

電子相對濕度計之性能評估*

The Evaluation of the Performance on the Electronic Relative Humidity Sensor

臺灣省農業試驗所
副研究員

臺灣省農業試驗所
技士

臺灣省農業試驗所
助理研究員

陳加忠

曹之祖

賴建洲

C. C. Chen

C. T. Tsao

C. C. Lai

摘要

此研究利用飽和鹽溶液產生之相對濕度環境為標準值進行五種電子相對濕度計之性能評估。有關測定性能包括準確性、精密性、持久性與老化現象之影響。利用迴歸分析技術以建立適當的校正方程式。

實驗結果顯示電容式感應器對所有相對濕度範圍具有良好之精密性，然而電阻式感應器只在低和中範圍有效。電容式濕度計之最佳校正方程式為二次式，其準確性低於1.0%RH，電阻式濕度計之校正方程式為含四次式之多項式，誤差值於3.5%RH以上，在半年的連續使用情況下，電容式濕度計老化現象並不顯著。

關鍵詞：電子相對濕度計，校正方程式

ABSTRACT

The reading values of five-types electronic RH sensors at standard RH environment that produced by saturated salt solutions were used to test the performance of accuracy, precision, stability, and aging condition. The adequate calibration equation was established by regression analysis technique.

The experimental results indicated the precision of Capacitive type sensor was good in the full of RH range, however, the Resistance type sensor only had good performance in the lower and medium RH range. The accuracy of Capacitive type sensor can be improved by quadratic calibration model. The S. E. values are below 1.0% RH. The adequate calibration model for Resistant type sensor inclued a four-degree polynomial equation. The accuracy is above 3.5% RH. The aging condition was not significant within a half year for Capacitive type sensors.

key word: RH sensor, Calibration model

* 本文原刊於中華農業研究，依於內容改寫而成。

一、前　　言

隨著科技之進步，環境相對濕度之量測(Measurement)與控制已逐漸為研究者所重視，有關之應用有如農業設施內濕度之控制（如：畜舍、溫室……等），農產品平衡相對濕度之量測和農產品之貯存環境等。因此相對濕度量測設備的性能也更為重要。

空氣中相對濕度之定義和應用範疇繁多(Cole and Reger, 1980, White and Ross, 1983)，如相對濕度(RH, Relative Humidity)，部份壓力(Partial Pressure)，露點溫度(Dew Point Temp.)，濕球溫度(Wet bulb Temp.)，……等，而其測定設備亦有多種(White and Ross, 1983)。隨著電子工業和材料科學的進步，利用電子原理以測定相對濕度的感應器(Sensor)其性能已有顯著之改良，而其應用於農業之範圍也逐漸擴大(Mitchell, 1985)。因此在此研究中，針對利用電子原理所開發之電阻式(Resistance)和電容式(Capacitance)相對濕度感應器進行其性能之測定，以探討比較其應用性能。

此論文之研究目的如下：

- (1) 探討利用飽和鹽溶液做為相對濕度標準產生裝置之特性。
- (2) 定義感應器的各項性能和其影響因子。
- (3) 評估相對濕度感應器之各項量測性能。
- (4) 研究相對濕度感應器之最佳校正方程式。
- (5) 比較評估各種相對濕度感應器之性能。

二、文　　獻　　探　　討

(一) 電子式相對濕度感應器作業原理

A. 電阻式感應器(Resistive Hygrometer)

此種感應器之主要作用原理是利用環境濕度對於感應元件電阻係數之影響，而將此影響值轉換成相應之相對濕度值，主要使用之感應元件有(a)半導體元件，(b)高分子薄膜(山口, 1984)。此種感應器之成本低，但其適用範圍較窄，精密度也差(山口, 1984)。

B. 電容式濕度計(Capacitive Hygrometer)

此種感應器之基本原理是利用高分子薄膜元件其電容量與環境相對濕度之相關性以轉換為可輸出之相對濕度值。元件構造類似三明治，由兩層多孔性電極體包夾一層吸濕性聚合體(Hygroscopic

Polymer)。由於外界濕度之改變，影響了吸濕聚合體的吸濕性，而其物性也為之改變如非傳導係數(dielectric constant oastant)和電容值。

(二) 濕度計之校正方式

濕度計之校正是將此感應器置放於一穩定的濕度環境之中比較其讀出訊號和標準值之差異而再進行調整。常用之標準濕度產生方式有雙溫度法，雙壓力法，分流法與定點溫度法(詹氏, 1989)。

(三) 相對濕度感應器之性能：

A. 性能定義

為避免名詞使用之混淆，有關相對濕度感應器之性能定義如下：

a. 準確性(Accuracy)

量測值(Measurement Value)與真實值(True Value)之接近程度，兩者之差異愈小則準確性愈好。

b. 精密性(Precision)

感應器量測時其重複性或是多次量測時其數據之差異性。

上述兩項性能在統計上之意義如圖1所示。準確性良好即代表數據之分佈成集中狀態。在統計學上可以以離差值(S, Deviation)代表，離差值愈小代表精密性愈好。另一用以比較精密性之統計量為變異係數(Coeff. of Variation, C. V.)， $C. V. = S/X$ ，X為平均值，C. V. 值愈小代表精密性愈好。

c. 邏滯性(Hysteresis)

感應器量測值因量測過程所受之影響，如自低而高，再由高而低，兩段路徑在同一標準值時其量測值之差異性。

d. 穩定性(Stability)

感應器在一段長期量測之穩定性能，此即時間對性能之影響。

B. 量測誤差之產生：

相對濕度感應器之主要誤差可分為兩類：系統性誤差(Systematic errors)和任意性誤差(Random errors)(Lafarie, 1987, NBS, 1986)。

系統性誤差之主要產生原因是源於儀器本身非線性(Nanlinearity)特性與周圍環境如溫度之影響。此種誤差是屬於儀器本身之特性，可介由各種方式加以消除。任意性誤差的產生主要來源於感應器之邏滯效應和其校正過程之任意誤差；此種任意

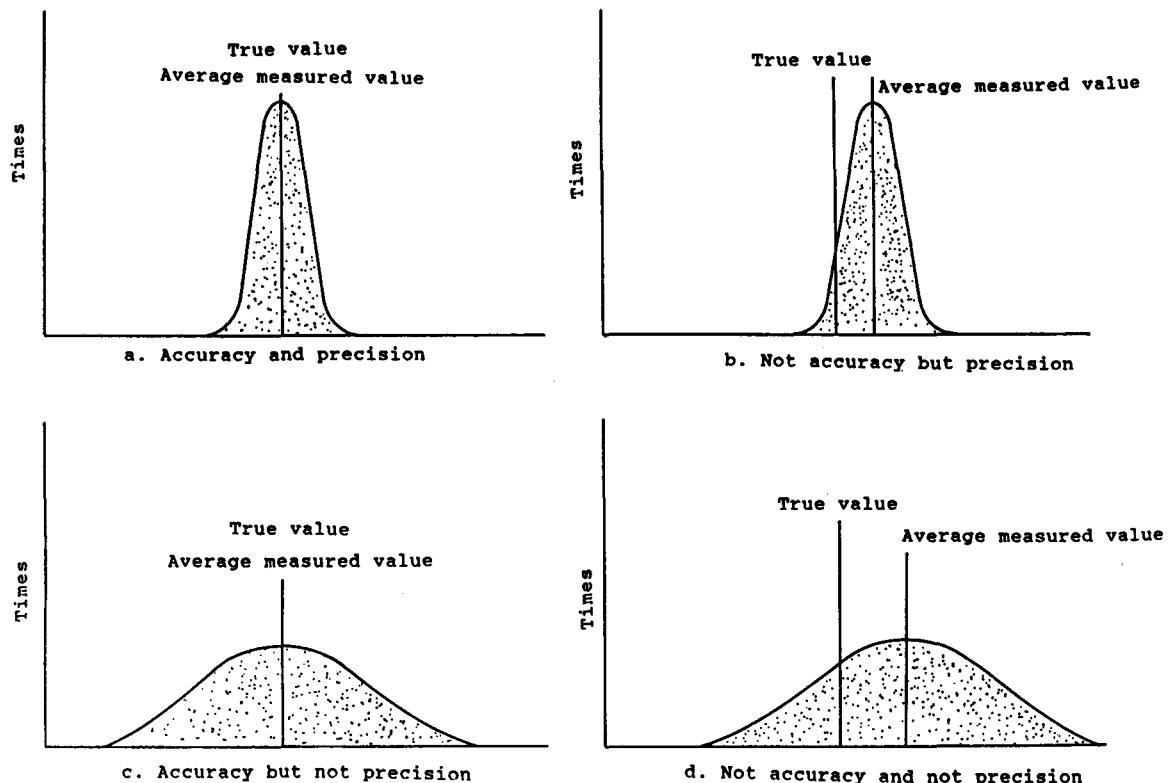


圖 1. 量測上準確性與精密性之意義

Figure 1. The meaning of accuracy and precision for measurement.

誤差通常無法消除，而成爲感應器之主要性能比較關鍵。

因溫度產生誤差的主要原因在於溫度影響了感應器吸濕物性，亦影響了環境內水氣之非電傳導係數與連結線路的電阻，電容等物性，不同的廠商對於溫度誤差影響的消除方法也爲之不同，例如利用溫度補償線路或是建立溫度對輸出訊號修正值之相關函數。

感應器之遲滯性受到其量測範圍，歷程，量測時間(Exposure time)，量測時環境溫度……等因素所影響。由於其複雜多變性，此誤差被歸類於任意性誤差。在校正誤差方面，因其受校正標準之影響，其誤差主要來自校正標準製作時之誤差，因此亦被研究者歸於任意誤差。

影響感應器性能之另一原因为儀器老化(Aging)問題，其源由在於儀器自身因使用時間而產生老化現象，此誤差與感應元件之材料特性有關，無法歸類於任意性或是系統性。

四統計方法應用於濕度計性能評估

A. 平均值與離差值

計算量測平均值與標準值的差異值，將各差異值之絕對值總和加以換算總平均值，此爲研究者最常利用的方式。在1980年代之前之感應器性能研究均屬於此類方式，如Labuzza et al. (1976)，依此判斷電感式感應器準確性不低於2.0%RH。Troller (1977) 對於Sina Scop 感應器的測定中，其量測範圍爲74-99% RH，其估計準確性爲1.0%，Stolofd (1978) 對於某種以固態飽和鹽基爲感應元件之相對濕度計的性能研究結果顯示準確度在1.0%RH之內。

上述利用平均值和離差值爲比較標準之主要問題在於未考慮全部範圍之影響，由於非線性誤差之影響，感應器在較高和較低RH的範圍區域其誤差值較大，且此種誤差具有規則性(NBS, 1986)。只以個別位置誤差絕對值加以總和並不能顯現量測範圍對誤差之影響性。在精密性的另一種比較標準

是利用重覆數據的平均值與離差值以計算信賴區間 (Confidence interval)，再以此估計量測時所需重覆次數，或檢查是否有離羣值存在，此方法為 Troller (1977), Favetto et al (1983) 與 Kitic et al. (1986) 等研究者所利用。

B.迴歸分析技術

製造廠商對於濕度感應器之校正方法通常以點校正為主。將感應器置於已知標準值環境空間之內，再調整感應器讀出值至標準值，此種方式經常只執行一或兩點，因此可稱為感應器性能點校正 (Point estimation)。隨著迴歸分析技術的進步，感應器的校正研究亦開始採用此統計方法。Favetto et al. (1983) 對 Vaisala 感應器性能研究中以 6 種飽和鹽環境內所測得的讀出值與標準值兩者進行迴歸分析，結果顯示非線性模式， $y = a \cdot \exp(b^x)$ 之準確性比線性模式更佳。Stamp et al. (1984) 在對於 Rotronics 與 Sina 兩種感應器之性能研究中，利用線性迴歸模式以表達讀出值與標準值之關係，此模式具有相當高的決定係數值 (Coefficient of determination)，但在高和低之 RH 範圍有較大的誤差值。Kitic et al. (1986) 對 Novasina 感應器之研究中，以七種飽和鹽溶液 (RH 範圍為 58% ~ 97%) 為標準相對濕度環境，結果顯示線性模式有相關性 ($r^2 = 0.9986$) 存在。Sagny 與 Drew (1987) 在 Rotronic DT 感應器的研究中，利用 8 種飽和鹽溶液 (RH 範圍 11.3 ~ 84.3%) 以建立迴歸校正直線方程式，並以詳細之計算以描述此迴歸直線之各項統計量，然而上述諸作者均未討論直線模式的適稱性。

由上述的研究可知，適切的校正方程式是改善濕度感應器性能的主要關鍵。由於迴歸分析技術的進步，有許多應用原理可用以改良分析濕度感應器之性能。傳統之研究以直線模式為主，而此模式是否適當未曾有詳細之研究。

C.校正方程式的評估標準

大多數的研究人員對校正方程式的判別標準仍以決定係數 (R^2) 為主， R^2 愈接近 1.0 代表此方程式愈好，此標準的計算十分簡易但是無法說明模式是否能合理描述數據的適稱性和預測性 (Myers, 1986, Helland, 1987)。

在迴歸模式的適稱性研究中，Weisberg (1984) 將迴歸模式的誤差分為兩類：固定性 (Fixed) 誤差和任意性 (Random) 誤差。固定性誤差來自

模式之不適當，即模式無法完全描述數據的分佈。任意性誤差來源於自然發生而無規律性。

此迴歸誤差的概念可應用於濕度感應器性能之研究，在對標準值與量測值兩者數據進行迴歸分析時，感應器系統性之誤差在溫度影響方面已可應用硬體技術加以克服，而非線性誤差方面可利用迴歸分析技術，以適用方程式的建立以消除此固定性誤差。迴歸模式之任意性誤差可視為感應器本身任意性之遲滯效應，校正誤差和量測之任意誤差所引起。因此以適當模式消除固定誤差之後，其殘差可視為僅因任意誤差所造成。

在統計學理上比較模式適稱性 (fitting-agreement) 和預測性 (Predicted ability) 的定量和定性應用標準簡介如下：

(a) 估計值標準差 (Standard Error of the Estimated Value, S.E.) 或 s. 此統計量用以評估模式適稱性，其計算公式如下：

$$S.E. = \sqrt{\frac{\sum(y - \hat{y})^2}{n - p}} \quad (1)$$

在此 y 為量測值， \hat{y} 為模式之適稱值， n 為數據數目， p 為模式之參數數目。

此統計量有項重要意義，(1)考慮參數數目對於模式之影響，(2)與量測值有相同的單位，可做為性能比較之依據。由於此統計量容易受到少數極大殘差值所影響，因此在執行迴歸分析時必須包含離羣值 (Outliers) 之檢定。

(b) 預測殘差和 (Prediction Sum of Squares, RPRESS)，此統計量係採用以估模式的預測性能，RPRESS 值之計算方式如下：在所有數據 (n 組) 中去除第一組數據，利用其餘之數據組 ($n-1$) 組進行迴歸，求得迴歸模式 I。再將第一組數據代入模式 I 以計算其預測值 $y_{1..-1}$ ，第一組數據之預測誤差即為 $e_{1..-1} = y - y_{1..-1}$ 。然後第一組數據再合併於原先數據組而刪除第二組數據，以殘餘之 ($n-1$) 組數據進行迴歸而得到迴歸模式 II。以第二組數據代入模式 II 計算其預測值 $y_{2..-2}$ ，此第二組數據之預測誤差為 $e_{2..-2} = y_2 - y_{2..-2}$ 。由此連續性計算可得一組殘差值 ($e_{1..-1}, (1=1..2, \dots, n)$)，此種殘差之平方和為：

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (e_{i..-1})^2$$

由於 $y_{1..-1}$ 與 y_1 值彼此獨立，因此 PRESS 殘差值可視為真實預測殘差 (True prediction

errors)。觀察值 y_1 並未同時用於進行模式之迴歸分析，因此可視為一良好之預測性標準。

為避免少數極大數值的 PRESS 殘差值嚴重地影響了 PRESS 值，亦可利用 PRESS 殘差值絕對值的總和做為比較標準，此統計量之代表符號為 $\Sigma|e_{1..n}|$ 。

(c) 殘差圖

殘差值對預測值的數據分佈圖是一種檢查模式適切性良好定性標準。若模式只具有任意誤差，此分佈為均勻性。若有固定誤差存在，則分佈將為一明顯的趨勢 (Myers, 1986)。

D. 數據組的比較

在比較不同的數據組其差異性是否顯著，可利用 F-統計量以進行比鑑定 (Weisberg, 1984)。

三、材料與方法

(一) 飽和鹽溶液

在此研究中利用十四種飽和鹽溶液以產生標準相對濕度環境以供濕度感應器性能測定之用，飽和鹽溶液產生之標準相對濕度值和離差值如表 1 所示。各感應器讀出值與標準值之分佈圖形稱為校正曲線 (Calibration Curve)。

表 1. 各飽和鹽溶液產生之相對濕度準值

Table 1. The ERH (%) values of Selected Saturated Salt Solutions (25°C)

LiBr	6.37 (0.52*)	NaBr	57.57 (0.40)
KOH	8.23 (0.72)	KI	68.86 (0.24)
LiCl	11.30 (0.27)	NaCl	75.29 (0.12)
CH ₃ COOH	22.51 (0.32)	KBr	80.89 (0.21)
(MgCl ₂) · 6H ₂ O	32.78 (0.16)	KCl	84.34 (0.26)
K ₂ CO ₃	43.16 (0.39)	KNO ₃	93.58 (0.55)
Mg (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	52.84 (0.22)	K ₂ SO ₄	97.30 (0.45)

From: L. Greenspan, 1977

*: The deviation values of the standards

(二) 濕度感應器

此實驗所用之感應器共有五種廠牌，依其原理分述如下：

A. 電阻式感應器

此感應元件為 Niniaturized Dew Sensor-P Type (Hosios)，廠商目錄並未提供其準確性資料，而其反應時間通常需要 10 分鐘以上，其適用範圍為 0~60°C, 0~100% RH。作用原理是利用環境相對濕度對感應元件電阻係數之影響性。

B. 電感式感應器

a. TRH3A 型

製造廠商為日本神榮電子機械會社，除附有廠商自行測定之校正曲線之外，無詳細規格可參考。量測之濕度值可直接讀出。

b. Humidity Transmitter HMD 30UB

製作廠商為芬蘭 Vaisala 公司，其主要規格如下：

感應元件：Humicap H 0062

量測範圍：0~100% RH

準確性(20°C)：± 2% (0~90% RH)

± 3% (90~100% RH)

溫度修正係數：真實性：量測值 * K

$$K = 1.041 - 0.0036T + 8.3 \times 10^{-5} \cdot T^2$$

$$- 3.5 \times 10^{-7} \cdot T^3$$

T = 周圍溫度 (°C)

c. Rotronic Hygrometer Transmitter (I-100)

製作廠商為瑞士 Rotronic 公司，主要規格為

感應元件：Rotronic Hygrometer C-83-N.

量測範圍：0~100% RH

準確性：± 1.5% (0~100% RH)

遲滯性：0.5% 以內

穩定性：1.0% RH (12 月之內)

反應時間：10 秒之內

溫度係數：± 0.05% RH/0°C

d. Rotronic Hygroskop GT-P

Sensor

製作廠商為瑞士Rotronis公司，主要規格如下：

感應元件：Rotronic C80 Hygrometer

量測範圍：5-100% RH

準確度(25°C)： $\pm 2\%$

遲滯性：小於 1%

反應時間： $<10 \text{ sec}$

溫度係數： $\pm 0.05\% \text{ RH}/^{\circ}\text{C}$

此感應器附有顯示幕，可直接讀出相對濕度值。

(三) 感應器性能測定方法

十四種飽和溶液分別調製於 250ml 之三角玻璃瓶內，充分攪拌並逐次加入鹽劑直到有足夠之飽和鹽析出，在量測時，感應器通過橡皮塞以密閉狀態避免外界空氣流入（圖 2）。每次更換不同溶液容器時，飽和液均充份攪拌以加速平衡，量測溫度固定於 25°C ，外置之恒溫箱溫度變異性為 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

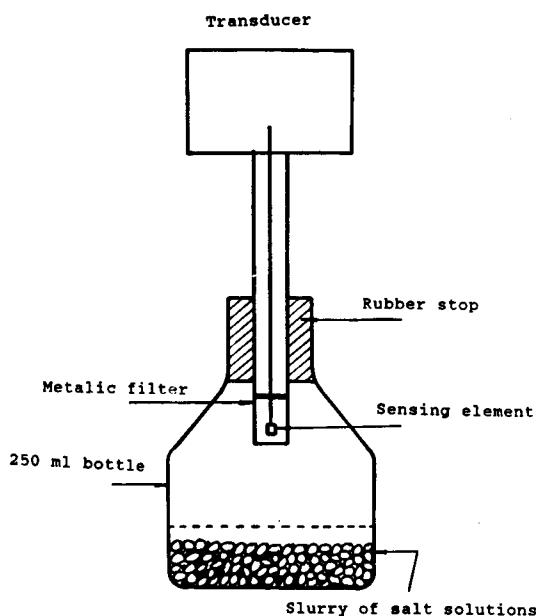


圖 2. RH 感應器與校正瓶

Figure 2. The RH sensor and calibration kits

重覆記錄感應器其不同標準環境時之讀出值，並依其量測歷程觀察其遲滯性，在長期穩定性方面，以兩個月為量測期限，觀察長期性使用對於其性能之影響。

四統計技術應用

A. 準確性與精密性

在此研究中，觀察電阻感應器，Rotronic GT-P 感應器和 Vaisala HMD 30UB transmitter 之準確性和精密性，以多次量測之平均值和離差為比較依據。並以上述兩型電容式感應器觀察遲滯性對量測性能之影響。

B. 校正方程式之建立

校正方程式用以表達測值和標準值之關係。模式適稱性的比較標準在定性檢驗方面為殘差圖，定量檢驗標準為 S.E. PRESS, PRESS 殘差絕對值總和，為避免離羣值對於殘差平方值總和有鉅大影響，以 Cook's Distance 為判標準 (Myers, 1986)。

C. 感應器讀出數據組之比較：

以評估所得最佳校正方程式為比較模式，依 F-檢定技術執行各組校正曲線數據之比較，以檢查不同時期或相同廠牌，不同組件感應器之性能。

D. 老化對量測性能之影響

以 S. E. 為比較基準，觀察比較感應器因使用時期老化現象對性能之影響：

四、結果與討論

(一) 感應器輸出值平衡狀態之時間需求。

濕度感應器置於校正用標準相對濕度環境之內，所需平衡時間如表 2 和 3 所示。以 0.1% 之讀出值不再變動時為平衡狀態，由於感應器對環境的反應時間均在 30 秒內，平衡所需時間為每次更換感應器至新的校正容器時，容器大氣環境重新成平衡狀態之時間。

由表 2 可知大多數之飽和鹽溶液與密閉容器內大氣環境平衡所需時間於 2.5 小時內可完成，但在低相對濕度之校正容器之內（如 KOH, LiCl）所需平衡時間較長，因此在進行同時校正時，影響了其他校正空間內感應器之更換。

利用分流原理以製作標準相對濕度校正裝置以達實用化 (Chen, 1988)，此可為大量感應器於短期內完成校正之用。

(二) 精密性與重複性

此項性能測定所用濕度計為 Rotronic GT-P 感應器和 Vaisala 感應器兩者均為新購狀態。在此研究中用以評估感應器之精密和重複性。

A. Rotronic GT-P 感應器

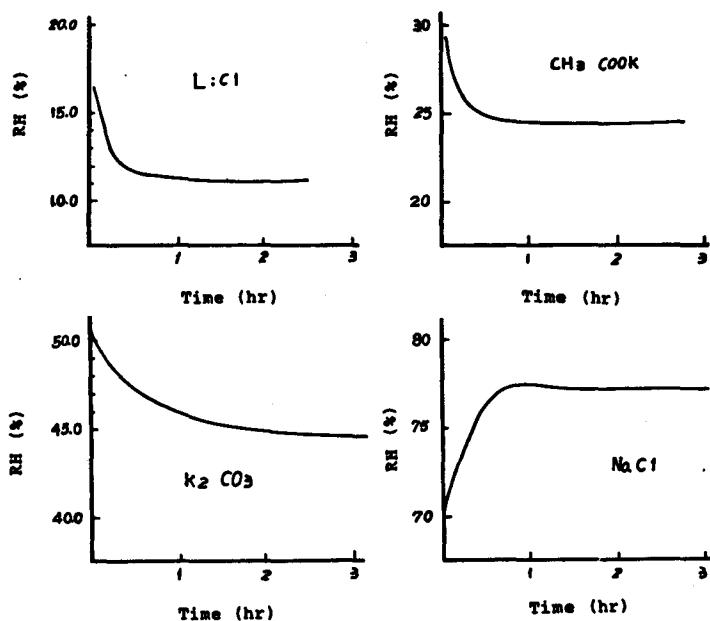


圖3 Rotronic GT-P 感應器之平衡時間

Figure 3. Equilibration time of Rotronic GT-P sensor for ERH measurements of four salt solutions at 25°C

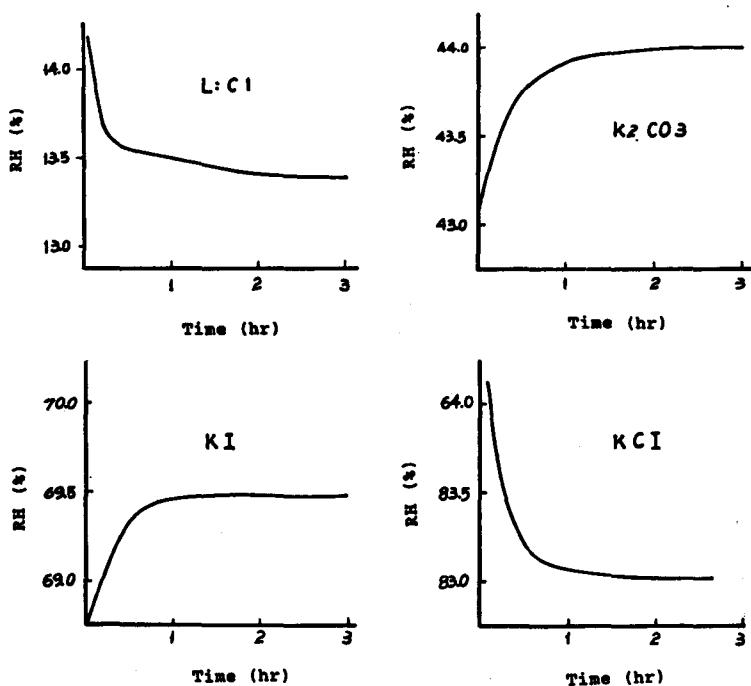


圖4. Vaisala 感應器之平衡時間

Figure 4. Equilibration time of Vaisala sensor for ERH measurements of four salt solutions at 25°C

表 2. 飽和鹽溶液在25°C時容器系統所需平衡時間

Table 2. Equilibrium time of Saturated Salt solutions at 25°C Solutions

Salt solution	Time (hr)	Salt solution	Time (hr)
LiBr	6.0	NaBr	1.0
KOH	6.0	KI	1.0
LiCl	4.5	NaCl	1.5
CH ₃ COOH	1.5	KBR	1.5
(MgCl ₂) • 6H ₂ O	2.5	KCL	1.5
K ₂ CO ₃	2.5	KNO ₃	1.0
Mg (NO ₃) ₂ • 6H ₂ O	1.0	K ₂ SO ₄	2.0

表 3. Rotronic GT-P 感應器在飽和鹽溶液環境之量測值

Table 3. Measured RH values of Rotronic GT-P sensors for saturated salt solutions at 25°C

	KOH	LiCl	CH ₃ COOH	MgCl ₂ • 6H ₂ O	K ₂ CO ₃	Mg (NO ₃) ₂ • 6H ₂ O
Measurement	11.5	14.4	26.2	35.2	47.8	56.2
	11.6	14.3	26.3	35.4	47.8	56.1
	11.6	14.4	26.1	35.3	47.7	56.2
	11.7	14.2	26.1	35.1	47.6	56.5
	11.7	14.5	26.1	35.3	47.5	56.6
	11.6	14.4	26.2	35.4	47.6	56.5
Average (X)	11.617	14.367	26.167	35.283	47.67	56.35
Std. Dev. (S)	0.0753	0.1033	0.081	0.1169	0.1211	0.2074
C.V. (S/X) (%)	0.65	0.72	0.31	0.33	0.25	0.37

	NaBr	KI	NaCl	KBr	KCl	KNO ₃	K ₂ SO ₄
Measurement	60.9	71.4	77.6	82.7	86.0	94.4	98.4
	60.9	71.3	77.6	82.5	86.1	94.2	98.5
	60.8	71.3	77.5	82.6	86.1	94.2	98.5
	61.4	71.7	77.2	82.7	86.3	94.3	98.6
	61.3	71.6	77.1	82.8	86.1	94.2	98.7
	61.4	71.6	77.2	82.6	86.3	94.2	98.7
Average	61.117	71.483	77.883	82.65	86.15	94.25	98.57
Std. Dev.	0.2787	0.1722	0.3125	0.1049	0.1225	0.0837	0.1211
C. V.	0.46	0.24	0.40	0.13	0.14	0.09	0.12

典型的量測值列於表 3，在每個標準值環境所量測之離差值均微小，僅在 NaCl 鮑和溶液有最大的離差值 (0.31)，其次為 NaBr 之離差值(0.28)。以統計量變異係數 (Coeff of Variation,

C.V.) 進行評估，C.V. 值在低 RH 範圍時較大，而隨 RH 標準值之增加逐漸減少，以信賴區間進行重覆性比較，所有量測值均於信賴區間之範圍內，顯示此感應器有良好重覆性，但其數值均在 1.0%

RH 之內。

B. Vaisala 感應器

此型感應器之離差值均小於 0.30，C. V. 值在 1.0% 以內，所有量測值均位於信賴區間之內，因此可知此型感應器良好的精密性與重複性。

C. 電阻式感應器

此型感應器讀出值單位為千歐姆，量測值（五重

覆）列於表 4。由此可知此感應器於低 RH 範圍之精密度和重複性十分良好，但在標準相對濕度大於 50% 時，標準差幾乎均大於 0.5，C.V. 值大於 1%。對 90%RH 以上之標準相對濕度環境下，C.V. 值極高 (KNO_3 時，4.62, K_2SO_4 , 6.08)。由此可知在精密性要求時，此種感應器只適用於低相對濕度範圍下的測定工作。

表 4. 電阻式感應器在飽和鹽溶液環境之量測值（千歐姆）

Table 4. Measure K. Ohm values of resistive-type sensor for saturated salt solutions at 25°C

	LiBr	KOH	LiCl	CH_3COOH	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	K_2CO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Measurement	11.44	11.80	12.84	14.10	16.22	24.4	23.0
Unitsik	11.50	11.83	12.89	14.15	16.30	24.5	23.5
	11.46	11.81	12.85	14.13	16.35	24.6	23.5
	11.47	11.82	12.87	14.15	16.31	24.5	24.1
	11.49	11.82	12.89	14.20	16.29	24.7	24.2
Average	11.472	11.816	12.868	14.146	16.294	24.54	23.66
Std. Dev.	0.0239	0.0114	0.023	0.036	0.047	0.114	0.49
C. V. (%)	0.21	0.096	0.177	0.258	0.29	0.465	2.08

	NaBr	KI	NaCl	KBr	KCl	KNO_3	K_2SO_4
Measurement	26.2	39.6	55.5	96.7	152.0	140.3	53.4
	26.4	39.8	57.1	98.2	153.5	140.7	46.0
	26.6	40.3	56.5	97.7	153.5	130.6	47.0
	26.8	40.5	56.0	95.7	154.8	133.3	51.0
	26.5	40.3	56.8	98.2	153.0	126.4	50.0
Average	26.5	40.22	56.38	97.34	153.36	134.26	49.48
Std. Dev.	0.224	0.526	0.638	1.01	1.01	6.21	3.01
C. V. (%)	0.85	1.31	1.13	1.04	0.66	4.62	6.08

(三) 遲滯性

Rotronic GT-P 感應器在四個連續量測過程（由低而高，再由高而低……等）中，遲滯現象僅在中間 RH 範圍發生（57.57%–75.29%）。以 F 檢定統計技術之結果顯示此遲滯性並未造成校正曲線彼此有顯著的差異性，且遲滯現象為一任意誤差，而無規則性可言。

Vaisala 感應器之遲滯現象類似 Rotronic GT-P 感應器。由此可知遲滯現象對濕度量測性能之誤差性並無規則性的影響。

四 準確性

A. Rotronic GT-P 感應器

典型的 Rotronic GT-P 感應器校正曲線如圖 5 所示，數據點的分佈近似直線，此即是許多研究者以線性迴歸建立校正方程式的主因，第一次校正曲線典型的迴歸結果如表 6 所示。兩種模式的殘差圖如圖 6。由表 6 可知線性模式雖然具有極高的 R^2 值，但其殘差分佈有典型的曲線趨向，代表直線模型在 RH 較高和較低之範圍為低估，在中間範圍為高估，此即顯示利用直線模式建立之校正方程式對真實值的適稱性具有固定模式誤差。二次式模式之殘差圖其數據分佈為均衡性散佈，代表此模式

表5. Rotronic GT-P 感應器於不同量測時期之讀出值

Table 5. Reading values of Rotronic GT-P sensors at different period

Standard	desorption 1st	adsorption 2nd	desorption 3rd	adsorption 4th
8.23	11.3	11.4	11.5	—
11.30	14.5	11.4	13.9	—
22.51	26.0	26.1	26.0	—
32.78	35.2	35.4	34.8	—
43.16	47.9	47.3	46.6	47.5
52.84	56.6	56.2	55.8	56.5
57.57	61.3	61.8	60.2	61.4
68.86	71.3	71.1	70.8	71.6
75.29	77.8	77.5	77.0	78.2
80.89	82.7	82.5	83.2	—
84.34	86.1	86.2	86.2	86.3
93.58	94.2	94.6	94.3	94.3
97.30	98.6	98.5	99.6	98.6

表6. Rotronic GT-P 感應器兩校正模式之迴歸分析結果

Table 6. Results of regression analysis of two calibration model for Rotronic GT-P sensor

A. Linear model

$$Y = -4.20956 + 1.02590X$$

$$R^2 = 0.9994$$

$$S = 0.757$$

$$PRESS = 45.574$$

$$\sum |e_i - i| = 49.43$$

B. Quadratic model

$$Y = -2.4751 + 0.93745X + 8.10874 * 10^{-4}X^2$$

$$R^2 = 0.9997$$

$$S = 0.5173$$

$$PRESS = 21.56$$

$$\sum |e_i - i| = 31.26$$

對校正曲線數據的分佈有良好的解釋能力。在表6中二次式模式其統計量(S.E., PRESS, $\sum |e_i - i|$)均優於直線模式，以 S.E. 值代表感應器的準確度時，其值於二次式模式為 0.52，此已達到實用上的要求。

此二次式更高項次的方程式其迴歸結果並未對適稱性和預測性有顯著性之改善，其他包含二變數之非線性模式並沒有較好的適稱性和預測性，因此

二次式模式已可適用為此型感應器之校正方程式。

B. Rotronic I-100 感應器

此型校正曲線之兩種模式迴歸結果列於表7。二次式模式之適稱和預測能力均顯著，明顯地優於直線模式。誤差值自 1.01 改善為 0.71。直線模式之殘差值有明顯地曲線分佈趨向可知此感應器之性能類似於 GT-P 感應器。以新購三具同型，同時製造感應器之校正曲線加以比較，以 F 檢定技術之結

表7. Rotronic I-100 感應器兩校正模式之迴歸分析結果

Table 7. Results of regression analysis of two calibration models for
Rotronic I-100 sensor

A. Linear model

$$Y = 2.9395 + 1.005893X$$

$$R^2 = 0.9989$$

$$S = 1.007$$

$$PRESS = 70.36$$

$$\sum |e_i - i| = 48.24$$

B. Quadratic model

$$Y = 4.3752 + 0.91109X + 9.8109 \cdot 10^{-4}X^2$$

$$R^2 = 0.9994$$

$$S = 0.708$$

$$PRESS = 35.78$$

$$\sum |e_i - i| = 35.92$$

表8. 兩具 Vaisala 感應器其校正模式之迴歸分析結果

Table 8. Results of regression analysis of two calibration models two
Vaisala sensors

I. No 1

A. Linear model

$$Y = 0.9252 + 1.0224X$$

$$R^2 = 0.998$$

$$S = 1.10$$

$$PRESS = 19.80$$

$$\sum |e_i - i| = 13.08$$

B. Quadratic model

$$Y = 0.8221 + 0.92259X + 9.722 \cdot 10^{-4}X^2$$

$$R^2 = 0.999$$

$$S = 0.78$$

$$PRESS = 13.82$$

$$\sum |e_i - i| = 11.67$$

II. No 2

A. Linear model

$$Y = 0.1118 + 1.0006X$$

$$R^2 = 0.998$$

$$S = 1.04$$

$$PRESS = 18.50$$

$$\sum |e_i - i| = 12.75$$

B. Quadratic model

$$Y = -2.6697 + 0.94896X + 7.114 \cdot 10^{-4}X^2$$

$$R^2 = 0.9997$$

$$S = 0.51$$

$$PRESS = 5.118$$

$$\sum |e_i - i| = 5.57$$

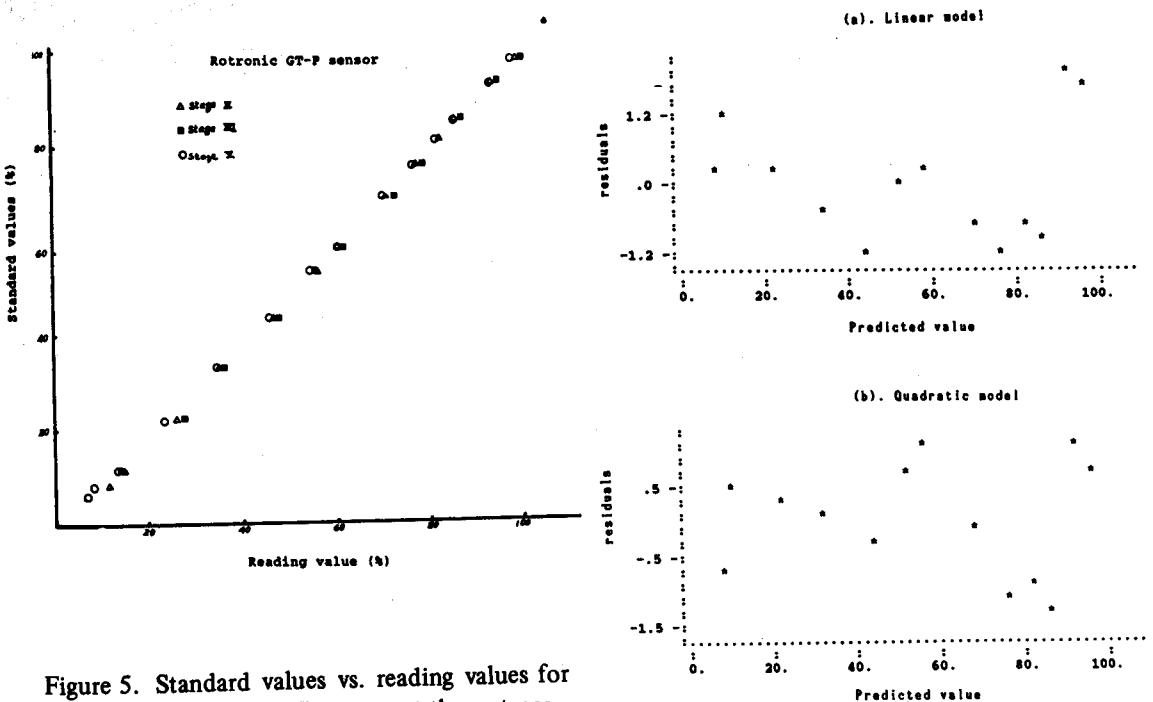


Figure 5. Standard values vs. reading values for Rotronic GT-P sensors at three stages

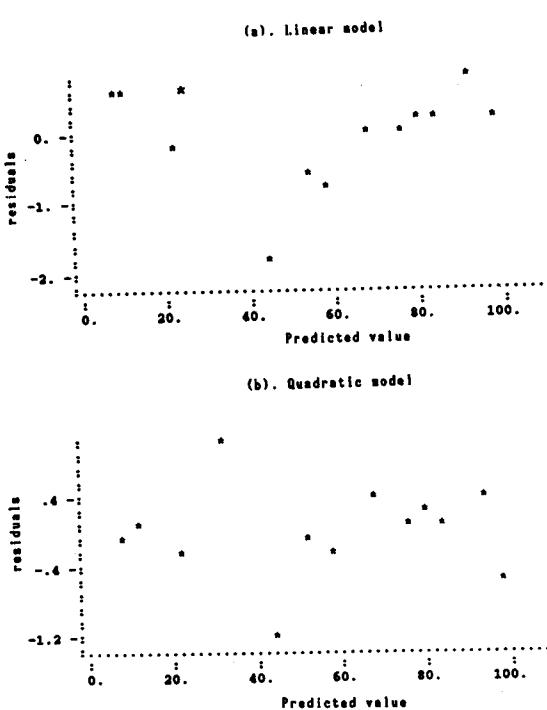


Figure 6. Residual plots of calibration equations for Rotronic sensor (6T-P).

Figure 7a. Residual plots of calibration equations for No. 1 Vaisala sensor.

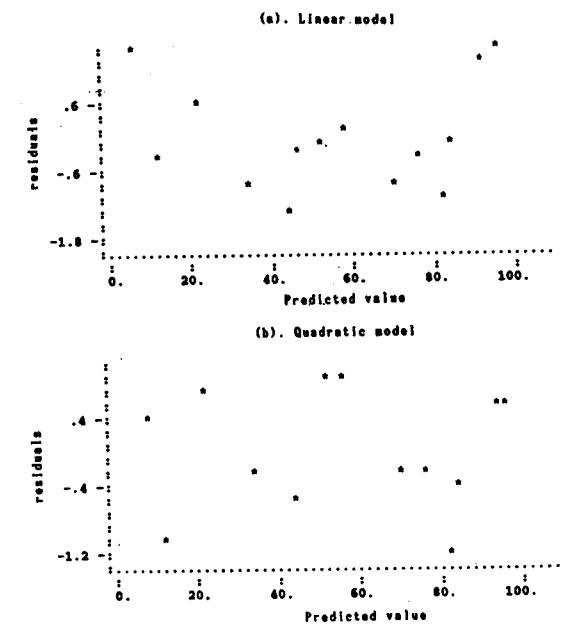


Figure 7b. Residual plots of calibration equations for No. 2 Vaisala sensor.

果顯示新感應器彼此無顯著差異。但時間對此校正曲線之影響仍需更進一步之觀察。

C. Vaisala 感應器

兩 Vaisala 感應器的校正曲線迴歸結果如表 8 所示，二次式模式其適稱性和預測性均優於直線模式。二次式模式都其有較高的 R^2 值，較低的 S. E. PRESS 與 $\sum |e_{i-1}|$ 值，在殘差分佈圖上（圖 7），線性模式都具有明顯的曲線分佈，更高項次的方程式對迴歸性能並未有顯著地改善。在八個同型、同批生產之感應器校正曲線比較中，發現其有獨特之校正方程式，換言之，此型感應器無法以一校正模式代表所有感應器，每具感應器必需有其獨特之校正方程式。

D TRH 3A 感應器

此型感應器校正曲線迴歸結果與其他三型電容式感應器均相似。直線模式之殘差圖有明顯的曲線分佈，顯示此模式有固定之誤差存在，二項式模式，對校正曲線具有良好的適稱性和預測性。其三迴

歸分析統計量 ($R^2=0.9988$, S.E.=1.08, PRESS =34.39) 均比直線模式 ($R^2=0.9964$, S.E.=1.83, PRESS=94.03) 有更好的適稱性能。

此型感應器之廠商附有在九種標準相對濕度下之讀出值。以此校正數據進行迴歸之結果和利用飽和溶液為標準值加以校正之結果相似。其二項式之統計量 R^2 值為 $R^2=0.9987$ S.E.=1.16，直線模式之統計量之迴歸結果統計量為 $R^2=0.998$, S. E. =1.31，由此可知利用飽和鹽溶液建立之二項式校正方程式其誤差值較小。

E 電阻式感應器

電阻式感應器之讀出訊號為電阻，單位為千歐姆，此型感應器讀出值與標準相對濕度之關係如圖 8 所示。標準 RH 於 70% 以下時，讀出值有緩慢增加之趨勢，在 RH 標準值大於 70% 後，輸出值急據增加，在 RH% 值人於 90% 則再度降低。

以多項式迴歸分析建立此型感應器之最適方程式，其結果如表 9 所示，對全 RH 範圍 (6.4-97.3

表 9. 電阻式感應器校正模式之迴歸分析結果

Table 9. Results of regression analysis of calibration models of
Resistant type RH sensor

A. Range (6.4-97.3%RH)

$$Y = -54.682 + 6.668X - 0.1173X^2 + 8.7863 * 10^{-4}X^3 - 2.3385 * 10^{-6}X^4$$

$$R^2 = 0.9634$$

$$S = 6.61$$

Where Y: RH (%)

X: Kohm

B. Range (6.4-80.9%RH)

$$Y = 48.2895 + 5.9909X - 9.4929 * 10^{-2}X^2 + 4.8291 * 10^{-4}X^3$$

$$R^2 = 0.9823$$

$$S = 3.858$$

C. Range (6.4-52.8%RH)

$$Y = -207.565 + 31.987X - 1.4294X^2 + 2.2335 * 10^{-2}X^3$$

$$R^2 = 0.975$$

$$S = 3.45$$

D. Range (10-80%RH)

$$Y = -40.985 + 5.46 X - 8.41 * 10^{-2}X^2 + 4.197 * 10^{-4}X^3$$

$$R^2 = 0.97511$$

$$S = 4.05$$

E. Range (10-60%RH)

$$Y = -18.482 + 15.807X - 0.5005 + 5.55X * 10^{-3}X^3$$

$$R^2 = 0.962$$

$$S = 4.34$$

%) 之校正曲線而言，校正方程式含有五個係數，其標準均差 S.E. 值為 6.61，此即代表以迴歸模式消除感應器固定誤差之後，其任意誤差仍高達 6.6% RH，由此可知此型感應器之準確性不良。

對 RH 範圍於 6.4–80.9% 之校正曲線進行迴歸，其最適切之校正方程式包含四個係數，任意誤差為 3.85%，RH 範圍為 6.4–52.8% 之校正曲線，其最佳校正方程式包含四個係數，誤差值為 3.45%，在不考慮 10% RH 以下之範圍，10–80% RH 範圍內校正曲線其最佳校正方程式亦包括 X^3 項，其誤差值為 4.05%，對 10–60% 範圍之校正曲線而言，最佳方程式仍包含 X^3 項次，誤差均方值為 4.34%。

由上述結果可知，電阻式感應器其準確度不良性不因應用範圍之縮小而有所改善，感應器本身之任意誤差性極大，此型感應器在成本方面低廉，但並不適用於高精密性與高準確性之對濕度量測作業。

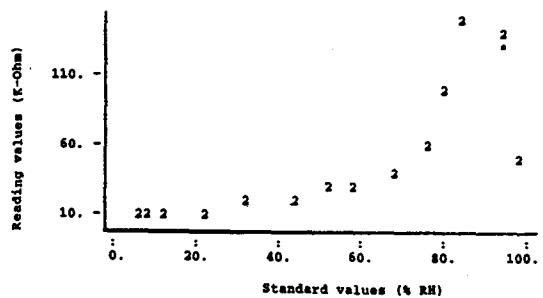


Figure 8. Reading values vs. standard values for Resistant-type sensor.

四持久性

A. Rotronic GT-P 感應器

此型感應器六時期之測定值如表 10 所示，利用統計技術進行 F 檢定，以 I 和 II 時期之校正曲線為例說明此技術之應用方式，所有校正方程式均為二項方程式。

表 10. Rotronic GT-P 感應器持久穩定性之測定

Table 10. Test of the Long-term Stability for Rotronic GT-P sensors

stage	0	I	II	IV	IV	V
Calibration Period	1989 Aug 7-14	1989 Sep 4-11	1989 Oct 1-8	1989 Dev 3-10	1990 Jan 23-30	1990 Apr 4-12
NaBr (6.37)						6.7
KOH (8.23)	11.3	11.5	11.5	—	—	7.3
LiCl (11.30)	14.5	14.4	13.9	13.6	13.9	12.8
CH ₃ COOH (22.51)	26.0	26.2	26.0	27.5	27.7	23.3
(MgCl ₂) • 6H ₂ O (32.78)	35.2	35.3	34.8	35.9	36.4	36.7
K ₂ CO ₃ (43.16)	47.9	47.8	46.6	47.6	47.0	45.7
Mg (NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (52.84)	56.6	56.2	55.8	—	56.7	54.9
NaBr 57.57)	61.3	60.9	60.2	61.3	62.0	60.4
KI (68.86)	71.3	71.2	70.8	72.1	72.7	70.6
NaCl (75.29)	77.8	77.5	77.0	78.5	79.1	76.7
KBr (80.89)	82.7	82.7	83.2	—	—	82.4
KCl (84.34)	86.1	86.1	86.2	87.2	87.3	85.9
KNO ₃ (93.58)	94.2	94.4	94.3	95.2	95.4	94.3
K ₂ SO ₄ (97.30)	98.6	98.6	99.6	100.5	101.0	97.3

I Stage之校正方程式爲：

$$y = -2.535 + 0.945X + 7.44 \times 10^{-4}X^2$$

$$RSS = 3.11, d_f = 10$$

RSS 為殘差平方和， d_f 為自由度

II Stage之校正方程式如下：

$$y = -2.669 + 0.949X + 7.144 \times 10^{-4}X^2$$

$$RSS = 3.11, d_f = 10$$

合併 I 與 II 之數據，其校正方程式爲：

$$y = -2.781 + 0.938X + 4.4347 \times 10^{-4}X^2$$

$$RSS = 8.67, d_f = 23$$

F 檢定如下：

$$F = \frac{(8.67 - 3.11 - 3.12)/(23 - 10 - 10)}{(3.11 + 31.3)/(10 + 10)} = 2.5$$

由下表可得下 $F(3.20, 90\%) = 2.38$

$$F(3.20, 95\%) = 3.10$$

以90%信賴度比較時，第I和II時期校正曲線彼此相異性極為顯著，但以95%信賴度為比較基準時，兩校正曲線此無顯著差異。

不同時期校正曲線之比較結果如表11所示。對 Rotronic GT-P 感應器而言，連續兩時期之校

表11. Rotuonic GT-P 感應器持久穩定性之比較

Table 11. Comparison of the Long-term Stability for Rotronic GT-P sensor

Comporison	Significance		Comporison	Significance
0 + I	—		II + IV + V	* *
I + II	*		I + II + IV + V	* * *
0 + I + II	* *		IV + V + V	* *
II + IV	* *		IV + V	*
IV + V	—			

Note : — No significance

* 90% significance

** 95% significance

*** 99% significance

表12. Vaisala 感應器持久穩定性之比較

Table 12. Comparison of the Long-Term stability for Vaisala sensors

No. of sensor	1	2	3	4	5	6	7	8
I + II	— ⁽¹⁾	—	—	***	*	—	***	***
II + IV	*	—	—	***	—	—	***	***
I + II + IV	***	—	***	***	***	—	***	***
II + IV + V	***	*	**	***	**	*	***	**
IV + V	*	—	**	***	*	—	***	**
Evaluation ⁽²⁾	B	A	B	C	B	A	C	C

Note 1. Symbols of significance as Table 11.

Note 2. A: Excellent

B: Medium

C: Not good

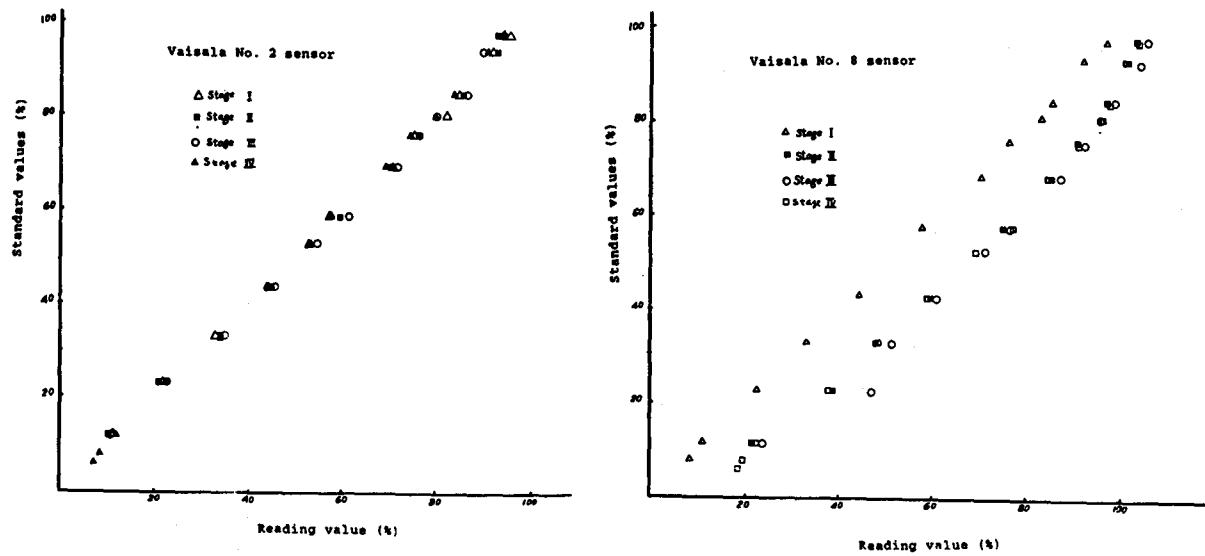


Figure 9. Standard values vs. reading values for Vaisala No. 2 sensors at four stages.

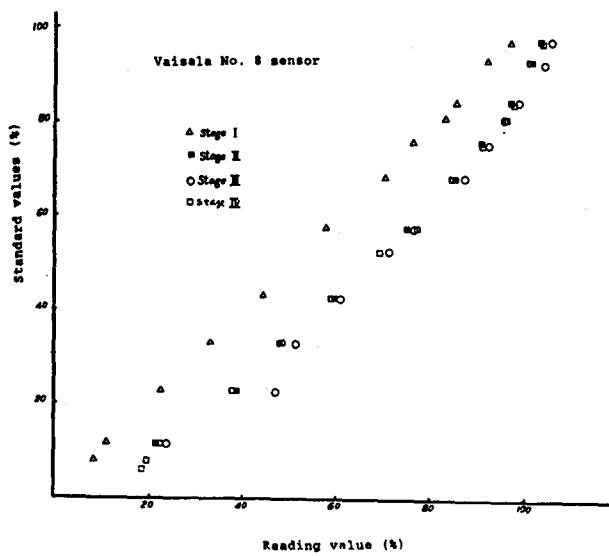


Figure 10. Standard values vs. reading values for Vaisala No. 8 sensors at four stages.

表 13. 兩型相對濕度老化影響性之比較
Table 13. Comparison of the aging for RH sensors

A. Rotronic GT-P sensor

stage	S. E.	stage	S. E.
0	0.517	III	0.660
I	0.558	IV	0.623
II	0.559	V	0.535

B. Vaisala sensor

stage	No. of sensors							
	1	2	3	4	5	6	7	8
I	0.884	0.778	0.910	0.422	0.610	0.650	0.982	0.934
II	0.880	0.988	0.907	0.982	0.710	0.691	0.985	1.690
III	0.831	0.880	0.969	1.288	0.625	0.791	0.997	1.800
IV	0.832	0.802	0.915	1.446	0.624	0.705	1.090	1.810

正曲線幾乎無差異性，比較結果顯示每三個月校正一次之校正方法程式其準確性為 0.7%RH，每六個月校正一次，準確性約為 1.0%RH，校正曲線之建立依實用之準確性需求而定。

B. Vaisala 感應器

8 個此型感應器於四時期進行校正曲線之建立。兩具感應器 (No. 2 與 No. 8) 在各時期之校正曲線分佈如圖 9、10 所示。No. 2 感應器在不同時期之校正曲線差異性並不大。然而 No. 8 感應器在第二時期之平移現象極大，平移之影響值將近 20 %。

各時期校正曲線之相互比較結果如表 12 所示。同廠牌同批製造之感應器存有不同的效果。No. 2 與 No. 6 感應器有極優越之穩定性，反之 No. 4, No. 7 與 No. 8 校正曲線受校正時期之影響極大，不同的性能影響了校正時期之要求。若為得到 0.7% 之準確性，此型大多數之感應器每兩個月需要校正乙次。

4. 老化現象

感應器之感應元件因持久使用而隨利用時間逐漸失去原來之準確性能，此種現稱老化現象。

在老化現象之研究中，以迴歸分析建立之校正方程式所得之殘差均方值 (S.E.) 為比較標準，其理論意義在於經模式選擇消除固定誤差影響後 S.E. 為任意誤差之影響代表值。

Rotronic GT-P 感應器之老化影響性比較結果列於表 13。六個時期約九個月之使用期限老化現象並不嚴重。

8 個 Vaisala 感應器在四時期之 S.E. 值亦列於表 13。於 6 個月之使用期間內，No. 4 與 No. 8 之感應器因使用時間而逐漸失去了準確性，其餘 6 具感應器之老化現象並不嚴重。以 S.E. 為標準比較八具感應器之結果可知此型感應器之性能彼此不一致。

以三具新購之 Rotronic I-100 感應器和兩具已使用 15 個月之同型感應器比較其 S.E. 值。前者之 S.E. 值為 0.81, 0.51 與 0.82。後者之 S.E. 值為 0.71 與 0.85，由此可知新舊兩型之性能並未因使用時期而有所顯著差異。

上述之測定時期均於九個月內完成，更長久之測定比較需要持久進行。

五、結論

綜合上述研究所得之結論如下：

1. 以飽和鹽溶液為標準相對濕度製造裝置，容器為 250ml 容積之三角玻璃瓶，其平衡所需時間因飽和鹽種類而異，大部份溶液在 2.5 小時內可完成平衡，但產生低 RH 之鹽基需要 6 小時以上。
2. 電容式相對濕度計之精密性與重複性十分良好，電阻式感應器在高相對濕度之環境則性能不良。
3. 電容式濕度計之遲滯性發生於 RH 之中間值範圍，但其對校正曲線之影響並不顯著，且其出現並非規則性，因此可歸納於任意性誤差。
4. 利用迴歸分析技術可消滅校正曲線之固定誤差，其標準均差可用以判別任意誤差之數值大小，各型電容式感應器之最佳校正模式均為二次式方程式，利用此校正方程式可明顯地改進準確性至 1.0% 以內，電阻式感應器之最佳校正公式為包含三次式以上之多項式，準確性均大於 3.5% RH。
5. 電容式感應器校正曲線受間所影響，校正之間隔時期因應用上之準確性而定。感應器之老化現象於半年之使用時期內並不顯著，更持久之影響研究仍需繼續進行。

參考文獻

- 詹國鴻，1989，濕度感測器的選用與校正，量測資訊 6 期元月號：48-49。
- Chen, 1988, A study of equilibrium relative humidity for yellow-dent corn kernels. Ph. D. Thesis, University of Minnesota. St. Paul.
- Cole, K. M. and J. A. Reger, 1970, Humidity calibration techniques, Instruments and Control systems. Jan: 77-82
- Favetto, G. S. Resnik, J. Chirife, and C. F. Fontan, 1983, Statistical evaluation of water activity measurements obtained with the Vaisala humicap humidity meter, J. of Food Science, 48: 534-538
- Greenspan, L. 1977, Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. J. Res. National Bureau of Standard-A. Phys, and Chem, 81 (A):

89-96

Helland, I. S. 1987. On the interpretation and use of R^2 in regression analysis. *Biometrics* 43: 61-69

Kitic, D. G. J. Favetto, J. Chirife and S. L. Resnik, 1986, Measurement of water activity in the intermediate moisture range with the Novasina thermo-constant humidity meter, *Lebens-Wiss. Tech.* 19: 297-301

Labuza, T. P., K. Acott, S. R. Tatini and R. Y. Lee, 1976, Water activity determination: a collaborative study of different methods. *J. of Food Science*, 41: 910-917

Lafarie, J. Patrick, 1987, Accuracy of relative humidity instruments, *Sensors*. June: 46-49

Mitchell, B. W. 1985, Selecting and interfacing commercial air moisture transducers for microcomputer-based environmental control in dusty environments. *ASAE paper NO. 85-4544*, St. Joseph, MI

Myers, R. H. 1986, Classical and Modern Regression with Applications, PWS and Kent Publ. Co. M. A.

NBS, 1986, HT Transmitter series performance report of NBS. *NBS Test Report H4052-H4060*

Saguy, Israel and B. Drew, 1987, Statistical calibration of instruments using water activity determination as an example, *J. of Food Science*, 52: 767-771

Stamp, J. A. S. Linscott, C. Lomauro, and T. P. Labuza, 1984. Measurement of water activity of salt solutions and foods by several electronic methods as compared to directed vapor pressure measurement. *J. of Food Science*, 49: 1139-1142

Stoloff, L. 1978, Calibration of Water activity measuring instruments and devices: Collaborative study. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 61:1166-1178

Troller, J. A. 1977, Statistical analysis of AW measurements Obtained with the Sine scope, *J. of Food Science*, 42: 86-90

Weisberg, S. 1984. Applied Linear Regression. John Wiley, N. Y. White, G. M. and I. J. Ross, 1983, Humidity. In: Instrumentation and Measurement for Environmental Sciences. Mitchell (eds), Chap8. ASAE, St Joseph, MI

山口智治, 1984, 濕度計測與機器, 農業設施 15(3): 24-32。

收稿日期：民國79年6月22日

修正日期：民國79年7月16日

接受日期：民國79年9月14日