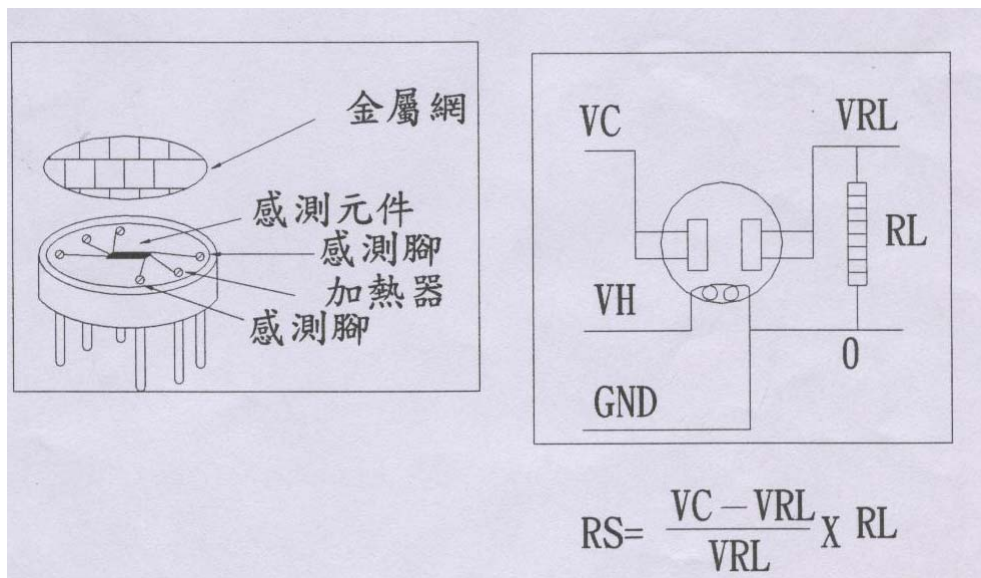


(1) 半导体式:

1-1 . 利用金属氧化材料(ZNO2)烧结成 N 型半导体, 内部缠绕白金电阻丝当成 SENSOR, 加热至 300 °C, 当空气中只有纯氧时, 因氧气接触产生之负离子与 N 型半导体之负离子等量, 阻抗较大, 不易导电. 当空气中碰触可燃性或毒性物质时, 因异性浓度大, 相当使氧气降低, 负离子相对减少, 阻抗变小, 通路变大, 较可导电, 故可形成电子流, 检测出电子流强度即可知浓度多寡。

1-2 . 一般半导体工作电压取 5V, 如: RIKEN, FIGARO, 也有取 1.5~3.0 如 IST 厂牌, ST&T 厂牌

1-3 . 半导体元原件的组合



1-4 . 半导体应用与装置

—SENSOR 本身因有加热器可能导致可燃性气体引燃或爆炸, 必须装置烧结火焰补捉网或筛子孔, 依等级孔径, 需低于 100Mesh。

—易受温, 湿度的影响控制线路必须有温, 湿度补偿器。

—装置场所之泄漏气体成份不宜太多种可避免干扰。如油槽区 (单纯成份), 工厂区 (泄漏源多种)。

1-5 . 半导体式维修方法

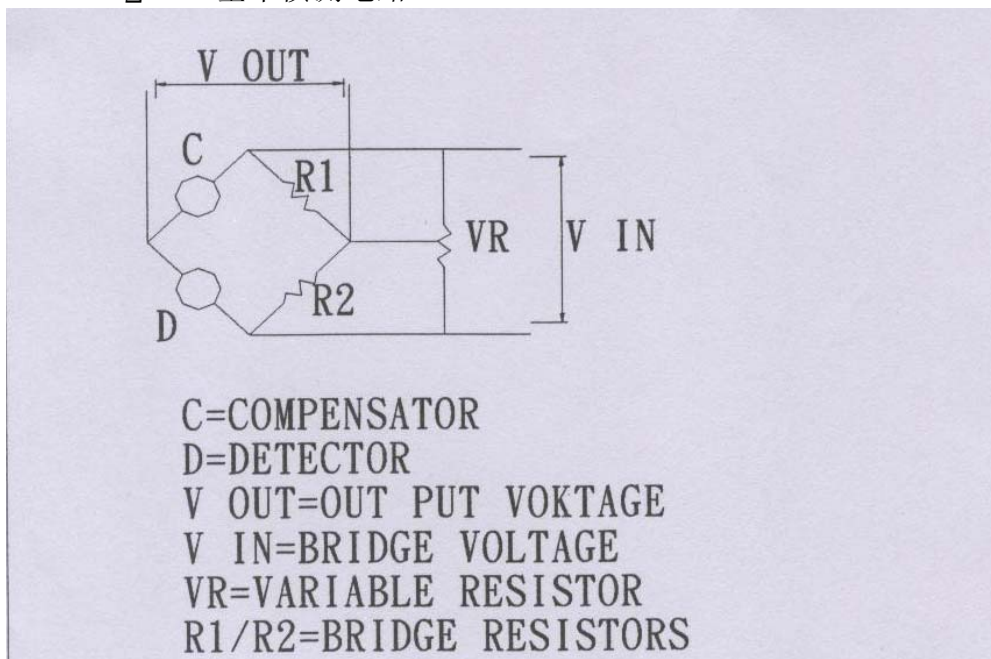
- 确认 SENSOR 良好状况，须有一对电阻丝从 10~30 欧姆不等。
- 接收极与电阻两端需为 OPEN 状况
- 接线不可错误
- 送电时需将 HEATER 电压调至最低或标准值
- 送电中，烧结金属盖不可开放，会损坏 (ZNO₂)。
- 更换 SENSOR 一定要断电

(2) 触媒燃烧式:

2-1 . 基本原理:

- 顾名思义，其测定方法系利用燃烧量多寡来测定气体浓度
- 利用 Silicon Fiber Former 缠绕白金电热丝，热丝线径一般为 0.03mm 左右，一定长度，再用铝合金灌入成为珠子形状，外围涂满触媒，来接触外围空气反应热。
- 当白金丝通入一定电流约 200- 300mA，其电阻约为 2- 30 欧姆。当电压约为 1.5 ~ 5.0V，此时为维持一定温度约为 300 ~ 500°C 以帮助反应。
- 当在空气中时，一定氧气即保持一定电流。
- 当空气与可燃性气体混合时，可燃性气体被氧化与触媒接触产生燃烧热，使白金丝表面温度上升，因金属特性，温度越高电阻就越大，若通以电流则相对减少。
- 故利用惠斯登桥将极小电阻之变化测出，再加以放大，即可得可燃性气体之浓度量。
- 由各厂牌制造出之 SENSOR Bead，其浓度与输出阻抗，趋于线性，是最传统也最简单之测量模式，广泛被应用。

2-2 . 基本侦测电路:

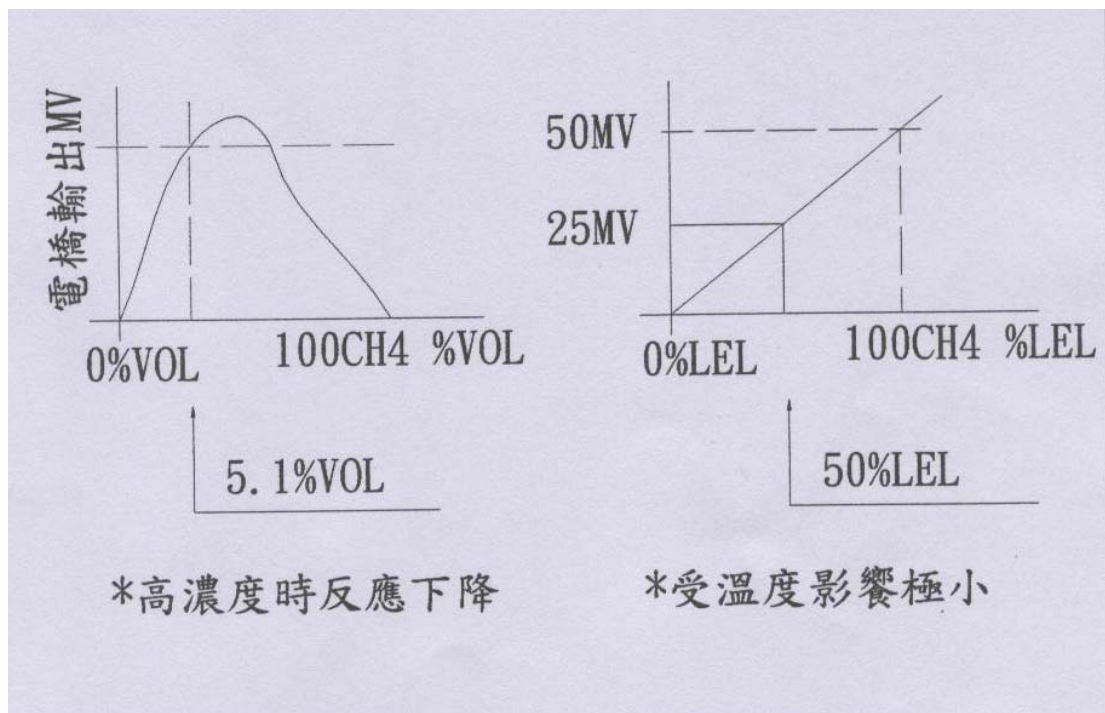


2-3 . 电桥检出原理

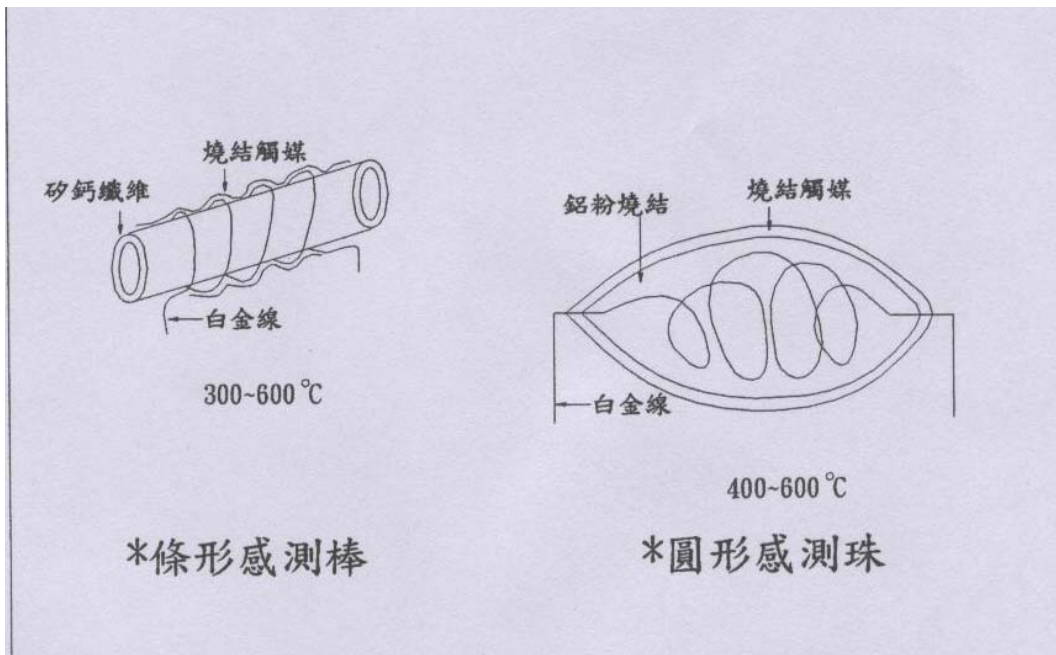
- 电桥和电位计电路是属于被动原件测量技术，主要测量阻抗变化而检出。
- 在电路设计中，可以准确的调整已知值和未知值的关系，直到两端电阻平衡，电位差为“0”，当成零点由此做基础，可测未知值之变化量。
- 当空气中无可燃性物质时， $R1 \times D = R2 \times C$
相当于平衡电桥 V_{out} 无法获得电位差，即 $V_{out}=0$
- 当空气中含有有一定浓度可燃性气体， d 产生变化，则 $R1 \times D$ 不等于 $R2 \times C$ 电流流经 $R1$. $R2$ 及 C . D 不同，形成 V_{out} 不等于 0 及电流起了变化。

2-4 . 反应特性:

触媒式测至极高浓度时，输出反而减少。



2-5 . 形状与结构



2-6 . 触媒式特性

1. 输出与气体浓度为线性
2. 精度高正负 5 %之内
3. 不受温, 湿度影响
4. 构造简单, 易判断, 容易维护
5. 不宜测高浓度 (5%CH₄ 以上)
6. 不宜测低浓度 (2000ppm CH₄ 以下)
7. 无法测定毒性物质
8. 需避免卤素化合物. 铅. 硅及聚合物场所

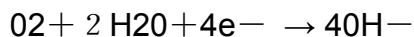
2-7 . 触媒式制成厂牌最多

如: R1KEN - HW6211
OLDHAM - H80
GM - 1001
SIERRA - C. B
CITY - C. B
SCOTT - C. B
ICARE - C. B
BW - C. B
DRAGEN - C. B
SIEGER - C. B
MONICON - S500

(3) 电化学：分为隔膜电极式，一般型电化学式及定电位电化学式三大类。

3-1 . 隔膜电极原理（如图 A）：

1. 主要系以 PH 值之变化，测量氧气存量 O₂=酸素。
2. 两电极分别浸润于电解液中，经过 0.4mm 铁氟龙筛子孔型膜片，当做介质隔膜，此隔膜具有透气性，空气中的氧含量多寡，而透入电解液中，使电解液产生酸碱变化，直接影响氢氧分子离基，使电流形成环路，但此为极小电流。
3. 配合高阻抗放大器. 将信号放大即可辨别氧气含量多寡。
4. 本设置不需外加电压，而有电位形成特性：
 - 输出与气体浓度成正比。
 - 选择性高，不易受其它气体干扰。
 - 精密度高，正负 3% F. S 以内。
 - 反应迅速。
 - 价格极高为其缺点。
 - 主要测量为 O₂, TOXIC 之 CL₂. NH₃. H₂S...等。
5. 形状与结构
6. 隔膜电池式原理—用于 O₂ 氧气 SENSOR 是属自发电力形, 扩散式, 其中包括电解液与阴极材料, 空气中的氧接触端为阳极, SENSOR 本身接触氧的存在, 即会产生电流, 而且产生电流的大小与氧气浓度成比例关系 (法拉第定律)。
7. 当两极拉出, 接上负载电阻 (高电阻), 即可得到电位。
8. 其电解液与氧气浓度变化反应如下:
在氧气阳极上降低氢氧基时, 反应



当氢氧基氧化在金属阳极时



金属反应为

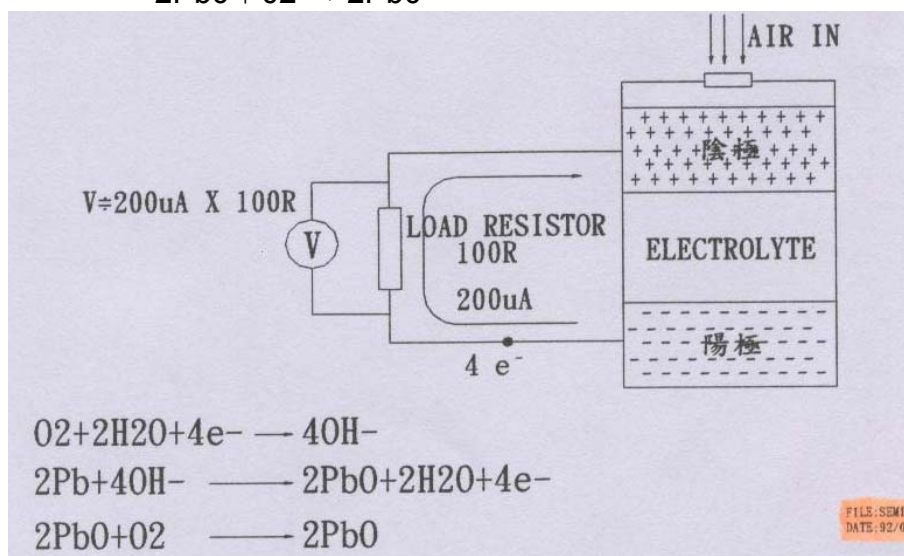
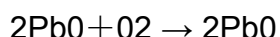


图 A

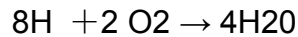
3-2 . 一般型电化学原理 (如图 B):

H₂S SENSOR

有 H₂S 时电极反应



无 H₂S 时电极反应



此型 SENSOR 每 PPM 之 H₂S 可得 0.35μA

— 此类型存放时感测极需短路, 不用时直接由电气控制不外加电源, 电解式电化学又分为干式与湿式。

— 干式电化学的反应电解液就不一定为液态的水或稀硫酸。

— 充填在内部介质, 只是湿润的化合物, 此物质失效, 即 SENSOR 失能。

— 此型式应用最广, 制成之种类最多,

如: CO. H₂S. NH₃. CL₂. SO₂.等。

— 使用时可加电位, 亦可不加电位, 视规范而定。

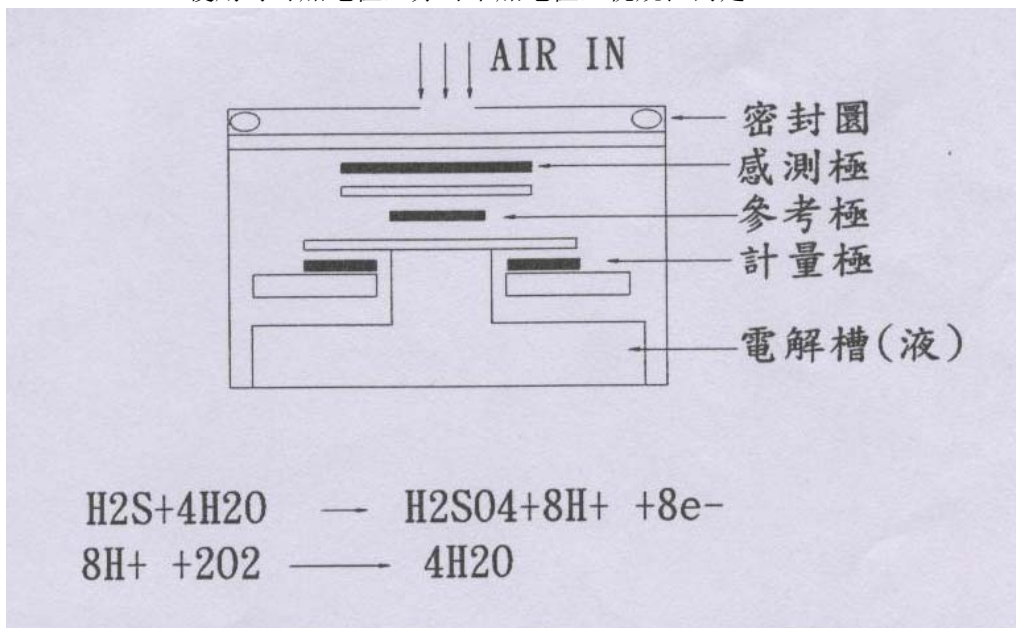


图 B

3-3 . 定电位电化学原理

1. 侦测器本身为一封闭型 chamber, 内装电解液与双电极, 当特定气体进入时, 会透过薄膜而吸收, 内部产生氧化或还原, 可得到电子流变化。
2. 此型 SENSOR 必须加上固定电位, 如 -50mv(CL₂), 正负 50mv(O₂), 150mv(H₂S), 以减少内部消耗, 不用时需固定电池保持电力。

3. 内部电解液为 10N 或 18N，依测定不同系统而异，但不可填错，亦不可超出液位线。
4. 固定电位，不可过高需小心调整（参考线路图 C）。
5. 测定气体浓度太高时，内部溶液会有饱和现象，无法测量。
6. 零点选择不宜过低，避免反应时间过长。

特性：

- 输出与气体浓度成正比
 - 适合低浓度
 - 价格太高
 - 需补充电解液，工厂停用时需补电池供应
7. 三个脚位的引线接到内部有 3 个极大片的电极，以增加接触面积，当待测气体进入时才有足够的反应电势。
 8. 空气中的饱和湿度太高时，长期下来会使内部电流增加，变成稀释，使质量下降。
 9. 当薄膜或密封环破裂，会使电解液流失，致电极极化，无法使用。
 10. 新的 SENSOR 或者充填电解液需很长时间暖机，若轻易校正一定不会准确。

3-4 . 电化学式的相关信息

1. 优点：

- 消耗电力小.
- 选择性高.
- 适合于系统二线式及携带式.

2. 缺点：

- 每一只 sensor，只能应用一种气体.
- 特定气体，体积较大.
- 易受其它气体浸蚀老化.

3. 制造厂商（SENSOR）：

- 日本. 百欧妮斯. 理研.
- 欧美 CITY 种类最多.
- 台湾. ST&T, 工研院研发, 授权国内厂商.

(4) 红外线感测原理:

4-1 . 任何气体经能源激发会产生温度, 位移或频率变化, 而其轨道有规律可循, 对可燃性气体而言, 使用 IR 照射, 当照射后被气体吸收的程度, 来判断有无 HC, 或者含量多寡, 当研究出其波长吸收曲线后, 可即定性, 亦可定量。

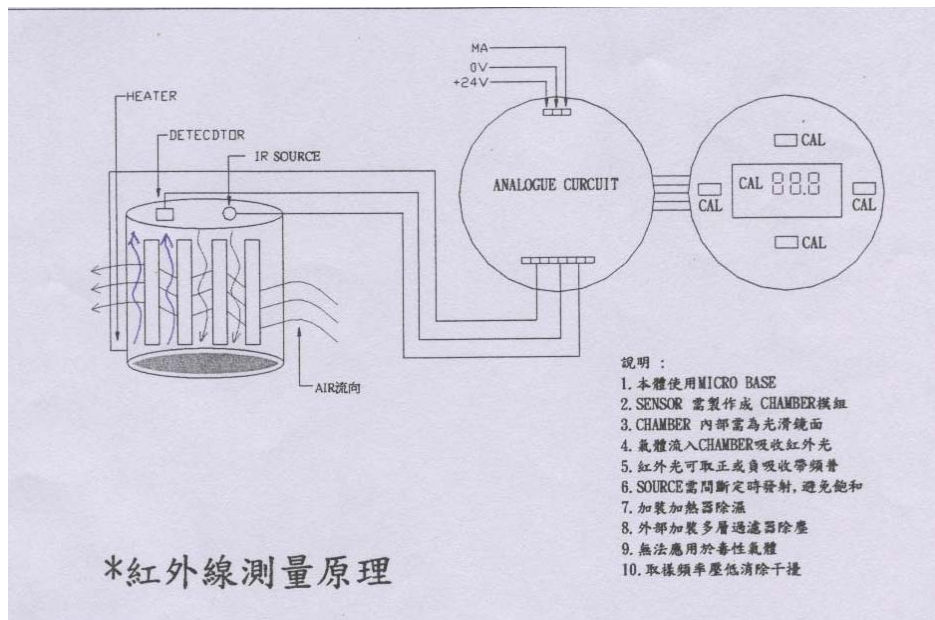
4-2 . 红外线照射法, 应用于工业测相, 有各种不同方法, 其中最常应用的为正吸收带与负吸收带, 尚有 NDIR 非对称式侦测法.

—正吸收带: 当无待测物时, 检测为零时的状态, 输出接近零值, 不起变化波型为一无 Peak 的状态, 有待测物时, 只需线性放大即可。

—负吸收带: 当无待测物时, 是一种高检出波幅, 持续为 HI 状态, 当有待测物时, 红外线频带被吸收, 为下陷波谷, 利用反相放大器检出。

—非对称技术法, 频带源确有不同, 侦时需根据待测物频谱, 做成一连串数据, 再根据抓取频谱, 转换, 比对出性质与含量。

—一般红外线应用都需以 Micro 为 Base, 较容易运算。



4-3 . 红外线侦测器之基本装备.

一组红外线光发射灯.

一组 IR DETECTOR.

特制 chamber(分析式)与 Housing 必须使气体可通过.

- 内层. 外层过滤器.
- 加热水份滤除器.
- 红外线产生电路.
- 解频电路.
- 计算电路(Micro Base).

4-4 . 装置环境考虑:

含粉尘污染的环境, 会阻塞过滤网.

含水份, 湿度高场所, Chamber 会腐蚀.

高频干扰场所.

特性:

- 零点漂移过高易出现 fault.
- IR SOURCE 易损 (一年).
- DETECTOR 易损 (一年).
- 受软件控制, 漂移过高死锁.
- 单项价格高昂.

4-5 . 红外线相关信息

1. 优点:

一可一人校正.

一适合时代科技进步演化.

2. 缺点:

一易受温度影响.

一软件资源欠缺.

一配件昂贵.

3. 红外线侦测法应用工安侦测应是最理想的仪器, 但近 10 年来, 始终无取代传统式之触媒或半导体, 其原因不外有二: 一为价格昂贵, 二为信息欠缺. 不易维护, 这两种原因发生于使用者与制造商基本认知之差距. 其一. 制造商投入更多的思考与制程, 组件本身就昂贵, 研发成品后需有适度的保留侦测技术, 因此部份维修. 调整细项仍操作在原厂手里, 造成使用者极大不便, 其二. 使用者原期待功能较好且维护便利, 以及安装后配件寿命, 也因之信心动摇, 长期下来无法像民生电器, 如计算机、电视机.....等, 如预期之接受性. 侦测技术发展至此, 世界各国先进已进行整合研发, 将来整个传统式包括红外线技术, 都可能重新洗牌。

更进一步认识电化学

电化电池原理

1. 自产电力型氧气传感器其实类似电化电池
2. 电化电池分为两种，一为电解电池，另一为化学电池
3. 在电化原理发生氧化而失去电子的称做阳极
4. 发生还原而获得电子的称做阴极
5. 反应以后电位较高的极位为正极，较低的电极叫负极
6. 化学反应产生氧化或还原的氢氧离子移动会发生电子流
7. 外埠接上负载使用的是电流
8. 电子流与电流流向正好相反
9. 电子流靠化学反应或电解产生，在不可逆的反应下产生阴极半反应及阳极半反应
10. 阳极半反应与阴极半反应产生的电位不一定相等，但全反应为两电位相加
11. 空气中有用不尽的氧气，当电池内置入固定的材质使其发生一定的作用便成为 **SENSOR**
12. 所为金属—空气型即为此理，系用铅金属为阳极，空气为阴极，中间置入电解槽装水
13. 空气中的氧通过限流孔与内置材质产生反应
14. 限流孔对气体的通过率为 30 ~ 40 %，阻塞或开敞都不行
15. 氧气进入传感器即产生电流，而且电流强度相等比例于氧气消耗的大小
在化学上是为法拉第定律,法拉第定律就是电解定律，有两种原则
— 电解含某种元素的化合物之溶液，析出该元素的质量与通入电量成正比
— 以同一电量电解析出不同元素的质量与各元素的当量成正比

综合讨论

1. 对于毒性物，其某部份具有毒性又同时具有爆炸性或可燃性，在考虑人身安全方面，是毒性较为优先，列为爆炸性气体为次，因累积爆炸浓度一般较高，如：NH₃、H₂S、BENZENE...等。
2. 如 BENZENE 分子式为 C₆H₆ 以 H.C DETECTOR 来测很容易，但要分辨为苯或者丙烷、甲烷就很不容易，若以毒性气体来说，必须在 100ppm 管制以下，就被选择为毒性气体。
3. 在制程里面泄漏源众多，原本就不易判断来自何方，因此在设计测相的定位时，就需从每一个设备或同一设备引出“代表性气体”从测知代表性气体导回问题出在何处。
如脱硝槽喷胺设备、处理槽加氯设备或者加氢反应槽内与含硫份油品产生的 H₂S 物质，当测知泄漏后，有经验的操作人员会很快的判断，来自那一个法兰、通气口或任何裂缝。

4. 在同样物质又有不同属性的气体，究竟要怎么选择仪器来使用，以下是一个研究结果讨论，以侦测 H₂S 为说明：

A、半导体与电化学：

- 1、H₂S 本身具备燃烧能量较低，毒性较强，若以触媒燃烧或 IR 就不适宜，只剩下半导体与化学式可测。
- 2、广义来说，H₂S 产生来源有油、气、石油炼制、化学工厂、石油化学品的输储、废水、纸浆工场甚至矿区都有，为避免此类物质泄漏发生危害是必要装设的。
- 3、若选择半导体式来测 H₂S，则有问题会呈现。
 - 半导体侦测组件是由金属氧化薄膜、电热丝、陶瓷与内填物组成，组成后可以达到 20MΩ 的阻抗，由测知的阻抗变化来反应成份大小。
 - 在送电后稳定状况阻抗值在 100KΩ 左右，测至满刻度值，一般降至 10KΩ，故在测量反应是 10~100KΩ 左右的变化值。
 - 半导体测量后反应为对数曲线，而且制程出现两种以上成份时，即无法找到真正零点，会互相影响。
 - 另一方面，因曲线为对数，在低浓度时变化较大电阻，而高浓度时反而电阻变化小。在零点静寂部份，会使 100KΩ 渐渐升高，需停于零点，触发时就不容易反应。
 - 半对导的金属薄膜对水份及湿度又极度敏感，由于水份附在薄膜会使氢气离子转换受到限制，致无法感测 H₂S。
 - 消除的水份方法是改变温度，可用电热丝加热到大于 100℃，可是温度太低对半导体反应太慢，温度太高反应又太快，甚至过于灵敏、不稳，影响重复性。
 - 对于表面温度一般只能用热敏电阻来补偿与消除。
- 4、选择电化学：
 - 电化学本身就是一种典型的燃料电池，可以设计为二极式或三极式，其实三极式只是加了一个参考电极，参考电极即是反向电极。每种电化学皆为相同原理。
 - 因为气体进到阳极必需经过限制器，再渗进电解液反应，故不会直接暴露在高浓度，其电解液设计有些会消耗，有些则不会。
 - 在氧化反应下，本身即可产生电流，但电流仅 0.3~0.4μA/PPm 左右。
 - 选择电学会呈现线性反应，而且温度、湿度影响也小，一般在 0~+40℃ 为 ±10%，0~-40℃ 为 ±5%
 - 电解液在 -40℃ 亦不会结冰。
- 5、H₂S、CO、NH₃ 等选择电化学式是明智之举。

B、半导体与触媒式：

- 1、在稳定性方面：触媒式有较好的表现，但触媒式有相当的限制，在低浓度方面 0~2000PPm/H. C，反应较差，超过 100%LEL 又不能持续稳定。
- 2、用于工厂区直接泄露源，尚可使用，因浓度较高，若装于同围或者周界，因泄漏浓度经大气环境稀释以后，会下降好几倍且路径掌控困难。
- 3、在测量范围方面：半导体又有较佳的表现，但也因此易产生干扰，在考虑环境后以选择测量型式是必须的。
- 4、在油槽有 C 9 的成份，本身就不是易挥发物质，当泄漏后接近油面测得的 C3H8 仅有 1800PPM，若以 100%LEL 换算，仅在 5~6%左右，无法达到警报点，若刻意将警报点压低，则会出现设定值在误差范围内，殊不正常。
- 5、上述改为半导体后测量范围可降为 0~200PPM，但温、湿度干扰用热敏电阻稍做补偿即可，至少可知有无漏油。
- 6、日本设计油槽理念是实地测量，掌握风向、温度、泄漏来源，加以整合，在油槽区以气体侦测泄漏原油或成品油，即是 2000PPM 以下或是 100PPM 以下。
- 7、在补偿方面：
 - 触媒式较佳，因触媒式布设两个 SENSOR，其中一个即是同等环境基准器。
 - 而半导体用 THD 来补偿，但热敏电阻于 0~+50 及 0~ -40，有两种不同的补偿。
 - 换句话说，在寒带适用之仪器不见得适用于热带地区。
- 8、在干扰方面：
 - 触媒式最佳，因毒性气体一般较少反应，碳氢化合物才有足够的能量使 SENSOR 动作，故干扰较小，但欲分辨是甲烷、乙、丙、丁烷或 C6H6 也有一定的程度，故一般测量为 HC（碳氢化合物）。
 - 若要测量单一物质，如 C3H8 只能以 C3H8 气体为标准校正，其它视为干扰气体，即可使用。
 - 此处所提即为相关物质干扰比，原厂会提供信息。
- 9、半导体虽反应灵敏，因价格低廉，仍有其一定的使用率，为使半导体可用，仍可采取改进措施，如警报点位移，即将警报点提高至第二段或第三段，但提高的段位需符合工安法规或另有认可，另外采计算机信号处理，即当测值在多少时间之平均值时，再输出警报，即类似 TWA、STEL。
 - 另外，环境的选择最好较少泄漏源，其实油槽区是最适合的。

C、触媒式与红外线的比较:

- 1、触媒式与红外线式都可以设计为智能型，但红外线则非以 MICRO BASE 不可，标榜为一人校正，即是此理。
- 2、触媒式最为传统至今尚未被取代，红外线除了价格尚高，其稳定与实用性尚待观察，好用的红外线侦测仪，使用三年仍未发现故障，较差的一年故障多次，但显示不同厂牌或同一厂牌仍有不确定性。
- 3、触媒式的最大优点是稳定，稳定点就是零点不易漂移，通常一年仅在 3 % 以下，使用者也较能接受。
- 4、理论上，准确度是红外线式较准确，因固定成份波长不易被其它物质取代，在 MICRO 计算下完成定性及定量，其实较不被怀疑，而触媒式在 HC 反应下，都是测值。
- 5、对维护率之时间、成本，其实触媒式最简单，本厂有 1500 多套固定式，70%属于触媒式，20%为电化学，10%为 IR。
触媒式在三个月测量一次之反应约 95%以上是正常的，而且持续了好多年。
- 6、在按装成本上来探讨，则每一套红外线侦测器约可买到三套的触媒式，并且维护中的配件成本比例极低，配件成本含 SENSOR 等于一个 DETECTOR 的价格，原因是红外线 DETECTOR 尚包含 SENSOR、SOURCE、HEATER、CHAMBER 及 HOUSING。
- 7、在调整时间的维护，触媒式极为简单，通常气体一送即知结果，但红外线尚包含各种不同 DATA 的解读与输入，非有一定程度的校正者，仍有其困难度。

反应时间定义

反应时间系指当传感器侦测到目标气体时，要得到“有用的”读值所需要的时间。所谓“有用的读值”，常用的标准为 T 50 及 T 90，即侦测器分别反应目标气体百分之 50 及百分之 90 所需的时间。

T 50: T 50 为气体侦测器反应时间的定义。

代表侦测器反应目标气体浓度的百分之 50 所需要的时间。例如：目标气体为 200ppm，T 50 的反应时间系指自 200ppm 目标气体灌入起算到侦测器读值显示 100ppm 为止所经过的时间。

T 90: T 90 为气体侦测器反应时间的定义。

代表侦测器反应目标气体浓度的百分之 90 所需要的时间。例如：目标气体为 200ppm，T 90 的反应时间系指自 200ppm 目标气体灌入起算到侦测器读值显示 180ppm 为止所经过的时间。