

低造價溶氧感測儀之試作研究(2)

Research of Self-operated Low-cost Dissolved Oxygen Sensor (II)

國立台灣大學
生物環境系統工程學系
副教授

侯文祥*

Wen-Shang Hou

國立台灣大學
生物環境系統工程研究所
碩士

鄭雅元

Ya-Yuan Cheng

國立台灣大學
生物環境系統工程研究所
碩士

陳以容

I-Zon Chen

摘要

在水產生物生產過程，常因多種因素影響，造成池水發生缺氧現象，導致魚類死亡。鑑於國內使用之溶氧感測儀均為國外進口，僅感測頭的單價即約 0.5~2 萬元，因此建立一個生產空間之監測系統，如能在購買溶氧感測儀費用減低支出，相對可節約經營成本。本研究自製低造價的溶氧感測儀。以伽瓦尼電池(Galvanic cell)感測原理之電氣化學反應作為感測裝置設計基礎，根據氧化還原反應所產生之電壓大小與氧氣濃度成正比，計量空氣或水中的氧氣量。自製溶氧感測器使用銀、鋅金屬材料為電極組合，透氣膜採用 PE 保鮮膜，電解液使用 $KCl_{(aq)}$ ，感測器外殼為市售塑膠殼，以一般電線作為電流導線等組合而成。探討電流導線長度、電解液濃度、電解液容量等設計變因與保存方法等，對溶氧感測儀的靈敏度與老化速度影響。得知電流導線長度在 15 m 內不影響反應結果；電解液填充 17cc 的 1M $KCl_{(aq)}$ ，電壓訊號至少在四個月內可呈穩定反應。製作一個感測器含顯示系統的成本約為 2000 元以內。

關鍵詞：感測器，溶氧，電氣化學，養殖。

ABSTRACT

The process of aquaculture is frequently affected by many factors, that cause oxygen deficit phenomena in the water and lead to death of fish. Since the dissolved oxygen sensor remain high in price, it would cost substantial expenditure to establish a monitoring system for cultivation. Therefore, this research utilizes low cost sensor design and assembly to develop simple and self-operated oxygen dissolving detecting system. The foundation of developing the economical sensor is adopting Galvanic cell. The voltage

*通訊作者，國立台灣大學生物環境系統工程系副教授，10617 台北市大安區羅斯福路 4 段 1 號，houws@ntu.edu.tw

magnitude and the dissolved oxygen is correlated according to oxidation-reduction reaction. The dissolved oxygen sensor is composed of Ag + Zn electrode, P.E. membrane, KCl solution, plastic shell, and wires. The sensitivity and aging speed of the detecting device may be influenced by several factors, including wire length, electrolyte concentration, the capacity of electrolyte, keep method, and so on. It is concluded that the wire length below 15 meters has no influence reaction results ; the electrolyte of 1M KCl_(aq) in the sensor with the volume of 17c.c. reached its full efficiency, and the voltage signal would provide stable response over four months. The total cost to fabricate a dissolved oxygen sensor is kept under NT\$ 2000.

Keywords: Sensor, Dissolved oxygen, Electrochemistry, Aquaculture.

一、前言

發展精緻且具競爭潛力之高單價經濟性的水產產品為養殖產業策略重點，對於各種生產環境資訊的掌握與監測管理都是重要的課題。在水產養殖過程，水中溶氧量須維持生物基本耗氧需求，才達到生存的條件。在水源品質方面，水中溶氧度亦是水質污染的重要指標。水中溶氧度高表示水質較佳；反之，則表示水質受污染較為嚴重。至於針對下水道、發酵槽等勞動空間環境的缺氧與否之安危判斷，以避免勞工誤入，也可使用此低造價溶氧感測儀，但需有更長的導線長度與方便攜帶使用特徵。因此在以上環境的監測管理中，溶氧資料均為非常重要的影響因子。

在溶氧計測方法中，雖以 Winkler method 之化學分析法可得到精確資料，但是採樣計測過程費時，且實驗過程的精確與否影響準確度甚大。我國監測用感測器產業由於市場規模及生產技術不足，其來源仍需仰賴國外先進工業國家進口。台灣所使用的溶氧計測用感測器全部由國外進口，包含可更換薄膜及補充電解液之重複使用型與不需更換薄膜及補充電解液之簡易型等兩種。因為水中溶氧具有分層，上下水層分布不均勻的特徵，若要完整瞭解水體中溶氧物質收支變化，需要同時使用多數量的溶氧感測器。在溶氧監測需求，須耗費高價感測器費用。對於養殖業者來說在使用上與價格方面都是極大的負擔。因此，研發低造價溶氧感測系統成為目前重要的課

題。對於一般使用者而言，可能面臨不具備更換薄膜補充電解液的技術與不知何時須做更換補充作業的困擾。視其可否補充電解液與可否更換薄膜因素，市場售價有顯著差異，單價約為新台幣五千元至二萬元不等，而使用年限約一個月至一年。在各種水質監測系統中，如何適當選擇同時具操作方便性與低造價的元件進行設計與組合，將是此研究工作很重要的關鍵。

本研究目的在於研製造價成本低、攜帶方便的簡易型溶氧感測系統。侯、游(2005)完成低成本溶氧感測器研發，以銀-鋅為電極組合，調配濃度 1M 氯化鉀溶液作為電解液，選用聚乙烯(PE)薄膜，電流導線長度 5 m 內的建議組合。根據其研究結果作為本研究主題的後續研究基礎。針對未來溶氧感測器在產品設計上可能改變的因子做為探討主題，包括電流導線長度、電解液容量與濃度等因子，找出未來最適合的組合設計，並了解自製溶氧感測器的使用壽命。

文獻回顧

2.1 感測器簡介

陳譯(1995)『感測器原理與應用技術』提到，感測器(sensor)為檢知對象物具有何種資訊之裝置，更具體而言，即為「感測器係替代人類的五官，而定量地計測對象之物理量，同時亦可測出人類五官所不能感覺出的現象(物理量)之裝置」。吳(1996)指出所謂感測器是將外界環境中待測物的化學或物理量轉換成電子訊號，再與環

境變數作關聯，藉此達到量測或控制待測物濃度的功能。

Janata (1989)提到感測器主要特性可分為四項：

1. 應答時間(response time)：被測物進入感測系統後傳出訊號並達到穩定狀態的 90% 所需的時間。
2. 靈敏度(sensitivity)：感測系統對單位待測物所產生之訊號，例如每單位待測物濃度(ppm)產生一毫安培(mA)之電流。
3. 穩定性(stability)：感測系統在使用一段時間後，系統的基準線是否有偏離原點的現象。不穩定的因素包含溫度、溼度、感測器的老化。
4. 選擇性(selectivity)：除被測物質外尚有其他物質對感測系統產生訊號，因此選擇性的定義為感測器對偵測物質的訊號佔總訊號的比例。

吳(1996)指出感測器的使用原理、種類、被偵測物物質的環境與使用狀況等因素會使感測性的特性有所變化，感測器的四項主要特性可以概略判斷感測器的好壞與適用性。游(2005)指出一個良好之溶氧感測器，必須同時具備精確性、高靈敏度及良好之穩定度等特性。本研究乃以上述特性來判別自製溶氧感測器之適用性。

感測器的選擇根據陳(1995)與陳、劉(2005)均提及，理想的感測器具有以下條件：(1)對欲偵測器體的靈敏度、(2)無滯遲現象、(3)再現性及長期穩定性、(4)干擾性小(高選擇性)、(5)製作容易、(6)可監測氣體濃度範圍廣、(7)價格低廉、(8)省電、(9)最好為數位輸出(絕緣型更佳)。感測器愈接近理想特性，價格愈高，在選擇感測器時應根據真正的需要，考慮成本因素再做最後的決定為佳。因此，本研究將以上述條件進行溶氧感測器之研發，朝向低造價、高靈敏度、製作容易、數位輸出的目標邁進。

2.2 溶氧感測器設計

2.2.1 感測原理

利用薄膜交換式電化學反應，電位量測法的

量測原理，以伽凡尼電池(Galvani Cell)原理為設計基礎。伽凡尼電池是電化學反應，即將自發性氧化還原反應所釋出的化學能轉變成電能，其意義是兩種不同金屬以金屬導線連接形成迴路，且處在含有電解液的環境下所發生的腐蝕反應。

伽凡尼電池根據金屬活性大小來決定正負極，當氧化電位 E° 較高的電極易放出電子，定義為陽極(-負極, anode)；反之，氧化電位 E° 較小易接受電子，定義為陰極(+正極, cathode)。反應的原因是兩種不同金屬相互接合，由於兩種金屬的電位差異，較貴重的金屬材料作為陰極，氧化物在表面被還原，另一種較活潑的金屬則作為陽極，表面開始產生腐蝕。所謂腐蝕是一種電化學反應，即氧化與還原反應的結合。其產生之電流與所供給氧氣之氧氣濃度成正比，藉由測定所產生電流可得知氧氣濃度。

2.2.2 自製溶氧感測器設計考量因素

侯(1997)曾以電氣化學感應溶氧訊號的原理，選用不須更換感應隔膜、不須補充電解液的電極，與可多點同步捕捉電氣訊號的微電壓計銜接。在溶氧與電壓關係率定曲線試驗結果，得知在溶氧飽和度 20% 以上時，不論溶氧上升曲線或溶氧下降曲線，均可得到極佳線性關係($R^2 = 99.896\%$ 及 99.854%)。若考慮溶氧感測器可同時適用於 0%~100% 溶氧飽和度時，則其線性相關性將降至僅約 75%。因此，以養殖水體中生物生存需求的溶氧最低須維持 3 mg/L (約 40%) 條件而言，感應電壓與溶氧值間的線性關係特性可作為簡化設計且研發溶氧感測器之極有利條件。

由於溶氧感測器長期使用時會在電解槽內生成電解質，使得電解液組成產生變化，或附著於電極表面而無法進行良好的電氣化學作用。此時須取下薄膜，將電極內部清洗乾淨。此現象因極不容易控制，因此，本研究研發低造價溶氧感測器可朝拋棄式的簡易設計為目標。所以，感測器電解液容積、陰極金屬材料表面積等材質選擇與反應速度間關係的量化為設計研發的必要步驟。

薄膜須具有容易薄膜化、具有張力強度、良好的氧氣透過性且不因時間產生大變化的性

質。符合的材料有聚乙烯(PE)、FEP-Teflon 及 PTFE 膜等。游(2005)針對溶氧感測器透氣膜的材質分析，發現 PE 保鮮膜不但線性關係良好 ($R^2 = 0.973$)，在靈敏度方面，PE 保鮮膜(2.376)比 FEP-Teflon (1.579)靈敏，加上 PE 保鮮膜單價低、易取得及安裝容易等優點，是良好之透氣膜材料選擇。

2.2.3 自製溶氧感測器相關材料

構成伽凡尼電池的三要素為：不同金屬之電極、電解液、連接之導線，因此以下針對電極材料、電解液及電流導線分別作介紹。

2.2.3.1 電極材料

侯(1997)使用金、銀兩種金屬作為反應電極，在溶氧值變化過程中，電位訊號值不容易產生相對應的明顯斜率。建議改以鉛金屬作為負電極，以銀金屬為正電極，可降低電極材料成本。張(2000)在溫度 25°C 的量測環境，相同電解液濃度下，以鋅-鐵，鋅-銅，銅-鐵三種金屬棒的組合進行測試。三種金屬組合中以鋅-銅的組合所產生電流最大，其次為銅-鐵，鋅-鐵最小。因為電位差愈大者，所產生電動勢也愈大，相對的電流也愈大。游(2005)指出選擇電極材料方面，雖然金-銀與銀-鋅的電壓值與溶氧量之線性關係良好，但是銀-鋅的組合具有靈敏度高、單價較低及測量的電壓範圍大等優點，較適合作為感測器的電極。本研究考慮感測器之靈敏度與製作成本，選用銀-鋅兩種金屬做為電極組合。考量金屬須由人工自行處理，為施作之便利性，銀棒將會製成螺旋狀的形式。

2.2.3.2 電解液

在水中能解離成離子，使其溶液導電的物質稱為電解質，含有電解質的溶液稱為電解質溶液。張(2000)指出當電解液濃度愈高時，參與的離子數目也隨之增加，更會加速氧化還原反應速率，使電子流動的速度加快，因而提高電流。游(2005)指出強解離性之電解液其腐蝕性亦很強，為避免填裝過程不便，選用濃度 1M 偏中性的氯化鉀(KCl)作為電解液。與市售歐美國家產品多使用 NaCl、Na₂CO₃、日本產品使用 KOH 等電解液比較，並無明確利弊之分，主要在取得方便、操

表 2.1 市售廠牌之電流導線標準長度

溶氧儀廠牌	電流導線標準長度	電線截面積
Oxyguard (丹)	3m	0.75mm ²
KRK (日)	3m	—
WTW (德)	4m	—
Hydrolab (美)	7.5m	—

作安全與經濟方面作電解液種類選擇考量。至於電解液是否具有適用性，則可由本研究的靈敏度結果得知。

至於高濃度的電解液可以延緩溶液中陰離子的下降速率，維持參考電位的穩定性並且延遲老化時間。因此本研究係針對電解液濃度對感測器的影響，選用濃度 1M 與 3M 的氯化鉀(KCl)作為試驗之電解液，以了解電解液濃度對溶氧感測器的影響與使用壽命的關係。

2.2.3.3 電流導線

根據余(1980)『輸配電學』提及導線材料必須有導電率高、耐張力強、易於彎曲、經久耐用、比重小及價格低廉等特性。不過任何導線很難兼具上列條件，只能權衡得失選擇一種。有均勻截面之物體電阻(R)，與其長度(L)成正比，與其截面積(A)成反比。可表示成 $R = \rho \times L \div A$ 。任一材料導線的電阻，線徑(即截面)越小，電阻愈大，而長度越長電阻也越大。導線材料上的電阻率 ρ 的倒數 $1/\rho$ 稱為導電率 σ 。因此在取材上盡量使用高導電率，即低電阻率，則其電阻就愈小。整理市售產品的電流導線長度與規格，示於表 2.1。

依據市售溶氧感測器之電流導線標準長度均在 2~7m 之間，電流導線之長度是依現地環境量測需要而決定的。為因應各種不同場地環境的需求，因此本研究試驗的電流導線長度將以 2m、5m、10m 及 15m 等四種長度，探討各種長度與所測得電壓值是否有直接影響。

2.2.4 電氣化學反應

本研究決定使用銀-鋅作為電極組合，電解液選用氯化鉀 KCl_(aq)進行製作與測試。銀-鋅金屬電極之電氣化學反應式如下：

陰極(+)反應：

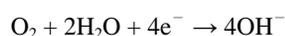


表 3.1 溶氧感測器材料與規格

感測器項目	材料名稱	材料規格尺寸
電極材料(陰極)	細銀線	直徑 1.0mm
電極材料(陽極)	薄鋅片	厚度 0.6mm
透氣膜	PE 保鮮膜	厚度 0.05mm
電流導線	一般 2 股電線	0.75mm ²
感測器結構體	市售塑膠外殼	內徑 11.9mm 長 70mm 長 110mm
電流轉換	電阻	1KΩ
束縮圈	橡皮筋	—
封閉缺口	絕緣膠布	—
電解液	KCl 化學藥劑	自行調配濃度 1M 與 3M
固定電極與電線	矽利康	中性透明

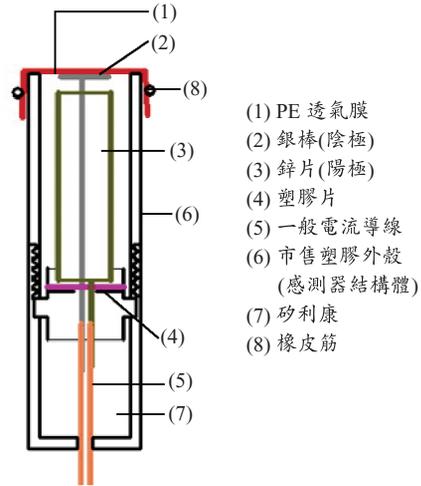
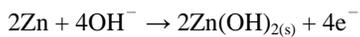
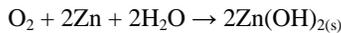


圖 3.1 自製溶氧感測器示意圖

陽極(-)反應：



電池總反應：



由反應式可看出，氧氣在正極反應時消耗 H₂O 產生 OH⁻，負極則消耗溶液中的陰離子 OH⁻ 產生沉澱 Zn(OH)_{2(s)}。根據游(2005)指出在理想的電池反應狀態下，電池內部的電解液濃度可維持不變，此為溶氧感測器具有高穩定性之因素。溶氧感測器是指對環境中的氧有相當高之感測，利用電氣化學原理製造兩電極間之電位差。如銀和鋅金屬，活性較高的負極(鋅)與活性較低的正極(銀)於電解液氯化鉀 KCl_(aq)內，即會產生電池式電流，因此量測時不需要外加電壓即可使用。

材料與方法

3.1 感測器製作材料

本研究自製溶氧感測器的材料與規格如表 3.1。

3.2 感測器製作步驟

1. 將銀線、鋅片金屬材料與市售塑膠外殼裁切加工，製成溶氧感測器組裝元件的陰、陽極與感測器外殼。

2. 銀線屬於活性較低的陰極，鋅片是活性較高的陽極，將兩金屬與電流導線連結，固定於塑膠片後，裝置在感測器外殼內。
3. 灌注矽利康於感測器內，用來固定電極位置與電流導線，如圖 3.1 所示，約一天的時間待矽利康凝固，再將電解液填充兩金屬間之空間。
4. 將透氣膜覆蓋在充滿電解液的斷面上，使陰極斷面緊貼在透氣膜上，盡量避免氣泡產生影響電流讀值。最後再用橡皮筋固定透氣膜，以絕緣膠布包覆固定橡皮筋位置。
5. 電線的另一端正負極處加上 1KΩ 電阻連接後，感測器製作即完成。感測器電流導線加上 1KΩ 電阻的目的是將電氣化學反應產生之電流訊號轉化為電壓訊號，藉以放大電壓強度，以利日後可以使用電壓自動記錄器進行自計監測工作。

本研究製作的溶氧感測器的反應時間在 30 秒後逐漸平穩。由於自製溶氧感測器反應時間較 OxyGuard 感測器快，所有試驗以 OxyGuard 感測器反應時間為基準指標，試驗過程中須待 OxyGuard 感測器達到穩定後，再以電壓計確認自製溶氧感測器的訊號是否達到穩定。OxyGuard 感測器與自製溶氧感測器兩者都必須達到訊號穩定後，才能記錄其量測結果。

3.3 實驗方法

侯、游(2005)指出 OxyGuard 感測器運用 Galvanic Cell 原理操作，有不需外掛電源供應器即可使用的特性，氧氣透過膜較厚，適用於連續性量測的環境狀況。考慮在本研究的試驗中 OxyGuard 感測器的最低流速與尺寸具優勢，因此決定以市售 OxyGuard 感測器作為對照組。

本研究以 OxyGuard Dissolved Oxygen Probe 為試驗對照組。因為電極非常敏感，所以感測器的保養工作可確保儀器精度良好。電解液液要保持必需的液位水準，每隔 3 個月就更換新的電解液。在更新電解液後，電極必須極化，以去除其內的殘留溶氧。另外把薄膜套頭旋回電極時，要避免氣泡產生。鐵氟龍薄膜要仔細檢查，遇有指痕，裂縫或洞孔時，立更換新品。而且應常以零氧溶液及空氣中，做 0% 和 100% 的兩點校正，溶氧度計測量會更準確。0% 校正將配置溶氧為零之標準液，將溶氧電極放入溶液中，等待溶氧讀值穩定調整歸零。100% 校正將溶氧電極放置於空氣中，以溫度與空氣中溶氧濃度標準表作調整。

3.3.1 增氧與耗氧檢量線之差異

游(2005)指出增氧與耗氧檢量線的遲滯性及偏差程度差異極小，可以合併增氧過程與耗氧過程的資料為一線性回歸方程式。根據各組自製儀器的電壓-溶氧量檢量線試驗的數據結果，繪製感測器電壓訊號與溶氧量的回歸線，並得到其線性回歸方程式與相關係數。實驗步驟如下：

1. 準備三個 1000cc 容量的燒杯，其中第一個與第二個燒杯內將裝入飽和狀態的純水，第三個燒杯不放任何水樣。
2. 將第一個的燒杯中裝入 800cc 飽和狀態的純水，放置攪拌器上，將自製感測器與市售 OxyGuard 溶氧感測器一同放入燒杯中，燒杯底下以攪拌機維持最低流速。
3. 以不引起水表面攪動原則，開始讀取第一個燒杯中溶氧反應出的電壓值(mv)、溶氧量(ppm)及水溫(°C)。在 6 小時中，每回注入 5cc 亞硫酸鈉溶液，使燒杯內水樣溶氧濃度緩緩降低。在溶氧逐漸下降過程中共讀取

4~8 次電壓值的資料。耗氧過程中計測的結果所繪製的結果即為耗氧檢量線。

4. 在溶氧飽和度下降至 20% 以下後，以滴管抽取燒杯內低溶氧的水至第三個燒杯，再抽取第二個燒杯的飽和溶氧純水注入至樣本中，使燒杯內的溶氧慢慢提高，待感測器電壓值穩定後讀取電壓資料。
5. 重複抽取部份第一個燒杯內的低溶氧水至第三個燒杯，再緩緩以抽出第二個燒杯中飽和溶氧的純水注入第一個燒杯內，持續讀取溶氧上升過程的電壓值，在增氧過程中計測的結果所繪製的結果即為增氧檢量線。
6. 步驟 3 與步驟 5 所得的每組資料，均進行溶氧量(ppm, Y)及電壓值(mv, X)之 XY 軸率定曲線資料整理，求出兩者間線性迴歸方程式與線性相關係數(R^2)，並計算相同模組的靈敏度(mv/ppm)。

3.3.2 感測器設計因子改變試驗

本節將感測器組成因子中的部份項目做個別的改變，包含電流導線長度、電解液濃度、電解液容量等改變，整理如表 3.2，以下分別敘述。

1. 電流導線長度

一般市售溶氧感測器之電流導線長度約在 2 至 7m 間，為了減少因感測器電流導線不足造成使用上的限制，探討 2m、5m、10m 及 15m 等四種長度規格的影响。固定設計是透氣膜採用 PE 膜、銀與鋅的電極搭配、內徑 11.9 mm 長度 70 mm 的外殼及 KCl 濃度 1M 電解液容量 17cc 等組合而成。

2. 電解液濃度

游(2005)指出，高濃度電解液可以延緩溶液中陰離子的下降速度，達到維持參考電位的穩定性。因此，本試驗採用電解液濃度 1M 和 3M 兩種不同電解液濃度，分別探討其相對應線性迴歸方程式之相關性與靈敏度。固定設計因子為使用 PE 膜、銀+鋅的電極搭配、內徑 11.9mm 長度 70mm 的外殼、填充 17cc 電解液及電流導線 2m 的電流導線等組合。

表 3.2 感測器設計模組與試驗數量表

試驗模組		感測器組成因子			試驗數量 (個)
		導線長度(公尺)	電解液濃度	電解液容量	
電流導線長度改變		2	1M	17cc	6
		5			5
		10			5
		15			5
電解液濃度的影響		2	1M	17cc	6
		2	3M	17cc	6
電解液容量的影響		2	1M	17cc	6
		2	1M	32cc	6
更換透氣膜與補充電解液對感測器的影響		5	1M	17cc	4
老化反應	放置飽和溼度的密封袋	2	1M	17cc	3
			1M	32cc	3
			3M	17cc	3
			3M	32cc	3
	放置密閉式水中	2	1M	17cc	3
			1M	32cc	3
			3M	17cc	3
			3M	32cc	3

3. 電解液容量

本研究欲判斷電解液容量是否會影響感測器的靈敏度及精確度，以市售的塑膠外殼作為感測器結構體進行加工處理。塑膠外殼內徑同為 11.9mm，總長度為 70 mm 與 110 mm，其填裝電解液長度分別 38 mm 與 74 mm 等兩種尺寸，分別探討兩者間相關性與靈敏度的關係。其他固定設計為使用 PE 膜、銀+鋅的電極搭配、KCl_(aq)電解液濃度 1M 及電流導線 2m 的組合。

3.3.3 更換透氣膜與補充電解液對感測器的影響

根據游(2005)建議，若感測器久未使用，可將電解液放空，以免電解液與電極不斷反應，降低感測器使用壽命。本研究為了解感測器在反覆填裝電解液與更換透氣膜後是否會造成影響，以四組感測器作為試驗對象。感測器使用 PE 膜、銀+鋅的電極搭配、內徑 11.9 mm 長度 70 mm 的外殼、電解液容量 17cc 等組合，在六星期的時間內，進行三次反覆充填與更換膜，並量測電壓與溶氧的關係，求出其線性迴歸方程式與靈敏度以探討影響程度。實驗步驟如下：

1. 組裝自製溶氧感測器，在純水中放置一

天，進行電壓-溶氧量檢量線試驗。

2. 將溶氧感測器放空電解液後，保存在陰涼處放置三星期後，再重新裝上同濃度電解液與同材質的透氣膜，即完成感測器組裝程序。在純水中放置一天後，再次進行電壓-溶氧量檢量線試驗。
3. 重複 1~2 步驟，完成第三次的檢量線試驗，根據三次的量測結果比較其差異性，以釐清每回更換透氣膜對感測器的影響。

3.3.4 感測器老化試驗

為了解感測器使用一段時間的變化情形，本單元針對保存環境、電解液濃度及電解液容量等因素的改變，對感測器在空氣中與飽和水下的環境所造成的變化進行實際量測，釐清各因素與使用時間之間的影響，將試驗結果將列入感測器設計的因素。試驗方法如下述：

1. 利用打氣設備放入純水燒杯中，連續打氣 24 小時，將此水樣視為飽和水。
2. 量測並記錄溶氧感測器在空氣中與飽和水中所反應的電壓值，將第一次量測的值視為基準值，視為 100%。

表 4.1 不同電流導線長度對 mv-ppm 關係之相關係數與靈敏度

透氣膜材料	電解液容量	電解液濃度	導線長度(m) (感測器個數)	靈敏度(檢量線斜率) 平均值(mv/ppm)	線性相關係數 平均值
PE 膜	17CC	1M	2 (n = 6)	1.293 ± 0.19	0.983 ± 0.02
			5 (n = 5)	1.675 ± 0.61	0.974 ± 0.02
			10 (n = 5)	1.371 ± 0.55	0.986 ± 0.03
			15 (n = 5)	1.467 ± 0.47	0.977 ± 0.03

表 4.2 不同電解液濃度對 mv-ppm 關係之相關係數與靈敏度

透氣膜材料	電解液容量	電解液濃度	導線長度(m) (感測器個數)	靈敏度(檢量線斜率) 平均值(mv/ppm)	相關係數 平均值
PE 膜	17CC	1M	2 (n = 6)	1.293 ± 0.19	0.983 ± 0.02
		3M	2 (n = 6)	1.298 ± 0.48	0.967 ± 0.03

3. 將感測器各自放回保存環境中。
4. 溶氧感測器每隔 2 至 5 天重複量測紀錄電壓值變化，並計算每次量測值與基準值的比值，了解電壓訊號衰減的百分比。
5. 經過近 2 個月，比較每個模組電壓訊號衰減程度。

結果與討論

4.1 電流導線長度改變

表 4.1 為導線長度改變對感測器的電壓測值之相關係數結果，改變電流導線長度對感測器影響不大，自 2m 長的 0.9834 至 15m 長的 0.977 間，四種長度規格皆有極良好的線性關係；觀察其靈敏度的結果，發現長度變化與靈敏度 (1.293~1.675) 並無互相對應關係。根據文獻提及，直流電阻計算公式，以銅導線為例，其電阻係數 $\rho = 0.0172 \Omega\text{mm}^2/\text{m}$ ，若將電流導線長度定為 15 m，導線直徑大小為 2 mm，經過公式計算後，其電阻僅為 $8.22 \times 10^{-2} \Omega$ 。由此可知，感測器訊號因電線長度所產生之電阻增加比是很微小的，電流導線長度在 15 m 內作小幅改變對整個電壓值的影響並不大。未來在電流導線長度的設計可以依使用需求而有不同規格的選擇。由於電流導線長度對感測器訊號值影響不大，因此為了本實驗成本考量及實驗的便利性，本研究後續試驗之導線長度皆統一使用 2 m 作設計。

4.2 電解液濃度的影響

將電解液濃度視為變因，本單元將測得線性檢量線結果整理於表 4.2。比較填充不同濃度的感測器，發現兩種濃度的平均相關係數皆有良好線性關係，由表可知濃度 3M 的靈敏度 1.298 與濃度 1M 的靈敏度 1.293 極為一致，可知電解液濃度對於靈敏度並無差異。但根據游(2005)指出高濃度的電解液可以延緩溶液中陰離子的下降速率，以維持參考電位的穩定性並且延遲老化時間。因此，以下單元乃以電解液濃度高低，作為老化實驗的考量因素之一，以釐清電解液濃度對感測器的影響。

4.3 電解液容量的影響

本節分別以內徑同為 11.9 mm 但長度以 70 mm 及 110 mm 不同管長的外殼製作感測器外殼加工，可填充電解液容量 17cc 與 32cc 兩種不同規格的容量作為設計變因，所得結果整理表 4.3。可看出，兩種容量不同的感測器均有良好的相關係數(0.983 與 0.990)，即其所對應的檢量線均可適用；在靈敏度方面，充填容量少的感測器其靈敏度(1.293)高於充填容量多者(1.075)。由於感測器外殼均為購買自市售塑膠外殼成品後，再自行動手加工，在人工組裝的過程中明顯感覺到外殼長度較短的感測器操作優於長度較長的感測器。且因兩種尺寸的外殼在尾部填充磅

表 4.3 不同電解液容量對 mv-ppm 關係之相關係數與靈敏度

透氣膜材料	電解液容量	電解液濃度	導線長度(m) (感測器個數)	靈敏度 (檢量線斜率) 平均值(mv/ppm)	相關係數 平均值
PE 膜	17CC	1M	2 (n = 6)	1.293 ± 0.19	0.983 ± 0.02
	32CC		2 (n = 6)	1.075 ± 0.27	0.990 ± 0.01

表 4.4 感測器在更換透氣膜後靈敏度的變化

感測器編號 (量測次數)	原始飽和溶氧 環境之電壓值 (mv)	水溫校正後之 飽和溶氧之電壓值 (mv)	感測器訊號靈敏度(mv/ppm)	
			平均值±標準差 (偏差百分比)	校正後之 偏差百分比
A (n = 3)	26.5~31.4	26.5~27.5	1.303 ± 0.19 (14.6%)	7.9% ~ 14.2%
B (n = 3)	22.6~37.8	22.6~23.8	1.329 ± 0.20 (14.7%)	35.5% ~ 58.7%
C (n = 3)	23.6~26.2	23.6~24.6	1.247 ± 0.16 (12.7%)	3.9% ~ 6.7%
D (n = 3)	28.5~41.6	34.5~36.8	1.713 ± 0.92 (54.0%)	17.2% ~ 25.5%

利康的位置空間相同，相對比較下，外殼長度較短的感測器之基礎加工較為穩固，製作設計上失敗風險較低。綜合上述結果，本研究採用外殼長度較短、電解液容量少的感測器作為後續實驗的設計。

4.4 更換透氣膜與補充電解液對感測器的影響

為瞭解感測器在反覆填裝電解液與更換透氣膜，是否對檢量線斜率造成影響。以 4 組感測器作為試驗對象，每三週測量一次，在三次量測結果中靈敏度偏差在 12.7% 至 54% 間，其中 3 組變化程度一致性高，約改變 13.8%，但與第 4 組差異大，顯示感測器每次更換透氣膜後，其線性回歸方程式會隨之改變，至少變化 10%。顯示每次使用儀器前先行校正的重要性。

考量上述三次試驗時量測的水溫不同，分別為 17.18 至 22.14°C，水體飽和溶氧量也隨之改變，分別為 9.335 至 8.452 ppm。因此利用各溶氧感測器的原始檢量方程式，在相同溶氧量下產生的電壓訊號值後，修正計算其偏差百分比，計算結果整理於表 4.4。得知，同一個感測器更換透氣膜後所造成的偏差程度增大(3.9%~58.7%)，推測可能與感測器手工作品質及每回更換透氣膜的技術有關。日後不論以人工自製或

工廠化自動生產感測器的技術而言，應以不需更換薄膜及補充電解液之簡易型設計，取代可更換薄膜及補充電解液之重複使用型為設計目標，以減低使用者需克服更換透氣膜與補充電解液所需之複雜操作技術，以及判斷何時須做更換補充作業的困擾，且以低造價成本為原則，製作出可拋式溶氧計測儀。

4.5 感測器老化反應

為瞭解感測器老化速度，將數組溶氧感測器分別放在兩種不同保存環境中，一組為長期放置於密閉式水中，另一組則保存在飽和濕度的空氣密封袋中。兩組均分別探討改變電解液濃度 1M 與 3M，與改變電解液容量 17cc 與 32cc 變因。本試驗在超過四個月研究期間，均未更換感應膜與添加電解液。所得結果如下。

4.5.1 感測器量 飽和溶氧水與空氣的訊號差異

在老化試驗結果中，其中一例為保存在密閉水中，電解液濃度 3 M 容量 32cc 的模組，由圖 4.1 可知感測器在四個月內試驗期間內，取出計測飽和溶氧水中(a)與通風良好空氣中(b)感應得的電壓比值(a/b)介於 0.83~1.2 之間。根據趨勢線的斜率變化，感測器在四個月的時間其飽和水與空氣所感應的訊號比值變化很穩定，斜率近乎

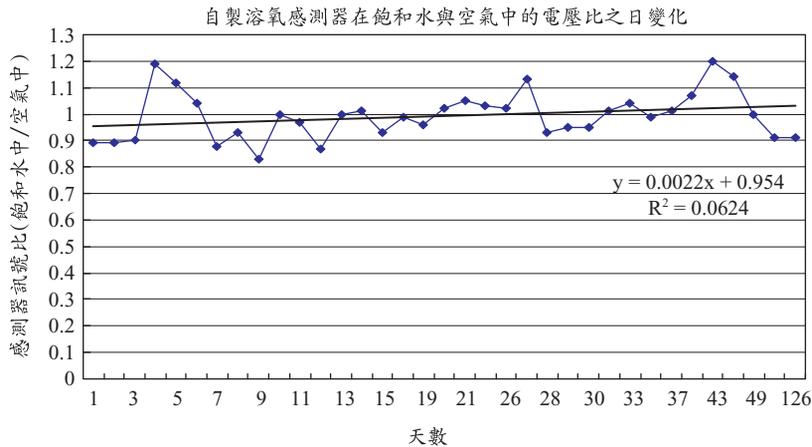


圖 4.1 感測器在飽和溶氧水與空氣中的電壓比之日變化

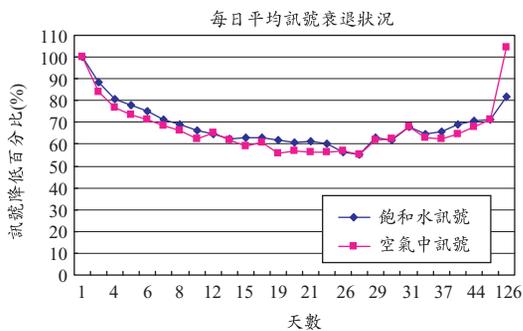


圖 4.2 感測器在飽和溶氧水與空氣中訊號衰退的情形

零，因此判斷感測器訊號維持穩定狀態。由圖 4.2 可看出感測器長期使用下，分別在空氣與飽和溶氧水的量測結果其訊號差異很小。此結果確知，若以空氣中的電壓值視為飽和電壓值進行校正，其準確性達到 90% 以上，此方式可作為提供在現場欲進行感測器校正的參考方式。

長期試驗過程中，大部份的自製溶氧感測器在使用一段時間後電壓值會逐漸變高，電壓值變得不太穩定。由外觀上發現感測器所使用的一般電流導線有銅鏽與腐蝕的狀況，推測應該是感測器長時間在潮濕環境下發生電腐而鬆脆化所造成，這可能是感測器電壓值逐漸偏高不穩的原因。因此，從感測器使用時間觀點來看，一般電線不適宜做為感測器的電流導線，建議未來應使用訊號隔離線設計為佳。若未來在使用一般電線

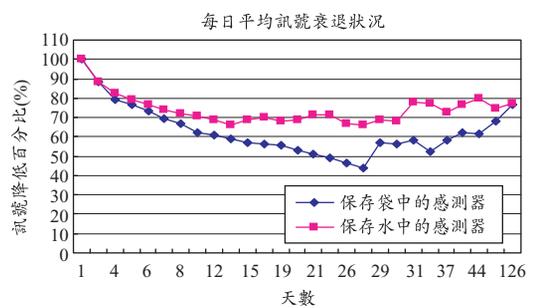


圖 4.3 感測器保存在密封袋與密閉水中訊號衰退的情況

作為電流導線，應該以塗劑隔離外氣，防止溼氣。
4.5.2 感測器保存環境的影響

自製溶氧感測器在二個月內無論是保存在密封袋或是放置密閉水中，在飽和溶氧狀態下皆有感應訊號，且訊號日趨穩定，亦即可連續使用更長的時間，這對自製簡易溶氧感測器是一正面效益。感測器放置在水中與袋中兩種的保存方式，由圖 4.3 可知，放置在水中的方式比較能保持訊號穩定，訊號約可維持在開始使用後第一日的 70%。從圖 4.4 可知在兩個月連續試驗中，電壓值由最大值向下遞減一段時間後，漸趨穩定，以文獻張(2000)的理論推測，此現象應為氧化還原反應過程中，陽極的電位會變得更陰極化，而陰極的電位更陽極化，兩極間的電位差變小所致。另外金屬的表面因形成銹膜，降低氧化還原

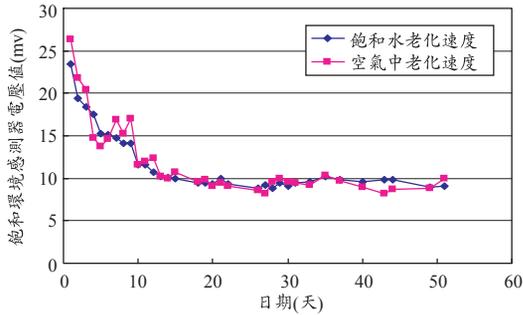


圖 4.4 自製溶氧感測器每日訊號老化速度關係圖

速度，因此電壓開始趨於和緩。此結果也顯示每次使用儀器前先行校正的重要性。

4.5.3 感測器電解液濃度變化與老化速度的關係

由圖 4.5 可知，經過約 126 天的測試，填裝濃度 1M 電解液的感測器約 10 天後，電壓訊號可維持一穩定；濃度 3M 的感測器訊號穩定需要約 20 天的時間。在 4.3 的試驗結果，電解液的濃度對感測器的靈敏度並無太大影響，但在本試驗發現感測器在長時間反應下，濃度低的感測器能較快達到穩定狀態。因此，未來在感測器的設計上，可以選擇填裝濃度 1M KCl 電解液即有良好效果。

4.5.4 感測器電解液容量多寡與老化速度的關係

由圖 4.6 可知，電解液填裝 17cc 與 32cc 不同容量的感測器，皆在 10 天後電壓訊號衰減呈現穩定，顯示電解液容量對於感測器長時間訊號衰減的影響並無明顯差異。回顧 4.4 的試驗結果，填裝容量 17cc 的感測器其靈敏度反應優於容量 32cc 的感測器。根據上述結果，將來感測器的設計，在電解液容量方面，若以人工自製方式製作，應以靈敏度反應為考量，考慮選用填充較少容量的外殼為佳，以利製作過程的便利。至於以自動化方式生產，則建議可以多容量電解液，可延長感測器使用壽命。

4.6 自製溶氧感測系統最佳設計與經濟性

以上結果可歸納自製溶氧感測器最佳設計模組，其使用的金屬材料為銀+鋅的電極組合，透氣膜採用 PE 膜，感測器外殼為市售塑膠外殼成品，電解液充填濃度 1M 容量 17cc 的 KCl，

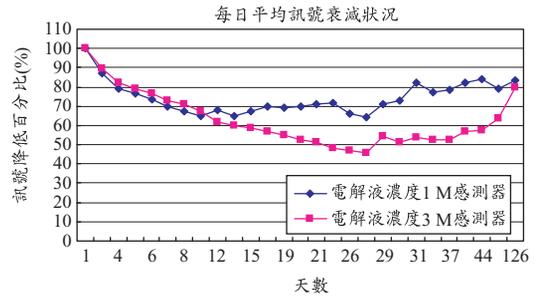


圖 4.5 感測器的電解液濃度對老化的影響

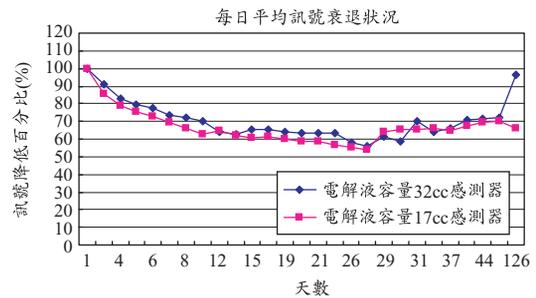


圖 4.6 感測器的電解液容量對老化的影響

電流導線長度可依使用需求設計。自製溶氧感測器可將空氣中量測訊號視為飽和溶氧狀態進行感測器簡易校正，且每次使用儀器前需先行校正。其保存方式可將感測器放置在乾淨的密閉水中，使用時間可維持在四個月以上。日後在感測器與顯示器的系統結合方面，可與具有晶片設計專家合作完成。

自製溶氧感測系統之成本，不含人工製作費的溶氧感測器材料成本一個約為 150 元，若未來能以大量自動化生產的方式製作，估算含顯示器的溶氧感測系統，售價可控制在 2000 元內。表 4.5 比較自製低價感測系統與市售產品，顯示本研究製作的產品能達到降低成本的目標，也解決環境監測需要數量龐大的溶氧感測器所耗費高額費用之問題，使用者在操作方便性與價格方面都能減少負擔。

結論與建議

5.1 結論

1. 增加電流導線長度在 15 公尺內對感測器的靈敏度可維持良好線性關係。

表 4.5 自製溶氧感測系統的材料成本與市售產品售價比較

項目	自製溶氧感測系統	Oxyguard Probe(丹)	Oxyguard probe420 (丹)	KRK (日)	Automata Inc. D.O.-WATCH	Contronic
測量原理	Galvanic	Galvanic	Galvanic	Galvanic	Galvanic	Galvanic
電極	Ag + Zn	Ag + Zn	Ag + Pb	Pt + Pb	Au +Pb	Pt +Pb
電解液	KCl	NaCl	Na ₂ CO ₃	KOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃
透氣膜	0.05mm PE	0.05mm Teflon PTFE	0.05mm Teflon PTFE	0.05mm Teflon	Teflon (ϕ 2 μ m)	0.04-0.13mm Teflon
自動校正	有 飽和空氣	無	無	無	—	有 飽和空氣
使用壽命	4 月以上	數年	數年	1~6 月	—	—
訊號範圍	0~40mv (1k Ω)	—	4~20mA	0~10mv (1k Ω)	4~20mA (0.7k Ω)	—
導線標準長度	2m~15 m	3m	3m	3m	7.5m	—
適用溫度範圍	0~50°C	0~50°C	0~50°C	0~40°C	0~50°C	—
售價(NT)	< 0.2 萬元	約 1.5 萬元	約 1.5 萬元	約 0.5 萬元	約 1.8 萬元	—

註：“—”表示型錄中未提及

- 感測器每次更換透氣膜後，其檢量線斜率會隨之改變，至少變化 10%。顯示每次使用儀器前先行校正的重要性。
- 不同感測器更換透氣膜後所造成的偏差程度大，日後不論以人工自製或工廠化自動生產感測器的技術而言，以不需更換薄膜及補充電解液之簡易型設計，取代可更換薄膜及補充電解液之重複使用型為設計目標，減低使用者需克服更換透氣膜與補充電解液所需之複雜操作技術，以及判斷何時須做更換補充作業的困擾，且以低造價成本為原則，製作出可拋式溶氧計測儀。
- 電解液濃度(1M、3M)對感測器的靈敏度並無影響，在長時間反應下，濃度低的感測器能較快達到穩定狀態。因此在感測器的設計上，電解液可選擇填裝濃度 1 M 的 KCl 填裝即有良好的效果。
- 感測器改變電解液容量，在長達二個月的時間中，對感測器電壓訊號衰減的反應並無明顯差異；靈敏度反應則以容量少(17cc)的感測器較佳。因此在電解液容量方面，若是以人工自製方式進行組裝，應以較佳靈敏度反應為考量，在不影響其他設計下，選用填充較少容量的外

殼為佳，也可減小儀器體積。

- 市售溶氧感測器與本研究研發的自製溶氧感測器均可使用空氣校正法。即將感測器放置流通空氣中，所量測的訊號視為飽和溶氧電壓，進行現場快速簡易校正後使用。
- 自製低造價溶氧感測器最佳設計為銀、鋅電極組合，透氣膜採用 PE 保鮮膜，電解液填充低容量濃度 1M 的 KCl_(aq)。其保存方式可將感測器放置在乾淨的水中，使用時間可維持在四個月以上。

5.2 建議

- 自製溶氧感測器在使用一段時間後，由外觀上發現感測器所使用的一般電流導線有銅鏽與腐蝕的狀況，應該是感測器長時間在潮濕環境下發生電腐而脆化所造成。因此，從感測器使用時間的觀點來看，一般電線不適宜做為感測器的電流導線，建議未來還是以訊號隔離線作為設計為佳。若未來在使用一般電線作為電流導線，應該要採用隔離外氣，防止溼氣之塗裝措施。
- 製作完成的溶氧感測器在電氣化學反應下，約 10 天後電壓訊號呈現平穩狀態，因此建議

檢測感測器訊號的反應檢量線之最佳時間，應在感測器製作完成 10 天後才進行檢測。至於在量測檢量線之前，應將感測器放置在乾淨的密閉水中作為保存方式。

3. 由於本研究使用的溶氧感測器都是人工自行製作組裝，在相同的模組設計下，感測器的偏差值仍偏大。因此未來製作感測器的技術上，因技術難度不高，建議以機器加工製造為佳，增加其精密程度，減少人為誤差。
4. 未來若須以更換透氣膜方式，延續感測器使用壽命，建議感測器在每回更換透氣膜後，必須重新進行檢量線校正，校正法如 3.3.1 節所述。即使現有市售國外溶氧感測器產品，在更換透氣膜或添加電解液或非連續時間使用，在使用前均需先進行校正，各種市售產品均附有校正步驟。此原因正是反應溶氧的電氣化學反應原理，對環境反應的敏感性；因此，後續可在其中找出更簡易的設計，可拋式的產品發展正是另一選擇。
5. 為減輕使用者對學習更換透氣膜、補充電解液、校正等操作所需之複雜技術負擔，本研究研發的溶氧感測器建議日後也可朝可拋式的產品發展。

參考文獻

1. 余國平，1980，輸配電學，國家科學叢書，P16。
2. 吳嘉明，1996，金修飾高分子固態電解質感測器偵測水中溶氧之研究，國立成功大學化學工程研究所碩士論文。
3. 侯文祥，1997，淡水魚類循環水養殖模式之建立細部計劃成果報告，86-科技-1.12-漁-07，農委會。
4. 侯文祥、游政勳，2005，低造價溶氧感測器之研發，農業工程學報，51(4): 40~53。
5. 張國理，2000，光纖伽凡尼腐蝕電流感測器，國立中山大學電機工程研究所碩士論文。
6. 游政勳，2005，低造價溶氧感測器之研發，國立台灣大學生物環境系統工程研究所碩士論文。
7. 陳連春譯，松井邦彥原著，1995，感測器應用電路的設計與製作，建興出版社。
8. 陳一誠、劉旭禎，2005，一氧化碳氣體感測技術，工業材料雜誌，第 227 期，P. 68-80。
9. Janata, J., 1989, Principles of Chemical Sensors, Plenum Press, New York.

收稿日期：民國 97 年 3 月 31 日

修正日期：民國 97 年 5 月 6 日

接受日期：民國 97 年 5 月 23 日