

高湿度の計測と標準に関する調査研究

石渡尚也*

(2018年2月28日受理)

A survey on measurement and standard for high humidity

Naoya ISHIWATA

Abstract

The importance of the measurement of high humidity at dew points in excess of 100 °C has been increasing in industrial fields such as reliability tests for electronic devices. Although the traceability to primary measurement standards is essential to ensure the reliability of measurement, no primary humidity standard in the dew-point range above 100 °C has been established yet. This article reviews the principles and characteristics of methods that have been developed to generate high humidity at dew-point temperatures below 100 °C, in addition to some theoretical aspects and measuring methods of high humidity. It also describes various refinements adopted to primary high-humidity generators in the world and their components for reducing uncertainties. As a result of this inspection, the potential difficulties of high-precision humidity generation in the dew-point range above 100 °C with traditional generators are revealed. This article discusses the new techniques of humidity generation and possible improvements applied to some components of generators that may solve those problems and presents a basic conception of a primary humidity generator in order to replace the present one and extend the operating range to dew-point temperatures above 100 °C.

1. 序論

身の回りの多くの物品－例えば自動車－には、センサや電子制御ユニットといった様々な電子部品が搭載されており¹⁾、人々の生活をより便利で安全なものとすることに貢献している。今後電子部品の利用範囲は、IoTの発展も手伝ってますます拡大していくと考えられ²⁾、これに伴い長期間動作したり、様々な環境下で使用できたりする高い耐久性が電子部品にとって重要となる³⁾。電子部品に求められる耐久性の一つとして、耐湿性が挙げられる。電子部品の耐湿性を評価する寿命試験では、部品内への水分の浸透を加速させる目的で高温高湿環境が用いられる。従来の寿命試験における試験環境は、温度85 °C、相対湿度85 %rhであったが、電子部品の封止性

能が上がるにつれてこの環境では試験の加速が不十分となっている³⁾。そのため今日では、加圧下で温度130 °C、相対湿度85 %rh（不飽和加圧水蒸気試験、HAST）⁴⁾といった、より水分の浸透が速い露点100 °Cを超える環境も試験に用いられており⁵⁾、このような過酷な試験に供される電子部品の種類も増加しつつある^{6),7)}。

耐湿性に関する寿命試験の信頼性を担保する上で、高温高湿環境における信頼性の高い湿度測定は重要である。しかし露点100 °Cを超える高温高湿環境下での湿度の直接測定は、多くの湿度計にとって難しく、高温用の湿度センサであっても測定値が大きくドリフトした例が報告されている⁵⁾。この過酷な環境における湿度測定の精度は現在数 %rh^{5),8)}であり、より高精度（1 %rh程度）な測定器の開発に向け多くの研究が行われている^{9),10)}。

湿度の測定値の信頼性を確保する上で、湿度の国家計

*物質計測標準研究部門ガス・湿度標準研究グループ

量標準へのトレーサビリティが必要であるため、高精度な湿度の国家標準の供給・維持が重要となる。現在日本では湿度の正確に分かっている気体を湿度の国家標準としており、高湿度の国家標準は計量標準総合センター (National Metrology Institute of Japan, NMIJ) で開発された高湿度発生装置から供給されている。この装置の発生する最も高い湿度は、露点で 95 °C¹¹⁾であり、海外の複数の国々においても露点 95 °C までの高湿度の標準が確立されている¹²⁾。一方露点 95 °C を超える高湿度の標準は、2017 年 12 月現在、日本を含めどの国でも実現されていない¹³⁾。このため露点 100 °C 以上の高温高湿環境における湿度測定信頼性を向上する上で、露点 100 °C を超える高湿度の標準の確立が必要と考えられる。

そこで本研究では露点 100 °C 以上の高湿度の標準の実現に向け、高露点の発生・計測に関する技術や装置について、普及し成熟した技術から近年研究の進む新たな手法^{14), 15)}まで幅広く調査した。まず 2 節で高湿度発生にも関わりの深い湿度の基礎を紹介した後、3 節で高湿度の計測法を説明する。続いて 4 節で、湿度標準の発生に現在各国で用いられている高湿度の発生法と発生装置を紹介する。そして 5 節で、露点 100 °C を超える高湿度発生に向け、研究が進められている新たな発生法や各国の湿度標準の研究グループにおける取組みについて述べる。以上を基に 6 節で、露点 100 °C 以上の標準も発生可能な、NMIJ の既存の高湿度発生装置に替わる新しい装置の開発に向け、予想される課題とその解決法を議論し、新装置のコンセプトを提案する。

2. 湿度の基礎

本節では湿度の意味と表記法について簡単に紹介した後、高湿度の標準で重要となる飽和水蒸気圧や水蒸気増加補正係数についてまとめる。

2.1 湿度の表記法

湿度とは空気などのガス中の水蒸気量を表す指標であり¹⁶⁾、水分量や温度、圧力の変化に対する応答などが異なる様々な表記法が用いられる。表 1 に、湿度標準に用いられる表記とそれらの JIS Z 8806 (日本産業規格, Japan Industrial Standards) での定義¹⁶⁾を示す。なお分野によっては、表中の表記と異なる場合もある¹⁷⁾。

ここで高湿度の標準に用いられる表記である露点¹⁸⁾の定義には、飽和水蒸気圧という熱力学的パラメータが密接に関わってくる。また飽和水蒸気圧は、相対湿度の計算や異なる湿度表記の間の換算においても必要となる。

表 1 湿度の表記法¹⁶⁾

表記法	定義
相対湿度	湿潤空気の水のモル分率と、その温度及び圧力で飽和している湿潤空気の水のモル分率との比
露点 (霜点)	湿潤空気中の水蒸気圧に、水(氷)の飽和蒸気圧が等しくなる温度
モル分率	湿潤空気中の水蒸気の物質質量と全体の物質質量との比
混合比	湿潤空気中の水蒸気の質量と乾燥空気の質量との比

そこでこの飽和水蒸気圧について、空気などの共存ガスの影響を補正する水蒸気増加補正係数とともに説明する。

2.2 飽和水蒸気圧と水蒸気増加補正係数

2.2.1 飽和水蒸気圧 —共存ガスがない場合

まずは、水蒸気のみ状態を考える。飽和状態では、共存する液体の水と気体の水 (水蒸気) について、水の蒸発速度と水蒸気の凝縮速度が等しくなっている。この気液平衡の状態における水蒸気の圧力は、飽和水蒸気圧 e_w と呼ばれる。また両相の温度 T が高いほど水蒸気量、つまり e_w は増加する。この飽和水蒸気圧の温度依存性 $e_w(T)$ は、以下の Clausius-Clapeyron の式から導かれる¹⁹⁾。

$$de_w/dT = Q / \{T(v_m - v'_m)\} \quad (2.1)$$

ただし Q は 1 モル当たりの水の蒸発潜熱、 v_m 、 v'_m はそれぞれ水蒸気と水のモル体積であり、温度の単位はケルビンである。以下の 3 つの近似を導入して (2.1) 式を解くと、飽和水蒸気圧の温度依存性は (2.2) 式のように簡単な形で表される。

- (a) 水蒸気は理想気体として振舞う。
- (b) Q は温度、圧力によらない定数とみなせる。
- (c) v'_m は、 v_m と比べ十分小さい。

$$e_w = A \exp\{-Q/(RT)\} \quad (2.2)$$

ただし R は気体定数で、 A は積分定数である。ここで Q として 60 °C での潜熱 (42473.4 J/mol)²⁰⁾を用いて、水の三重点 (0.01 °C) での飽和水蒸気圧 (611.657

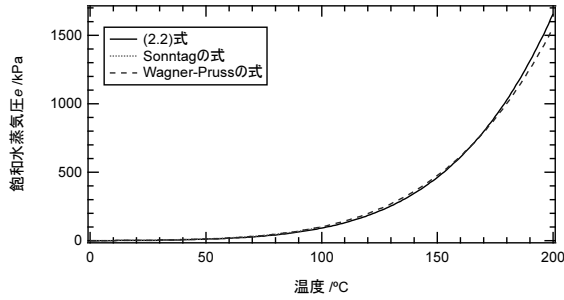


図1 飽和水蒸気圧曲線 $e_w(T)$

Pa)²⁰⁾を通るよう A を定めた場合の飽和水蒸気圧曲線 $e_w(T)$ を、図1に示す。この図から温度が上昇するにつれ、飽和水蒸気圧 e_w が急激に増加することが分かる。この性質は、高湿度発生について考えていく4節以降で大変重要となる。

実際の湿度計算で使われる飽和水蒸気圧の式には複数の種類があり、それらは皆(2.2)式よりも複雑な形をしている¹⁶⁾。例として、 -100 °C から 100 °C までの範囲で JIS Z 8806 に採用されている Sonntag の式を示す(図1)。

$$e_w/\text{Pa} = \exp\left(\frac{a_{-1}}{T/\text{K}} + A'\right), \quad A' = \sum_{i=0}^2 a_i(T/\text{K})^i + a_{\ln} \ln(T/\text{K}) \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} a_{-1} &= -6.0969385 \times 10^3 & a_0 &= 2.12409642 \times 10^1 \\ a_1 &= -2.711193 \times 10^{-2} & a_2 &= 1.673952 \times 10^{-5} \\ a_{\ln} &= 2.433502 \times 10^0 \end{aligned}$$

この式の形は、(2.1)式から3つの近似(a), (b), (c)を用いずに導かれたものである²¹⁾。図2に、Sonntagの式と粗い近似で導いた(2.2)式との差を示したが、その差は12%未満におさまっている。露点 100 °C 以上の飽和水蒸気圧は、例えば JIS Z 8806 にも取り入れられている Wagner-Pruss の式を用いて計算できる²²⁾。この式は3つの近似(a), (b), (c)なしに(2.1)式を満たすようになっており、粗い近似で導いた(2.2)式との差は露点 0.01 °C から 200 °C までの範囲で12%未満である(図1, 2)。

2.2.2 水蒸気増加補正係数—共存ガスがある場合

続いて実際の測定環境に近い、水蒸気の他に空気などのガスが共存する場合を考える。気液平衡状態での飽和水蒸気分圧は、水蒸気のみ分率 x_v と全圧 P を用いて $x_v P$ と書ける。ここで、水のみ系における飽和水蒸気圧 e_w と $x_v P$ との比は水蒸気増加補正係数 f と呼ばれる¹⁹⁾。

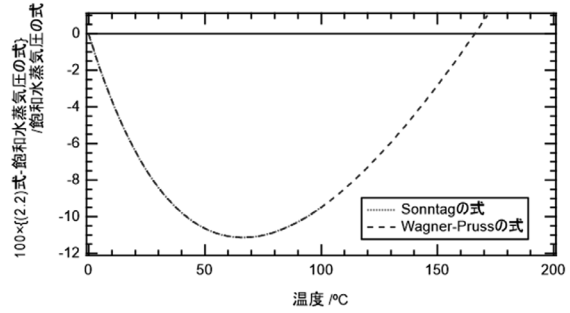


図2 (2.2)式とSonntagの式, Wagner-Prussの式との差

$$f = x_v P / e_w \quad (2.4)$$

一般に $f \neq 1$ であり、熱力学的理論に基づいた f の近似式がこれまでに複数報告されている^{23), 24)}。 f の主要な項は、近似的に次のように表せる。

$$f \approx \exp\left\{ \frac{v'_m}{RT} (P - e_w) - k(P - e_w) + B \right\}, \quad (2.5)$$

$$B = \left\{ (B_{gg} - 2B_{gw}) \left(1 - \frac{e_w}{P} \right) - \frac{e_w}{P} B_{ww} \right\} (P - e_w)$$

ただし k は水へのガス溶解のヘンリー定数で、 B_{ww} , B_{gg} , 及び B_{gw} はそれぞれ水蒸気-水蒸気, ガス-ガス, 水蒸気-ガス間での相互作用を表す第2圧力ビリアル係数である。ここで(2.5)式右辺の指数の各項は、それぞれ次の効果による気液平衡の変化を表す²⁵⁾。

- (第1項) ガスによる水の加圧 (Poynting effect)
- (第2項) 水へのガスの溶解 (Raoult effect)
- (第3項) 水蒸気やガスの間での引力, 斥力

以下、水-空気系を例に、水蒸気増加補正係数 f の振舞いについて見ていく。図3(a)に、大気圧の条件で(2.5)式より計算した各項の大きさを示す。ただし e_w は Sonntag の式より、ビリアル係数は(2.6)式から(2.8)式より求めた。 v'_m と k の温度依存性による f への影響は無視できるので、ここでは定数として、 45 °C における計算値を用いた²⁶⁾。

$$B_{ww}/\text{Pa}^{-1} = b_{ww1} + b_{ww2} \exp\{b_{ww3}/(T/\text{K})\} \quad (2.6)$$

$$b_{ww1} = 7 \times 10^{-9}, \quad b_{ww2} = -1.5 \times 10^{-9}, \quad b_{ww3} = 1734.29$$

$$\begin{aligned} RTB_{gg}/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}) &= b_{gg0} + b_{gg1} (T/\text{K})^{-1} \\ &+ b_{gg2} (T/\text{K})^{-2} + b_{gg3} (T/\text{K})^{-3} \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$b_{gg0} = 34.9568, \quad b_{gg1} = -6687.72$$

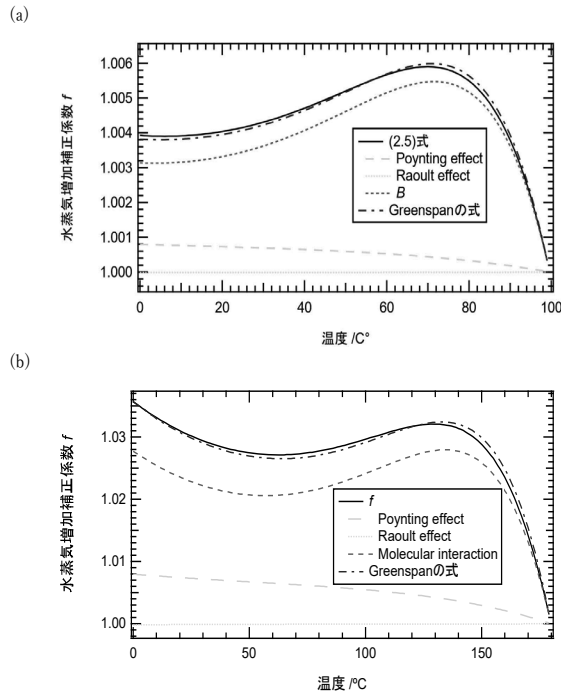


図3 (a) (2.5) 式への右辺各項の寄与 (水-空気系・大気圧) と (b) 水蒸気増加補正係数への分子間相互作用などの影響 (水-空気系・1 MPa)

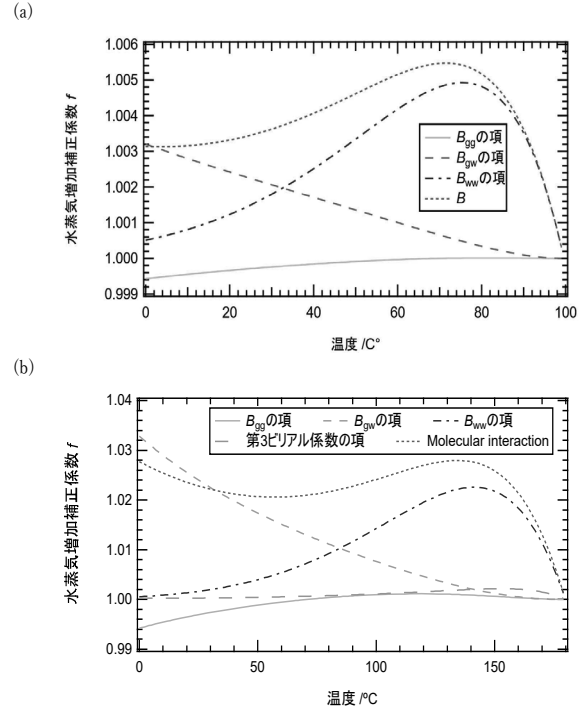


図4 水蒸気増加補正係数の温度依存性の解析 (水-空気系・(a) 大気圧, (b) 全圧 1 MPa)

$$\begin{aligned}
 b_{gg2} &= -2.10141 \times 10^6, & b_{gg3} &= 9.24746 \times 10^7 \\
 RTB_{gw}/(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) &= b_{gw0} + b_{gw1}(T/K)^{-1} \\
 &+ b_{gw2}(T/K)^{-2} + b_{gw4}(T/K)^{-4} \quad (2.8) \\
 b_{gw0} &= 32.474988, & b_{gw1} &= -1.425471 \times 10^4 \\
 b_{gw2} &= -1.2373612 \times 10^6, & b_{gw4} &= 2.561386 \times 10^9 \\
 v'_m &= 18.19 \text{ cm}^3/\text{mol} & k &= 1.012 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}
 \end{aligned}$$

この図より水蒸気増加補正係数 f は主に、(2.5) 式の指数関数内第 3 項である分子間相互作用に支配されていると分かる。また同図より $f > 1$ であるから、飽和水蒸気分圧 $x_v P$ は共存ガスの影響で、同じ温度における水の場合の飽和水蒸気圧 e_w と比べ大きくなっていると見える。

なお、温度が 100 °C を超えかつ系の全圧 P が高い場合、(2.5) 式の近似が悪くなるため、文献の方法²⁴⁾に従って f を計算する必要がある。全圧 1 MPa での例を図 3 (b) に示す。圧力が上がっても、主に分子間相互作用が水蒸

気増加補正係数 f を支配していることが見て取れる。

ここで図 3 中の f は特徴的な温度依存性を示しており、これは項 B に占める水蒸気-水蒸気、水蒸気-ガス、ガス-ガス間相互作用の割合の温度変化から説明できる。そこで B を (2.9) 式のように B_{ww} 、 B_{gg} 、及び B_{gw} の各項で分解し、それらの温度依存性を図 4 (a) に示す。

$$\begin{aligned}
 B &= \left(P - 2e_w + \frac{e_w^2}{P} \right) B_{gg} - 2 \left(P - 2e_w + \frac{e_w^2}{P} \right) B_{gw} \\
 &- \left(e_w - \frac{e_w^2}{P} \right) B_{ww} \quad (2.9)
 \end{aligned}$$

図 4 (a) から f の温度依存性は、モル分率 x_v の大きい高温側は水蒸気-水蒸気間相互作用に、 x_v の小さい低温側は水蒸気-ガス間相互作用に由来すると分かる。なお図 4 (b) に、文献²⁴⁾に従って計算した全圧 1 MPa における f の温度依存性を示しておく。この図から、大気圧の場合 (図 4 (a)) と同様の傾向を示していることが見て取れる。

高湿度発生の場合系の圧力 P を大気圧以上にすることがあり、また露点が 100 °C 以上の場合、 e_w が大気圧を超えるため P も大気圧を超える。このため、加圧による f の変化についても考える必要がある。図 5 に、 f の P 依存性を示した。図で示した範囲において、水蒸気増加補正係数 f は圧力 P に対し単調増加することが見

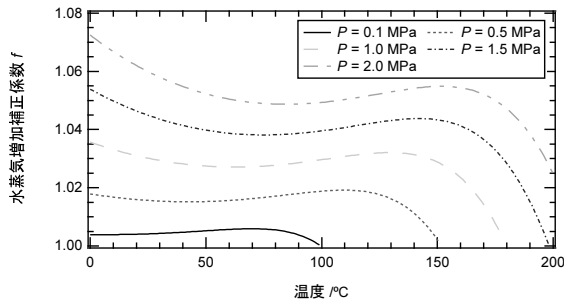


図5 水蒸気増加補正係数 f の全圧 P 依存性 (水-空気系)

て取れる。この性質を式から明らかにするため (2.5) 式を P で微分すると、次式のようになる。

$$\frac{\partial f}{\partial P} = f \left\{ \frac{v'_m}{RT} - k + B_{gg} - 2B_{gw} - \left(\frac{e_w}{P} \right)^2 (B_{gg} - 2B_{gw} + B_{ww}) \right\} \quad (2.10)$$

中括弧内で用いたパラメータ v'_m , k , B は圧力にはほぼ依存しないことから、パラメータの値をそれぞれ比較し寄与の小さい項を無視すると、次のように近似できる。

$$\frac{\partial f}{\partial P} \approx f \left\{ -2B_{gw} - \left(\frac{e_w}{P} \right)^2 (-2B_{gw} + B_{ww}) \right\} \quad (2.11)$$

また (2.6), (2.8) 式より $B_{ww} < 2B_{gw} < 0$ となるので、(2.11) 式から $\partial f / \partial P > 0$ 、すなわち圧力が大きいほど水蒸気増加補正係数は大きいと言える。

実際の計算に用いられる水蒸気増加補正係数 f の式として、JIS でも用いられる Greenspan の式がある^{16), 27), 28)}。式の形は以下の通りである (図3)。

$$\ln f = \left(1 - \frac{e_w}{P} \right) \sum_{i=0}^3 C_i T^i + \left(\frac{P}{e_w} - 1 \right) \exp \left(\sum_{i=0}^3 D_i T^i \right) \quad (2.12)$$

ただしこの式の使用範囲は、空気中で温度 -100°C から 100°C まで、全圧 0.1 MPa から 2 MPa までである²⁷⁾。なお、露点が 100°C を超える場合の水蒸気増加補正係数 f は、文献²⁴⁾ に従って繰返し計算を行うことにより決定される。

3. 高湿度の測定法

本節では、高湿度測定に用いられる代表的な湿度計や研究の進む新たな高湿度測定法について、その測定原理や特徴をまとめる。

3.1 鏡面冷却式

鏡面冷却式¹⁹⁾は、結露を用いて露点を直接測定する方法の代表例である。装置の概念図を図6に示す。この方

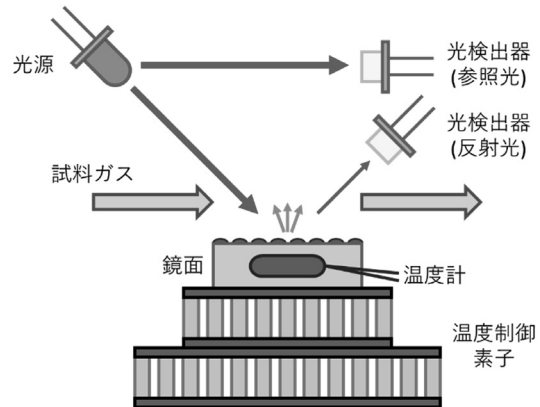


図6 鏡面冷却式露点計の概念図

法では、鏡面を冷却してその上に結露を生じさせ、その露の量が一定となるよう鏡面温度を制御する。そして、その状態で測定された鏡面温度を露点と考える。結露の検出には、鏡面での光反射を利用する。鏡面温度が露点より高い場合鏡面上に露は無いため、鏡面に入射した光はほぼ全て反射され、検出器で捉えられる。つまり、この時の反射光強度は、光源からの光を直接検出して得た参照光強度とほぼ等しくなっている。一方鏡面温度が露点より低い場合、鏡面上に生じた露により入射光の一部が散乱されるため、検出される反射光強度は参照光強度と比べ小さくなる。この反射光強度と参照光強度の違いが一定となるよう鏡面温度を制御し、その時の温度を測定することで露点が決まる。

鏡面冷却式は、まずその測定精度の高さが特長であり、各国の高湿度の標準に関しその同等性を確認する国際比較において仲介器として使われる²⁹⁾。また、測定露点の範囲が広い点も特長であり¹⁷⁾、 100°C 以上の高露点を測定可能な製品も市販されている^{30), 31)}。

高露点の測定では、鏡面以外での結露を防ぐため本体や配管を加熱する必要がある。また露点を安定して測定するため大流量での使用は避けた方が良い。

3.2 静電容量式

ポリマーや金属酸化物でできた感湿材料³²⁾と呼ばれる部位の電気的性質は、大気から吸着した水分の量に応じて変化する。そのような電気的性質の一つである比誘電率を用いた湿度の測定法が、この静電容量式¹⁷⁾である。図7に、その代表的な構造を示す。

感湿材料とそれを挟む2つの電極によりコンデンサが形成されており、上部電極は大気中の水分が感湿材料に接触できるような構造となっている。吸着した水分による感湿素子の誘電率変化は、静電容量の変化として検出

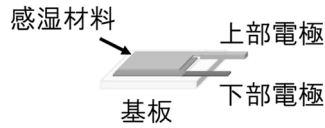


図7 静電容量式センサの構造

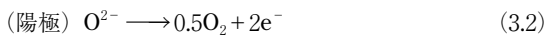
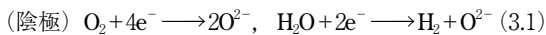
される。感湿材料として主にポリマーが用いられており¹⁹⁾、ポリマー表面の親水基に水分が吸着される。

この方式は、感湿素子が比較的小型で安価に作製でき、相対湿度センサなどに幅広く採用されている。検出対象である水が高い比誘電率を持つため、高極性の汚染物質を除くと他の物質による妨害は少ない。一方高湿度測定において、吸着水により感湿材料であるポリマーが膨らみ、測定誤差を生ずることもある¹⁹⁾。

なおポリマー型のセンサについて、高温³³⁾、高圧³⁴⁾環境での測定例が報告されている。

3.3 限界電流式

限界電流式³⁵⁾は、電極上での水の電気分解反応により生ずる電流から湿度を測定する方法である。装置の概念図を図8 (a) に示す。2枚の電極と固体電解質、及び陰極への気体拡散を制限するハウジングから構成されており、固体電解質として酸素イオン O^{2-} を通過させる安定化ジルコニアが用いられる。大気中で電極間にかかる電圧を上げていくと、電極上で次式の反応が生ずる。



ただし水の電気分解 ((3.1) 式右) に必要な電圧より低い電圧でも酸素が電気分解されてしまう ((3.1) 式左) ため、測定される電流値は低電圧のとき O_2 の電気分解の反応速度、高電圧のとき O_2 と H_2O それぞれの電気分解の反応速度により決まる。ここで大気から陰極表面への O_2 、 H_2O の拡散速度は、電極表面での分解など他の反応過程の速度と比べ、ハウジングにより遅くなっている。このため反応が進むにつれ陰極近傍の O_2 、 H_2O の濃度が減少し、反応速度も遅くなって拡散速度と等しくなる。その結果流れる電流の大きさは、限界電流と呼ばれる両物質の拡散速度に対応した値になる (図8 (b))。この時、 O_2 のみが分解される電圧での限界電流 I_L と、 O_2 と H_2O の両方が分解される電圧での限界電流 I_H の比は次式で表される。

$$I_H/I_L = 1 + 0.5x_v P/P_{O_2} \quad (3.3)$$

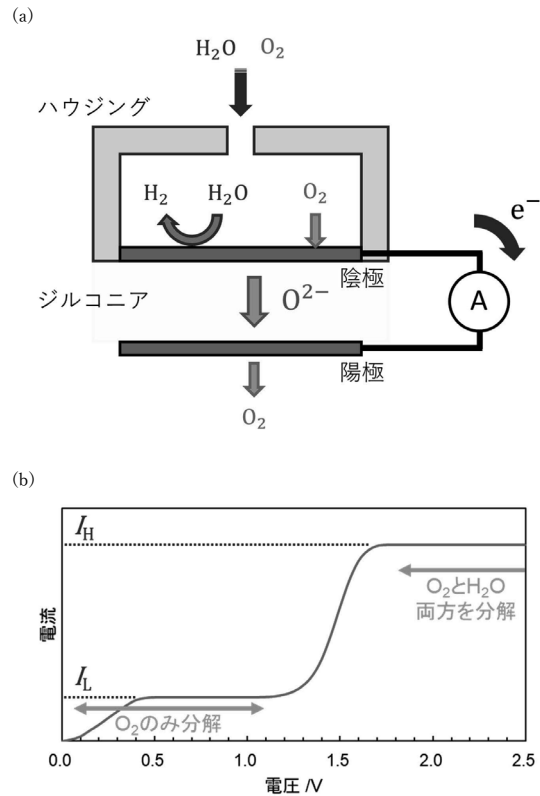


図8 (a) 限界電流式湿度計の概念図と、(b) 電極間の電圧と限界電流との関係

ただし P 、 P_{O_2} はそれぞれ全圧と酸素分圧で、 x_v は水蒸気モル分率である。ここで空気中での測定の場合、次の関係が成立する。

$$x'_{O_2} = P_{O_2}/\{P(1-x_v)\} \quad (3.4)$$

ただし、 x'_{O_2} は乾燥空気中の酸素のモル分率で、およそ 0.21 である。(3.3) 式と (3.4) 式から導かれる次式より、 x_v が決定できる。

$$I_H/I_L = 1 + 0.5x_v/\{x'_{O_2}(1-x_v)\} \quad (3.5)$$

この方式の特長は、センサである安定化ジルコニアの耐熱性が高く、 $100^\circ C$ 以上の高温環境下でも湿度測定が可能という点である。また電気分解を用いるため物質選択性が高く、分解に必要な電圧が水よりも低い物質を除き他の物質の妨害を受けにくい方式である。

3.4 マイクロ波式

気体の持つ誘電率は、気体中の水蒸気量に応じて変化する。本項で紹介する方式では、共振器内の気体の誘電率の変化を、マイクロ波の共振周波数の変化として検出

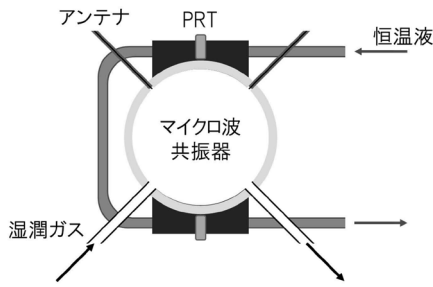


図9 マイクロ波湿度計の概念図^{39), 40)}

する。マイクロ波共振器に関する技術の向上に伴い、現在 100 °C 以上の高露点測定への応用に向け複数の湿度標準の研究グループで研究が進められている方式である³⁶⁾⁻³⁸⁾。そのような装置の例を、図9に示す。共振器にはマイクロ波を発信・受信するアンテナが挿入されており、共振器の温度は本体に埋め込まれた温度計と恒温液循環装置により制御されている。

湿潤空気の比誘電率 ϵ_r は Clausius-Mossotti の式³⁶⁾より、分極率体積 α とモル体積 v を用いて次式で表される。

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{4\pi N_A \alpha}{3v} \quad (3.6)$$

ただし、 N_A はアボガドロ定数である。ここで α 、 v は、水蒸気 x_v のモル分率を用いて以下のように書ける。

$$\alpha = (1 - x_v)\alpha_a + x_v\alpha_w \quad (3.7)$$

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{P}{RT} \{B'_{ww}x_v^2 + 2B'_{aw}x_v(1 - x_v) + B'_{aa}(1 - x_v)^2\} \quad (3.8)$$

ただし α_a 、 α_w はそれぞれ空気、水蒸気の分子分極率で、 B'_{ww} 、 B'_{aa} 、 B'_{aw} はそれぞれ水蒸気-水蒸気、空気-空気、水蒸気-空気の第2ビリアル係数である。また ϵ_r は、共振ピークの周波数 f 、半値幅 g を用いて次のように表される。

$$\epsilon_r \approx \{(f_0 + g_0)/(f + g)\}^2 \quad (3.9)$$

ただし添え字0は真空中での値を表しており、実際の測定では更に圧力や温度の違いの補正などが行われる。(3.6)式から(3.9)式より、測定で得た複素共振周波数を用いて水蒸気 x_v のモル分率が決定できる。

本方式の特徴は、水-空気系の場合 x_v が大きいほど気体の比誘電率が大きいため、高露点ほど感度が高い点である。ただし x_v の決定には、水蒸気と空気の分子分極率やビリアル係数といった物性値が必要となる³⁷⁾。

3.5 その他の方式

以上の他に高湿度測定への利用が期待される測定方式

として、波長可変半導体レーザー吸収分光式 (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS) や超音波式、乾湿球式が挙げられる。

TDLASは水蒸気の近赤外光吸収を利用した湿度測定法であり、これまで主に低湿度の測定に用いられてきた⁴¹⁾が、近年燃料電池のセル内など高湿度環境での測定に向けた研究も進められている⁴²⁾。この方式の大きな特長として、応答が非常に速い点が挙げられ、高温環境下における速い湿度変化の測定などへの応用が期待されている¹⁴⁾。

超音波式は、気体中の音速が気体密度に依存することを利用し、音速変化から水蒸気量を測定する方法である。この方式の大きな特長は、高温高湿環境ほど感度が上がる点である⁴³⁾。

また乾湿球湿度計の原理を利用した測定法も研究されており¹⁰⁾、高温環境の湿度を安価・簡便に測定可能な点が特色である。

4. 露点 100 °C 未満の高湿度発生法とその装置

JIS B 7920 に示された方法⁴⁴⁾を始め様々な湿度発生法が存在するが、露点 100 °C 未満の高湿度の国家標準の発生に現在用いられている代表的な方法は、二圧力法と露点発生法の2種類である。そこで本節では、まずこの2つの発生法について、それぞれの原理や特徴、また発生露点とその不確かさの式を説明する。続いて、高湿度発生装置の中核である飽和槽を中心に、装置の仕組みや構成要素を紹介する。そして、世界各国の国家計量標準機関 (National Metrology Institute, NMI) の高湿度発生装置について、その特長などをまとめる。

4.1 高湿度の発生法

4.1.1 二圧力法

図10に、二圧力法で使われる装置の概念図を示す。飽和槽に導入された加圧空気は、槽内に張られた水との間に気液平衡を達成し飽和する。このとき飽和空気の露点は飽和槽の温度に等しく定まるため、高精度な湿度発

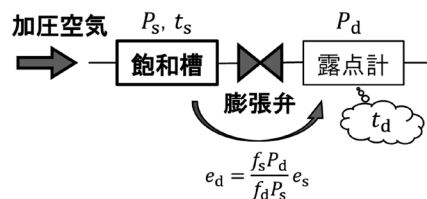


図10 二圧力法の概念図

生を実現する上で飽和槽は重要である。飽和槽を出た飽和空気は、膨張弁での大気圧への減圧によりその露点を低下させられた後、露点計などの被校正器物に導入される。

二圧力法による発生露点とその不確かさは、次のように計算される。以下添え字 s, d により、それぞれ飽和槽、露点計でのパラメータを表す。露点計における発生した空気の飽和水蒸気圧 e_d は、膨張弁前後で水蒸気の実分率が変化しないことから、(2.4) 式を用いて次式で表せる。

$$f_d e_d / P_d = f_s e_s / P_s \implies e_d = e_s \times f_s P_d / (f_d P_s) \quad (4.1)$$

ただし発生露点 t_d は、数値計算や変換式^{28), 45)}などを用いて e_d から決定される。発生露点の標準不確かさ $u(t_d)$ は、飽和水蒸気圧 e_w が温度 t の関数であることに注意して計算すると、一般に次式で表される。

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{e_d} \frac{de_d}{dt_d} \right)^2 \{u(t_d)\}^2 \\ &= \left(\frac{1}{e_s} \frac{de_s}{dt_s} \right)^2 \{u(t_s)\}^2 + \{u_r(P_s)\}^2 + \{u_r(P_d)\}^2 + \{u_r(e_s)\}^2 \\ &+ \{u_r(e_d)\}^2 + \{u_r(f_s)\}^2 + \{u_r(f_d)\}^2 - 2\rho(e_s, e_d) u_r(e_s) u_r(e_d) \\ &- 2\rho(f_s, f_d) u_r(f_s) u_r(f_d) \end{aligned} \quad (4.2)$$

ただし u_r は相対標準不確かさを表し、 $u_r(e)$ 、 $u_r(f)$ はそれぞれ、近似式である飽和水蒸気圧の式（例、Sonntag の式）や水蒸気増加補正係数の式（例、Greenspan の式）が持つ相対標準不確かさである。また ρ はそれらの式に由来する相関係数であり、二圧力法の場合一般に P_d と P_s 、 t_d と t_s がそれぞれ大きく異なるため、 ρ は次のように扱われる⁴⁶⁾。

$$\rho(e_s, e_d) = \rho(f_s, f_d) = 0 \quad (4.3)$$

二圧力法は次の 4.1.2 で紹介する露点発生法（図 12）と比べ、膨張弁を持つため装置が複雑であり、また加圧空気を用いるため飽和槽に耐圧性が必要となる。一方飽和槽圧力 P_s を変更することにより、飽和槽温度 t_s の変更なしに素早く発生露点 t_d を変更できるという特長を持つ⁴⁷⁾。これは、膨張弁の開度の変更により速やかに P_s を変えることができるためである。また (4.1) 式より、原理上様々な (t_s, P_s) の組合せで同じ露点 t_d が発生可能という特性を持つ。この特性を利用して、以下で説明する手法により装置動作の健全性を容易に確認できる点も二圧力法の特長である⁴⁷⁾。その一例を図 11 に示す。装置が健全に動作している場合、図の左右どちらの飽和槽

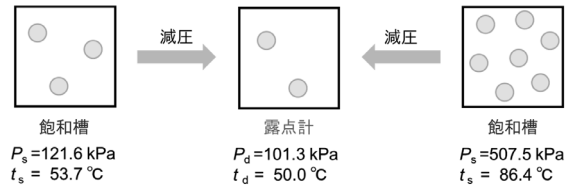


図 11 二圧力法を用いた装置の健全性確認の例

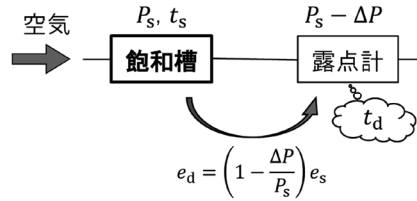


図 12 露点発生法概念図

の状態であっても、減圧後に露点計に導入される空気（図中央）は同一の露点 t_d を持つ。一方左右の状態から減圧して得られる空気の露点 t_d が異なる場合、装置に不具合があると判断できる。

4.1.2 露点発生法

図 12 に、露点発生法で使われる装置の概念図を示す。二圧力法の装置との違いは、飽和槽に導入される空気の加圧が不要な点と、飽和槽を出た飽和空気そのまま被校正器物である露点計などに導入される点である。このため発生した空気の露点 t_d は理論上飽和槽での露点、つまり飽和槽温度 t_s と等しくなる。ただし実際には、飽和槽下流の配管内での圧力損失 ΔP により、露点計に導入される空気の露点は飽和槽での露点と比べわずかに低下している。すなわち露点発生法による発生露点 t_d について、発生した空気の飽和水蒸気圧 e_d は、 $P_d = P_s - \Delta P$ であることから、(4.1) 式を用いて次式で表される。

$$e_d = (1 - \Delta P / P_s) e_s \quad (4.4)$$

ただし圧力変化や露点変化はわずかであるから、 $f_d \approx f_s$ とした⁴⁶⁾。発生露点の標準不確かさ $u(t_d)$ は、

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{e_d} \frac{de_d}{dt_d} \right)^2 \{u(t_d)\}^2 \\ &= \left(\frac{1}{e_s} \frac{de_s}{dt_s} \right)^2 \{u(t_s)\}^2 + \left(\frac{\Delta P}{P_s - \Delta P} \right)^2 [\{u_r(P_s)\}^2 + \{u_r(\Delta P)\}^2] \\ &+ \{u_r(e_s)\}^2 + \{u_r(e_d)\}^2 - 2\rho(e_s, e_d) u_r(e_s) u_r(e_d) \\ &+ \{u_r(f_s)\}^2 + \{u_r(f_d)\}^2 - 2\rho(f_s, f_d) u_r(f_s) u_r(f_d) \end{aligned} \quad (4.5)$$

と表される。ここで $e_d \approx e_s$ であるため、一般に、 $u_r(e_s)$

$= u_r(e_d), \rho(e_s, e_d) = 1$ として扱われ⁴⁶⁾、次の関係

$$\begin{aligned} & \{u_r(e_s)\}^2 + \{u_r(e_d)\}^2 - 2\rho(e_s, e_d)u_r(e_s)u_r(e_d) \\ & = \{u_r(e_s) - u_r(e_d)\}^2 = 0 \end{aligned} \quad (4.6)$$

が成り立つ。また $f_d \approx f_s$ であるから、同様にして次の関係式が成り立つ。

$$\{u_r(f_s)\}^2 + \{u_r(f_d)\}^2 - 2\rho(f_s, f_d)u_r(f_s)u_r(f_d) = 0 \quad (4.7)$$

よって (4.5) 式は、次式に変形される。

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{e_d} \frac{de_d}{dt_d}\right)^2 u(t_d)^2 & = \left(\frac{1}{e_s} \frac{de_s}{dt_s}\right)^2 \{u(t_s)\}^2 \\ & + \left(\frac{\Delta P}{P_s - \Delta P}\right)^2 [\{u_r(P_s)\}^2 + \{u_r(\Delta P)\}^2] \end{aligned} \quad (4.8)$$

露点発生法の特徴として、飽和槽のみのシンプルな装置である点や、飽和槽の耐圧化が不要な点が挙げられる。一方発生露点 t_d の変更には飽和槽温度 t_s を変える必要があるため、二圧力法と比べ露点変更に時間がかかる。

なお、飽和槽を出た空気の一部、または被校正器物を通った空気を含む発生させた空気の全てを飽和槽に戻す循環型の装置とすることで、飽和の達成を容易とした NMI もある^{48), 49)}。ただし循環用にポンプやファンが必要なため、シンプルであった装置は複雑なものとなってしまふ^{49), 50)}。

4.2 湿度発生装置の構成要素

4.2.1 飽和槽の役割と装置構成

まず、高湿度発生において飽和槽の果たす役割を紹介する。飽和槽のモデルとして、図 13 に示すような水の入った容器を考える。高湿度発生の場合、飽和槽に導入される空気の温度や露点は、一般に飽和槽から出る空気の温度・露点 t_s よりも低い。このため飽和槽の上流部(図 13 左側)は主に、(i) 飽和に必要な量の水蒸気を供給し、(ii) 空気の温度を t_s まで上げる、という役割を持つ。このとき飽和槽は水に蒸発熱を、空気に顕熱を与える必要がある。ここで飽和水蒸気圧曲線(図 1)から分かるように、発生露点が高いほど飽和水蒸気量は急激



図 13 飽和槽のモデルと役割

に増大するため、飽和に必要な蒸発熱の量も急激に大きくなる。一方空気の昇温に必要な顕熱は蒸発熱と比べごく小さいため^{20), 26)}、飽和槽で供給される全熱量に占める割合は小さい。

飽和槽の下流(図 13 右側)は、(iii) 所定の水温で気液平衡を達成させる、という役割を持つ。平衡状態となった空気の露点 t_s は飽和槽の水温に等しいため、水温の正確な制御が必要である。ただし飽和槽の上流部まで飽和がほぼ達成されているため、飽和槽の下流部で供給される熱量はわずかである。

このように、飽和槽の上流部、下流部の持つ役割は大きく異なる。また高露点発生の場合、上流部の役割 (i) と (ii) により飽和槽から大量の熱が奪われるため、下流部の役割 (iii) の達成に必要な飽和槽内の水温の安定性は低下してしまう。このため実用的な飽和槽は図 14 のように、(i), (ii) を果たす前置飽和槽と熱交換器、(iii) を果たす主飽和槽、と役割の異なる複数の構成要素を持つことが多い^{47), 48)}。

空気はまず前置飽和槽で、主飽和槽での発生露点 t_s より高い露点まで加湿される。加湿後の露点を t_s 以上とすることで、主飽和槽での飽和に必要な量の水分が確実に供給された状態となる^{11), 46)}。続いてこの湿潤空気は、発生露点 t_s に等しい水温の恒温水槽内の熱交換器で冷却され、空気中の余分な水蒸気が凝縮して除かれる。この時、凝縮する水の分だけ凝縮熱も放出される。ここまでの「露点を主飽和槽での発生露点 t_s より高くした後、冷却して t_s に合わせる」というスキーム(図 15)により、熱交換器を出る時点で空気の露点は t_s にほぼ等しくなる。最後に恒温水槽中の主飽和槽内で、水温が t_s に等しい水と熱交換器からの空気との間に気液平衡を達成させる。熱交換器から来る空気の露点が主飽和槽の水温にほぼ等しく制御されているため、主飽和槽で熱や水蒸気のやりとりはほとんど生じない。このため主飽和槽の水温は安定し、不確かさの小さな露点発生が実現される。

以下飽和槽の各構成要素の詳細を紹介する。

4.2.2 前置飽和槽

NMI の発生装置の場合、前置飽和槽として用いられる加湿方式は主に (2-a) バブリング式、(2-b) 飽和槽式

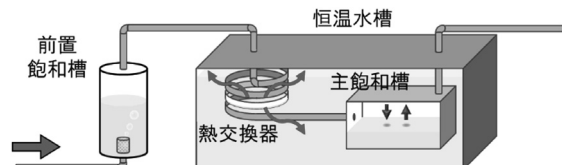


図 14 高露点発生用の飽和槽の構造の例

の2つである。

(2-a) バブリング式 (図 14, 15)

バブリング式^{47), 51), 52)}は、空気を水中に吹き込むことで加湿する方式である。吹き込みにより生じた気泡内の空気は、気泡が上昇していく過程で周囲の水と気液平衡を達成し、飽和する。このため得られる空気の露点 t_{ps} は、原理上槽内の水温と等しくなる。

本方式の特徴として、空気を水中で細かな気泡とすることにより単位空気体積当たりの空気-水接触面積が増加し、効率よく加湿できる点が挙げられる⁵³⁾。一方、飽和に必要な蒸発熱は槽内の水から供給されるため、特に加湿量の多い高露点発生の場合、水から大量の熱が奪われ、水温すなわち得られる露点 t_{ps} の制御が難しくなる。また、気泡の発生・破裂に伴う槽内の圧力変動は、飽和槽全体での水蒸気圧の変動、すなわち露点の変動を引き起こし、露点の不確かさの原因となる⁵⁴⁾。

(2-b) 飽和槽式 (図 13)

飽和槽式^{50), 55)-57)}は、空気を水面上に流すことで加湿する方式である。流れていく空気が水面と気液平衡に達し、飽和するため、得られる露点 t_{ps} は、バブリング式と同様に槽内水温と等しくなる。

本方式の特徴として、定常的な加湿法であるため、バブリング式で問題となる圧力の変動を回避できる点が挙げられる⁵⁴⁾。一方、加湿に必要な蒸発熱は槽内の水から供給されるため、高露点発生ではバブリング式と同様に水温や t_{ps} の制御が難しくなる。また単位空気体積当たりの空気-水接触面積が小さいため、大量の水蒸気を必要とする高露点発生の場合、接触面積を増やすため大型の装置が必要となる。このような装置の大型化を避けるため、超音波により液面からミストを発生させ⁵⁰⁾、加湿効率の向上を図った例もある。

なお、これら2つの他に、水を空気中に噴霧して加湿するスプレー式⁴⁶⁾も用いられるが、制御が難しいとの報告もある⁵³⁾。

4. 2. 3 熱交換器 (図 14, 15)

NMI の発生装置において、しばしば熱交換器としてコイル状の円管が用いられる^{47), 51), 56), 57)}。熱・水蒸気の移動を促進するため空気の流れを乱したり、伝熱面積を増やすため熱交換器を複数並列に用いたり、といった工夫がなされている^{48), 57)}。なお、冷却されて凝縮した水は、多くの場合下流の主飽和槽に流し込まれる^{46), 47), 51)}。

4. 2. 4 主飽和槽 (図 13, 14)

基本構造は水を張った水平な円筒や矩形容器で、安定した高露点発生に向け次のような工夫がなされる。

まず、主飽和槽内における水蒸気の移動を促進し気液

平衡を実現させるため、流路を折り曲げたり^{46), 51)}邪魔板を設置したり^{48), 50), 58)}といった流れを乱す工夫がなされる (図 16, 17)。ただし流れの乱れによる圧力損失が大き過ぎる場合、全圧の低下に伴う水蒸気圧の低下、つまり露点の低下が著しくなり、かえって主飽和槽での飽和の達成が不完全となってしまう可能性もある。

次に、熱交換器から流れ込む凝縮水による主飽和槽内の水位変化への対応を紹介する。高露点発生の場合、凝縮する水が多いため、槽内の水位上昇による空気の流路

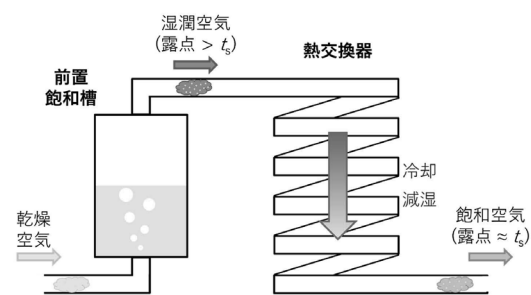


図 15 熱交換器の役割と前置飽和槽での露点

主飽和槽 (上面図)

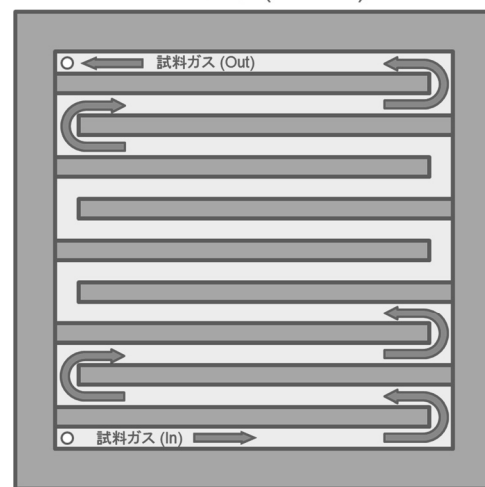


図 16 流路に折れ曲がりのある主飽和槽

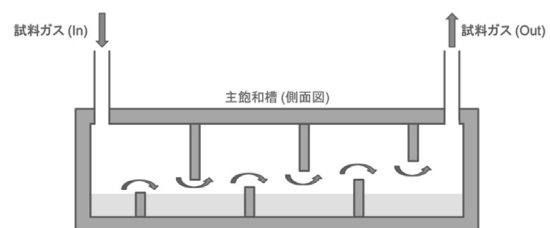


図 17 邪魔板のある主飽和槽

面積の減少も速く、長時間の装置運転が難しくなる。この問題への対応として、流入した水を排水し水位を維持するための縦配管（オーバーフロー管）を設置する手法⁴⁷⁾などがとられる（図 18）。

4.2.5 恒温水槽（図 14）

主飽和槽や熱交換器の入る恒温水槽は、その水温により主飽和槽の温度、そして発生露点を制御しているため、発生装置にとって重要な構成要素の一つである。特に高露点発生の場合、熱交換器を通じて恒温水槽に放出される凝縮熱の量が大きくなるため、恒温水槽の水温制御は難しくなる。その水温の安定性や均一性⁵⁹⁾を高めるため、次のような工夫がなされる。

熱交換器で発生した凝縮熱による水温の時間変動を抑えるため、水槽を大きくすることで熱容量を増す方法がしばしば用いられる^{49), 52)}。また水温の空間分布を均一にするため、攪拌機などの配置を工夫し、槽全体をむらなく攪拌できるようにしている^{46), 49)}。

4.2.6 配管など

各構成要素を接続する配管での露点低下は、高露点発生において注意が必要な点である。特に飽和により露点の定まる主飽和槽以降の配管における露点の低下は、そのまま発生露点の不確かさの増加につながってしまう。

高露点発生の場合、配管内での露点低下の主な原因は結露である。配管内での結露を防止するため、配管は一般にその温度が露点以上となるようヒータで加熱される。しかし内部構造の複雑なバルブの場合、湿潤空気と触れる全ての部位の温度を確実に露点以上とすることは容易ではない。特に二圧力法で用いられる膨張弁の場合、内部を通る空気が減圧により膨張しその温度が低下

するため、バルブとガスの接触部も冷却され結露が生じやすい⁵⁹⁾。このようなバルブ内での結露を防ぐため、バルブ本体や弁体にヒータを内蔵させた例もある⁶⁰⁾。

また配管内での圧力損失も、露点低下の一因である。圧力損失の原因となる管内での摩擦や流れの乱れを減らすため、可能な限り配管を短くし、折れ曲がりやバルブを少なくするデザインがなされる。

4.3 高湿度の標準を発生する各国の発生装置

表 2 に、各国の湿度標準の研究グループが持つ高湿度の発生装置についてまとめた。この表が示すように、露点 80 °C を超える高湿度の標準は現在、二圧力法、または露点発生法により発生されている。またこの表から、発生最高露点での不確かさには、両法の間で大きな差がないことも分かる。以下表の各装置について、簡単に紹介する。

4.3.1 オーストリア（E+E Elektronik, E+E）

二圧力法の発生装置であり、バブリング式の前置飽和槽と上下に連なった 3 台の熱交換器で構成される^{51), 52)}。装置としての特徴はこの熱交換器にあり、コイル型の 1 台目が主に熱交換器として働き、箱型の 2・3 台目は 1 台目からの凝縮水を貯めることで主飽和槽としても機能する。この箱型の熱交換器内部の流路には、1 台につき 18 回の 180° の折れ曲がりがあり、水蒸気と空気の混合や槽壁への余分な水蒸気の凝縮を促進している。

なお露点 90 °C 以上の発生は、飽和槽内を大気圧にして行っている。また圧力 1 MPa 以下の加圧条件における露点計の校正を、露点 -64.6 °C から 95 °C まで行うことが可能である⁶¹⁾。

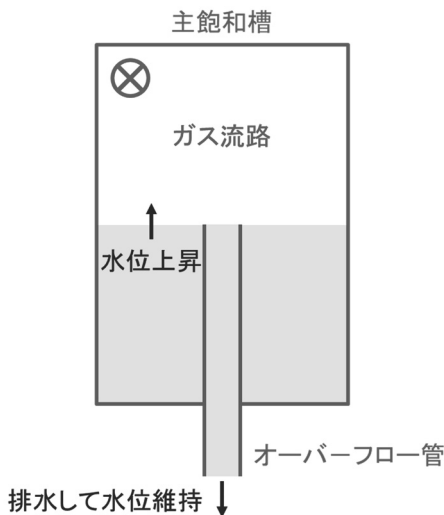


図 18. オーバーフロー管⁴⁷⁾

表 2 各国の湿度標準の保有する高湿度発生装置

国	最高露点 /°C	発生法
オーストリア	95 ± 0.045	二圧力法
スペイン	95 ± 0.05	二圧力法
日本	95 ± 0.072	二圧力法
アメリカ	85 ± 0.04	二圧力法
フィンランド	84 ± 0.06	露点発生法
イタリア	90 ± 0.1	露点発生法
オランダ	95 ± 0.048	露点発生法
イギリス	90 ± 0.1	露点発生法

※ "±" 以下は 拡張不確かさ (k=2)

4.3.2 スペイン (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, INTA)

4.3.1 のオーストリアの発生装置を基に製作されたため、その特徴は共通している^{52), 62)}。より安定した高露点発生を目指してなされた工夫として、大型の恒温水槽を採用することでその熱容量を増し、熱交換器からの大量の凝縮熱による水温変動を抑制した点が挙げられる。

4.3.3 日本 (NMIJ)

二圧力法の発生装置で、バブリング式の前置飽和槽とコイル状の熱交換器、2回180°折れ曲がる主飽和槽を持つ⁴⁷⁾。前置飽和槽になされた工夫として、バブリングで生ずる気泡を利用して槽内の攪拌子を回転させることにより、高露点発生時における前置飽和槽内の水温分布の均一性を高めた点が挙げられる。また主飽和槽には、高露点発生時に槽内の水位を一定に保つためのオーバーフロー管が設置されている。更に主飽和槽より下流の配管について、恒温水槽の天板と水槽水面との間のわずかな部分における結露を防ぐため、加熱用のブロックヒータを設置した点も特徴である (図19)。

4.3.4 アメリカ (National Institute of Standards and Technology, NIST)

アメリカの湿度発生装置⁴⁶⁾は、二圧力法により高湿度の標準を発生させており、スプレー式の前置飽和槽と多管式の熱交換器、箱型の主飽和槽を持っている。前置飽和槽に施された工夫として、恒温水槽中の熱交換器とは別に、前置飽和槽にも熱交換器が設置されている点が挙げられる。これにより前置飽和槽を通る空気は一度加湿された後、この熱交換器で露点がほぼ主飽和槽温度と等しくなるよう調整される。それから恒温水槽内の熱交換器に入るため、熱交換器から恒温水槽に放出される凝縮

熱が少なく、安定した高露点発生が実現される。下流側の熱交換器は100本以上の管を並列で用いた構造となっており、長さは0.5 m未満と他国の装置の1/10程度である。主飽和槽内部には波形の仕切り板による180°の折れ曲がりがあり、水蒸気と空気の混合が促進されている。また前置飽和槽と熱交換器をつなぐ配管内での結露を防止するため、この管を同軸二重管として外管をヒータで加熱している。これにより内管は、内管と外管の間にある空気層を介して加熱されるため、通常の円管と比べより均一な配管の加熱が可能となっている。

4.3.5 フィンランド (VTT Technical Research Centre of Finland Ltd, Centre for Metrology/Mittateknikan keskus, MIKES)

露点発生法の発生装置で、飽和槽式の3つの前置飽和槽とコイル状の熱交換器、水平円管の主飽和槽からなる⁵⁶⁾。主飽和槽や熱交換器の入る恒温水槽の上は恒温空気槽となっており、3つの前置飽和槽のうち上流側の2つや主飽和槽出口以降の配管が収まっている。一方残り1つの前置飽和槽は恒温水槽内に入っている。主飽和槽の長さは40 mmであり、他国の装置の1/50程度と非常に小型である。

なお循環型の装置として、また更に二圧力法の装置としても使用可能となっている。

4.3.6 イタリア (Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica, INRiM)

循環型の露点発生法による装置で、バブリング式の前置飽和槽とコイル状の熱交換器、箱型的主飽和槽からなる⁴⁸⁾。前置飽和槽は、主飽和槽・熱交換器の入る恒温水槽とは別の恒温水槽に収められており、温度が主飽和槽と等しくなるよう制御されている。恒温水槽を分けることで、前置飽和槽で奪われる蒸発潜熱の影響が主飽和槽の入る恒温水槽の水温に及ぶことを防止している。熱交換器は3本の並列なコイル状円管となっており、その加熱・冷却性能を高めている。主飽和槽の天井には邪魔板が設置されており、水蒸気と空気の混合を促進している。

なお近年、恒温水槽の器壁の真空断熱処理を含む改良が行われ、発生最高露点が95℃に上昇している。ただし、主飽和槽の構造は変更されていない⁶³⁾。

4.3.7 オランダ (Van Swinden Laboratorium, VSL)

露点発生法の発生装置で、バブリング式の前置飽和槽と箱型的主飽和槽からなり、熱交換器を持っていない⁶⁴⁾。他国の発生装置と異なり、前置飽和槽は主飽和槽と同じ恒温水槽に収められているため、前置飽和槽から主飽和槽への配管は全て恒温水槽に浸っている。主飽和

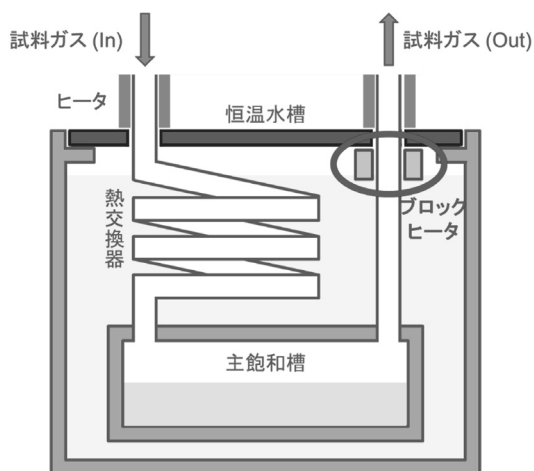


図19 主飽和槽の出口配管の加熱

槽には40回の180°の折れ曲がりに加え、多数の堰や邪魔板が設けられており、これらの工夫により水蒸気の混合が促進されている。なお、堰や邪魔板による圧力損失で露点が大きく低下しないよう注意が払われている⁵⁸⁾。

4.3.8 イギリス (National Physical Laboratory, NPL)

循環型の露点発生法による装置で、前置飽和槽とコイル状の熱交換器、4回90°折れ曲がる主飽和槽からなる^{57), 65)}。前置飽和槽でおおよそ発生露点まで加湿された空気は、並列4本に分かれた熱交換器に入る。熱交換器の管内径を小さくすることで、空気の流れを乱流としている。これにより、水蒸気の混合が促進され、装置の小型化が実現している。また、主飽和槽内部には邪魔板が設置されており、空気の流れを乱すようになっている。

5. 露点 100 °C 以上の高湿度発生に向けた研究の動向

現在露点 100 °C 以上の高湿度発生に向け、従来の飽和槽を用いた発生法に加え、飽和槽を用いない新たな発生法についても研究が進められている。そこで本節では、この新しい発生法についてその特徴や課題をまとめる。あわせて、100 °C 以上の高露点発生に向けた各国の湿度標準の研究グループにおける取組みを紹介する。

5.1 露点 100 °C 以上の発生に向けた新たな方式

5.1.1 ダイレクトインジェクション法

ダイレクトインジェクション法は、質量流量の制御された液体の水 (\dot{m}_w) と空気 (\dot{m}_a) を気化器により気化・混合させることで、モル分率 x_v の定まった湿潤空気を発生させる方式である。この方式を用いた装置の概念図を、図 20 に示す。得られる x_v は、水と空気の分子量をそれぞれ M_w , M_a と書くと次のように表される。

$$x_v = M_a \dot{m}_w / (M_a \dot{m}_w + M_w \dot{m}_a) \quad (5.1)$$

ただし、乾燥空気中の水分量は無視できるほど小さいとした。被校正器物上での圧力 P 、飽和水蒸気圧 e_w 、及び水蒸気増加補正係数 f を使うと、得られる露点 t_d の標準不確かさ $u(t_d)$ は次式で書ける。

$$\left(\frac{1}{e_w} \frac{de_w}{dt_d} \right)^2 \{u(t_d)\}^2 = \{u_r(P)\}^2 + \{u_r(e_w)\}^2 + \{u_r(f)\}^2 + (1-x_v)^2 [\{u_r(\dot{m}_w)\}^2 + \{u_r(\dot{m}_a)\}^2] \quad (5.2)$$

ただし、 u_r は相対標準不確かさである。

この方法の特長は、湿潤空気の発生に気化器を用いているため、飽和槽を用いた方法と比べ装置が小型で応答が速い点と言われている。またこれまでの高露点発生法の場合、精密に水温制御された前置飽和槽や恒温水槽が必要であったが、この方法ではそれらが不要となる点もメリットである。一方、気化不全で生じたミストや、気化器内での圧力変動による発生露点の精度低下を防ぐため、水の流量や気化器の温度を高精度に制御することが重要となる⁶⁶⁾。

5.1.2 過熱水蒸気混合法 (図 21)

過熱水蒸気混合法は、質量流量を制御した過熱水蒸気

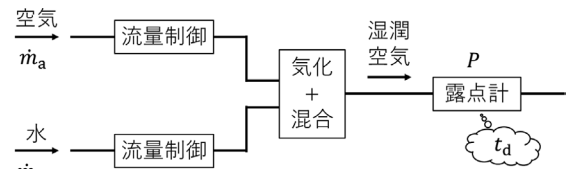


図 20 ダイレクトインジェクション法の装置の概念図

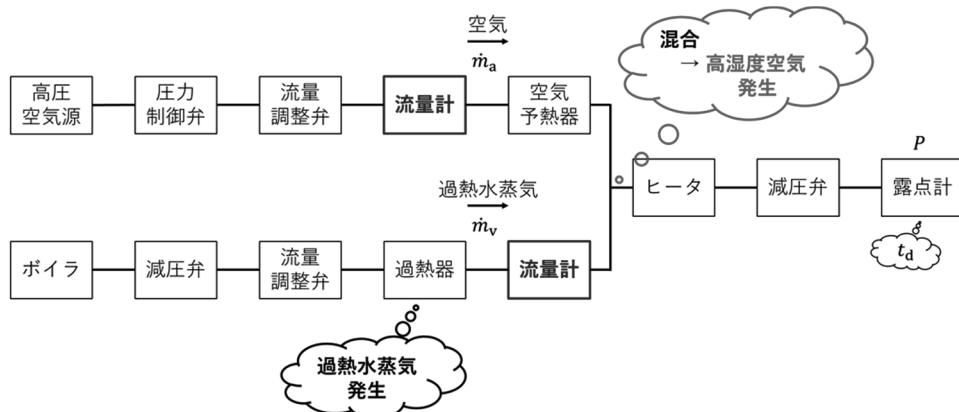


図 21 過熱水蒸気混合法の装置の概念図⁶⁷⁾

(\dot{m}_v) と空気 (\dot{m}_a) を混合することで、モル分率 x_v の定まった湿潤空気を発生させる方式である^{67), 68)}。得られる x_v と発生露点の不確かさ $u(t_d)$ はそれぞれ、(5.1), (5.2) 式の \dot{m}_w を \dot{m}_v に置き換えた式で表される。この方式を用いた装置の概念図を、図 21 に示す。

過熱水蒸気はボイラで発生させた蒸気を加熱することで得ており、ダイレクトインジェクション法と同様に応答性の高さが本方式の特長の 1 つと考えられる。また発生露点の不確かさを小さくする上で、過熱水蒸気の高精度な流量測定や蒸気の乾き度の低下防止が重要とされている。

5.2 100 °C 以上の高露点発生に向けた各国の開発動向

海外の NMI の中には、露点 100 °C 以上の高湿度発生を目指し、既に発生装置の開発を始めている研究グループもある。これらの発生装置は、5.1.1 で紹介したダイレクトインジェクション法を採用しており、以下その詳細を紹介する。

5.2.1 アメリカ (NIST)

全圧 0.2 MPa から 1.6 MPa までの範囲で、露点 35 °C から 195 °C までを発生可能とされる装置である³⁸⁾。空気の流量制御はマスフローコントローラ (MFC) により、水の流量制御はポンプと背圧弁により行われる。気化・混合部において、水は加熱されながら気化器への供給路を通り、気化器内で空気と混合され湿潤空気が生ずる。装置内圧の変動防止や発生湿度の応答高速化の実現には、気化器への供給路の温度制御が重要であると考えられている。

なおこの装置の研究開発は、湿度標準の研究グループにおける 100 °C 以上の高露点発生を目指した研究の中でも先駆的なもので、露点 200 °C 近い環境で使用可能な材料や高温高湿下での圧力測定法といった装置技術の面でも成果が挙がっている。

5.2.2 イタリア (INRiM)

大気圧から 0.6 MPa までの圧力範囲で、露点 38 °C から 142 °C までを発生する装置である^{14), 15), 69)}。空気の流量は MFC により、水の流量はポンプと MFC により制御されており、気化・混合部にはミキシングノズルが用いられている。全圧は電磁弁で制御されており、安定した圧力制御を行うため PID 制御系や圧力計の設置位置に工夫がなされている。

なお、現在開発途上にある装置であり、公表されている暫定的な露点の不確かさは、露点 100 °C 以上で数 °C となっている⁶⁹⁾。

6. NMIJ における今後の高湿度標準の研究・開発

現在 NMIJ では、4.3.3 で紹介した二圧力法の発生装置により、露点 -10 °C から 95 °C までの高湿度の標準を発生させている。しかしこの発生装置は、運用開始から既に 15 年以上経過して⁴⁷⁾老朽化が進んでおり、この装置に替わる新たな装置の開発が喫緊の課題となっている。また 1 節でも述べたように、露点 100 °C 以上の高湿度測定へのニーズが高まっており、100 °C を超える高露点の湿度の標準も必要となってきている。そこで NMIJ では新たな発生装置として、露点 -10 °C から 95 °C までの範囲について、発生露点の不確かさの水準を既存の装置より下げることなく、かつ露点 100 °C 以上の湿度の標準も発生可能な装置の検討を現在進めている。

そこで本節では、この新しい発生装置の開発に向け、まず幅広い露点範囲の発生が可能な発生法を検討する。続いて、特に 100 °C 以上の高露点発生で直面するであろう課題を推測し、その解決法について議論する。

6.1 幅広い露点範囲に対応した湿度の標準の発生法

新たな発生装置に用いる発生法として、本稿では 4, 5 節で紹介した 4 種類の発生法 (二圧力法、露点発生法、ダイレクトインジェクション法、過熱水蒸気混合法) について検討する。

始めに、過熱水蒸気混合法について考える。この方法で発生させた湿度を国家標準とするには、湿度の決定に用いた過熱水蒸気と空気の流量が国家標準にトレーサブルである必要がある。しかし現在、蒸気流量の標準は日本を含め世界的にも実現されていない¹³⁾。このため、過熱水蒸気混合法を湿度の標準の発生装置に利用することは現状では難しい。

続いて、ダイレクトインジェクション法について考える。まずこの方法で湿度の標準を発生する場合、水と空気の流量それぞれの国家標準が必要となる。ここで水の流量について、例えば露点 -10 °C の湿潤空気を 100 L/min 発生させる場合、必要な水流量はおよそ 0.2 g/min である。一方日本の水流量の国家標準について、その下限は 2017 年 12 月現在 2 L/h¹³⁾、つまり 30 g/min となっており、ダイレクトインジェクション法において測定が必要な流量の 100 倍以上大きい。このため、水の流量のトレーサビリティは他国の標準により確保する必要がある。

さらに既存の装置の露点範囲における、ダイレクトインジェクション法による発生露点の不確かさを検討す

る。図 22 に露点 -10°C から 95°C までの湿潤空気を、流量 7 L/min から 20 L/min までの範囲で発生させた場合の、ダイレクトインジェクション法による発生露点の不確かさの予測を示す。ただし水の質量流量の相対標準不確かさは、欧州の複数の NMI における研究を参考に流量計の繰返し性、ドリフト、及び校正の不確かさのみを考慮して 0.24% とした⁷⁰⁾。またこの他に飽和水蒸気圧の不確かさ⁴⁵⁾も考慮して、発生露点の不確かさを (5.2) 式より計算した。図 22 から、予想されるダイレクトインジェクション法による露点の不確かさは、高露点側の一部範囲を除き既存の装置による不確かさ¹³⁾と比べ大きいことが分かる。実際には今回考慮した要因以外の不確かさ要因も加わるため、ダイレクトインジェクション法を用いた装置による既存の高湿度発生装置の置き換えは難しいと考えられる。

次に、飽和槽を用いた発生法である露点発生法と二圧力法について考える。両者共に湿度の標準の発生に広く用いられていることから、どちらの方法でも既存の装置と同程度の発生露点の不確かさが実現可能と考えられる。そこで、露点 100°C を超える高湿度発生における両法の違いを検討する。第一に、露点 100°C 以上での飽和水蒸気圧は大気圧を超えるため、露点発生法、二圧力法の装置共に装置全体の耐圧化が必要となる。このため、従来飽和槽の耐圧性を必要としなかった露点発生法の場合、装置のシンプルさという特長は失われる。第二に、露点発生法の場合、発生露点の変更には恒温水槽の水温変更が必要であるが、この際高温ほど水温の安定化に時間を要すると考えられる。一方二圧力法の場合、恒温水槽の水温変更なしに素早く露点の変更が可能のため、露点発生法と比べ装置を柔軟に運用可能と予想される。第三に二圧力法の場合、高露点発生でしばしば生ずる結露⁵⁹⁾などの不具合の有無を調べる、動作の健全性の確認が容易に実行できるため、装置の信頼性が高まると考えられる。

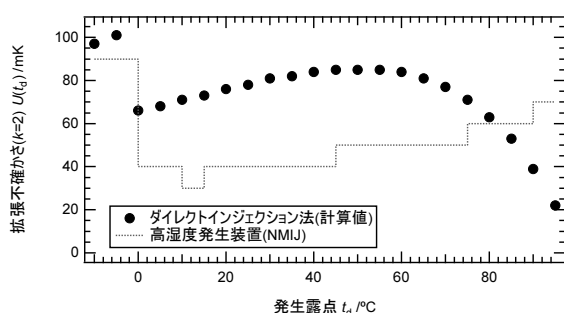


図 22 ダイレクトインジェクション法による発生露点の不確かさと NMIJ での標準の不確かさとの比較

以上から、幅広い露点範囲を小さな不確かさで発生し、かつ 100°C 以上の高露点発生も目指す新たな発生装置の発生法として、二圧力法を採用することにする。そこで以下、二圧力法に基づく新たな発生装置について、露点 100°C 以上の高湿度発生において予想される困難とその解決法を議論する。

6.2 二圧力法による露点 100°C 以上の高湿度発生における課題とその解決に向けた取組み

二圧力法により発生した露点の精度は、熱交換器で発生する凝縮熱の量と密接に関わっている。なぜなら、放出された凝縮熱により恒温水槽の水温の制御精度が低下し、その結果恒温水槽中の主飽和槽の温度で決まる露点についても、その精度が低下するからである。一方発生する凝縮熱の量には、前置飽和槽から熱交換器に入る湿潤空気の露点と恒温水槽の水温との差が大きく影響する。特に 100°C 以上の高露点を発生する場合、露点の上昇につれて飽和水蒸気圧が急激に増加するため、この熱交換器における露点と水温との差を小さくしない限り、発生する凝縮熱の量は非常に大きくなる。

そこで以下、露点 100°C を超える高湿度の高精度な発生の実現に向け、熱交換器に入る湿潤空気の露点と恒温水槽の水温との差を小さくする方法を提案・議論する。

6.2.1 前置飽和槽の高性能化

前置飽和槽における発生露点の制御性能を向上することで、熱交換器に入る湿潤空気の露点と恒温水槽の水温との差を小さく設定することが可能となる。現在、前置飽和槽の高性能化に向け検討を進めている 2 つの方法について紹介する。

第一の案は、バブリング式の前置飽和槽を複数用い、順次加湿していく方法である。バブリング式の前置飽和槽の場合、加湿過程で奪われる大量の蒸発熱により水温の制御性能が低下する点が問題であった。しかしこの方法により前置飽和槽 1 台当たりが供給する蒸発熱の量を減らすことが可能なため、水温制御性能が向上するとともに露点 100°C 以上まで加湿可能になると期待される。またこの方法の場合、既存装置の前置飽和槽が発生する露点範囲を確実に発生可能と予想されるため、既存装置の置換えという開発条件に適していると考えられる。

第二の案は、5.1 で紹介したダイレクトインジェクション法や過熱水蒸気混合法を前置飽和槽の加湿方式とする方法である。これらの方法は現在研究の進められている段階であるが、露点 100°C を超える高湿度を発生可能と考えられている。一方、既存の前置飽和槽が発生

する水蒸気のマール分率の範囲は 0.003 から 0.84 までと非常に幅広いため、この全域を発生するには、加湿した空気を 2 段階で乾燥空気と混合し希釈するなどの工夫が必要と考えられる。

6.2.2 前置熱交換器の設置

前置飽和槽で発生させた湿潤空気の露点を、熱交換器に入る前に予め“前置熱交換器”で下げておくことにより、熱交換器に入る空気の露点と恒温水槽の水温との差を小さくできる。またこの前置熱交換器により、前置飽和槽での露点制御を補助することも可能である。なおこの方法は、既にアメリカの高湿度発生装置に採用された実績がある⁴⁶⁾。

6.2.3 その他

恒温水槽の水溫制御性能を向上することにより、熱交換器で発生した凝縮熱の影響を受けにくくすることができる。その方法として、現在次の 2 つを導入する予定である。

第一に、恒温槽の熱媒として、100 °C 以上に加熱する場合よく使われるオイルではなく、水を用いる方法である。これは、水の方が比熱や熱拡散率などの点で有利であり⁷¹⁾、恒温槽内の温度の安定性や均一性が高まると期待されるためである。ただし、100 °C 以上の水を液体状態で用いるため、槽を圧力容器とする必要がある。

第二に、恒温水槽を大型化しその熱容量を増やす方法である。これにより、熱交換器で発生した凝縮熱に起因する恒温水槽の水溫変動を低減できると予想される。

7. 終わりに

露点 100 °C を超える高湿度の標準の実現は、近年必要性を増す露点 100 °C 以上の高湿度の測定における信頼性向上に向け、重要である。そこで既存の高湿度発生装置に替わる新装置の開発にあわせ、従来の発生露点範囲より高い露点 100 °C 以上の湿度の標準となる空気も同一の装置で発生可能な方法や新装置のデザインについて検討した。

現在高湿度の標準の発生で用いられるような装置をそのまま利用した場合、100 °C 以上の高露点発生安定化が課題と予想された。一方、近年研究の進む新しい原理の発生法を採用した場合、既存の装置からの置換えにはトレーサビリティの確保や室温程度の露点における不確かさの維持・低減、といった点で大きな困難が伴うと考えられた。そこで、従来型のデザインをベースに高露点発生での課題の解決に向けた工夫を施し、露点 100 °C 以上の高湿度の標準も発生可能とする新たな発生装置の

コンセプトを提案・検討した。

本調査研究を通じ湿度発生装置のデザイン・運用において、湿度に関する知見だけでなく、温度や圧力の計測・制御など様々な分野の知識や技術が必要となることを痛感した。6 節で提案した発生装置のデザインにも、まだまだ様々な工夫ができると考えている。今後各分野の研究者や企業の方々の協力を仰ぎ、6 節で提案した発生装置のデザインに更なる工夫を加えらるとともに、よりハイレベルな高湿度の標準の実現に向けて努力を重ねていきたい。

8. 謝辞

本調査研究を行うにあたり、貴重なご指導、ご助言をいただきました阿部恒上級主任研究員、下坂琢哉ガス・湿度標準研究グループ長、高津章子物質計測標準研究部門長には、心より感謝申し上げます。また天野みなみ主任研究員、橋口幸治研究員をはじめガス・湿度標準研究グループの皆さまにも様々なご協力をいただき、深く感謝申し上げます。最後に本調査研究においてお世話になりました研究者、企業の方々に感謝いたします。

9. 参考文献

- 1) 神谷有弘：車載電子製品の小型高信頼化と部品内装技術，エレクトロニクス実装学会誌 17-5 (2014) 353-363.
- 2) 曾根純一：IoT/AI 時代への技術潮流と日本の課題，CRDS シンポジウム「IoT/AI 時代に向けたテクノロジー革新—大変革時代の新機軸とは—」(国立研究開発法人科学技術振興機構・研究開発戦略センター，東京，Mar. 2017) 1-15.
- 3) 松本忠：外部環境と LSI の高信頼性，計測と制御 24-4 (1985) 307-312.
- 4) JIS C 60068-2-66—2001：環境試験方法—電気・電子—高温高湿，定常（不飽和加圧水蒸気），日本規格協会 (2001).
- 5) 岡本秀孝，吉田隆久：HAST および Air-HAST 評価技術と課題，エレクトロニクス実装学会誌 15-5 (2012) 387-390.
- 6) 宮本博永，布施喜裕，清水章良，油井誠志：照明用 LED デバイスの加速試験と湿度劣化に関する研究 (第 1 報)，山梨県工業技術センター 研究報告 18 (2014) 91-97.
- 7) S. Suzuki, T. Tanahashi, T. Doi and A. Masuda: Ac-

- celeration of Degradation by Highly Accelerated Stress Test and Air-Included Highly Accelerated Stress Test in Crystalline Silicon Photovoltaic Modules, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55-2 (2016) 022302.
- 8) エスベック株式会社：高度加速寿命試験装置 (HAST CHAMBER) Cat. No. 96160-U1606 (June 2016).
 - 9) S. Yamauchi, K. Akamatsu, T. Niwa, H. Kitano and H. Abe: Novel Humidity Sensor using Heat Pipe: Phase Transition Thermally Balanced Sensor designed for Measurement of High Humidity at High Temperature, *Sens. Actuators A Phys.* 250 (2016) 1-6.
 - 10) 三浦孝平, 松本泰希, 伊與田浩志, 森川暉大, 辻岡哲夫, 田中倫明, 上杉直輝：湿潤多孔質セラミックスを用いた高温気流の湿度測定法に関する研究, *熱物性* 30-1 (2016) 9-17.
 - 11) H. Kitano, T. Niwa, N. Ochi and C. Takahashi: Saturator Efficiency and Uncertainty of NMIJ Two-Pressure Two-Temperature Humidity Generator, *Int. J. Thermophys.* 29-5 (2008) 1615-1622.
 - 12) R. Benyon: CCT Comparison in Humidity CCT-K8 Dew Point Temperature +30 °C to +90 °C, CCT Working Documents 27th Meeting CCT/14-65 (2014).
 - 13) Bureau International des Poids et Mesures: "Calibration and Measurement Capabilities - CMCs", The BIPM key comparison database, <http://kcdb.bipm.org/AppendixC/default.asp> (参照 2017-12-09).
 - 14) M. Heinonen, F. Arpino, R. Bosma, L. Cavallarin, G. Cortellessa, M. Dell'Isola, V. Ebert, V.C. Fericola, E. Georgin, A. Giannattasio, R. Högström, D. Hudoklin, A. Kentved, J. Nielsen, P.F. Østergaard, A. Peruzzi, T. Pietari, R. Jan Pouw, S. Tabandeh, W. van Schaik and S. Wagner: Towards Improved Humidity Measurements at High Temperatures and Transient Conditions, 18th International Congress of Metrology (2017)06002.
 - 15) E. Georgin, V. Fericola, S. Tabandeh, D. Hudoklin, F. Arpino, M. Dell'Isola, G. Cortellessa, M. Heinonen and H. Richard, e-newsletter n°1 (a European research project 14IND11 HIT—Metrology for Humidity at High Temperatures and Transient Conditions, Jan. 2017)
 - 16) JIS Z 8806—2001：湿度—測定方法, 日本規格協会 (2001).
 - 17) 英国計測制御学会：湿度測定の指針 (株式会社テクネ計測, 1998).
 - 18) M. Heinonen: Uncertainty in Humidity Measurements Publication of the EUROMET Workshop P758, MIKES METROLOGIA J4/2006 (2006).
 - 19) 社団法人 日本機械学会 編：湿度・水分計測と環境のモニタ (技報堂出版, 1992).
 - 20) R. W. Hyland and A. Wexler: Formulations for the Thermodynamic Properties of the Saturated Phases of H₂O from 173.15 K to 473.15 K, *ASHRAE Trans.* 89-2A (1983) 500-519.
 - 21) A. Wexler: Vapor Pressure Formulation for Water in Range 0 to 100 °C. A Revision, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 80A-5-6 (1976) 775-785.
 - 22) H. Sato, M. Uematsu, K. Watanabe, A. Saul and W. Wagner: New International Skeleton Tables for the thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17-4 (1988) 1439-1540.
 - 23) J.A. Goff and S. Gratch: Low-Pressure Properties of Water from -160 to 212 F, *Trans. Am. Soc. Heat Vent.* 52 (1946) 95-122.
 - 24) R. W. Hyland and A. Wexler: The Second Interaction (Cross) Virial Coefficient for Moist Air, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 77A-1 (1973) 133-147.
 - 25) S. Boyes and S. A. Bell: Assessment of Fundamental Data used in Humidity Metrology, *NPL Report CMAM* 42 (1999).
 - 26) R. W. Hyland and A. Wexler: Formulations for the Thermodynamic Properties of Dry Air from 173.15 K to 473.15 K, and of Saturated Moist Air From 173.15 K to 372.15 K, at Pressures to 5 MPa, *ASHRAE Trans.* 89-2A (1983) 520-535.
 - 27) L. Greenspan: Functional Equations for the Enhancement Factors for CO₂-Free Moist Air, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 80A-1 (1976) 41-44.
 - 28) B. Hardy: ITS-90 Formulation for Vapor Pressure, Frostpoint Temperature, Dewpoint Temperature, and Enhancement Factors in the Range -100 to 100 °C, *Papers and Abstracts from the 3rd International Symposium on Moisture and Humidity (NPL, 1998)* 214-222.
 - 29) CCT-K8 Comparison of Realizations of Local Scales of Dew-Point Temperature of Humid Gas Dew-Point Temperature: 30 °C to 95 °C Technical Protocol (Approved CCT WG.KC) (Feb. 2017).
 - 30) Michell Instruments: Optidew & Optidew Vision High Performance Optical Dew-Point Transmitter User's Manual, 97430 Issue 1.1 (2013).
 - 31) Buck Research Instruments, LLC: Model UHQ-4P Hygrometer Operating Manual (S/N>003), (July

- 2014).
- 32) K. Suzuki, Y. Nabeta and T. Inuzuka: Fabrication and Characteristics of Thin Film Humidity Sensor, Proceedings of the 2nd Sensor Symposium (電気学会電子デバイス技術委員会・電気学会, Dec. 1982) 61-65.
 - 33) N. Böse and H. Mitter: Calculation and Measurement of Humidity at Temperatures Higher than 100 °C, Proceedings of TEMPMEKO 2004, 9th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science Volume 1 (2004) 689-696.
 - 34) H. Mitter: Pressure Dependence of Capacitive Polymer Sensors up to 10 MPa, Conference: Temperatur 2009, (Berlin, Germany, June 2009).
 - 35) 八木秀明, 市川圭一: 平面限界電流式酸素センサを利用した高温用湿度センサ, J. Ceram. Soc. Jpn. 100-3 (1992) 282-286.
 - 36) P. H. Huang, D. C. Ripple, M. R. Moldover and G. E. Scace: A Reference Standard for Measuring Humidity of Air Using a Re-Entrant Radio Frequency Resonator, 5th International Symposium on Humidity and Moisture (2006).
 - 37) R. Cuccaro, R. M. Gavlos, G. Benedetto, D. Madonna Ripa, V. Fericola and C. Guianvarc'h: Microwave Determination of Water Mole Fraction in Humid Gas Mixtures, Int. J. Thermophys. 33-8-9(2012)1352-1362.
 - 38) D. Vega-Maza, W. W. Miller, D. C. Ripple and G. E. Scace: A Humidity Generator for Temperatures to 200 °C and Pressures to 1.6 MPa, Int. J. Thermophys. 33-8-9 (2012) 1477-1487.
 - 39) R. J. Underwood, R. Cuccaro, S. Bell, R. M. Gavioso, D. M. Ripa, M. Stevens and M. de Podesta: A Microwave Resonance Dew-Point Hygrometer, Meas. Sci. Technol. 23-8 (2012) 085905.
 - 40) R. M. Gavioso, D. M. Ripa, R. Benyon, J. G. Gallegos, F. Perez-Sanz, S. Avila and A. M. Benito: Measuring Humidity in Methane and Natural Gas with a Microwave Technique, Int. J. Thermophys. 35-3-4 (2014) 748-766
 - 41) B. Buchholz, S. Kallweit and V. Ebert: SEALDH-II —An Autonomous, Holistically Controlled, First Principles TDLAS Hygrometer for Field and Airborne Applications: Design-Setup-Accuracy/Stability Stress Test, Sensors 17- (2017) 68.
 - 42) G. He, K. Shibata, Y. Yamazaki and A. Abuliti: The Real-Time Determination of Net Water Transport Coefficient based on Measurement of Water Content in the Outlet Gas in a Polymer Electrolyte Fuel Cell, Journal of Power Sources 195 (2010) 4722-4726.
 - 43) W. van Schaik, M. Grooten, T. Wernaart and C. van der Geld: High Accuracy Acoustic Relative Humidity Measurement in Duct Flow with Air, Sensors 10- (2010) 7321-7433.
 - 44) JIS B 7920—2000: 湿度計—試験方法, 日本規格協会 (2000).
 - 45) D. Sonntag: The History of Formulations and Measurements of Saturation Water Vapour Pressure, Papers and Abstracts from the 3rd International Symposium on Humidity and Moisture Volume 1 (NPL,1998) 93-102.
 - 46) C. W. Meyer, J. T. Hodges, P. H. Huang, W. W. Miller, D. C. Ripple and G. E. Scace: Calibration of Hygrometers with the Hybrid Humidity Generator, Natl. Inst. Stand. Technol. Spec. Publ. 250-83 (2008).
 - 47) C. Takahashi, H. Kitano and N. Ochi: New NMIJ Two-Pressure Two-Temperature Humidity Generator, 8th International Symposium on temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, ed. by B. Fellmuth, J. Seidel and G. Scholz (VDE Verlag, Berlin, 2002) 357-362.
 - 48) I. Crovini and A. Actis: A Humidity Generator for -15 °C to 90 °C Dew Points, Metrologie'89, Proceedings for Congrès International de Métrologie (Paris, 1989) 58-64.
 - 49) M. Stevens and S. A. Bell: The NPL Standard Humidity Generator: An Analysis of Uncertainty by Validation of Individual Component Performance, Meas. Sci. Technol. 3-10 (1992) 943-952.
 - 50) M. J. de Groot: A Standard for Humidity on the Basis of a Recirculating Dew-Point Generator, Papers and Abstracts from the 3rd International Symposium on Humidity and Moisture (NPL, 1998) 53-61.
 - 51) H. Mitter: The BEV/E+E Elektronik Standard Humidity Generator, 5th International Symposium on Humidity and Moisture — ISHM 2006 Brazil (2006).
 - 52) R. Benyon and H. Mitter: The New INTA High-Range Standard Humidity Generator and its Comparison with the Austrian National Humidity Standard Maintained at BEV/E+E, Int. J. Thermophys. 29-4 (2008) 1623-1631.
 - 53) R. S. Fisher: Controlled Saturators for Accurate Humidity Generators, 3rd International Symposium on Moisture and Humidity (1985) 243-245.
 - 54) 高橋千晴, 稲松照子: 恒湿発生装置の飽和槽, 計量

- 研究所報告 37-3 (1988) 11-17.
- 55) 稲松照子, 高橋千晴: 精密な恒湿発生装置の試作, 応用物理 53-3 (1984) 249-256.
- 56) M. Heinonen: A New Equipment for Dew-Point Temperature Investigations and Calibrations, Papers from the 4th International Symposium on Humidity and Moisture (Center for Measurement Standards, ITRI, 2002) 485-492.
- 57) M. Stevens: Improved Flow Rate Monitoring of the NPL High Dew-Point Generator, NPL Report CMAM 13 (1998).
- 58) R. Bosma and A. Peruzzi: Development of a Dew-Point Generator for Gases other than Air and Nitrogen and Pressures up to 6 MPa, Int. J. Thermophys. 33-8-9 (2012) 1511-1519.
- 59) C. Takahashi, H. Kitano, N. Ochi and T. Yokota: Uncertainty in Dew-Point Hygrometer Calibration by a Two-Pressure Two-Temperature Humidity Generator, Papers from the 4th International Symposium on Humidity and Moisture (Center for Measurement Standards, ITRI, 2002) 54-60.
- 60) B. Hardy: Design Considerations of a Two-Pressure Humidity Generator, Int. J. Metrol. 21-4 (2013) 24-29.
- 61) E+E Elektronik Ges.m.b.H.: "Dew point", Dew point, <http://www.kalibrierdienst.at/en/calibrate/indicator/dewpoint/> (参照 2018-01-11).
- 62) R. Benyon and T. Vicente: Consistency of the National Realization of Dew-Point Temperature Using Standard Humidity Generators, Int. J. Thermophys. 33-8-9 (2012) 1550-1558.
- 63) D. Smorgon, L. Rosso, G. Beltramino and V. Fericola: Revision and Upgrade of the INRiM Primary Humidity Standards, Abstracts of 13th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk, INTiBS, 2016) 66-67.
- 64) R. Bosma, J. Nielsen and A. Peruzzi: Development of the High-Temperature Dew-Point Generator over the past 15 Years, Int. J. Thermophys. 38 (2017) 161-174.
- 65) M. Stevens and S. bell: The Humidity Facility at the UK National Physical Laboratory, Papers from the 4th International Symposium on Humidity and Moisture (Center for Measurement Standards, ITRI, 2002) 2-9.
- 66) 坂口秀男, 加藤利明: 液体気化供給装置および液体気化供給法, 特開 2002-346372 (2002).
- 67) 吉岡秀矩, 伊與田浩志, 三浦孝平, 湯谷智, 阿部恒: 高温高湿度気流発生装置の試作と不確かさ評価, 関西支部講演会講演論文集 (日本機械学会, Mar. 2016) P038.
- 68) 伊與田浩志: 高温・高湿度域の湿度計測と利用の最前線, 伝熱 56-237 (2017) 17-23.
- 69) S. Tabandeh and V. Fericola: Humidity Calibration Equipment for Food Processing Applications, Humidity Measurements at High Temperatures and under Non-Static Conditions Workshop (PTB, Braunschweig, Germany, Nov. 2017).
- 70) H. Bissig, F. Ogheard, A.K. Niemann, P. Lucas and H.T. Petter: Flow Meter Assessment (D2.3.3, D2.3.6, D2.35A) Dependency on Several Physical Parameters (D2.30A), Reynolds Number Interpolation (D2.33A) and Uncertainty Estimation for Calibrations in the Field (D2.35A), MEDD (2015)
- 71) 別所信次, 椿善太郎: 熱媒加熱システムの変遷と今後の方向性, 技術革新と社会変革 2-1 (2009) 9-17.