[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
*G01N 31/22* (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480007292.6

[43] 公开日 2006 年 4 月 19 日

[11] 公开号 CN 1761875A

[22] 申请日 2004.1.21
[21] 申请号 200480007292.6
[30] 优先权
[32] 2003.3.19 [33] GB [31] 0306278.3
[86] 国际申请 PCT/GB2004/000250 2004.1.21
[87] 国际公布 WO2004/083849 英 2004.9.30
[85] 进入国家阶段日期 2005.9.19
[71] 申请人 伊尼奥斯硅石有限公司
地址 英国柴郡
[72] 发明人 S·莫雷顿

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 范 赤 段晓玲

权利要求书 3 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

二氧化硅基干燥指示剂

[57] 摘要

一种干燥指示剂，其包含在其上浸渍了铁源和溴化物源的二氧化硅基材料，所述铁源按 Fe 相对于二氧化硅基材料重量计算的存在量最高为 2.0 重量%，溴化物源的存在量是这样的：Br 与 Fe 的重量比至少为 0.1∶1。

1、一种干燥指示剂，包含具有铁源和溴化物源作为活性指示剂体系的二氧化硅基材料。

2、权利要求 1 的干燥剂，其基本不含铜。

3、权利要求 1 的干燥剂，其中存在铜，但是其量为相对于无水二氧化硅基材料计低于 0.002 重量%。

4、前述权利要求中任意一项的干燥剂，其中铁源的存在量按 Fe 相对于无水二氧化硅基材料的重量计算最高为 2.0 重量%。

5、前述权利要求中任意一项的干燥剂，其中铁源的存在量按 Fe 相对于无水二氧化硅基材料的重量计算最高为 1.0 重量%。

6、前述权利要求中任意一项的干燥剂，其中铁源的存在量按 Fe 相对于无水二氧化硅基材料的重量计算最高为 0.6 重量%。

7、前述权利要求中任意一项的干燥剂，其中铁源的存在量按 Fe 相对于无水二氧化硅基材料的重量计算最高为 0.45 重量%。

8、前述权利要求中任意一项的干燥剂，其中铁源的存在量按 Fe 相对于无水二氧化硅基材料的重量计算至少为 0.01 重量%。

9、前述权利要求中任意一项的干燥剂，其中铁源的存在量按 Fe 相对于无水二氧化硅基材料的重量计算至少为 0.02 重量%。

10、权利要求 1-3 中任意一项的干燥剂，其中铁源的存在量按 Fe 相对于无水二氧化硅基材料的重量计算为 0.02-1.0 重量%。

11、权利要求 1-3 中任意一项的干燥剂，其中铁源的存在量按 Fe 相对于无水二氧化硅基材料的重量计算为 0.05-0.3 重量%。

12、前述权利要求中任意一项的干燥剂，其中溴化物的含量等于或大于铁的量。

13、前述权利要求中任意一项的干燥剂，其中溴化物源以这样的量存在：Br 与 Fe 的重量比至少为 0.1:1。

14、前述权利要求中任意一项的干燥剂，其中溴化物源以这样的量存在：Br 与 Fe 的重量比至少为 0.5:1。

15、前述权利要求中任意一项的干燥剂，其中溴化物源以这样的量存在：Br 与 Fe 的重量比至少为 1:1。

16、前述权利要求中任意一项的干燥剂，其中溴化物源以这样的量存在：Br 与 Fe 的重量比最高为 100:1。

17、前述权利要求中任意一项的干燥剂，其中溴化物源以这样的量存在：Br 与 Fe 的重量比最高为 50:1。

18、前述权利要求中任意一项的干燥剂，其中溴化物源以这样的量存在：Br 与 Fe 的重量比最高为 20:1。

19、前述权利要求中任意一项的干燥剂，其中的溴化物源包含水溶性盐。

20、前述权利要求中任意一项的干燥剂，其中的溴化物源选自碱金属溴化物、碱土金属溴化物、过渡金属溴化物和溴化铵中的一种或多种。

21、权利要求 1-19 中任意一项的干燥剂，其中的溴化物源选自溴化钠、溴化钾、溴化钙、溴化镁、溴化锌和溴化铵中的一种或多种。

22、前述权利要求中任意一项的干燥剂，其中的铁源是一种或多种铁（II）或/或铁（III）盐。

23、前述权利要求中任意一项的干燥剂，其中通过选自硫酸铁（II）、氯化铁（III）、硝酸铁（III）、硫酸铁（III）、硫酸铁（II）铵、硫酸铁（III）铵和硫酸铁（III）钾中的一种或多种盐提供铁源。

24、前述权利要求中任意一项的干燥剂，其中的二氧化硅基材料是硅胶。

25、权利要求 24 的干燥剂，其中的硅胶是珠状硅胶。

26、权利要求 24 的干燥剂，其中的硅胶是颗粒状硅胶。

27、权利要求 24 的干燥剂，其中的硅胶是干燥或增湿硅胶。

28、权利要求 24-27 中任意一项的干燥剂，其中的硅胶具有对于氮气 0.2-2.0$cm^3$/g 的孔隙体积和 200-1500$m^2$/g 的 BET 表面积。

29、制备干燥指示剂的方法，包括用铁源和溴化物源浸渍二氧化硅基材料以制备基本不含铜的产物，其中铁和溴化物是活性指示剂。

30、权利要求 29 的方法，其中铁源按 Fe 相对于无水二氧化硅基材料的重量计算以最高 2.0 重量%的量存在，溴源以这样的量存在：Br 与 Fe 的重量比至少为 0.1:1。

31、权利要求 29 或 30 的方法，其中将含有 20-30 重量%水的增湿凝胶浸渍在含有 0.1%至饱和点的铁盐和溴化物源溶液中，从经处理的硅胶中排出过量溶液并在 80℃-230℃的温度下干燥硅胶。

32、权利要求 31 的方法，其中在所述溶液中浸渍凝胶的时间为 2-24

小时。

33、权利要求 30 的方法，其中的浸渍操作是这样进行的：将含有 15-30 重量%水分的增湿硅胶与含有铁源和溴化物源的溶液混合，所用的溶液量恰好足以在硅胶上产生所需的铁和溴化物的填充量，随后在 80℃-230℃的温度下干燥经处理的硅胶。

# 二氧化硅基干燥指示剂

本发明涉及二氧化硅基干燥指示剂。

氯化钴硅胶指示剂用于各种用途，如用来显示气体干燥柱中吸收的水分。其它的干燥用途包括其在变压器通气孔、槽罐通气孔、电子设备和远程通讯系统保护和实验室干燥器中的应用。据估计每年全球使用了大约 4000 吨氯化钴硅胶指示剂。

美国专利 No.2460071(公开了氯化钴)、美国专利 No.2460069(公开了溴化钴)、美国专利 No.2460073(公开了碘化钴)、美国专利 No.2460074(公开了硫氰化钴)、美国专利 2460065（公开了硫酸钴）和美国专利 No.2460070（公开了磷酸钴）中公开了用作湿度指示剂的含钴凝胶。

当前，通过用氯化钴水溶液浸渍增湿的硅胶或二氧化硅水凝胶生成干燥的颗粒状成品来制备硅胶指示剂，其最低含有 0.5%的氯化钴并呈蓝色，吸水时变为粉红色。增湿凝胶是以气相中水饱和的硅胶以避免浸渍时爆裂或分裂。如果将氯化钴溶液直接加入干燥的凝胶中，颗粒尺寸会减小。

根据欧盟法律对氯化钴的危险品分类最近获得了修正（EEC 于 98 年 12 月 15 日通告），其结果是现在对工业用途中氯化钴凝胶指示剂的应用采取了严格得多的控制以确保对暴露极限的严格控制。如果在气体/空气干燥用途中饱和状态出现时没有可接受的氯化钴凝胶指示剂的替代品，例如，这可能会对用户的下游工艺具有严重的后果，例如水分损坏引发的腐蚀。

根据以下参考文献已获得验证的是当钒化合物 $VOCl_3$ 浸渍入硅胶时，随着湿度增加能产生从无色至黄色至橙色至红色至棕色的颜色变化：Belotserkovskaya 等人的“Indicator properties of vanadium-modified silicas and zeolites” Zh. Prikl. Khim(Leningrad)63(8), 1674-9; Malygin,A.A 的“Sythesis and study of physicochemical properties of vanadium-containing silica-a humidity indicator ”,Sb:Nauch. Tr. VNII Lyuminoforov I OSobo chist.Veshchestv,23,24-8; 和 Malygin, A.A 等人的“Study of properties

of vanadium-containing silica gel ", Zh. Prikl Khim.(Leningrad),52(9),2094-6。

然而，$VOCl_3$具有腐蚀性和毒性，并难以制备和处理。

美国专利 No.2460072 和美国专利 No.2460067 分别公开了氯化铜（II）和溴化铜（II）的应用，但是在这些专利中它们的用量意味着其中描述的二氧化硅基产物被认为不适宜作为商用二氧化硅基湿度指示剂的候选物，这是因为其潜在的毒性以及对环境的考虑。

在国际专利申请 WO01/09601 A1 中公开了基于氯化铜的体系，向其中加入了其它可溶氯化物形式的氯化物如氯化镁。国际专利申请 WO2002/57772A 还公开了另一种体系，其中向铜盐中加入了可溶性溴化物盐并浸渍到硅胶之中。这些在 20%相对湿度（R.H.）区域内的颜色变化与氯化钴体系经历其颜色变化的湿度接近。

另一种在接近或稍高（20-30%）湿度下变色的体系基于铁（III）盐，特别是硫酸铁（III）铵（国际专利申请 WO00/65339）。最近公开的其它体系采用向凝胶中加入 pH 指示剂（韩国专利申请 20022015163A 和中国专利申请 1269507A）。然而，这些有机体系具有各种缺陷。全部都是热不稳定的，因而限制了它们通过加热来再生的次数。一些含有用来调节 pH 的硫酸。这样做的后果是腐蚀与之接触的金属。一些是光敏的，会在强光中逐渐失效。

目前的体系通常在 20%相对湿度附近或高于该湿度的相对湿度下变色。这对于许多用途而言是理想的。然而，对于需要在较低温度下变色的用途而言这就不适合了。其实例可以包括变压器设备的通气孔，在该情况下甚至极低的水分也是不能容许的。

需要一种在低相对湿度（低于 20%R.H.,例如 15%R.H.或更低）下显著变色的体系。上述铁基体系不能实现这一目的。不清楚有机体系是否可行，但它们具有上述缺点。可以使铜体系在所要求的低湿度下变色，但是为了这样，也是为了具有显著的变色，它们必须含有较高浓度的铜（例如 0.1%或更高）。在这样的浓度下，铜的毒性成为问题。较低浓度的铜不会导致在所需湿度下的变色，或者是变色不够明显。这些体系的其它问题是它们对温度极为敏感。已经发现那些在所需湿度下的确变色的铜基体系对其干燥温度非常敏感。几十度的干燥温度差异会造成完全不同颜色的凝胶。从浅绿至深橄榄绿/棕色。这样

的变化将造成制备和再生的困难。试图通过加入更多卤化物使颜色稳定，而这只会令变色%R.H.变为过高的值。

本发明力求提供一种湿度指示体系，其能够在低百分比相对湿度下产生显著的变色并基本不含铜。

根据本发明的干燥指示剂包含二氧化硅基材料，其通过例如用铁源和溴化物源浸渍来提供。

所述铁和溴化物组分构成了干燥剂的主要活性指示剂体系。

所述铁源一般存在量为 0.01%-2.0 重量%，按照 Fe 相对于无水二氧化硅基材料的重量计算而来。

溴化物源以这样的量存在：Br 与 Fe 的重量比至少为 0.1:1。

本发明的干燥剂通常基本不含铜；然而，不排除存在铜的可能，例如，痕量杂质浓度的铜或者甚至以相对于无水二氧化硅基材料而言低于 0.002%重量的浓度有意加入到体系中的铜。

所述二氧化硅基材料可以是能够用作干燥剂的任何材料。典型地，硅胶可以用作该材料，但是也可以采用其它形式的二氧化硅。所述二氧化硅基材料可以具有任何通常可以得到的物理形式。特别地，该形式可以是无规颗粒或近球形珠（经常称作球状或珠状硅胶）。

特别有用的硅胶具有 0.2-2.0$cm^3/g$ 的对于氮气的孔隙体积和 200-1500$m^2/g$ 的 BET 表面积。通常，此类硅胶的平均颗粒尺寸为 0.1-8mm。

所述铁源通常为铁（III）盐。典型的盐包括硫酸铁（III）、氯化铁（III）和硝酸铁（III）。采用硫酸复盐或明矾、硫酸铁（III）铵和硫酸铁（III）钾获得了最佳结果。或者可以以铁（II）态加入铁，例如以硫酸铁（II）铵的形式，在该情况下，在浸渍和干燥阶段将其氧化为铁（III）态。以 Fe 计算的铁源的量最高为基于无水二氧化硅基材料重量计的 2.0 重量%，但是采用低得多的量的 Fe 可以制备优异的干燥批示剂。Fe 的量优选为 0.02-1.0 重量%，更优选为 0.05-0.3 重量%，相对于无水二氧化硅基材料计。

所述溴化物源可以是在二氧化硅基材料中充当溴化物离子源的任何材料。可以采用任何水溶性溴化物，典型的溴化物源包括碱金属溴化物、碱土金属溴化物、过渡金属溴化物和溴化铵。优选的溴化物源为溴化钠、溴化钾、溴化钙、溴化镁、溴化锌和溴化铵。

溴化物源的存在量与铁源的存在量相关。Br 与 Fe 的比率至少为

重量比 0.1:1-100:1。更为通常地，Br 与 Fe 的比率为重量比 0.5:1-50:1，通常该比率为 1: 1-20: 1。通常，但不总是，溴化物的量等于或大于铁的量。

本发明的干燥剂可以经过配制使之在吸水量为 5-15%的平衡相对湿度下产生显著的变色，以提示用户需要补充或重新活化硅胶。对于一些干燥剂用途，可以优选不同的平衡相对湿度，在该情况下，其它的 Br: Fe 的比率可能更适合于在不同的相对湿度下产生变色。

本发明的干燥显示剂一般由无水分时的深琥珀/棕色变色至相对湿度为约 10%或更高的水分平衡时的浅黄色。无水干燥剂的颜色会受到存在的铁源的量和 Br 与 Fe 比率的影响。与含有相同量的铁但不含溴化物的干燥剂相比，溴化物的存在对干燥指示剂起始干燥态颜色具有惊人的强化效果。与含有相同量的铁但不含溴化物的干燥指示剂相比，溴化物的存在还具有将变色出现点移至更低百分比相对湿度的惊人效果。

制备本发明干燥指示剂的方法包括用铁源和溴化物源浸渍二氧化硅基材料，由此，在以 Fe 相对于无水二氧化硅基材料的重量计算的情况下，将铁源以最高为 2.0 重量%的量加入二氧化硅基材料中，溴化物源的量为 Br 与 Fe 的重量比至少为 0.1:1。

在典型工艺中，所述二氧化硅基材料干燥指示剂，例如硅胶是通过使二氧化硅基材料与铁（III）盐溶液接触，例如通过在该铁盐溶液中浸渍增湿的白色硅胶来制备的，该溶液含有 0.05 重量%至铁盐饱和浓度的盐。优选增湿凝胶（即事先将干燥硅胶与水分源接触，如蒸汽，直至含水量为约 20-30 重量%），但干燥凝胶或水凝胶的使用也可以接受。当采用干燥凝胶时，颗粒碎裂，这样，产品颗粒尺寸小于原料，但是，通常该颗粒尺寸仍能满足作为干燥剂的使用。

对于典型的铁盐如硫酸铁（III）铵，所用溶液为 0.1 重量%-约 40 重量%（25℃下饱和），或者如果采用更高温度，浓度则更高。在 25℃下，该溶液优选含有 1-20 重量%的铁盐，例如硫酸铁（III）铵。使用更高浓度的铁盐有助于缩短制备二氧化硅基干燥指示剂的加工时间。

通常，用来浸渍二氧化硅基材料的含铁源溶液也含有溴化物源。适当的溴化物源如溴化钠的溶解度通常是这样的：获得足够浓的溶液

是没有问题的，溶液中溴化物源的浓度通过要获得的溴化物与铁的所需比率来确定。

在典型的工艺中，二氧化硅基材料在溶液中浸渍的时间为 10 分钟-10 天，例如 1-30 小时，一般为 2-12 小时。排出多余溶液并在 80℃-230℃下干燥凝胶，由此形成其深琥珀或棕色。

以该方式干燥的浸渍产物通常在 145℃加热 16 小时后具有小于 10 重量%的重量损失。145℃下的重量损失优选低于 2 重量%。

或者，如 US2460067 中所描述，可以通过与少量浸渍物浓溶液混合来浸渍二氧化硅基材料。一般，将二氧化硅基材料如硅胶增湿至水分为约 15-30%，然后用较浓的铁（III）盐和溴化物源溶液浸渍，所用的溶液量恰好足以产生对二氧化硅的所需填充。例如，采用该方法，通过向 100 克增湿的硅胶（含 17.2%的水）中加入约 14 克含有 2.0 克硫酸铁（III）铵 12 水合物和 2.0 克溴化钠的溶液，可以产生基于二氧化硅基材料重量计约 0.27 重量%的 Fe 和 1.8 重量%的溴化物的填充量。产生的硅胶含有约 7: 1 的 Br 与 Fe 的比率。

有时，按次序分别用单独的浸渍物溶液浸渍硅胶是方便的。在硅胶与一种或多种溶液混合之后，将其按前述干燥，一般在 80℃-230℃。

与硅胶在溶液中浸渍的方法相比，第二种技术可能是有利的，因为添加物的浓度更易于控制。不必按其在常用溶液中的比率从该溶液吸收铁源和溴化物源。因此，在通过浸渍浸渍了一批硅胶后，在再次使用之前通常必需要调节浸渍液中铁源和溴化物源的浓度。对采用少量较浓溶液的替代方法而言，这不是个问题。

已经发现：按照本发明制备的二氧化硅基干燥指示剂在接近约 10-20%的平衡相对湿度时显示出强变色，从深琥珀或棕色变为浅黄色。当对干燥剂进行干燥时，该变色是可逆的，因此该干燥剂至少可以再生一次，经常是多次以进一步使用。

与 US2460067 中描述的溴化铜干燥剂以及一些上述其它铜基体系不同，发现干燥材料的颜色和发生变色的相对湿度几乎不受材料干燥时温度的影响。在优选替换颜色的情况下，这可以通过调节铁和溴化物的量以及这些组分的比率轻易地实现。还可以通过改变这些组分的量和比率来改变发生变色的相对湿度。

通过以下非限制性实施例说明本发明。

实施例

在以下实施例中“增湿硅胶”指的是颗粒尺寸为 2.5-6.0mm 的 Sorbsil 硅胶，从 INEOS Silicas Limited(前 Crosfield Limited)购得，将其向湿空气或水蒸汽暴露，直至孔隙结构中含水量大于其含水能力的 70%。一般，这样的凝胶含有 22-27 重量%的水。

与凝胶指示剂有关的变色是这样测定的：将样品（一般约 9-13 克）放入一系列玻璃管中并经由所述样品以 4 升/分钟的流速输送各种相对湿度的空气 7 小时。采用 Minolta CR200 Chromameter 测量产物的颜色，该仪器采用 CIE Illuminant C 和观测角 2° 校正至标准白板。采用 L*a*b*体系表达结果，其中 L*表示亮度（数值越高，色调越亮），a*表示红/绿成分（正值为红色，负值为绿色），b*表示黄/蓝成分（正值为黄色，负值为蓝色）。

实施例 1

将 100 克量的增湿硅胶浸渍在 200 毫升溶液中 4 小时，该溶液含有不同量的 12 水合硫酸铁（III）铵（铁矾）和六水合溴化镁，以每小时为间隔进行轻微搅拌。然后倾析溶液，从凝胶排水并在 145℃下干燥 16 小时。对经干燥的凝胶分析其铁和溴化物的含量并在向一定范围的相对湿度暴露后测量颜色。

组成提供在表 1 中。

表 1

| 组成 | 溶液组成 | | 干燥凝胶组成 | | 重量比 |
|---|---|---|---|---|---|
| | %铁矾 | % MgBr2.6H2O | % Fe | % Br | Br:Fe |
| 1a | 1 | 0 | 0.06 | 0 | 0 |
| 1b | 1 | 10 | 0.05 | 0.85 | 17 |
| 1c | 1 | 20 | 0.07 | 1.70 | 24.3 |
| 1d | 3 | 0 | 0.09 | 0 | 0 |
| 1e | 3 | 3 | 0.10 | 0.32 | 3.2 |
| 1f | 3 | 20 | 0.13 | 2.04 | 15.7 |
| 1g | 5 | 0 | 0.16 | 0 | 0 |
| 1h | 5 | 3 | 0.17 | 0.40 | 2.4 |
| 1i | 5 | 20 | 0.14 | 2.05 | 14.6 |
| 1j | 10 | 0 | 0.20 | 0 | 0 |
| 1k | 10 | 10 | 0.18 | 1.42 | 7.9 |
| 1l | 10 | 20 | 0.23 | 2.57 | 11.2 |

按上述将表 1 中所述的凝胶指示剂向各种相对湿度（%R.H.）的空气流暴露，测量所得到的颜色并记录于下表 2 中。

表 2

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 80 | 63.02 | -0.97 | +8.55 | 几乎无色 |
| 1h | 0 | 39.02 | +13.35 | +40.90 | 橙色 |
| | 10 | 43.74 | +7.59 | +37.28 | 淡橙色 |
| | 20 | 55.31 | +2.16 | +33.03 | 淡橙色 |
| | 40 | 64.22 | -1.72 | +13.76 | 浅黄色 |
| | 80 | 70.03 | -1.90 | +10.36 | 几乎无色 |
| 1i | 0 | 28.02 | +20.64 | +27.64 | 棕色 |
| | 10 | 42.17 | +7.37 | +39.30 | 黄/橙色 |
| | 20 | 49.36 | +2.34 | 32.86 | 浅橙色 |
| | 40 | 62.13 | +0.30 | +20.23 | 浅黄色 |
| | 80 | 60.68 | -0.29 | +13.36 | 浅黄色 |
| 1j | 0 | 46.19 | +9.20 | +41.14 | 橙色 |
| | 10 | 48.41 | +9.25 | +38.26 | 橙色 |
| | 20 | 50.12 | +5.96 | +37.94 | 淡橙色 |
| | 40 | 51.38 | +1.57 | +25.68 | 浅橙色 |
| | 80 | 61.10 | -1.35 | +14.24 | 浅黄色 |
| 1k | 0 | 26.91 | +17.63 | +21.98 | 深琥珀/棕色 |
| | 10 | 32.78 | +17.16 | +31.36 | 琥珀色 |
| | 20 | 48.16 | +6.50 | +36.98 | 橙色 |
| | 40 | 53.99 | +1.37 | +30.38 | 淡橙色 |
| | 80 | 63.56 | -2.83 | +19.49 | 浅黄色 |
| 1l | 0 | 24.25 | +17.70 | +19.23 | 棕色 |
| | 10 | 32.80 | +16.06 | +32.52 | 琥珀色 |
| | 20 | 43.25 | +10.11 | +38.90 | 琥珀色 |
| | 40 | 54.96 | -0.97 | +21.96 | 黄色 |
| | 80 | 60.91 | -1.63 | +18.86 | 淡黄色 |

以上的组成 1a、1d、1g 和 1j 不含铁，因而用作对其它组成的对比。这些对比样品显示出在从干燥状态至潮湿态时颜色的逐渐消退。与那些不含溴化物的相比，在干燥时，含有溴化物的那些全部具有深得多的颜色，但是全部组成，无论含或不含溴化物，在向潮湿暴露时都变为浅黄色或几乎无色。含有溴化物的凝胶与不含溴化物的体系相比，由于它们以深得多的颜色开始，但以相近的湿润态浅色结束，整体变色剧烈得多。追踪变色的最佳指标是 a*值（红/绿成分），这是由

于其是初始琥珀色的主要贡献者。将其对%相对湿度绘图显示，从0%R.H.至 10%-20%R.H.，含溴化物体系有一陡降，但对于不含溴化物那些则不然。这种效果在上述组成 1e、1f、1h 和 1i 中尤为明显。在这些情况中，a*值的下降在 0-10%R.H.之间特别明显，在 10-20%之间则少得多，之后则极为轻微。事实上，这导致了相对湿度达到恰好 10%时的颜色剧变。这与对比样品在经过 0-10%-20%-40%R.H.时a*仅显示出中度、稳定的下降不同。

实施例 2

将经称量的 12 水合硫酸铁（III）铵（铁矾）和六水合溴化镁溶于 5cm$^3$ 水中并与含有 24.5%的水的 134 克增湿凝胶混合，然后在 145℃干燥 16 小时。所述量经计算后得出干燥后 100 克凝胶指示剂含有相似浓度的铁，但溴化物的量不同。通过分析所测定的组成（百分比为基于干燥产物重量计）示于下表 3 中。

表 3

| 组成 | % Fe | % Br | 重量比 Br : Fe |
|---|---|---|---|
| 2a | 0.15 | 0 | 0 |
| 2b | 0.18 | 0.49 | 2.7 |
| 2c | 0.16 | 0.96 | 6 |

按上述将表 3 中的凝胶指示剂向各种相对湿度（%R.H.）的空气流暴露，测量得到的颜色并记录于下表 4 中。

表 4

| 组成 | % R.H. | L* | a* | b* | 颜色 |
|---|---|---|---|---|---|
| 2a | 0 | 63.08 | +6.46 | +49.76 | 淡橙色 |
| | 10 | 67.56 | +2.65 | +50.06 | 黄色 |
| | 20 | 70.70 | +2.14 | +42.08 | 黄色 |
| | 40 | 75.15 | -0.08 | +22.30 | 浅黄色 |
| | 80 | 80.10 | -1.66 | +9.35 | 几乎无色 |
| 2b | 0 | 34.74 | +16.60 | +31.93 | 深橙色 |
| | 10 | 48.30 | +0.90 | +36.50 | 黄色 |
| | 20 | 53.77 | +0.93 | +33.18 | 黄色 |
| | 40 | 57.66 | -1.64 | +19.84 | 黄色 |
| | 80 | 66.23 | -2.52 | +12.62 | 浅黄色 |
| 2c | 0 | 30.60 | +17.66 | +23.78 | 琥珀/棕色 |
| | 10 | 47.14 | +4.69 | +39.61 | 橙色 |
| | 20 | 52.89 | +3.18 | +37.47 | 橙色 |
| | 40 | 61.83 | -2.52 | +19.52 | 黄色 |
| | 80 | 65.95 | -3.40 | +14.43 | 浅黄色 |

与前面相同，含有溴化物的组成与不含溴化物的组成相比，在干燥时具有深得多的颜色，在从 0 至 10% R.H.时显示出非常突然的褪色。

实施例 3

将 100 克增湿凝胶在 200ml 溶液中浸渍 4 小时，所述溶液含有 10% 溴化钠和 1%或 10%重量的 12 水合硫酸铁（III）铵。然后按实施例 1 干燥凝胶并测定。组成 1a 和 1j（上述）用作无溴化物的对比样品。

表 5

| 组成 | 溶液组成 | | 干燥凝胶组成 | | 重量比 |
|---|---|---|---|---|---|
| | %铁矾 | % NaBr | % Fe | % Br | Br:Fe |
| 1a | 1 | 0 | 0.06 | 0 | 0 |
| 3a | 1 | 10 | 0.08 | 2.49 | 31.1 |
| 1j | 10 | 0 | 0.20 | 0 | 0 |
| 3b | 10 | 10 | 0.28 | 2.59 | 9.2 |

按上述将表 5 中的凝胶指示剂向各种相对湿度（%R.H.）的空气流暴露，测量得到的颜色并记录于下表 6 中。

表 6

| 组成 | % R.H. | L* | a* | b* | 颜色 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1a | 0 | 47.94 | +4.36 | +27.98 | 橙色 |
| | 10 | 48.34 | +4.49 | +26.71 | 橙色 |
| | 20 | 53.10 | +2.73 | +24.52 | 淡橙色 |
| | 40 | 52.41 | +1.48 | +18.82 | 浅橙色 |
| | 80 | 61.14 | +0.07 | +13.96 | 浅黄色 |
| 3a | 0 | 42.92 | +13.56 | +46.89 | 琥珀色 |
| | 10 | 43.46 | +9.05 | +46.25 | 橙色 |
| | 20 | 53.10 | -0.18 | +29.86 | 黄色 |
| | 40 | 60.74 | -2.36 | +16.82 | 浅黄色 |
| | 80 | 65.21 | -1.59 | +7.78 | 几乎无色 |
| 1j | 0 | 46.19 | +9.20 | +41.14 | 橙色 |
| | 10 | 48.41 | +9.25 | +38.26 | 橙色 |
| | 20 | 50.12 | +5.96 | +37.94 | 淡橙色 |
| | 40 | 51.38 | +1.57 | +25.68 | 浅橙色 |
| | 80 | 61.10 | -1.35 | +14.24 | 浅黄色 |
| 3b | 0 | 26.06 | +18.12 | +21.33 | 深棕色 |
| | 10 | 32.27 | +19.69 | +27.48 | 深琥珀色 |
| | 20 | 47.10 | +8.20 | +42.58 | 橙色 |
| | 40 | 54.27 | +3.12 | +35.43 | 淡橙色 |
| | 80 | 64.81 | -2.41 | +26.90 | 浅黄色 |

再一次，干燥时含溴化物凝胶的颜色比对应的不含溴化物的凝胶的颜色要深得多。在含溴化物凝胶具有较低的含铁量时，颜色快速褪去的趋势特别明显，a*值从 0 至 10 至 20% R.H.时快速下降。如实施例 1 中所观测到的，具有高于约 0.2%(上面的实施例 3b)含铁量的含溴化物凝胶只有在高于 10% R.H.时才开始改变颜色，但当变色时，就既迅速又剧烈。

实施例 4

重复实施例 2，但采用溴化钠取代溴化镁，约 10 毫升水而不是 5 毫升，因为钠盐的溶解度较低。下表 7 提供了通过分析测定的干燥凝

胶的组成。它们均具有相近的含铁量但溴化物含量范围较宽。

表 7

| 组成 | % Fe | % Br | 重量比 Br : Fe |
|---|---|---|---|
| 4a | 0.25 | 0 | 0 |
| 4b | 0.22 | 0.44 | 2.0 |
| 4c | 0.23 | 1.74 | 7.6 |
| 4d | 0.21 | 2.69 | 12.8 |

按上述将表 7 中的凝胶指示剂向各种相对湿度（%R.H.）的空气流暴露，测量得到的颜色并记录于下表 8 中。

表 8

| 组成 | % R.H. | L* | a* | b* | 颜色 |
|---|---|---|---|---|---|
| 4a | 0 | 52.22 | +4.55 | +36.36 | 橙色 |
| | 10 | 52.39 | +2.85 | +33.74 | 浅橙色 |
| | 20 | 53.40 | +1.64 | +26.96 | 黄色 |
| | 40 | 59.20 | -0.88 | +14.73 | 淡黄色 |
| | 80 | 61.70 | -1.74 | +11.06 | 淡黄色 |
| 4b | 0 | 44.72 | +28.42 | +43.38 | 深橙色 |
| | 10 | 58.66 | +2.41 | +49.50 | 浅橙色 |
| | 20 | 72.66 | -0.04 | +52.10 | 黄色 |
| | 40 | 77.14 | -2.28 | +28.63 | 淡黄色 |
| | 80 | 82.26 | -3.96 | +23.68 | 极淡黄色 |
| 4c | 0 | 33.34 | +27.56 | +29.60 | 深琥珀红色 |
| | 10 | 48.68 | +20.36 | +48.09 | 深橙色 |
| | 20 | 68.78 | +4.07 | +60.30 | 橙色 |
| | 40 | 74.04 | -2.45 | +41.15 | 黄色 |
| | 80 | 78.30 | -5.48 | +39.34 | 黄色 |
| 4d | 0 | 29.21 | +25.60 | +23.60 | 棕红色 |
| | 10 | 41.77 | +21.18 | +40.54 | 深橙色 |
| | 20 | 63.66 | +9.10 | +63.19 | 橙色 |
| | 40 | 72.42 | -0.57 | +49.53 | 黄色 |
| | 80 | 76.64 | -3.96 | +49.86 | 黄色 |

如前面对含铁量大于约 0.2%的凝胶所观察到的那样，上面的实施

例 4C 和 4d 直到 10%相对湿度以后才开始脱色。然而，这一效果也受到 Br:Fe 比率的影响。低 Br:Fe 比率（2.0）的 4b 脱色迅速且基本在 10%R.H.之下。Br:Fe 比率较高（7.6）的实施例 4C 在 10 %R.H.开始脱色，在 20% R.H.几乎完全变色。Br:Fe 比率最高（12.8）的实施例 4d 也是在 10% R.H.开始脱色，但在 20% R.H.处仍具有明显的 a* 成分。在 40% R.H.处完全脱色。因此，对于给定的含铁量，出现变色的相对湿度在一定程度上受到 Br:Fe 比率改变的影响。