

## ЭТАЛОНЫ

Научная статья

УДК 006.9:53.089.68:532.773

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-4-61-73>



# Изучение возможностей применения солевых растворов $Mg(NO_3)_2$ , $CsCl$ , $MnSO_4$ , $KNO_3$ в качестве эталонов 2-го разряда воспроизведения единицы относительной влажности с установленной прослеживаемостью к ГЭТ-151–2020

Н. Ю. Александров С. Ф. Герасимов, А. И. Походун

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»,  
г. Санкт-Петербург, Россия  
 n.yu.aleksandrov@vniim.ru

**Аннотация:** Широкое распространение датчиков измерения относительной влажности непрерывного действия повлекло необходимость передачи единицы относительной влажности по месту их эксплуатации. Применение с этой целью солевых гигростатов существенно ограничено их недостаточным диапазоном и необходимостью использования эталонного гигрометра. Авторы статьи предлагают способ расширить номенклатуру применяемых солевых растворов. В ходе предварительного анализа ими выбраны солевые растворы на основе солей  $MgNO_3$ ,  $LiCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $CsCl$ ,  $NaCl$ ,  $KNO_3$ ,  $MnSO_4$ . Затем солевые растворы исследованы на воспроизводимость значения относительной влажности после различных тепловых режимов. Моделирование подтвердило возможность обеспечения распределения температуры, не превышающей  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в пределах рабочей зоны колбы. Представленные результаты показывают, что значение относительной влажности всех солевых растворов не выходит за пределы  $\pm 0,6\%$  после пониженной и повышенной температуры. Экспериментально установлены значения воспроизводимой относительной влажности для растворов  $LiCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $CsCl$ ,  $MnSO_4$ ,  $KNO_3$ . На основе обобщения полученных данных предложено применение терmostатированных солевых ячеек для воспроизведения фиксированного значения относительной влажности, что позволит отказаться от применения эталонных гигрометров при передаче единицы. Кроме того, представлен проект расширенной поверочной схемы. Опубликованные результаты могут быть полезны разработчикам средств измерения относительной влажности и специалистам в области обеспечения и контроля параметров окружающей среды.

**Ключевые слова:** относительная влажность, насыщенный раствор, солевой раствор, эталон, поверка, калибровка, средства измерений, метрологическая прослеживаемость

**Для цитирования:** Александров Н. Ю., Герасимов С. Ф., Походун А. И. Изучение возможностей применения солевых растворов  $Mg(NO_3)_2$ ,  $CsCl$ ,  $MnSO_4$ ,  $KNO_3$  в качестве эталонов 2-го разряда воспроизведения единицы относительной влажности с установленной прослеживаемостью к ГЭТ-151–2020 // Эталоны. Стандартные образцы. 2025. Т. 21, № 4. С. 61–73.  
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-4-61-73>

Статья поступила в редакцию 16.06.2025; одобрена после рецензирования 11.11.2025; принята к публикации 25.12.2025.

## MEASUREMENT STANDARDS

Research Article

# Study on the Potential Use of $Mg(NO_3)_2$ , $CsCl$ , $MnSO_4$ , and $KNO_3$ Salt Solutions as Secondary Standards for Reproducing the Unit of Relative Humidity with Established Traceability to the State Primary Standard GET-151-2020

Nikolai Yu. Alexandrov , Sergei F. Gerasimov, Anatolii I. Pokhodun

D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia

 n.yu.aleksandrov@vniim.ru

**Abstract:** The widespread use of continuous relative humidity sensors has created a need for on-site transfer of the humidity unit. The use of salt-based hygrostats for this purpose is significantly limited by their insufficient range and the requirement for a reference hygrometer. The authors of this article propose a method to expand the range of applicable salt solutions. Through preliminary analysis, they selected salt solutions based on  $MgNO_3$ ,  $LiCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $CsCl$ ,  $NaCl$ ,  $KNO_3$ ,  $MnSO_4$ . These solutions were then tested for the reproducibility of their relative humidity values after being subjected to various thermal regimes. Modeling confirmed the possibility of maintaining a temperature distribution not exceeding  $0.1^{\circ}C$  within the flask's working zone. The presented results show that the relative humidity value of all salt solutions remains within  $\pm 0.6\%$  after exposure to both lower and higher temperatures. The reproducible relative humidity values for  $LiCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $CsCl$ ,  $MnSO_4$ ,  $KNO_3$  solutions were experimentally established. Based on a synthesis of the obtained data, the use of thermostated salt cells is proposed for reproducing fixed points of relative humidity. This will eliminate the need for reference hygrometers during the unit transfer process. Furthermore, a draft of an extended verification scheme is presented. The presented results may be useful for developers of relative humidity measurement instruments and specialists in the field of environmental parameter assurance or monitoring.

**Keywords:** relative humidity, saturated solution, salt solution, reference standard, verification, calibration, measuring instruments, metrological traceability

---

**For citation:** Alexandrov NYu, Gerasimov SF, Pokhodun AI. Study on the potential use of  $Mg(NO_3)_2$ ,  $CsCl$ ,  $MnSO_4$ , and  $KNO_3$  salt solutions as secondary standards for reproducing the unit of relative humidity with established traceability to the State Primary Standard GET-151-2020. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2025;21(4):61–73. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-4-61-73>

---

The article was submitted 16.06.2025; approved after reviewing 11.11.2025; accepted for publication 25.12.2025.

## Введение

Средства измерения систем мониторинга относительной влажности в Российской Федерации входят в сферу технического регулирования. Требования к ним регламентированы Федеральным законом № 102-ФЗ<sup>1</sup> и постановлением Правительства № 1847<sup>2</sup>.

В 2024 г. проведено 89 829 поверок средств измерений относительной влажности<sup>3</sup>, что свидетельствует об интенсивности работ по поддержанию работоспособности и метрологической исправности средств измерений непрерывного действия.

Широкое применение нашли поверочные комплексы на основе насыщенных растворов солей, представляющие собой систему измерительных контейнеров, в которых приготавливаются насыщенные солевые растворы для создания определенной влажности:

- калибратор влажности НМК 15 (Vaisala Oy, Финляндия)<sup>4</sup>, где для определения фиксированного значения относительной влажности используется контрольный термометр. Процесс измерения включает определение текущей температуры в солевой ячейке и последующее определение значения относительной влажности по таблице<sup>5</sup>, отражающей зависимость относительной влажности от температуры;
- поверочный комплекс КПП-3 (ЗАО ЛАНИТ, Россия)<sup>6</sup>, где для определения абсолютного

<sup>1</sup> Об обеспечении единства измерений : Федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ.

<sup>2</sup> Об утверждении перечня измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений : Постановление Правительства Российской Федерации от 16 ноября 2020 г. № 1847.

<sup>3</sup> По данным Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений. Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/cm/results> (дата обращения: 01.06.2025).

<sup>4</sup> Описание типа. Калибратор влажности НМК 15. ГРСИ № 18636–04. Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/cm/mits/12fb70aa-7465-f81d-bb74-bc829dee03f0> (дата обращения: 01.06.2025).

<sup>5</sup> Таблица перевода относительной влажности в абсолютную в зависимости от температуры воздуха при атмосферном давлении. Точки росы. Режим доступа: <https://dpva.ru/Guide/GuidePhysics/Humidity/ClimateHumidity/> (дата обращения: 01.06.2025).

<sup>6</sup> Описание типа. Комплекс поверочный портативный. ГРСИ № 67967–17. Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/cm/mits/92ec4656-e338-9d0a-7820-1398f1c4e73d> (дата обращения: 01.06.2025).

значения влажности используется эталонный гигрометр.

Насыщенные растворы солей в поверочных комплексах тщательно изучены, поэтому обеспечивают стабильные и хорошо определенные значения относительной влажности в замкнутом объеме. Принцип действия насыщенных растворов солей:

- основан на поддержании равновесия между твердой солью и ее раствором [3];
- обеспечивает надлежащую термостабилизацию, поскольку относительная влажность незначительно, но все же зависит от температуры<sup>7</sup>.

Результаты воспроизведения относительной влажности над насыщенными растворами солей подтверждены многолетними исследованиями и обеспечивают стабильность и предсказуемость создаваемой влажности.

В табл. 1 обобщены данные [1–6] о фиксированных значениях относительной влажности для некоторых распространенных солей при температуре 20 °C.

Приготовленный насыщенный солевой раствор предусматривает воспроизведение только одного фиксированного значения относительной влажности, иное значение может быть достигнуто путем выбора другого соответствующего вещества.

Изготовители калибратора НМК 15 рекомендуют выждать 24 часа после приготовления раствора, прежде чем относительная влажность достигнет равновесного состояния в солевой камере, и прочистить солевой контейнер от остатков соли после проведения измерений<sup>8</sup>.

Имеющиеся насыщенные растворы и эталоны на их основе не обеспечивают весь диапазон воспроизведения относительной влажности. Например, средства измерения относительной влажности непрерывного действия, имеющие верхний предел измерений 95 %, не позволяют применять насыщенный раствор сульфата калия (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), поскольку значение

<sup>7</sup> Руководство по эксплуатации. Калибратор влажности НМК15. Режим доступа: [https://www.hobeco.net/sites/default/files/hmk15\\_userguide.pdf](https://www.hobeco.net/sites/default/files/hmk15_userguide.pdf) (дата обращения: 01.06.2025).

<sup>8</sup> Там же.

Таблица 1. Значения относительной влажности над солевыми растворами при 20 °C  
Table 1. Relative humidity values over salt solutions at 20 °C

Источник литературы	Насыщенные растворы				
	LiCl	MgCl <sub>2</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Киргинцев А. Н. [1]	11,1	33,0	52,9	75,3	97,5
Greenspan L. [2]	11,3	32,78	—	75,3	97,3
Берлинг М. А. [3]	12,0	33,0	55,0	75,0	97,0
Richardson J. M. [4]	—	32,4	—	—	—
Jnamatsu T. [5]	—	—	53,0	—	97,3
Wexler A. [6]	—	—	—	75,8	96,9
ГОСТ 29244–91*	12,0	33,0	54,0	75,0	97,0

\* ГОСТ 29244–91 Небольшие контейнеры для кондиционирования и испытания с использованием водных растворов для поддержания постоянного значения относительной влажности.

Таблица составлена авторами / The table is prepared by the authors

воспроизводимой относительной влажности насыщенным раствором этой соли составляет 97,0% при температуре 20,0 °C. При проведении поверки или калибровки таких датчиков используется насыщенный раствор поваренной соли (NaCl), фиксированное значение воспроизводимой относительной влажности которого составляет 75,3 % при температуре воспроизведения 20,0 °C. Анализ широко используемых для воспроизведения единицы относительной влажности солей показал, что интервал влажности от 75 до 95 % метрологически не обеспечивается. Необходимо провести исследования и обосновать применимость насыщенных растворов солей для передачи единицы относительной влажности с требуемой точностью в указанном диапазоне.

#### Цели исследования:

1) выбрать соли для приготовления из них насыщенных растворов солей Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, LiCl, MgCl<sub>2</sub>, CsCl, CsI, NaCl, KNO<sub>3</sub>, MnSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KF, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с целью использования в качестве эталонов 2-го разряда для поверки/калибровки и воспроизведения единицы относительной влажности с установленной прослеживаемостью к ГЭТ 151-2020;

2) составить проект поверочной схемы для средств измерений относительной влажности газов.

## Материалы и методы

### Реактивы и оборудование

Объектами исследования послужили растворы насыщенных солей, полученные с использованием кристаллических солей квалификации «ч. д. а.»: Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, LiCl, MgCl<sub>2</sub>, CsCl, CsI, NaCl, KNO<sub>3</sub>, MnSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KF, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Навески исходных чистых солей взвешивали на весах электронных лабораторных. Растворение навесок солей проводили в колбах объемом 50 см<sup>3</sup>.

В качестве измерительного и испытательного оборудования применяли:

— весы электронные лабораторные E200D. Производитель Sartorius AG, Германия. Верхний предел измерений достигает 500 г. Дискретность отсчета 0,001 г.<sup>9</sup>;

— термометр лабораторный электронный LTA-Б/Э. Производитель ООО «Термекс», Россия. Диапазон измерений температуры – от –50 до 200 °C. Абсолютная погрешность измерений составляет ± 0,02 °C<sup>10</sup>;

<sup>9</sup> Описание типа. Весы электронные лабораторные E2000D. ГРСИ № 14001–90. Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/cm/mits/31f24b83–22cb-99f7-9ba8-7d12ba4c9bdb> (дата обращения: 01.06.2025).

<sup>10</sup> Описание типа. Термометры лабораторные электронные LTA-Б/Э. ГРСИ № 69551–17. Режим доступа:

— эталонный гигрометр Rotronic, мод. HygroPalm, исп. HP 23. Производитель Rotronic, Швейцария. Диапазон измерений относительной влажности — от 0 до 100 %. Абсолютная погрешность измерений составляет ± 1,0 %<sup>11</sup>;

— жидкостной термостат FLUKE, мод. 7312. Производитель Fluke Corporation, США. Значения нестабильности поддержания температуры составляли ± 0,004 °C, однородность распределения температуры по объему термостата составляла ± 0,006 °C<sup>12</sup>.

В качестве рабочей жидкости применяли водно-спиртовой раствор.

### **Методология исследования**

Для воспроизведения относительной влажности использовали растворы гигроскопических солей, приготовленные из дистиллированной воды и химически чистых реагентов. Относительную влажность воздуха над водными растворами согласно закону Рауля определяли выражением [7]

$$\varphi = 1 - \frac{N_B M_B}{N_B M_B + N_C M_C},$$

где  $N_B$  — число молей воды;  $M_B$  — молярная масса воды;  $N_C$  — число молей вещества;  $M_C$  — молярная масса растворенного вещества.

В качестве основополагающих справочных материалов о фиксированных значениях относительной влажности над насыщенными солевыми растворами и температурной зависимости этих значений до настоящего времени широко применяются экспериментальные данные, полученные с 1950-х по 1980-е годы. В монографии [8] о воспроизведении относительной влажности над насыщенными растворами электролитов систематизированы данные из литературных источников о воспроизведении фиксированных значений относительной

<https://fgis.gost.ru/fundmetrology/cm/mits/91747b46-4edd-dc4f-0b0c-366f2839fc38> (дата обращения: 01.06.2025).

<sup>11</sup> Описание типа. Гигрометр Rotronic, мод. HygroPalm, исп. HP 23. ГРСИ № 64196–16. Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/cm/mits/82d808de-e65b-f8a5-d38b-1b0c8cd6b769> (дата обращения: 01.06.2025).

<sup>12</sup> Описание типа. Термостат жидкостной FLUKE, мод. 7312. ГРСИ № 40415–15. Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/cm/mits/7cede6e3-d3ca-82bd-ac93-6b8303b92035> (дата обращения: 01.06.2025).

влажности при температуре 25 °C. Результаты были сопоставлены с более ранними данными и представлены в табличной форме. Таблица содержит информацию о более чем 200 веществах, используемых для воспроизведения фиксированных значений относительной влажности при определенной температуре. Однако представленные данные нуждаются в уточнении в связи с развитием средств измерений, позволяющих с меньшей неопределенностью определять фиксированные значения относительной влажности, воспроизводимые насыщенными растворами.

Таким образом, на основании анализа данных [8] были сформулированы критерии выбора веществ для дальнейших исследований в области прецизионного воспроизведения влажности. Ключевые критерии выбора веществ:

- значение относительной влажности, воспроизводимое веществом;
- стабильность поддержания фиксированного значения относительной влажности во времени;
- безопасность работы с веществом;
- доступность реагентов;
- растворимость в воде.

### **Подготовка проб**

Исследование насыщенных растворов проходило поэтапно.

На первом этапе проводили анализ стабильности поддержания относительной влажности при контролируемой температуре 23 ± 2 °C. В качестве кандидатов были отобраны химически чистые вещества: Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, LiCl, MgCl<sub>2</sub>, CsCl, CsI, NaCl, KNO<sub>3</sub>, MnSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KF, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. На основании данных о растворимости веществ [9–11] приготавливали насыщенные растворы с использованием дистиллированной воды в качестве растворителя. Точное количество каждого вещества взвешивали на аналитических весах с установленной погрешностью. Полученные насыщенные растворы помещали в герметичные колбы, в которые устанавливали емкостные датчики эталонного гигрометра для непрерывного мониторинга относительной влажности. После достижения равновесного состояния, которое контролировали

в течение нескольких суток, фиксировали измеренные значения относительной влажности. Температуру в помещении строго контролировали и поддерживали с отклонением не более чем  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

В результате исследования значительная часть отобранных веществ не соответствовала критериям стабильности, поскольку в ходе мониторинга фиксированное значение относительной влажности изменилось более чем на 7 %. К веществам, не прошедшим отбор, относились CaCl<sub>2</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, CsI, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KF, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

На *втором этапе*, предварявшем основные исследования, проводили юстировку емкостного датчика эталонного гигрометра. Процедуру градуировки выполняли три раза, после этого определяли среднее значение градуировочной характеристики датчика и ее абсолютную погрешность в каждой точке измерения. После проведения юстировки датчик аккуратно помещали в колбу объемом 50 мл, содержащую заранее подготовленный насыщенный солевой раствор. Приготовленный насыщенный раствор соли занимал не менее трети внутреннего пространства колбы.

Для приготовления насыщенного раствора соли использовали дистиллированную воду и кристаллы солей Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiCl, MgCl<sub>2</sub>, CsCl, NaCl, KNO<sub>3</sub>, MnSO<sub>4</sub>. Расчет необходимого количества соли производили на основе справочных данных о растворимости различных веществ [9–11]. Для гарантии достижения насыщения в раствор добавляли несколько большее количество соли, чем требовалось теоретически. Признаком, указывающим на достижение насыщения, служило визуально определяемое наличие твердой фазы во всем диапазоне рабочих температур. Кристаллы соли и воду помещали в тщательно вымытую стеклянную колбу и бережно перемешивали до полного растворения. Подготовленный раствор с погруженным емкостным датчиком устанавливали в жидкостной термостат. Температура в колбе, помещенной в рабочую жидкость термостата, поддерживали с нестабильностью не более  $\pm 0,004^{\circ}\text{C}$ . Для измерения температуры в колбе использовался термометр лабораторный электронный LTA-Б/Э.

### **Проведение эксперимента**

Для оценки обусловленной различными тепловыми режимами нестабильности воспроизведенного значения относительной влажности выполняли эксперимент, в котором колбу последовательно выдерживали при различных температурах.

После помещения колбы в жидкостной термостат и достижения внутри колбы температуры  $20^{\circ}\text{C}$  производили систематическую регистрацию значений относительной влажности с интервалом в один час на протяжении десятидневного периода наблюдения.

После этого температуру в термостате снижали до  $5^{\circ}\text{C}$  и выдерживали 5 дней. В этот период замеры не производили. Затем температуру в термостате поднимали до  $20^{\circ}\text{C}$  и производили регистрацию значений относительной влажности с интервалом в один час на протяжении десяти дней. Следующим шагом температуру в термостате поднимали на уровень  $25^{\circ}\text{C}$  и выдерживали пять дней. Замеры влажности на этой температуре не делали. В finale эксперимента температуру в термостате повторно устанавливали на отметке  $20^{\circ}\text{C}$ , и на протяжении десяти рабочих дней ежечасно регистрировали значения относительной влажности. Данный эксперимент был воспроизведен для Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiCl, MgCl<sub>2</sub>, CsCl, NaCl, KNO<sub>3</sub>, MnSO<sub>4</sub>.

Для имитации процесса распределения температуры в колбе необходимо было выполнить моделирование.

На рис. 1 изображена тепловая модель содержащей насыщенный раствор колбы, которая была помещена в термостат.

При построении модели распределения температуры в колбе использовали значения теплопроводности применяемых веществ и материалов, обобщенные в табл. 2.

Разработанная модель состояла из 26 530 элементов. Предельный размер элемента составлял 1 mm<sup>3</sup>. При моделировании задавали следующие граничные условия:

- постоянная температура, зафиксированная на внешней поверхности колбы, поддерживалась на уровне  $20^{\circ}\text{C}$ ;

- конвективный теплообмен между наружной стенкой колбы и окружающей средой в диапазоне высот от 160 до 200 mm составлял 15 Вт/m<sup>2</sup>;

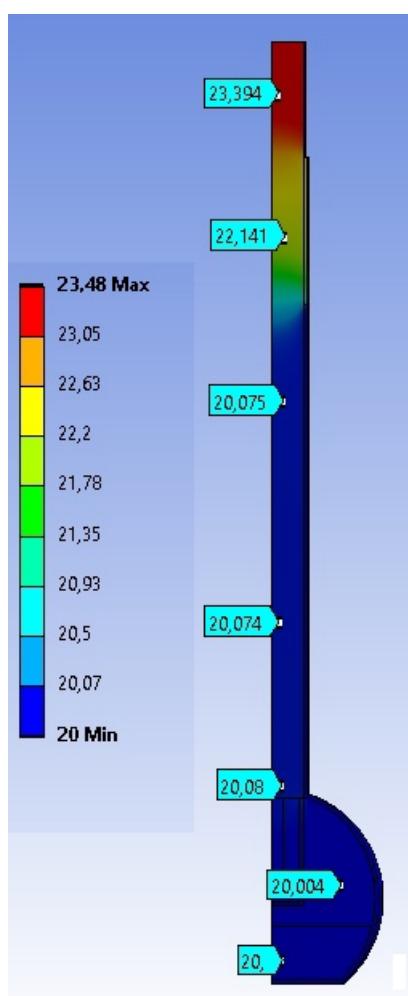


Рисунок подготовлен авторами по собственным данным /  
The figure is prepared by the authors using their own data

Рис. 1. Распределение температуры в колбе с насыщенным раствором соли, помещенной в термостат

Fig. 1. Temperature distribution in a flask with a saturated salt solution placed in a thermostat

Таблица 2. Значения теплопроводности веществ и материалов, применяемых в моделировании

Table 2. Thermal conductivity values of substances and materials used in the modeling

Источник литературы	Вещество / материал	Теплопроводность, Вт / (м · К)
Варгафтик Н. Б. [12]	воздух	0,0257
Варгафтик Н. Б. [12]	стекло БК10	0,89
Гурович Б. М. и др. [13]	насыщенный раствор NaCl	0,578
Бабичев А. П. и др. [14]	бумага	0,14

Таблица составлена авторами / The table is prepared by the authors

– конвективный теплообмен корпуса датчика с внешней средой составлял 20 Вт/м<sup>2</sup>.

Корпус датчика выполнен из поликарбоната. Допустимо, чтобы датчик имел непосредственный контакт со стенкой колбы, так как чувствительные элементы могут быть разные,— это предельный случай, который приводит к наибольшему отводу тепла из-за дополнительного контакта.

Компьютерное моделирование продемонстрировало, что разброс температуры в пределах рабочей зоны колбы не превышал 0,1 °C. Данное значение температурной однородности является достаточным для обеспечения воспроизведения значения относительной влажности с абсолютной погрешностью, не превышающей ± 1 %.

## Результаты и обсуждение

На рис. 2–7 показана нестабильность результатов измерений значения относительной влажности над насыщенными растворами ряда солей при температуре 20 °C.

Анализ полученных результатов демонстрирует, что воспроизводимость значений относительной влажности над насыщенными растворами у всех прошедших тестирование растворов не выходит за пределы ± 0,6 %. Достижение данного уровня воспроизводимости возможно при условии термостатирования содержащей раствор измерительной ячейки. В ходе дальнейших исследований планируется выявить и количественно оценить основные составляющие неопределенности воспроизведения значения относительной влажности рассмотренных условиях.

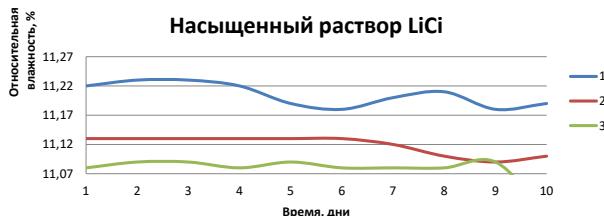


Рисунок подготовлен авторами по собственным данным /  
The figure is prepared by the authors using their own data

Рис. 2. Исследование насыщенного раствора LiCl, кривыми обозначены результаты измерений:  
1 – непосредственно после приготовления раствора при 20 °C; 2 – после предварительной непрерывной выдержки 5 °C в течение 10 дней; 3 – после предварительной непрерывной выдержки раствора при 25 °C в течение 10 дней

Fig. 2. Investigation of a saturated LiCl solution;  
the curves represent the measurement results:  
1 – immediately after solution preparation at 20 °C;  
2 – following a preliminary continuous maintenance  
at 5 °C for 10 days; 3 – following a preliminary  
continuous maintenance of the solution at 25 °C  
for 10 days

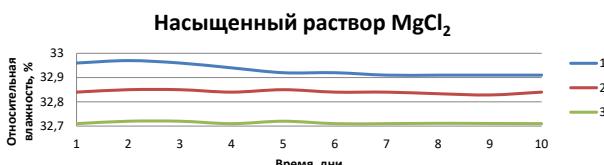


Рисунок подготовлен авторами по собственным данным /  
The figure is prepared by the authors using their own data

Рис. 3. Исследование насыщенного раствора MgCl<sub>2</sub>, кривыми обозначены результаты измерений: 1 – непосредственно после приготовления раствора при 20 °C; 2 – после предварительной непрерывной выдержки 5 °C в течение 10 дней; 3 – после предварительной непрерывной выдержки раствора при 25 °C в течение 10 дней

Fig. 3. Investigation of a saturated MgCl<sub>2</sub> solution;  
the curves represent the measurement results:  
1 – immediately after solution preparation at 20 °C;  
2 – following a preliminary continuous maintenance  
at 5 °C for 10 days; 3 – following a preliminary  
continuous maintenance of the solution at 25 °C  
for 10 days

Представленные исследования насыщенных солевых растворов имели целью изучение воспроизведения относительной влажности при различных температурах. Полученные данные свидетельствуют о том, что погрешность поддержания значений относительной влажности не превышает  $\pm 0,6\%$ , что указывает на возможность многократного использования



Рисунок подготовлен авторами по собственным данным /  
The figure is prepared by the authors using their own data

Рис. 4. Исследование насыщенного раствора Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, кривыми обозначены результаты измерений: 1 – непосредственно после приготовления раствора при 20 °C; 2 – после предварительной непрерывной выдержки 5 °C в течение 10 дней; 3 – после предварительной непрерывной выдержки раствора при 25 °C в течение 10 дней

Fig. 4. Investigation of a saturated Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution;  
the curves represent the measurement results:  
1 – immediately after solution preparation at 20 °C;  
2 – following a preliminary continuous maintenance  
at 5 °C for 10 days; 3 – following a preliminary  
continuous maintenance of the solution at 25 °C  
for 10 days

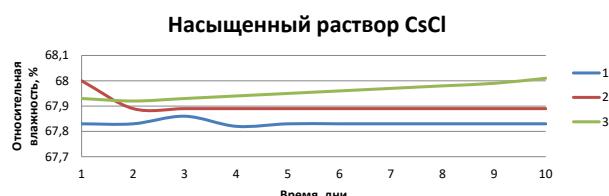


Рисунок подготовлен авторами по собственным данным /  
The figure is prepared by the authors using their own data

Рис. 5. Исследование насыщенного раствора CsCl, кривыми обозначены результаты измерений: 1 – непосредственно после приготовления раствора при 20 °C; 2 – после предварительной непрерывной выдержки 5 °C в течение 10 дней; 3 – после предварительной непрерывной выдержки раствора при 25 °C в течение 10 дней

Fig. 5. Investigation of a saturated CsCl solution;  
the curves represent the measurement results:  
1 – immediately after solution preparation at 20 °C;  
2 – following a preliminary continuous maintenance  
at 5 °C for 10 days; 3 – following a preliminary  
continuous maintenance of the solution at 25 °C  
for 10 days

данных солей при условии стабильного поддержания температуры внутри измерительной ячейки. В частности, для насыщенного раствора KNO<sub>3</sub>, было определено стабильное опорное значение относительной влажности, равное 94,4 %, что позволяет использовать данный раствор для воспроизведения относительной влажности в верхнем диапазоне для гигрометров,

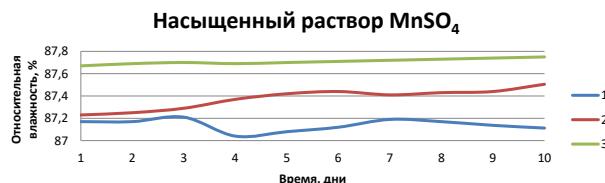


Рисунок подготовлен авторами по собственным данным /  
The figure is prepared by the authors using their own data

Рис. 6. Исследование насыщенного раствора  $MnSO_4$ , кривыми обозначены результаты измерений: 1 – непосредственно после приготовления раствора при  $20^{\circ}C$ ; 2 – после предварительной непрерывной выдержки  $5^{\circ}C$  в течение 10 дней; 3 – после предварительной непрерывной выдержки раствора при  $25^{\circ}C$  в течение 10 дней

Fig. 6. Investigation of a saturated  $MnSO_4$  solution;  
the curves represent the measurement results:  
1 – immediately after solution preparation at  $20^{\circ}C$ ;  
2 – following a preliminary continuous maintenance  
at  $5^{\circ}C$  for 10 days; 3 – following a preliminary  
continuous maintenance of the solution at  $25^{\circ}C$   
for 10 days

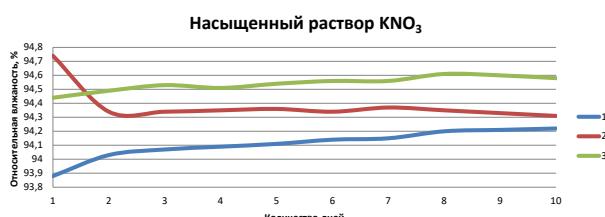


Рисунок подготовлен авторами по собственным данным / The figure is prepared by the authors using their own data

Рис. 7. Исследование насыщенного раствора  $KNO_3$ , кривыми обозначены результаты измерений: 1 – непосредственно после приготовления раствора при  $20^{\circ}C$ ; 2 – после предварительной непрерывной выдержки  $5^{\circ}C$  в течение 10 дней; 3 – после предварительной непрерывной выдержки раствора при  $25^{\circ}C$  в течение 10 дней

Fig. 7. Investigation of a saturated  $KNO_3$  solution;  
the curves represent the measurement results:  
1 – immediately after solution preparation at  $20^{\circ}C$ ;  
2 – following a preliminary continuous maintenance  
at  $5^{\circ}C$  for 10 days; 3 – following a preliminary  
continuous maintenance of the solution at  $25^{\circ}C$   
for 10 days

у которых верхний предел измерения составляет 95 % относительной влажности.

Уточнены справочные данные воспроизведения относительной влажности для растворов  $LiCl$ ,  $MgCl$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $CsCl$ ,  $MnSO_4$ ,  $KNO_3$ .

Внедрение исследованных насыщенных солевых растворов позволит расширить диапазон доступных опорных фиксированных значений

относительной влажности для поверки и калибровки средств измерений относительной влажности.

Одно из направлений применения насыщенных растворов – воспроизведение и передача единицы относительной влажности датчикам непрерывного контроля по месту эксплуатации. Термостатируемые солевые ячейки воспроизводят относительную влажность не хуже  $\pm 1\%$ . В соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений влажности газов и температуры конденсации углеводородов<sup>13</sup>, такой уровень точности соответствует требованию, предъявляемому к рабочим эталонам 2-го разряда. При проведении поверки средств измерений относительной влажности необходимо применять термостатированную камеру, обеспечивающую распределение относительной влажности по объему камеры и нестабильность значения относительной влажности во времени, не превышающую  $1/3$  значения погрешности поверяемого гигрометра.

Для обеспечения возможности калибровки гигрометров с абсолютной погрешностью измерений в пределах  $\pm 2\%$  предлагается использовать термостатированные солевые ячейки в качестве источников эталонной относительной влажности. В соответствии с текущими требованиями Государственной поверочной схемы, термостатированные солевые гигростаты не предусмотрены. В связи с этим представляется целесообразным внести дополнения в существующую поверочную схему, включив в нее термостатированные солевые ячейки с обязательным указанием прослеживаемости к Государственному первичному эталону ГЭТ 151–2020<sup>14</sup> [15], определяющему единицу влажности.

Проект поверочной схемы представлен на рис. 8.

<sup>13</sup> Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений влажности газов и температуры конденсации углеводородов: приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21.11.2023 № 2415.

<sup>14</sup> ГЭТ 151–2020 Государственный первичный эталон единиц относительной влажности газов, молярной (объемной) доли влаги, температуры точки росы/инея, температуры конденсации углеводородов

## Государственная поверочная схема для средств измерений влажности газов и температуры конденсации углеводородов

### Часть А.1. Государственная поверочная схема для средств измерений

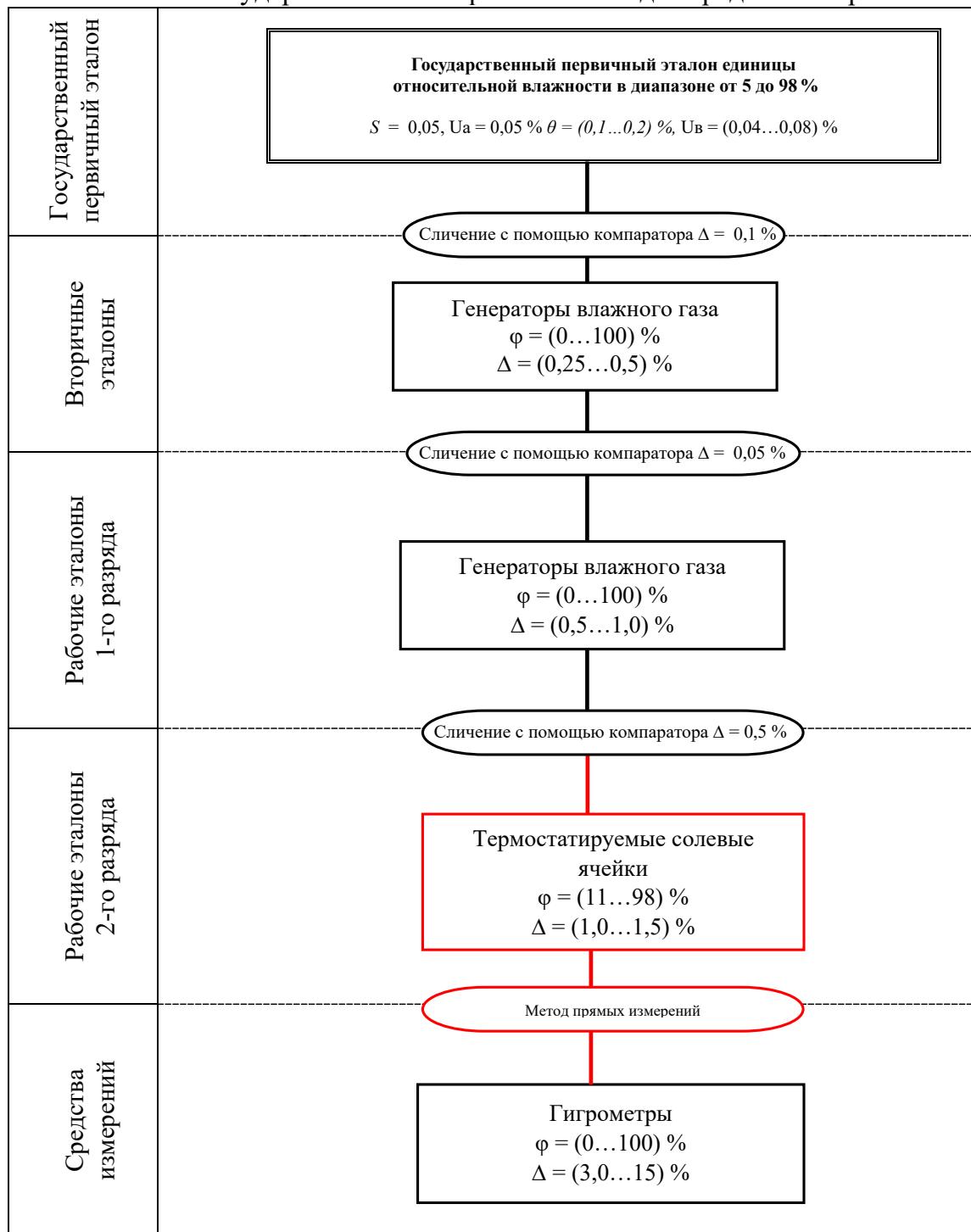


Рисунок подготовлен авторами по собственным данным / The figure is prepared by the authors using their own data

Рис. 8. Проект поверочной схемы в части внедрения термостатируемых солевых ячеек

Fig. 8. Draft of the verification scheme for the implementation of thermostatic salt cells

Предлагаемый проект поверочной схемы включает передачу единицы относительной влажности от термостатированных солевых ячеек посредством метода сличения. Данный метод предполагает использование компаратора, сопоставляющего показания термостатируемой солевой ячейки с эталонными значениями, воспроизведенными генератором влажного газа, являющимся рабочим эталоном 1-го разряда.

Внедрение данного подхода позволит повысить точность и надежность калибровки средств измерений относительной влажности, соответствующих заявленным метрологическим характеристикам.

### **Заключение**

В ходе проведенных исследований было установлено, что для насыщенных растворов LiCl, MgCl, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CsCl, MnSO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub> нестабильность воспроизведения относительной влажности не превышает  $\pm 0,6\%$ . Данный вывод позволяет утверждать, что применение исследуемых насыщенных растворов в термостатируемых солевых ячейках может стать основой в дальнейшем разработать транспортируемый эталон относительной влажности 2-го разряда. Появление такого мобильного эталона сделает доступной проведение поверки/калибровки средств измерений относительной влажности по месту их эксплуатации, при этом будут обеспечены заданные требования по диапазону, допускаемой абсолютной погрешности измерения и количеству задаваемых значений.

**Благодарности:** Авторы выражают признательность за конструктивные комментарии и ценные рекомендации, полученные в процессе подготовки данной статьи, доктору технических наук, профессору кафедры «Теоретическая и прикладная метрология» В. А. Сясько, руководителю группы лаборатории эталонов и научных исследований в области термометрии ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» Н. А. Бекетову.

**Acknowledgments:** The authors express their gratitude for the constructive comments and valuable recommendations received during the preparation of this article to VA Syasko, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Theoretical and Applied Metrology, and

to NA Beketov, Head of the Group of the Laboratory of Standards and Scientific Research in Thermodynamics, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

**Вклад авторов:** Все авторы внесли свой вклад в концепцию и дизайн исследования. Александров Н. Ю.– администрация проекта, концептуализация, методология, проведение исследования, формальный анализ, визуализация, создание рукописи и ее редактирование; Герасимов С. Ф.– методология, проведение исследования, визуализация, создание черновика рукописи; Походун А. И.– проверка результатов исследования, редактирование рукописи.

**Contribution of the authors:** All authors contributed to the concept and design of the study. Alexanderov NYu – project administration, conceptualization, methodology, research, formal analysis, visualization, manuscript writing and editing; Gerasimov SF – methodology, research, visualization, manuscript draft creation; Pokhodun AI – validation, manuscript editing.

**Конфликт интересов:** Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи. Работа выполнена в рамках диссертационного исследования «Транспортируемый эталон единицы относительной влажности в диапазоне от 11 % до 98 %». Научный консультант: Походун А.И, д-р техн. наук, руководитель отдела эталонов и научных исследований в области термодинамики ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Авторы также отмечают использование программы ANSYS Mechanical R19.1 для построения модели распределения температуры в колбе.

**Conflict of interest:** The authors declare that they have no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article. This work was carried out as part of a dissertation research project titled «Transportable Standard for Relative Humidity in the Range of 11 % to 98 %.» The project was supervised by Dr. A. I. Pokhodun, Head of the Department of Standards and Research in Thermodynamics at the D. I. Mendeleev All-Russian Research Institute of Metrology.

The authors also note the use of ANSYS Mechanical R19.1 software to construct a model of temperature distribution in the flask.

**Финансирование:** Это исследование не получало финансовой поддержки в виде

гранта от какой-либо организации государственного, коммерческого или некоммерческого сектора.

**Funding:** This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Киргинцев А. Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем / отв. ред. акад. А. В. Николаев ; АН СССР, Сиб. отд-ние, Ин-т неорган. химии. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1976. 200 с.
2. Greenspan L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions // Journal of research of the National Bureau of Standards. 1977. Vol. 81A, № 1. P. 89–96. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.081A.011>
3. Берлинг М. А. Измерения влажности. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Энергия, 1973. 400 с.
4. Richardson J. M., Malthus R. S. Salts for static control of humidity at relatively low levels // Journal of Applied Chemistry. 1955. Vol. 5, № 10. P.557–567. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010051006>
5. Namatsu J. Constant humidities under saturated salt solutions // Keiryō Kenkyūjo hōkoku Reports of the National Research Laboratory of Metrology. 1975. Vol. 24, № 3. P. 164–169.
6. Wexler A., Hasegawa A. C. Relative humidity-temperature relationships of some saturated salt solutions in the temperature range 0 degree to 50 degrees C // Journal of Research of the National Bureau of Standards. 1954. Vol. 53, № 1. P. 19–26.
7. Seidell A. Solubilities of organic compounds. New York : D. Van Nostrand Company, 1941. Vol. II A compilation of quantitative solubility data from the periodical literature. 932 p.
8. Терещенко А. Г. Относительная влажность воздуха над насыщенными растворами. Достоверность данных. Томск : Томск. политехн. ун-т., 2010. 22 с.
9. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. 2-е изд., перераб. и доп. Л. : Химия, 1977.
10. Плющев В. Е., Степин Б. Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М. : Химия Ленингр. отд-ние, 1970. 536 с.
11. Позин М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). В 2 ч. Ч. 1. Л. : Химия Ленингр. отд-ние, 1974. 1556 с.
12. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 2-е изд., доп. и перераб. М. : Наука, 1972. 720 с.
13. Гурович Б. М., Горелов А. Я., Межерицкий С. М. Таблицы теплофизических растворов некоторых неорганических веществ : Учеб. пособие для теплоэнерг. и хим.-технол. спец. техн. вузов. Ташкент : ТашПИ, 1987. 37 с.
14. Бабичев А. П., Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. Физические величины : Справочник. М. : Энергоатомиздат, 1991. 1231 с.
15. Винге М. А., Морозов С. А. Государственный первичный эталон единиц относительной влажности газов, молярной (объёмной) доли влаги, температуры точки росы/инея, температуры конденсации углеводородов ГЭТ 151-2020 // Измерительная техника. 2022. № 10. С. 3–10. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-10-3-10>

## REFERENCES

1. Kirgintsev AN. Essays on the thermodynamics of water-salt systems / Nikolaev AV ed. Novosibirsk: Nauka Sibirske otdelenie; 1976. 200 p. (In Russ.).
2. Greenspan L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of research of the National Bureau of Standards*. 1977;81A(1):89–96. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.081A.011>
3. Berling MA. Humidity measurements. 2th ed. Moscow: Energiia; 1973. 400 p. (In Russ.).
4. Richardson JM, Malthus RS. Salts for static control of humidity at relatively low levels. *Journal of Applied Chemistry*. 1955;5(10):557–567. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010051006>
5. Namatsu J. Constant humidities under saturated salt solutions. *Keiryō Kenkyūjo hōkoku Reports of the National Research Laboratory of Metrology*. 1975;24(3):164–169.
6. Wexler A, Hasegawa AC. Relative humidity-temperature relationships of some saturated salt solutions in the temperature range 0 degree to 50 degrees C. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1954;53(1):19–26.
7. Seidell A. Solubilities of organic compounds. In vol. II A compilation of quantitative solubility data from the periodical literature. New York: D. Van Nostrand Company; 1941. 932 p.

8. Tereshchenko AG. Relative humidity of air above saturated solutions. Data reliability. Tomsk: Tomskii politekhnicheskii universitet; 2010. 22 p. (In Russ.).
9. Rabinovich VA, Khavin ZIa. Brief chemical reference book. 2nd ed. Leningrad: Khimiia; 1977. (In Russ.).
10. Pliushchev VE, Stepin BD. Chemistry and technology of lithium, rubidium and cesium compounds. Moscow: Khimiia Leningradskoe otdelenie; 1970. 536 p. (In Russ.).
11. Pozin ME. Technology of mineral salts (fertilizers, pesticides, industrial salts, oxides and acids. In 2 parts of part 1. Leningrad: Khimiia Leningradskoe otdelenie; 1974. 1556 p. (In Russ.).
12. Vargaftik NB. Handbook of thermophysical properties of gases and liquids. 2nd ed. Moscow: Nauka; 1972. 720 p. (In Russ.).
13. Gurovich BM, Gorelov AIa, Mezheritskii SM. Tables of thermophysical solutions of some inorganic substances: A textbook for thermal power engineers and chemical engineers of special technical universities. Tashkent: TashPI; 1987. 37 p. (In Russ.).
14. Babichev AP, Grigor'eva IS, Meilikhova EZ. Physical quantities: Handbook. Moscow: Energoatomizdat; 1991. 1231 p. (In Russ.).
15. Vinge MA, Morozov SA. State primary standard of relative humidity of gases, molar (volume) fraction of moisture, dew / frost point temperature, hydrocarbon condensation temperature units GET 151-2020. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2022;(10):3–10. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-10-3-10>

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Александров Николай Юрьевич** – ведущий инженер научно-исследовательской лаборатории термометрии, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»  
190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19  
e-mail: n.yu.aleksandrov@vniim.ru

**Герасимов Сергей Федорович** – канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории термометрии, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»  
190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19  
e-mail: s.f.gerasimov@vniim.ru

**Походун Анатолий Иванович** – д-р техн. наук, руководитель отдела эталонов и научных исследований в области термодинамики, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»  
190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19  
e-mail: a.i.pokhodun@vniim.ru

## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Nikolai Yu. Alexandrov** – Leading Engineer of the Thermometry Research Laboratory, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology  
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia  
e-mail: n.yu.aleksandrov@vniim.ru

**Sergei F. Gerasimov** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher of the Thermometry Research Laboratory, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology  
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia  
e-mail: s.f.gerasimov@vniim.ru

**Anatolii I. Pokhodun** – Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of Standards and Scientific Research in Thermodynamics, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology  
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia  
e-mail: a.i.pokhodun@vniim.ru