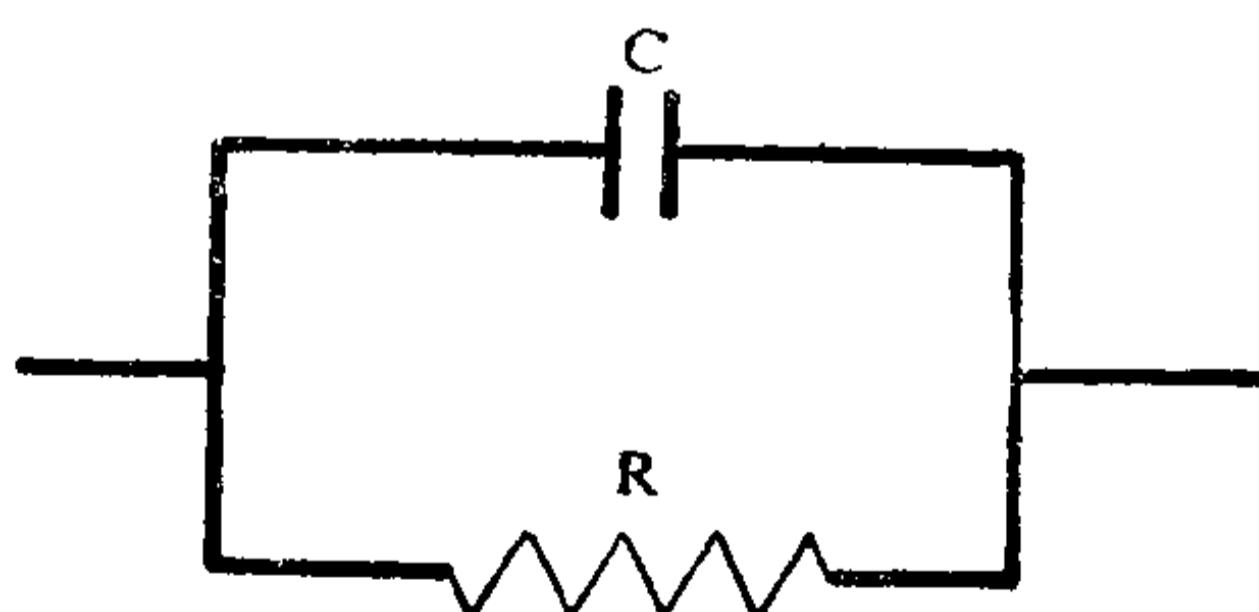


图2.5.21 多孔介电陶瓷的等效电路

生的电阻。因此，只要测定电容和电阻就可以分别求出相应的温度和湿度。从转换器的角度来考虑时，这种介电物质的居里温度的存在，是它有别于其它材料之处。若有效地利用其居里温度，

则能发挥它作为温度传感器的独有价值。

当在这种介电陶瓷上安装电极、并施加电场 E 时，作为温度传感器，其温度系数 $\Delta\epsilon/\Delta T$ 在居里温度 T_c 以上时(一般电介质)服从 Curie-Weiss 法则：

$$[\epsilon]_{T>T_c} = \frac{K}{T - T_c} \quad (2.5.6)$$

在居里温度以下，即 $T < T_c$ 时(强电介质)则为

$$[\epsilon]_{T < T_c} = \frac{2K}{T_c - T} \quad (2.5.7)$$

式中 K 为居里常数。

但是，在 $T < T_c$ 时， ϵ 的滞后作用大，所以作为传感器是不合适的。因此良好的介电陶瓷的温度系数应为：

$$\left[\frac{\Delta\epsilon}{\Delta T} \right]_{T>T_c} = \frac{K}{(T - T_c)^2} \quad (2.5.8)$$

另一方面，这种多孔陶瓷几乎所有微孔都与外界环境相通，所以水汽能非常容易地被元件吸附，并且在很短时间内吸附与解吸就能达到平衡状态。由于这一性质，使它的电性能迅速变化。

陶瓷温湿度传感器就是基于以上原理制作的。

2. 传感器材料的选择

从要求传感器能同时测量温度和湿度这一特性出发，元件首先必须是能按照上述原理进行工作的多孔性烧结体。此外，考虑到传感器在成分复杂的环境中使用时容易受其它气体，包括各种有机物蒸气的影响，使其性能发生变化，所以，应当设法消除污染影响使之复原。简便和合理的方法是采用高温加热。因此，传感器的制作材料应当符合下述几个原则：

- (1) 用同一个元件分别把温度和湿度转换成电信号输出。
- (2) 温、湿度的输出信号分离性好。
- (3) 需要有耐氧化还原、耐热、机械强度高等特性。

根据以上原则，通过大量的研究和试验，寺田等人发现 ABO_3 系化合物具有良好的温湿特性，并确定把 $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ ($x=0$ —

t)系作为传感器的材料。他们还进行了掺入各种助剂的试验，证明 BaZrO_3 、 CaTiO_3 等化合物可以改善传感器的介电常数-温度特性， MgCrO_4 等能提高其湿敏性能，并给出了烧结体的介电及电传导性质的试验结果。

3. 传感器的结构及其制作的简要工艺

传感器的结构如图 2.5.22 所示。在烧结陶瓷薄片的两个平面上涂覆一层 RuO_2 作为电极，用铂铱合金作电极引线。涂覆并经烘烤成型的 RuO_2 层也是一种多孔物质，它几乎不影响水汽的吸附与解吸的平衡时间，同时其膨胀系数同烧结体相近，因而具有相当高的粘合强度。清洁传感器所需要的高温热源位于传感器的边缘。这里采用的是傍热法，也可以采用直热法，即用大电流通过电极，在短时间内达到 500°C 的高温。利用陶瓷烧结体本身具有的高温热敏电阻特性自行控制加热温度。

传感器制做的简要步骤是：首先将 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 系混合物在 $1000-1200^\circ\text{C}$ 下预烧 4 小时成型，然后在 $1200-1300^\circ\text{C}$ 的氧化气氛中烧结，并按 $4 \times 4 \times 0.25\text{mm}$ 的规格切割成薄片，用掩模印刷法涂上 RuO_2 浆料，在 800°C 下烧结。电极引线亦用 RuO_2 浆料烧结法固定。

4. 传感器的主要特性

传感器具有感温和感湿特性，下面按此分述。

温度传感器特性 图 2.5.23 为这种传感器有代表性的感温特性曲线。如图所示，在 $-20-+20^\circ\text{C}$ 范围内基本上呈线性，而且灵敏度高。而在 $+20^\circ\text{C}$ 以上，曲线的斜率开始减小。实验表明，传感器几乎没有滞后现象，但在进行高湿测量时会受到温度的影响，不过与通用的传感器相比不算严重。在温度高于 150°C 时，传感器表现出一般热敏电阻的特性，见图 2.5.24。

湿度传感器特性 传感器的湿敏性能如图 2.5.25 所示。其电阻随湿度增加而减小。相对湿度小于 60% 时，电阻变化较大，大于 60% 时变化则较小。没有发现明显的湿滞现象。由于特性曲

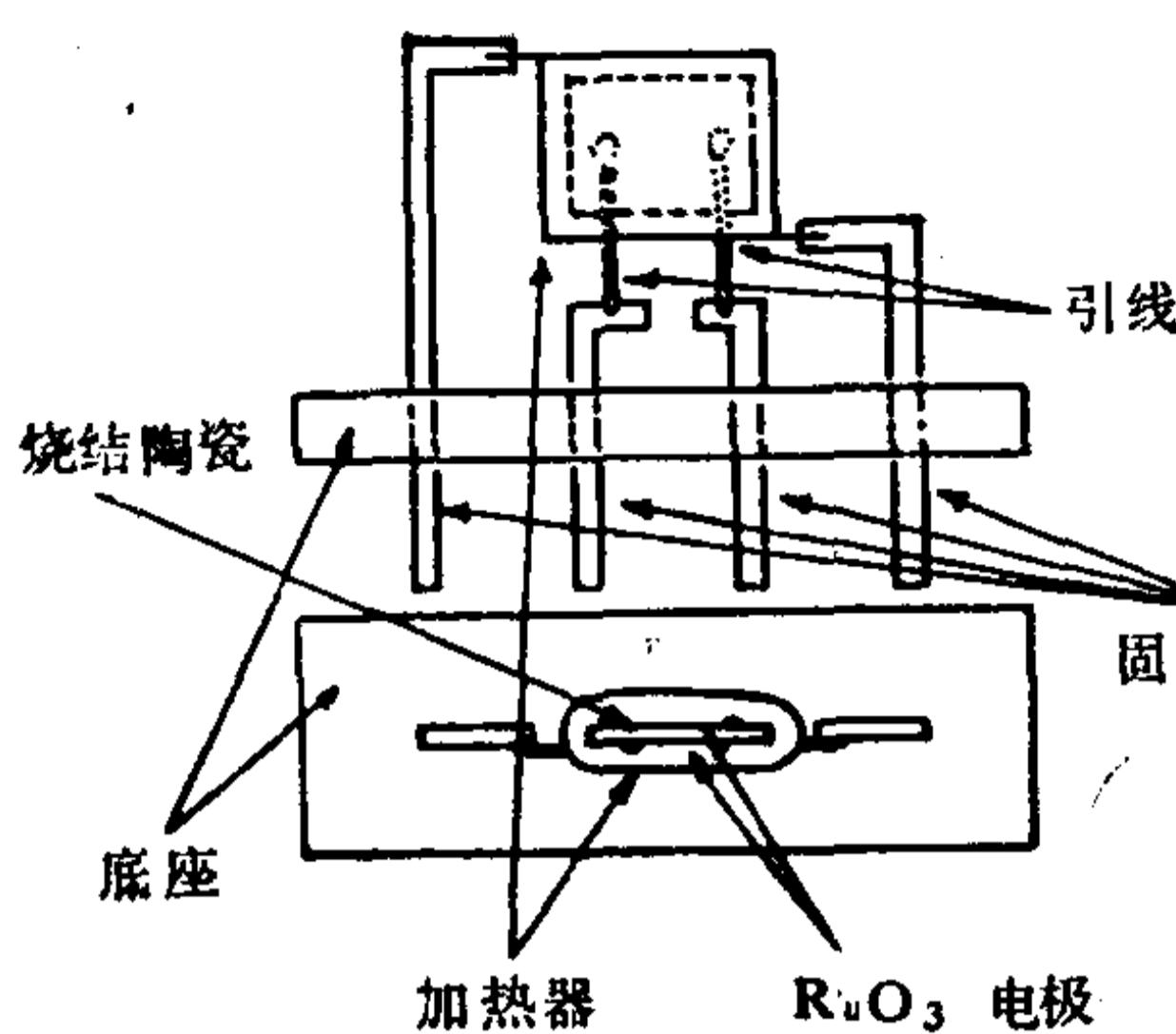


图2.5.22 传感器结构图

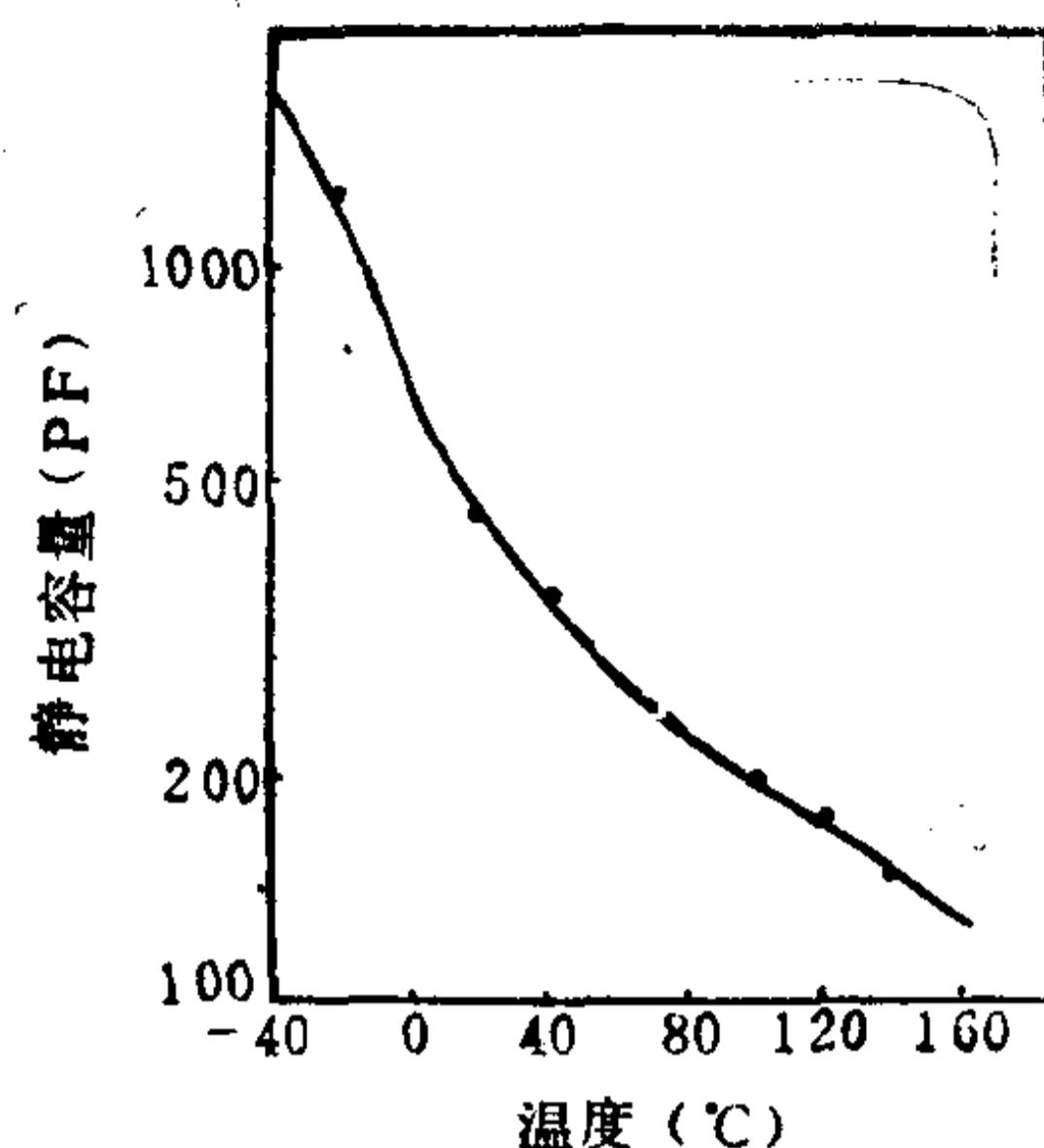


图2.5.23 传感器的温度-电容特性曲线

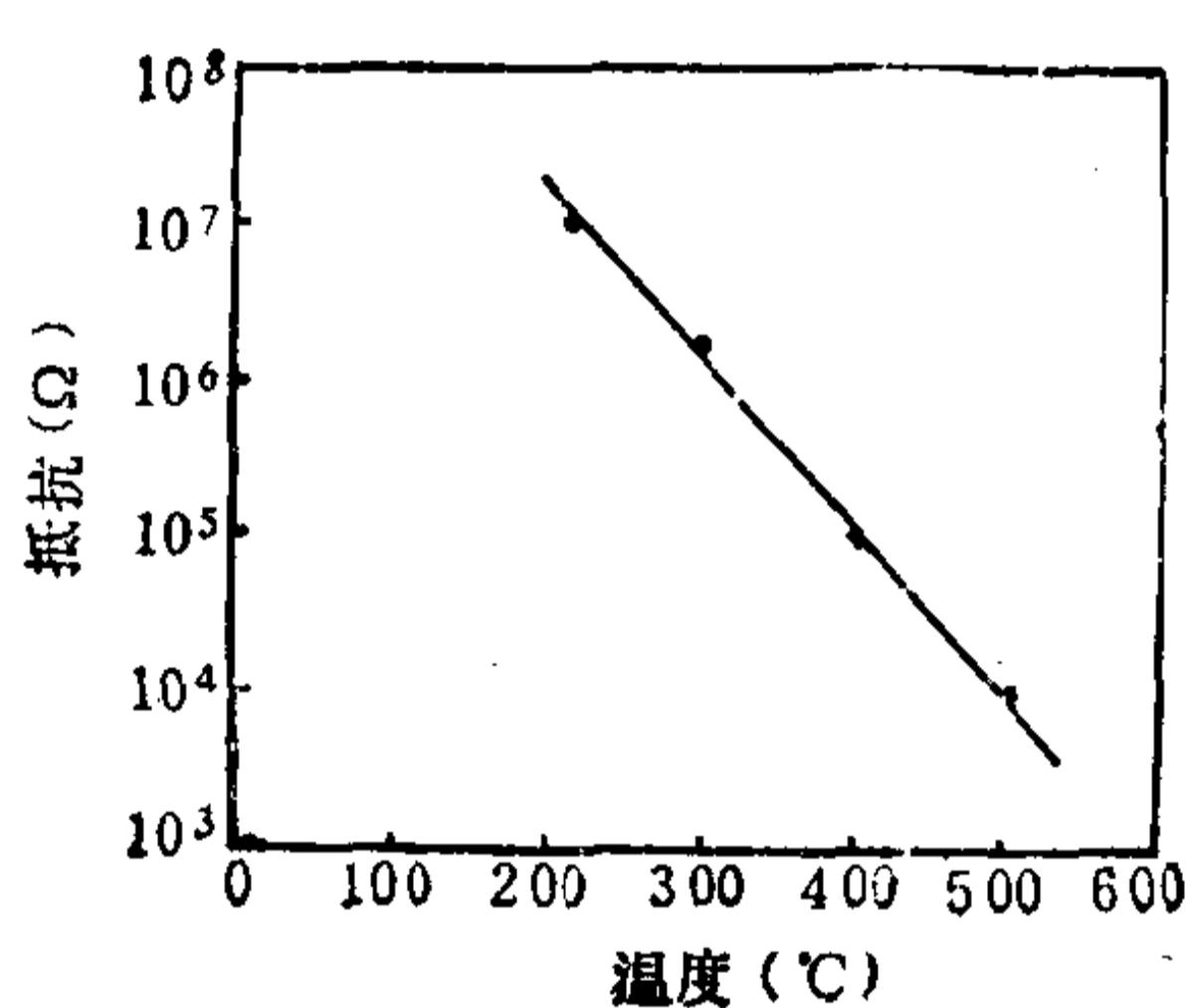


图2.5.24 传感器的电阻-温度特性曲线(相对湿度低于1%)

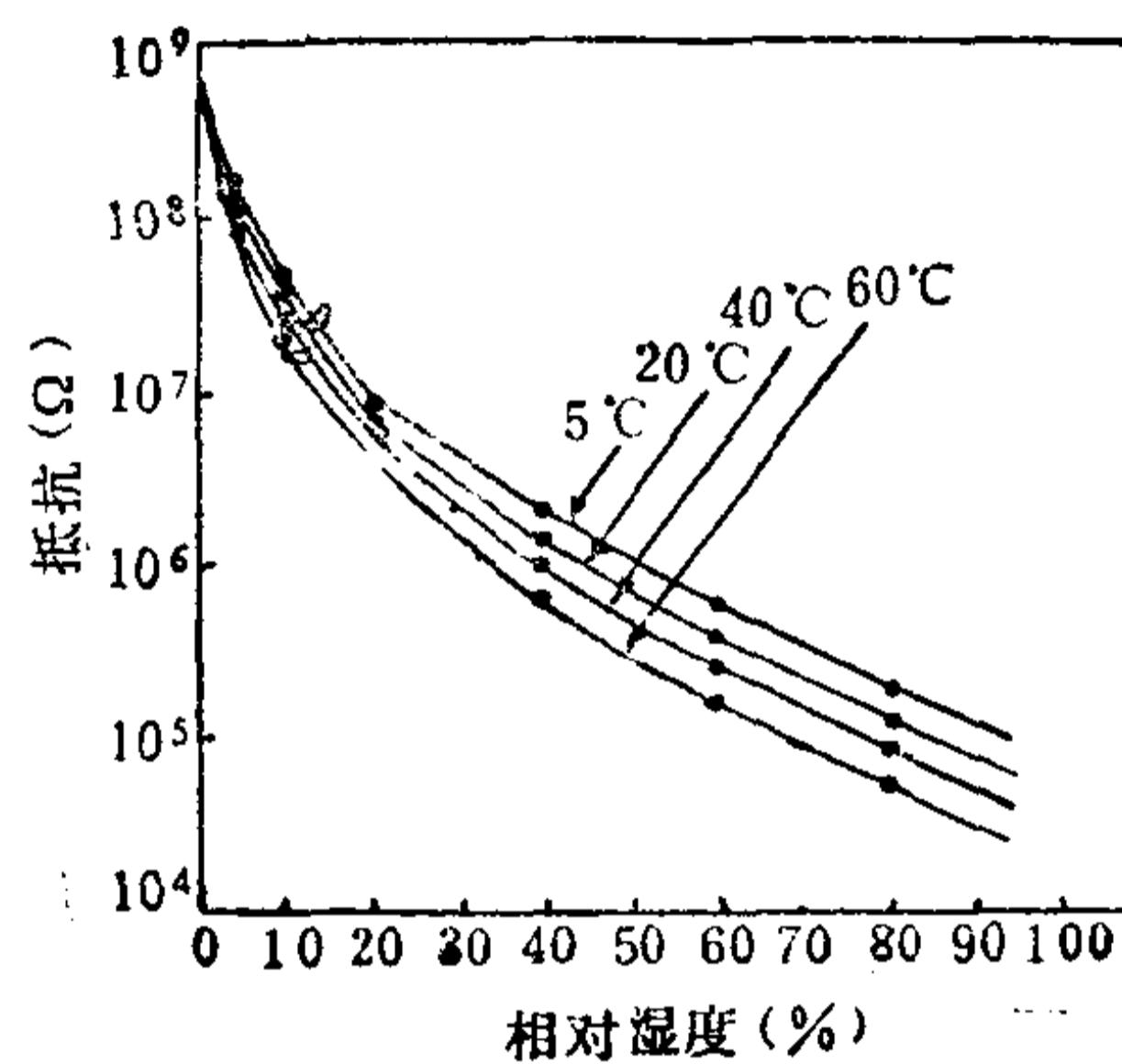


图2.5.25 传感器的温度-电阻特性与温度的关系

线的非线性，所以在进行精确测量时可通过适当的电路进行补偿。

传感器的响应特性 传感器的温度和湿度响应特性曲线分别见图 2.5.26 和图 2.5.27，由图 2.5.26 可见，在 40—60% RH 的气氛中，温度从 20℃ 变到 90℃ 达到平衡所需要的时间为 10s。在温度为 20℃ 空气中，相对湿度从 10% 变到 50% 和从 90% 变到 50% 达到平衡的时间亦可从图 2.5.27 看出。

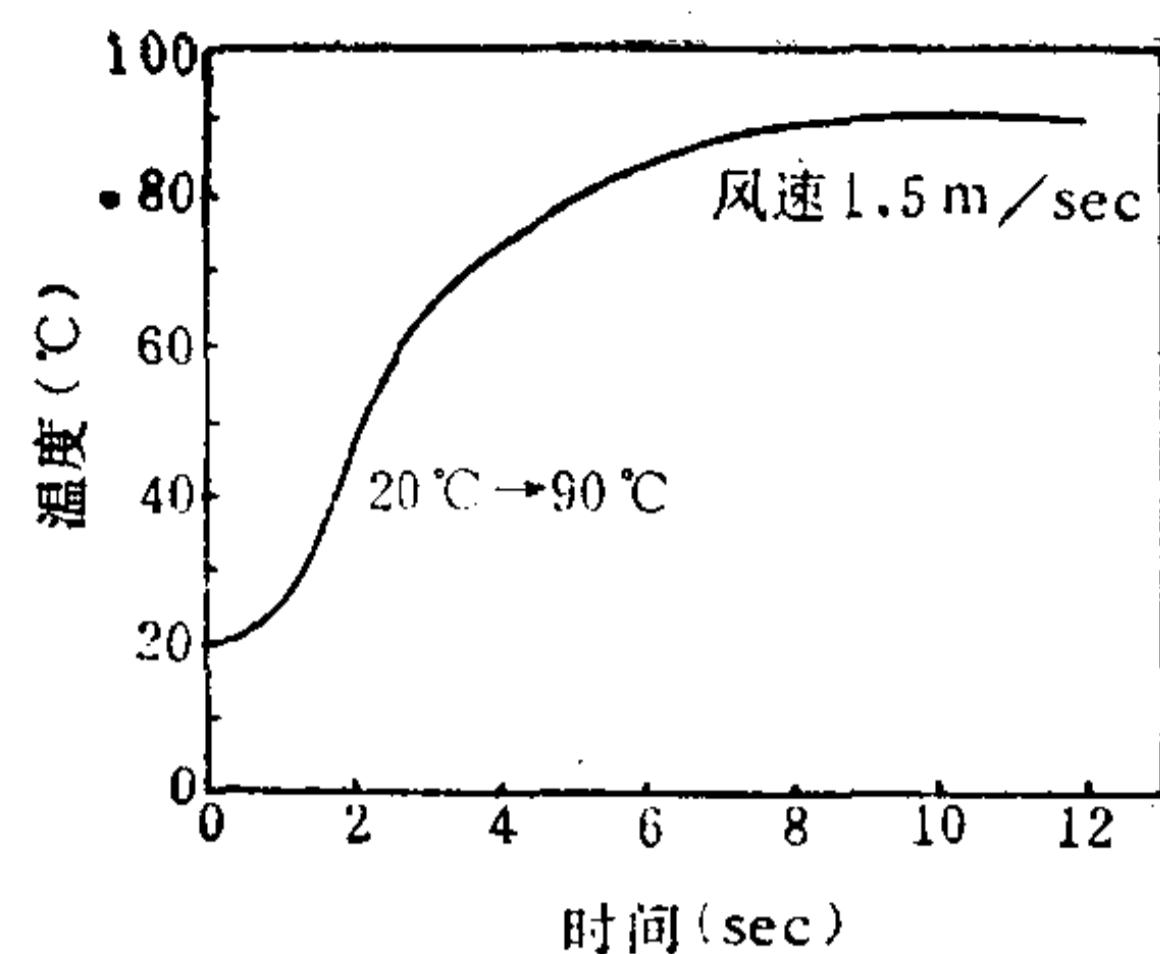


图2.5.26 温度响应特性曲线

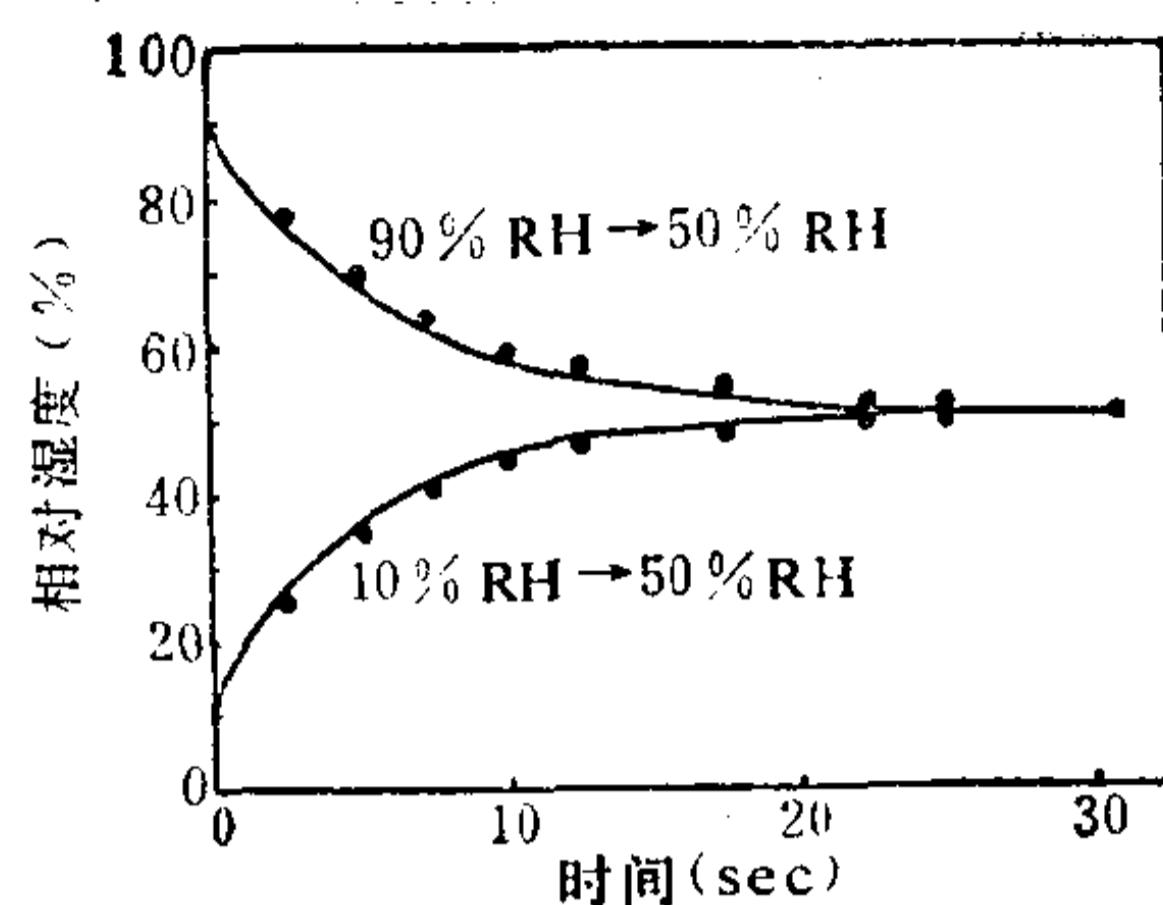


图2.5.27 湿度响应特性曲线

传感器的主要性能指标、稳定性和寿命 “湿瓷-II型”温湿度传感器的主要性能指标如下：

工作温度范围：-40—+150°C，准确度±2°C

耐热性： 800°C以下

工作湿度范围(%RH)：1—100%，准确度±3%

时间常数：温度 20°C→90°C, <10s

湿度 90%RH→50%RH, <10s

10%RH→50%RH, <10s

传感器经过高温高湿、常温常湿循环等试验之后，结果表明，其寿命在 2000 小时以上。对于加热清洁和置于油蒸气中循环去污分别进行了多达 10 万次试验，结果亦表明传感器的性能没有什么大的变化。而且对某些酸性气体亦表现出强的抗腐蚀能力。

五、压电吸收水分分析仪

Pierre 和 Curie 于 1880 年首先观察到了包括天然石英在内的许多物质的压电效应。所谓压电效应就是当物质受到机械压力作用时能产生电压，反之，在电压作用下会发生机械形变的现象。具有压电效应的物质很多，例如石英、电石、罗谢氏盐以及钛酸钡等等。后者又称为压电陶瓷。压电物质的应用和研究，最

近一、二十年发展很快，其中应用最广的是石英。石英晶体除人们所熟悉的作为频率标准谐振元件、通讯设备中的频率控制元件、电网络中选择性滤波器的振动元件之外，还广泛地用来制造诸如温度、压力、湿度、质量、重力加速度等方面的传感器，以及作为表面积、金属膜厚度、金属腐蚀速率，表面吸附等测量的敏感元件^[53]。近年来，在分析化学中用来作为各种有机、无机气体和蒸气的选择性检测器的敏感元件方面也取得了令人注目的发展^[54]。King 对发展这种类型的检测器做了大量出色的工作，发表了许多文章，并取得了一系列专利权^{[55]-[66]}。经他研制、由美国杜邦公司仪表部制造的水分分析仪，从 1964 年起业已商品化^{[67]-[68]}。

本节着重介绍以石英为谐振元件的压电吸收水分检测器。

1. 检测器晶体

石英分两种，一种是天然石英，另一种是人造石英，它们的电特性几乎没有什么差别。因为人造石英纯度高，并且可控制结晶生长成便于加工的形状，所以工业上现在几乎完全是用人造石英。石英晶体属三方晶系，有三个晶轴：光轴、电轴和机械轴。按与晶轴不同角度切割的石英片具有不同的频率温度系数。适用于压电检测器的只有 AT 和 BT 切割。这两种切割称为零值温度系数切割，并且有良好的单频性。而 AT 切割在频率温度系数和质量检测灵敏度方面又较 BT 切割要好些。因此，现在广泛使用的是 AT 切割。

晶体的频率特性与很多因素有关，其中包括晶体的几何尺寸、切割形式、电极构造、温度、湿度以及电路特性等。检测器通常选用工作频率为 9MHz 的晶体，原因是兼顾灵敏度和耐用性两方面的要求。

1959 年 Sauerbrey^{[69][70]}推导的沉积在石英晶体上的金属膜的质量和频率变化之间的关系，如下式所示：

$$\Delta F/F = -\Delta M F / A \rho N \quad (2.5.9)$$

这个关系是从 AT 切割的石英晶体沿厚度方向切变振动形式推导出来的。其中 ΔF 是由金属膜引起的频率变化(Hz), F 为石英片的振动频率(MHz), ΔM 为金属膜的质量(g); A 为石英片的表面积(cm^2), ρ 为石英片的密度(gcm^{-3}), N 为石英片的频率常数(MHzcm^{-2})。将所有常数值代入式(2.5.9), 最后得到一般的关系式为:

$$\Delta F = -2.3 \times 10^6 F^2 (\Delta M / A) \quad (2.5.10)$$

由式(2.5.10)可知, 频率变化和加到晶体表面的质量之间呈线性关系。金属膜和固体吸湿膜能引起频率改变, 但不影响晶体的振荡性能。而如果晶片上沉积的是液体时, 因其能量散逸会损害振荡的稳定性。

2. 检测器工作原理

检测器晶体表面涂覆一层吸水物质。当吸水膜吸收水分时, 晶体的质量增加, 从而改变了它的振荡频率。方程(2.5.9)和(2.5.10)表明了质量变化与频率改变之间的关系, 这一关系同样适用于由涂层或水分引起的质量变化。通过它可建立检测器信号与涂覆晶体性能的定量关系。我们可以将方程(2.5.10)改写为:

$$\Delta F = K \Delta M \quad (2.5.11)$$

式中 ΔF 为频率变化, ΔM 为质量变化, K 为灵敏度系数。

设 ΔF_0 : 由于干涂层引起的频率变化

ΔM_0 : 干涂层的质量

ΔF : 由于水吸附引起的频率变化

ΔM : 由于水吸附增加的质量

将所设相应的项代入方程(2.5.9), 分别得

$$\Delta F_0 = K \Delta M_0$$

$$\text{和} \quad \Delta F = K \Delta M$$

两式相除并整理, 得

$$\Delta F = \frac{\Delta M}{\Delta M_0} \Delta F_0 \quad (2.5.12)$$

通过方程(2.5.12)，我们可以得到检测器的灵敏度和选定的吸湿物质相关的概念。检测器的校正方程可通过具体采用的吸湿物质的校正曲线获得。例如 King 用碘化聚苯乙烯作为吸湿物质，其校正曲线呈指数规律变化，得到的校正方程为 $\Delta F = 23C^{0.6}$ ，其中 ΔF 是频率变化， C 是以 ppm 表示的水分浓度。一般的校正方程如下：

$$\Delta F = K(\Delta F_0) \times C^{0.6} \quad (2.5.13)$$

式中 K ：灵敏度系数

C ：水分浓度(ppm)

ΔF ：由于吸收水分引起的频率变化(Hz s^{-1})；

ΔF_0 ：由于涂层质量引起的频率变化(kHs^{-1})。

校正方程中灵敏度系数 K 的数值是由十个不同 ΔF_0 值的晶体计算的平均结果。

检测器可以使用一个晶体，但为了消除外界的干扰因素以提高测量精度，通常使用两个晶体。后者按拍频原理进行工作，即使用两个匹配的检测晶体，并交替地通以干气和湿气，利用由此产生的频率差来确定水分含量。检测器包括两个稳定的 9MHz 晶体振荡电路。由振荡器出来的信号通过混频器混频，得到的差频信号，以音频的形式输出，经过放大和变换，用数字显示或模拟指示水分浓度。图 2.5.28 为压电吸收水分分析仪的工作原

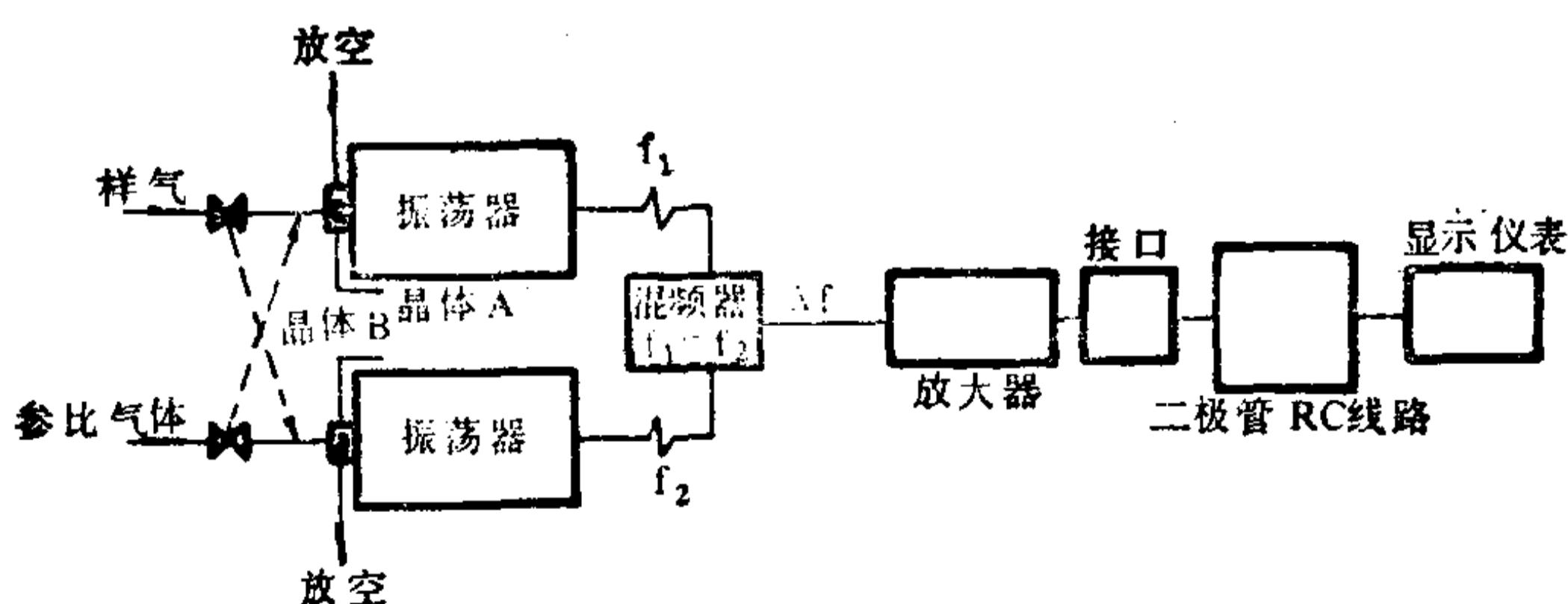


图2.5.28 压电吸收水分分析仪方框图

理示意图。样气和参比气(干气)定时地切换，其目的是尽量消除滞后的影响。工作时一个晶体吸收水分，同时另一个晶体的水分被解吸。

3. 检测器的结构

因振荡电路和混频电路在技术上已为人们所熟知，故这里仅描述检测器的机械结构部分。

差示式检测器包括两个用湿敏物质涂覆的石英晶体。它们分别置于两个相互隔离的测量腔内。频率为9MHz 的晶体(AT 切割)最常采用的形状有圆形、正方形和矩形。图 2.5.29 为圆形的晶

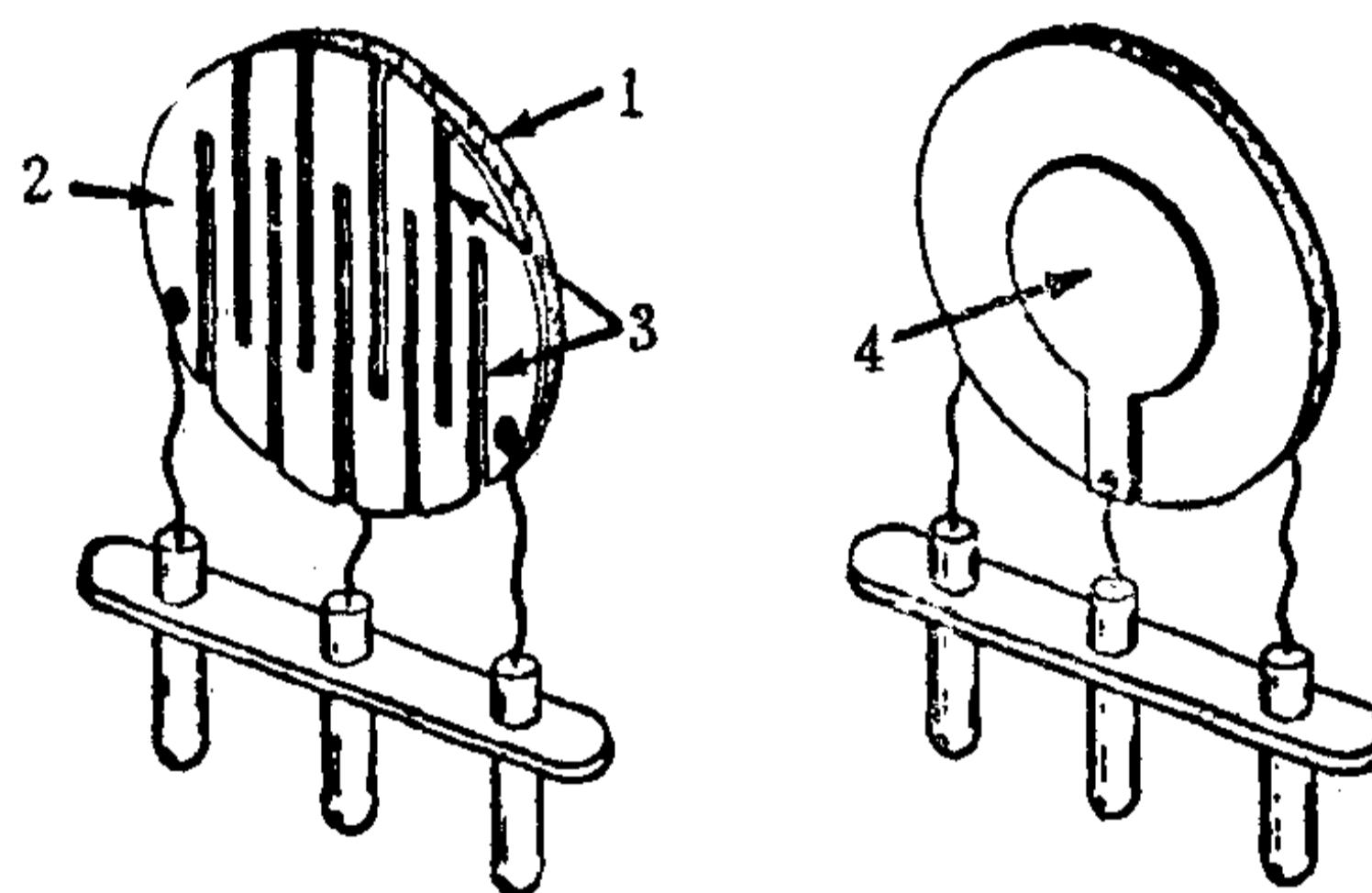


图2.5.29 压电检测器图

1. 石英晶体 2. 镍膜加热器/热敏电阻 3. 窄槽 4. 晶体背面的电极

体，直径约 10 至 16mm，厚度约 0.2 至 0.5mm。用金、镍、银或铂等金属镀在石英片表面上作为电极。如果分析对象是腐蚀性气体，则只能用惰性金属。标准的电极覆盖面积直径在 3 到 8mm 之间，厚度大约 3000\AA 到 10000\AA 。用上述金属作电极的晶体经甲醇清洗之后，对水汽的吸附量相对于涂层的吸水量来说是很小的，在相对湿度为 50% 的条件下，采用 1cm^2 的面积测量到大约 10\AA 厚度的水膜信号。用吸水物质涂覆的晶体频率变化一般能达到 5 到 50 kHz。对于常温范围，1%RH的水分吸附量所引起的频率变化

为 50 到 500Hz。由方程(2.5.10)可知, 9MHz 晶体的质量灵敏度大约为 $400\text{Hz}\mu\text{g}^{-1}$ 。

检测器晶体的吸湿涂层可以采用分子筛、氧化铝、硅胶、碘化聚苯乙烯和甲基纤维素等吸湿性聚合物, 以及聚乙烯醇等极性液体。图 2.5.30 为其中几种类型物质典型的性能校正曲线。用液体涂覆的晶体响应快速, 并且是线性响应, 但灵敏度较差。而固体吸湿剂突出的优点是低湿测量的灵敏度高。

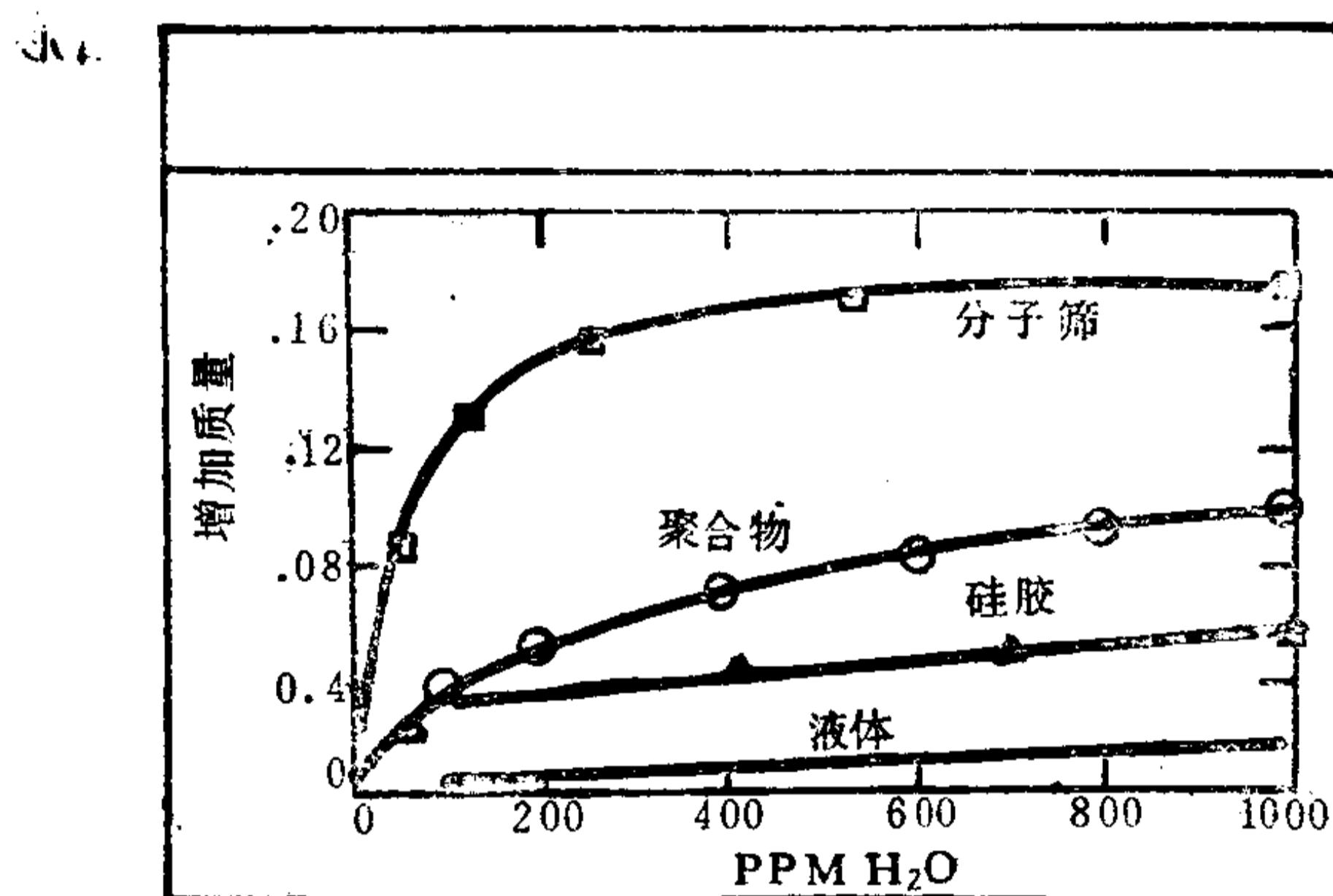


图2.5.30 各种材料涂覆晶体的等温吸附线

检测器晶体的吸湿涂覆物除上述类型之外, 还可采用各种吸湿性盐类, 见表 2.5.2。表中“D”为由相应的阳离子和阴离子组成的具有吸湿性的可用盐类。用吸湿性盐涂覆的晶体其特点是在正常条件下响应速度快。此外, 其突出的优点是吸水量大。例如氯化锂和氯化钙, 可吸收数倍于其本身重量的水分, 从而可用比较小的量就能制造出高灵敏度的检测器。从灵敏度来说, 吸湿盐比聚合物要高出若干倍。但吸湿盐在低温和低湿下响应比较缓慢, 而且在使用一段时间之后会聚成团粒状, 导致检测性能下降。美国气象局针对这个问题, 采用聚乙烯醇加氯化锂作为探空仪湿敏元

表 2.5.2 吸湿性盐

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	CO_3^{2-}	CN^-	$C_2H_5CO_2^-$
NH_4^+	D									
Li^+		D	D	D	D					
K^+	D						D		D	D
Na^+			D	D	D					
Ca^{++}		D	D	D	D					
Ba^{++}			D	D	D					
Mg^{++}		D	D	D	D	D	D			
Fe^{++}		D	D	D	D	D	D			
Cu^{++}		D	D		D					
Zn^{++}		D		D						

注：D为阳离子和阴离子的组合。另外有些盐因吸湿性较弱，没有标出。
件的涂覆物取得了良好的效果。

另外，Nicholas 等人^[71]以聚乙烯醇加 $\alpha - Fe_2O_3$ 作为湿敏涂层制成了性能良好的水分检测元件。Gjessing 等人^[72]用蒸发的方法在晶体上覆盖 SiO_x 膜制成一种无线电探空仪的湿敏元件，他们的实验表明，在 15% 到 95% 的 RH 范围内没有发现滞后现象。

在上述吸湿剂中，碘化聚苯乙烯(钠型)和吸湿性盐都是制作水分检测器的良好的湿敏物质(杜邦公司制造的压电吸收水分分析仪就是采用碘化聚苯乙烯作为湿敏涂层的)。下面着重介绍一下它们的涂覆膜工艺。

King 的研究表明，吸湿膜的厚度可随要求和条件而改变。通常其厚度不应超过石英片的厚度，一般不超过它的 35%，其范围可为 0.0001—30%，最好是 0.01—0.5%。膜的质量，对于液体可取的范围是 $1—50 \mu g cm^{-2}$ ，对于固体是 $50—250 \mu g cm^{-2}$ 。显然，涂覆的量多，灵敏度高，但稳定性和响应速度却相应降低；涂层薄，量少，则达到吸附平衡的速度快，即响应快。吸湿物质可在晶体的两面涂覆，具体要看所用种类而定，对于液体和碘化聚苯乙烯，通常只涂一面为好。总之，涂覆的面积主要取决于响应特性。

关于磺化聚苯乙烯的涂膜工艺, King 建议的条件是一面涂覆, 厚约 0.2% (相对于晶体的厚度而言), 质量大约 $50\mu\text{gcm}^{-2}$, 或厚约 1%, 质量约为 $200\mu\text{gcm}^{-2}$ 。涂覆的方法是先将聚苯乙烯苯溶液用刷子涂到石英表面, 待膜干燥之后, 将晶体交替地暴露于干燥的 SO_3 和室内空气中, 反复进行三次, 每次各 5 到 10 min, SO_3 用硫酸鼓泡法获得, 其用量根据膜的厚度和量通过经验方法确定。磺化之后, 晶体用水冲洗, 以除去过量的酸, 并用乙醇冲洗以清除其它杂质。对于吸湿性盐, 涂覆量一般为 $1\text{--}50\mu\text{gcm}^{-2}$, 厚度可从 10 到 2000\AA , 最好是 70 到 200\AA 。涂覆的方法通常是以聚合物作粘合剂, 将盐加到用适量溶剂溶解的聚合物中, 然后用微量注射器滴在石英片表面上, 自然干燥或在温度调节到 65° 到 120°C 的烘箱内干燥。

此外, 对涂层状态的要求是厚薄均匀, 且不要涂在金属电极范围以外。

已经在实践中广泛使用的用磺化聚苯乙烯作为湿敏涂层的检测器在分析含酸工艺气体中的水分时, 发现其灵敏度受到损害, 频率响应降低大约 30—50%。其结果是测量值偏低, 影响了方法的准确性。King 针对这个问题提出了一种有效的改进技术^[61]。方法是对涂覆晶体进行预处理, 使它同酸气接触一段足够长的时间, 直到对水的敏感性趋于稳定为止, 此时, 检测器不再受酸气影响。用作稳定化的酸气一般来说不一定和被测气流中所含的酸相同。通常采用 H_2S 、 HCl 和 NO_2 , 而最常用的是含 H_2S 的 SO_2 。如果所用的酸性气体被水湿润或用水汽饱和, 则将加快稳定化的过程。检测器用酸气的作用所造成的灵敏损失是不可逆的, 因此, 必须在水分检测器的校准中进行补偿。

4. 检测器性能^[73]选择性

对于不同的检测对象, 可以选择不同的吸收剂。上面已经介绍了可用于水分检测器的各种类型敏感物质。表 2.5.3 是湿敏物质聚苯乙烯磺酸盐对各种干燥气体的响应。由表可见, 涂层对水

表 2.5.3

样 气 100%	指示值 ppmV/V	
氧 气	0	
氮 气	0	
一氧化碳	0.7	
丙 烷	0.7	
乙 烷	1.3	
乙 烯	1.3	
甲 烷	1.7	
氢 气	2.6	
异 丁 烷	2.6	
丁 烷	2.6	
异 丁 烯	5.0	
氟利昂-22	5.5	
氟利昂-12	7.5	
二氯化碳	44.0	
蒸 气	浓 度 %	示值 ppmV/V
庚烷-空气	4	10
苯-空气	9	10
甲醇-空气	12	150
乙醇-空气	1	1
全氯乙烯-空气	3	8

分以外的许多气体都是不敏感的，说明它具有良好的选择性，适用检测许多工业气体的含水量。从表中数据我们还可以确定对所列的气体中水分的检测下限。不言而喻，极性气体(包括酸气)的干扰是明显的，其原因有两种可能的解释：一是干扰气体被吸收使涂层质量增加。二是因此改变了涂层的吸收性能。

响应特性 检测器的响应速度因使用的湿敏物质不同而异，但总的来说是快速的。如前所述，为尽量消除滞后的影响，测量过程采用定时切换样气和参比气的方法，例如杜邦 510 型水分分析

仪每 30s 切换一次。因此，可把这个时间视为仪器的响应速度。但是，检测器的响应速度实际上要快得多。表 2.5.4 列出了检测器干燥速度的实验数据（湿敏物质是聚苯乙烯磺酸盐）。取得这些数

表 2.5.4 干燥过程响应速度

时 间 min	指 示 值 ppm
0	24500
0.5	27
1.0	9.0
2.0	2.9
4.0	1.1
6.0	0.6
8.0	0.35
10.0	0.20
15.0	0.10

据的方法是用一高浓度水分的气体连续进样 5min，然后用干气切换所得的结果。数据表明，只需要 5min 即可从 24500ppm 干燥到 1ppm。当然，同其它水分分析仪一样，仪器的响应特性受管路状况的影响，此外，当被测气体的含水量发生突变时，特别是从高浓度变到低浓度时，由于管壁上水分的解吸需要一定的平衡时间，一般说来，对于用聚合物作为敏感物质的检测器，响应时间在 1min 以内。对于各种吸湿性盐类，在常温下响应非常迅速，但在低温和低湿下，由于扩散速度慢和以固态形式同水汽反应等原因，响应速度就比较缓慢。例如用氯化锂涂覆的晶体（膜厚仅为 500Å），如果从干到湿，在 -32°C 下，时间常数为 14min，而在室温下则低于 1s，见表 2.5.5，对于温度为 30°C、50%RH 的逆过程，即由湿到干，氯化锂膜首先出现 $\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，再进一步脱水变成 $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。到 2min 时， $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 消失，其后固体 LiCl 的脱水过程持续 5min，响应时间共 7min。在相同的温度

表 2.5.5 氯化锂膜检测器的响应时间

温 度 °C	时间常数 s
-32	840
-18	85
+5	7
+16	1

下，氯化锂膜从干到湿和从湿到干的响应曲线也不重合，即由于滞后作用造成的所谓“滞后回线”，见图 2.5.31。

不同的盐类有不同的响应特性。例如氯化钙就没有滞后现象。

温度影响 如前所述，晶体切割形式不同，温度系数也不同。AT 切割为零值温度系数切割，在广阔的温度范围内频率稳定度在百万分之几，可以说几乎不受温度影响。从表 2.5.6 的数据我们可以看到，在 -18°C 附近有一个零系数。在这个温度范围，系数的符号发生变化，频率变化值不超过 $3.3 \text{ Hz}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ，表示远低于

表 2.5.6 AT 切割晶体的温度系数

温 度 °C	频率变化 $\text{Hz}^{\circ}\text{C}^{-1}$
-166	+7.3
-40	+9.1
-18	0.0
+25	-3.3
+50	+8.3
+100	+8.3
+150	+3.5

0.1 ppm 的水信号。

在晶体涂覆湿敏物质之后，温度影响稍稍大一些。显然，这是因为涂覆物的温度系数比石英大的缘故。King 的实验表明，对于

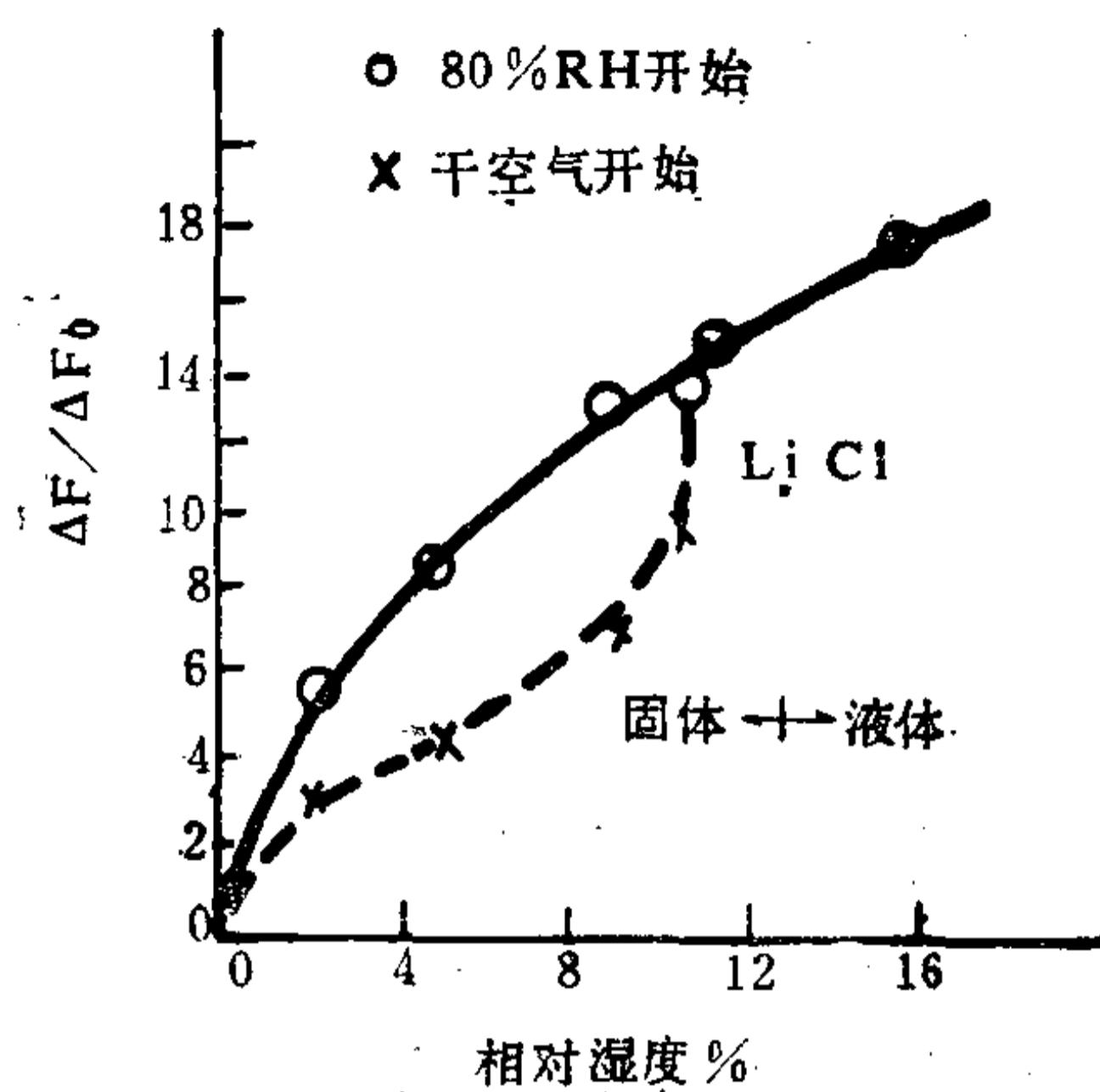


图2.5.31 压电检测器的滞后特性

单个用聚苯乙烯涂覆的晶体，其温度系数仅为 $10.1\text{Hz}^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。而检测器中一对近似匹配的晶体，在温度变化时，一个晶体对另一个晶体的温度系数也仅为每度几赫。由此可见，温度对检测器涂覆晶体的影响是很小的。但是，由于检测器的工作原理建立在吸附基础上，而温度对吸附平衡的影响，在某种程度上说是敏感的，所以，如果检测器两个晶体的温度系数相同，并在相同的温度下工作，那么测量将不受温度影响。假如温度波动在几度以内，对精度要求不太高的一般低浓度水分测量，温度影响可以忽略；但对于比较精密的测量来说，温度控制就成为不可忽视的条件。总的说来，对温度控制的要求是不严格的，通常恒温精度在 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 就足够了。

流速和压力的影响 关于流速和压力的影响，文献报导不多。从检测器的工作原理来看，其影响速度主要取决于气体中的水汽被湿敏膜吸收的速率。可见，气体的流速对测量是有影响的。但由于检测器具有快速响应的特性和采用定时切换气流的方法，使流速影响变得不那么敏感。表 2.5.7 是 1000 ppm 恒湿气体在一系列表流速下的测量结果。数据表明，在高湿范围，流速的变化对测量结果影响不大。而对于低湿测量（如 10ppm）情况就大不相

表 2.5.7 流速影响

样气流速 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	示值 ppm
100	810
250	950
500	1000
1000	1000
1500	1000

同，流速的影响变得比较明显。这时选择高流速是适当的。它有利于迅速吹除系统本底水分和加快检测器晶体水分的解吸过程。但流速不宜过高，以免导致测量腔的压力增大，造成水汽分压升高，使测量结果产生正误差。

检测器通常是在接近大气压的条件下工作，从检测器出来的气体直接排放到大气(出口接一段长的管道，以防止大气中水分的反扩散)中，以保持压力恒定。如果仪器在低于或高于海平面的

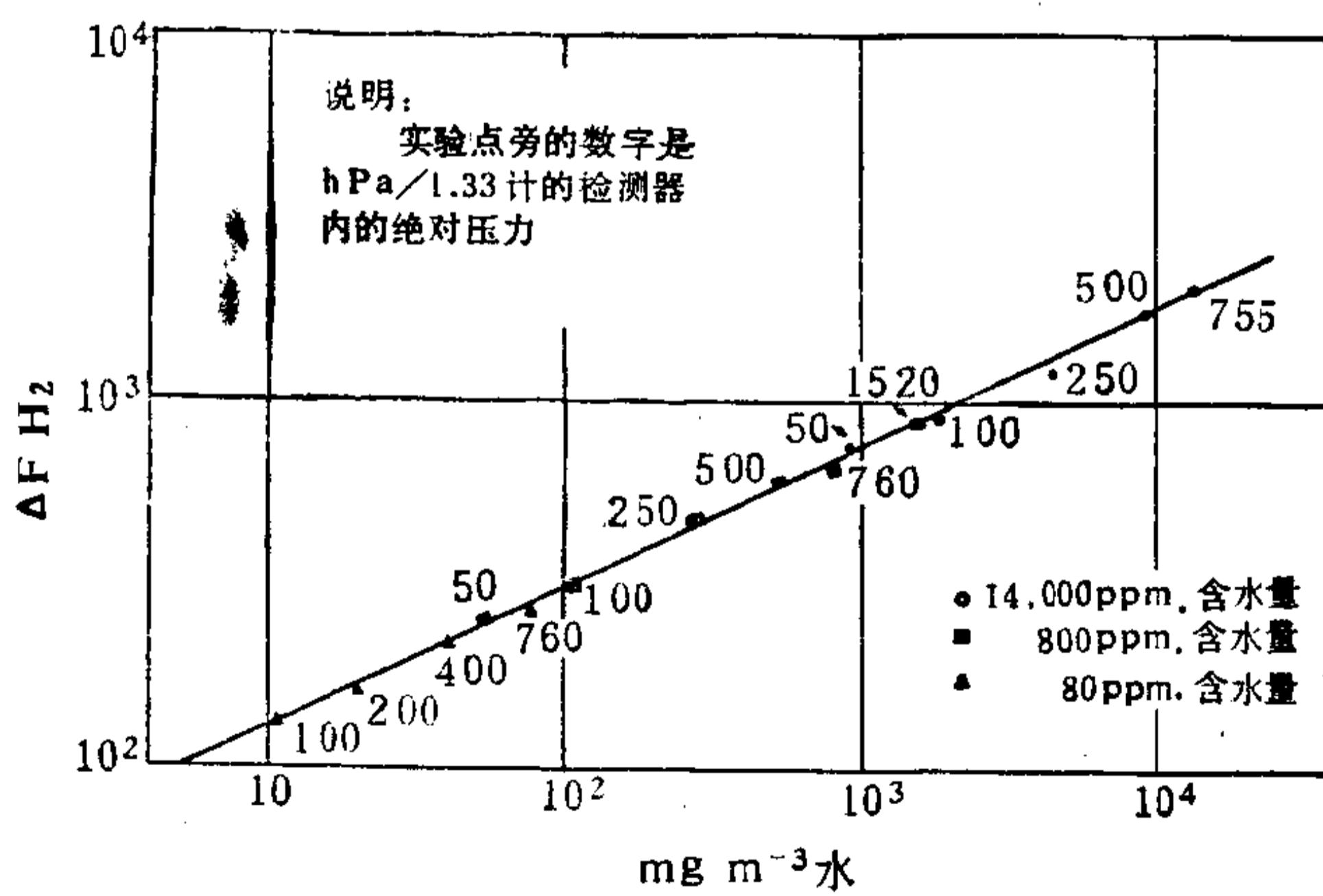


图2.5.32 温度和样气不变时检测器分度与压力的关系

正常气压下工作，则应当对校准值进行适当的修正。对于低压条件下的测量，King 曾经进行过试验。结果表明，测量值是压力的线性函数，见图 2.5.32 图中曲线是在温度和气体组分恒定的条件下对不同浓度的恒湿空气的测量结果。

利用压电吸收原理进行工作的检测器作为一种有效的检测技术，近年来崭露头角。它不仅适用于测量水分，还可检测环境污染气体和其它工业气体。方法的量程宽，可从零点几 ppm 到 25000ppm，测量精度一般在满量程的±10% 以内，而且兼具灵敏和快速等一系列优点。此外，方法的特点是测量信号以频率的形式输出，从而便于遥测和采用数字直读技术。