

# Design of a Chlorine Ions Concentration Sensor

Tai-Xiang Jian      Chun-Yueh Huang\*

Department of Electrical Engineering, National University of Tainan, 70005, Taiwan

\*E-mail :cyhun@gm2.nutn.edu.tw

## Abstract

In this paper, we use two screen-printed electrodes to design a chloride ions concentration sensor for the water quality detection. The chloride ions concentration sensor, which is designed by a Field Programmable Gate Array (FPGA), a charge transfer circuit and a 12-bit analog to digital converter (ADC), can be used to evaluate the quality of pure water, to evaluate the concentration of dissolved minerals in wastewater, to estimate the number of samples used for chemical analysis of water, and to check the correctness of chemical analysis results.

In the design approach, the detection procedure is divided into two cycle times. In the first cycle, the 100Hz square wave generated by the programmed FPGA will stimulate the sensor in system, and then the sensor will generate a reaction current after the sample water is dropped on the sensor. The reaction current will be transferred to the corresponding voltage by a charge transfer circuit, and then the corresponding voltage will be measured by ADC and be transmitted to the FPGA. The FPGA will analyze the reaction voltages in different chloride ion concentrations to determine the different delay times of the second cycle measurement. In the second cycle, waiting for the determined delay time in first cycle, the ADC will measure the reaction peak voltage and transmit it to PC by FPGA.

In system verification, a set of standard solutions of 0.1 M, 0.01 M, and 0.001 M potassium chloride solutions are used to test the proposed system and to establish the calibration curve. Based on the calibration curve, a few of water samples such as general seawater, port seawater, fish farm water, irrigation water, and tap water are used to detect and analyze the chloride ion concentration. The experimental results show that the proposed chloride ion concentration sensor has the merits of fast detection speed, simple operation, and high accuracy.

Keywords: Water quality, Environmental quality, Chlorine Ions Concentration

---

\* Corresponding author: cyhun@gm2.nutn.edu.tw

## 氯離子濃度感測器設計

簡台翔 黃俊岳\*

國立臺南大學電機工程學系

### 摘要

本論文使用二極式印刷電極來設計一個氯離子濃度感測器，該感測器可應用於水中氯離子濃度檢測，以評估純水之品質、評估廢水中之溶解礦物質濃度、預估水進行化學分析時之樣品使用量、及檢核化學分析結果之正確性。本論文所提出之氯離子濃度感測器設計是採用可程式化邏輯閘陣列(FPGA)、電荷轉移電路、以及類比數位轉換電路(ADC)來開發完成。

在檢測過程中，我們分兩個週期時間完成。首先，將可程式化邏輯閘陣列(FPGA)所產生 100Hz 的方波信號，施加在感測試片，然後將待量測之樣品滴在試片上，待試片產生反應電流，將此反應電流經由電荷轉移電路輸出成反應電壓，再經由類比數位轉換電路測量此電壓並傳回 FPGA，FPGA 則會分析出不同氯離子濃度之反應電壓，來設定第二個量測週期所需要的延遲時間。接著，ADC 會等待所設定的延遲時間以進行第二次峰值電壓量測，而所量測之峰值電壓即代表不同氯離子濃度之結果將經由 FPGA 傳到 Labview。

在系統驗證上，我們採用已知氯離子濃度之標準溶液（分別為 0.1 M、0.01 M、0.001 M 氯化鉀溶液），對於所設計之氯離子濃度感測系統進行測試，將所測試之結果建立出氯離子濃度感測器之校正曲線。根據此系統校正曲線，我們取樣自一般海水、港口海水、魚塢水、灌溉水、工廠水溝水及自來水以進行分析檢測，就可以推算出檢測樣品之氯離子濃度。實驗結果顯示本文所提出之氯離子濃度感測器具有檢測速度快、操作簡便、與高準確度等特點。

**關鍵字：**水品質，環境品質，氯離子濃度

## 1. 緒論

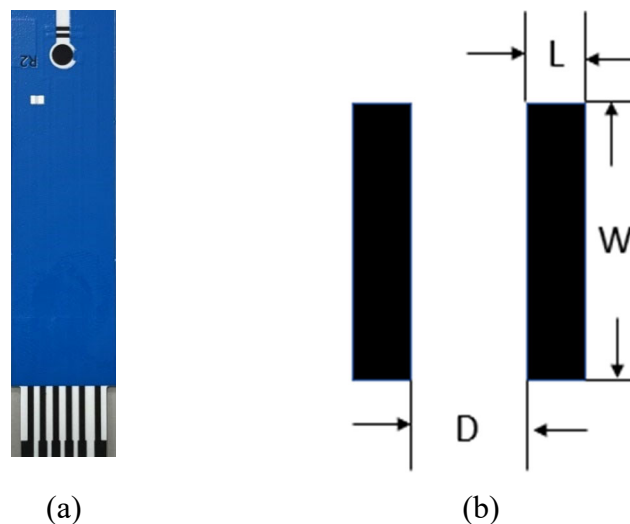
近年來，由於工業化的進步，民眾於生活中所接觸的環境與水資源，可能遭遇到污染問題，就水質檢測方面，測量水中含有電解質的氯離子濃度，是工業和環境監測中一種測定溶液離子含量的常規方法，只需要設備與試片就能完成實驗。此方法具有快速、低廉和可靠等優點[1-4]。固體中電流藉電子傳導，溶液中則由離子之移動而產生電流，因離子移動速率隨溫度升高而變快，故電導隨溫度升高而增加。水中之電解質會解離成離子，而具有導電之功能，故導電度之大小為水中電解質含量多寡之指標。

氯離子濃度是判斷溶液中有無導電離子的一個很好的指標，例如，在醫院、鍋爐、釀酒廠等公共供水系統水質檢測，這種測量不考慮離子類型，可以用於確定總溶解固體含量。農田灌溉水的氯離子濃度如果測得太高，則可能代表著表示水中電解質含量較多。由於大部分鹽類都可電離，因此導電度也可表示水中總溶解固體的多寡。導電度太高對灌溉有不良的影響，因此導電度為灌溉水質之重要指標項目之一，因此開發一個低成本之應用於水質檢測之氯離子濃度感測器，對於現今社會來說是相當重要的。

## 2. 研究方法

### 2.1 氯離子濃度感測器

本文所採用之氯離子濃度感測器[5-8]，是由超極生技公司(UltraE Co., Ltd)所設計製作之 2 極式電極，氯離子濃度感測器如圖一(a)所示，圖一(b)為氯離子濃度感測器之結構圖。本感測器採用二個平行平版設計之碳電極，其電極面積為 ( $A=L*W$ )，二個電極之間的時間距離為  $D$



圖一 (a) 氯離子濃度感測器，(b) 氯離子濃度感測器之結構圖

此氯離子濃度感測器電極可以利用一個電容( $C$ )去等效看待，其關係可以表示為

$$C = \epsilon \frac{A}{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{LW}{D} \quad (1)$$

其中

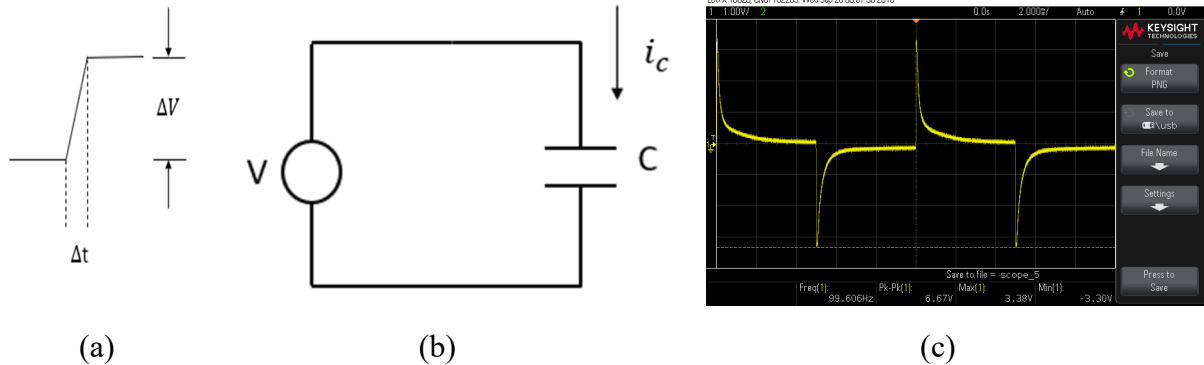
$\epsilon_0$  = 空氣介電係數

$\epsilon_r$  = 待測液介電係數

因此，量測水中的氯離子濃度實際上是求出感測器之反應電容大小來推算，在傳統電路設計上，如圖二所示，可以考慮在氯離子濃度感測器電極上施加一個方波信號，而電容

之電流關係為

$$I_c = C \frac{dv}{dt} \tag{2}$$



圖二 氯離子濃度感測器電流量測之傳統電路:(a)激發脈波信號，(b)電路連接，(c) 感測器電流信號

感測器偵測水中的氯離子濃度，而氯離子濃度之大小正比於感測電容大小，針對圖二(c)的電流信號，如果可以量測到如示波器觀察之結果，那麼就可以求出感測器之充電電荷 Q，表示為

$$Q = \int I_c dt = IT \tag{3}$$

利用充電電荷 Q 大小正比於水中的氯離子濃度，因此可以藉由測量感測器充電電荷來推算出水中的氯離子濃度關係。

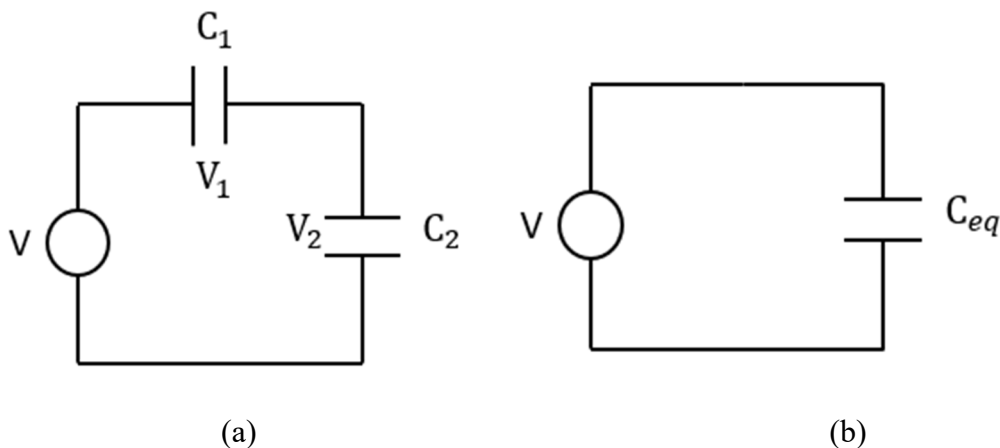
經由圖二(c)可以觀察到氯離子濃度感測器的電流只會發生在激發脈波信號的轉態瞬間，為了量測到這個瞬間變化的電流，用來量測感測電流之類比數位轉換器則需要非常高速的轉換器，而且在取樣的考慮上面也顯得非常困難，因為電流信號只發生在轉態瞬間，然後便消失了。

然而，電容電路有一個特性是可以利用的，如圖三所示，如果兩個電容串聯，此時串聯電容可以表示為一個等效電容如圖三(b)所示，等效電容之大小為

$$C_{eq} = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2} \tag{4}$$

而電容之充電電荷為

$$Q = C_{eq} \cdot V \tag{5}$$



圖三 電容電路分析:(a) 電容串聯電路，(b)等效電容電路

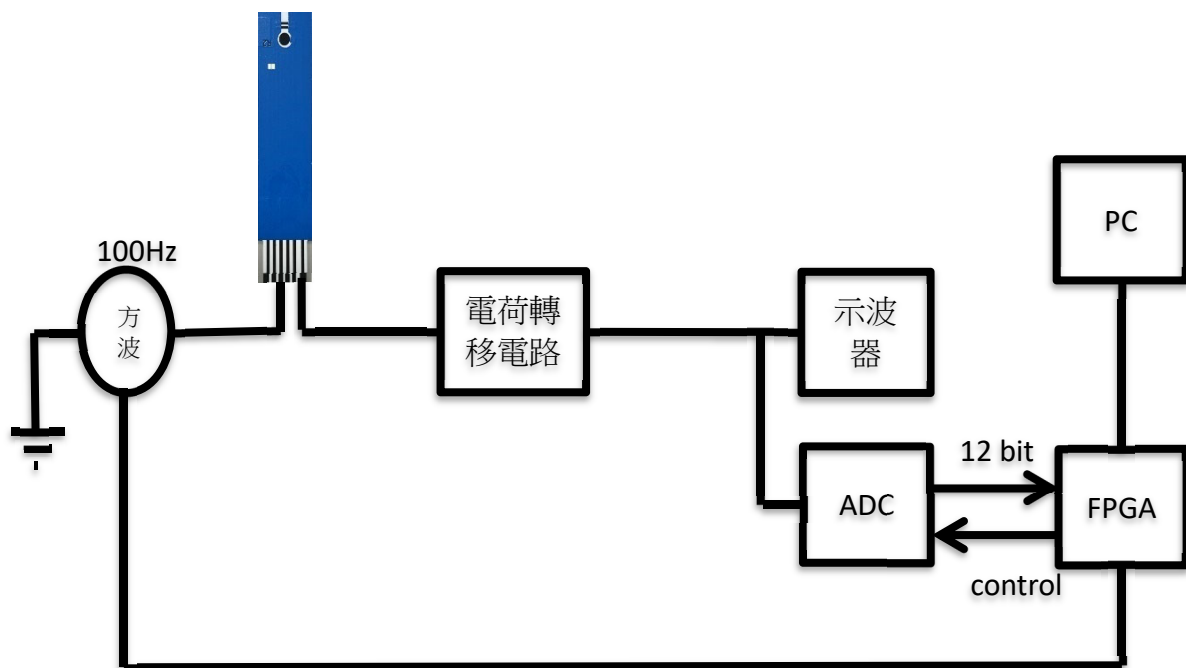
在圖三(a)中，兩個電容串聯，充電過程所導通的電流相同，充電時間一樣，因此，兩個

電容之充電電荷會一樣，有就是  $Q_1=Q_2$ ，所以要量測 C1 上面的電荷大小  $Q_1$ ，實際上可以利用另一個串聯電容，只要導通電流大小一樣，充電時間一樣，量測出  $Q_2$  就可以。

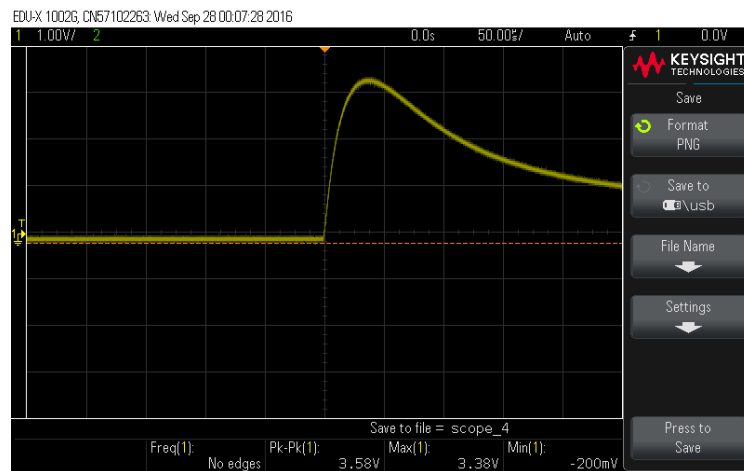
## 2.2 氯離子濃度分析儀設計

為了開發一個低成本之應用於水質檢測之氯離子濃度感測器，本文利用圖三電容電路分析之觀念，設計了一個氯離子濃度分析儀，系統架構如圖四所示，其中氯離子濃度感測器等同於 C1，利用運算放大器負回授連接時，具有虛短路之特性，此時氯離子濃度感測器之電路特性如同圖二之關係。此時，經由 FPGA 產生一個 100Hz 的方波脈波信號，信號震幅為 3.3V，氯離子濃度感測器將會在脈波信號轉換的瞬間產生充放電電流。另外，運算放大器的輸入端電流幾乎為 0，此時在運算放大器負回授連接之 10nF 電容等同於圖三中的 C2，所導通之電流大小與充電導通時間與 C1 相同，C2 電容之並聯電阻提供電容一個放電路徑，當 C2 充電完成後，可以將 C2 內的電荷釋放，等待下一次信號轉換時進行另一個週期之信號處理。其中，氯離子濃度感測器之電荷轉移電路是由運算放大器、負回授連接之 10nF 電容以及並聯電阻所組成。

將感測器之電流信號經由電荷轉移電路處理後，其信號形式由圖二(c)的突波轉變成為如圖五所示之電容充放電波形信號，由此信號可以觀察，充電電壓峰值會在感測器電流結束時到達，也就是說，感測器 C1 的充電電荷  $Q_1$  在這一個時間已經完成，所以，只要量測到 C2 的充電峰值電壓，就可以求出  $Q_2=CV$  之關係，求出  $Q_2$  也等同於找到檢測溶液中的氯離子濃度關係。



圖四 氯離子濃度分析儀系統架構



圖五 電荷轉移電路之電容充放電波形信號

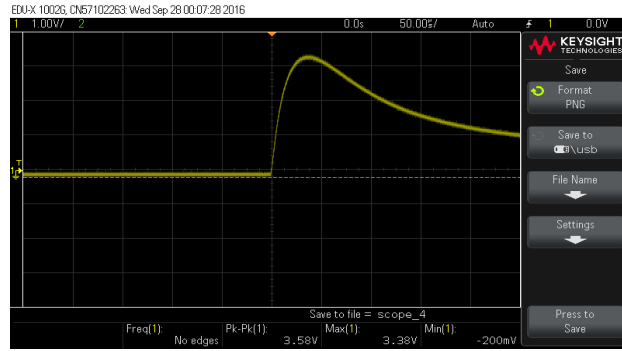
當感測器的電流信號量測變成圖五之電容充放電波形信號時，可以明顯發現信號已經不是突波信號，而是比較平緩的類三角波信號，因此，在設計分析儀時所採用的類比數為轉換器的轉換速度要求可以大幅減低，降低開發成本。

此外，檢測水中的氯離子濃度所反應的感測電流大小會與電導大小成正比關係，換句話說，氯離子濃度越大代表水中電解質越多，此時，感測器的充電電流會變大，反之，氯離子濃度度越小，充電電流會變小。而充電電流大小會影響到電荷轉移電路之電容充電電壓峰值大小，以及到達峰值電壓之時間。如圖六所示為利用標準液 0.1 M、0.01 M、0.001 M 氯化鉀溶液進行測試，所量測到的充電電壓峰值大小。

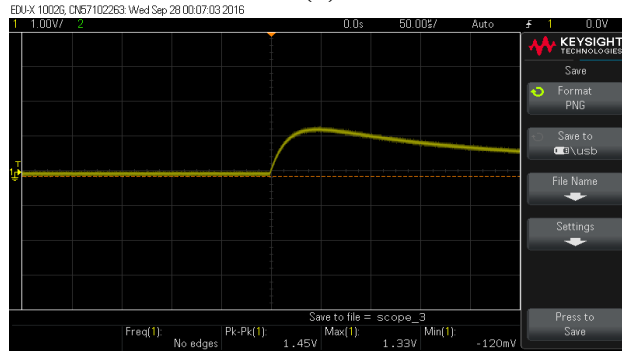
### 2.3 氯離子濃度感測器之峰值電壓量測

根據圖六峰值電壓大小與氯離子濃度關係可觀察發現，氯離子濃度度越大峰值電壓越大而且充電到達峰值之時間越短，例如：0.1M KCL，峰值電壓 3.38 V，延遲時間為 34  $\mu$ s，0.01M KCL，峰值電壓 1.2 V，延遲時間為 48  $\mu$ s，0.001M KCL，峰值電壓 0.18 V，延遲時間為 80  $\mu$ s。

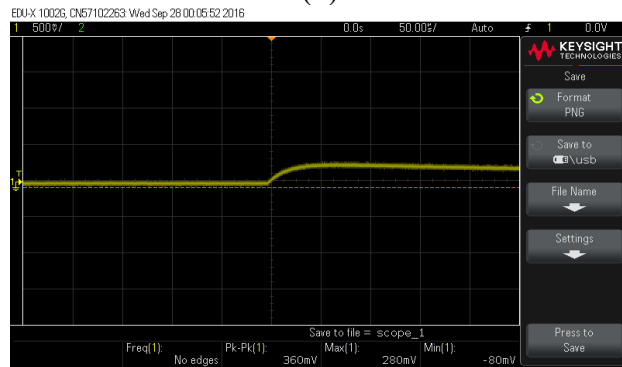
本系統設計量測氯離子濃度的範圍是在 0.1M~0.001M KCL 濃度，對於不同氯離子濃度之溶液，為了量測到準確的峰值電壓，我們的類比數位轉換器量測的時間，需要依據不同的氯離子濃度調整轉換延遲時間，因此，我們的系統採用的策略是在輸入感測器的方波產生變化後，等待 20  $\mu$ s 時間進行第一次 ADC 量測，此量測結果經由 FPGA 讀入後，進行延遲時間的決策，其決策方法採用樹狀結構，依據每 10 倍濃度 KCL 間之電壓均分成 10 個延遲時間，等待這個延遲時間決定後，在輸入方波的第二週期信號機發時，根據目前推算的延遲時間後進行第二次 ADC 量測，所以整個信號轉換過程如圖七所示，兩個 ADC 量測時間關係圖。



(a)

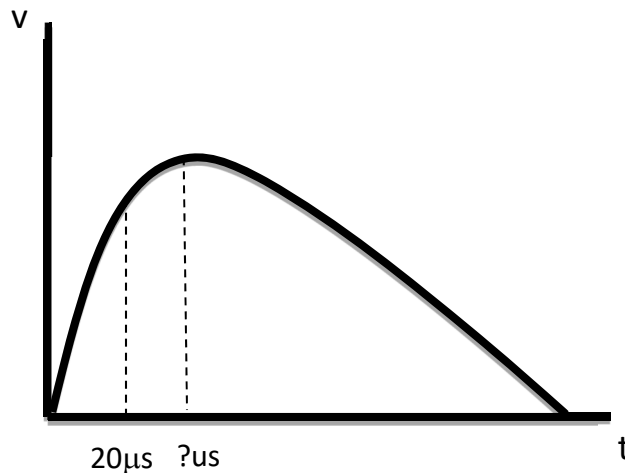


(b)



(c)

圖六 電荷轉移電路之電容充電電壓峰值大小，(a) 0.1 M (b) 0.01 M (c) 0.001 M 氯化鉀溶液



圖七 電荷轉移電路之峰值電壓 ADC 第一與第二量測點關係圖

表1為氯離子濃度感測器 $20\mu\text{s}$ 測量值以及經過FPGA判斷後所選擇之延遲時間後量測的峰值電壓，我們 $20\mu\text{s}$ 測得 $0.1\text{M KCL}$ 電壓值為 $3.1\text{V}$ 、 $0.01\text{M KCL}$ 為 $1.072\text{V}$ 以及 $0.001\text{M KCL}$ 為 $0.139\text{V}$ 。經過反覆驗證我們取得三個氯化鉀標準溶液之峰值電壓出現時間。

利用 $0.1\text{M KCL}$ 、 $0.01\text{M KCL}$ 第一次測量值與電壓最大值出現的時間如(6)，在經過反覆測量與微調取出兩個濃度間不同濃度最大值所需要的延遲時間。

$$\text{兩個濃度間分10個延遲時間所需間隔時間} = \frac{\text{峰值電壓時間}(0.1\text{M}-0.01\text{M})}{10} \quad (6)$$

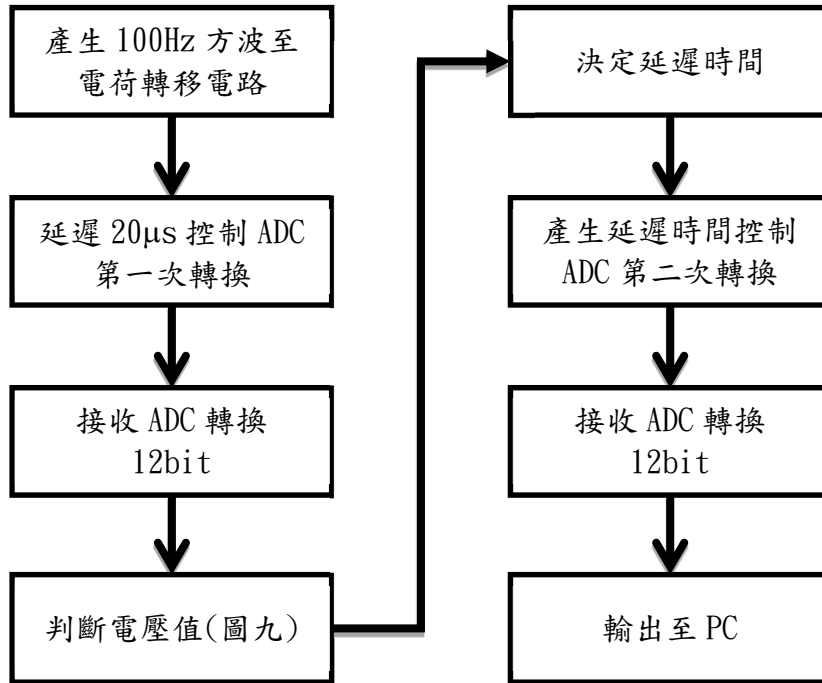
表 1 氯離子濃度感測器第一點與第二點之測量值

濃度	$20\mu\text{s}$ 測量值	延遲時間	峰值電壓
$0.1\text{M KCL}$	$3.1\text{V}$	$34\mu\text{s}$	$3.38\text{V}$
$0.01\text{M KCL}$	$1.072\text{V}$	$48\mu\text{s}$	$1.6\text{V}$
$0.001\text{M KCL}$	$0.139\text{V}$	$80\mu\text{s}$	$0.18\text{V}$

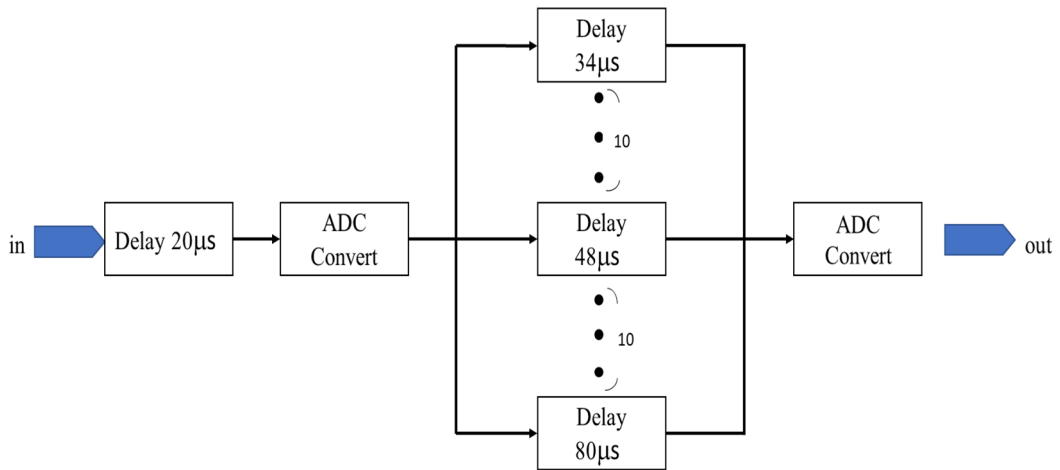
## 2.4 FPGA 架構設計

圖八為本氯離子濃度分析儀之 FPGA 系統架構流程圖，首先，FPGA 要產生一個  $100\text{Hz}$ ,  $3.3\text{V}$  方波信號，這個信號會施加在氯離子濃度感測器上，感測器所產生的反應電流會經由電荷轉移電路轉換成電壓信號，FPGA 控制 ADC 在  $20\mu\text{s}$  進行第一次電壓量測，根據量測到的電壓進行延遲時間推算，此延遲時間推算的 FPGA 部分程式如圖九所式，採用 FPGA 設計本系統之優點是，這個延遲時間的推算，雖然看起來是分成了超過 20 個區間延遲時間，但是，FPGA 是採用硬體方式實現，可以在輸入信號接收後一次性判斷完成，不會有類似單晶片系統需要的多層次邏輯判斷，造成嚴重的延遲。

當延遲時間決定後，FPGA 會在輸入信號的第二個週期，進行第二次 ADC 量測，量測結果透過 FPGA 的 IO 腳將數位資料使用 9600 鮑率送出經由 TTL 轉 USB 與個人電腦連接，最後，經由個人電腦進行資料彙整。圖十所示為本系統按比例細分 ADC 輸出之延遲時間推算 FPGA 部分程式。



圖八 電導分析儀之 FPGA 系統架構流程圖



圖九 延遲時間推算 FPGA 架構

```

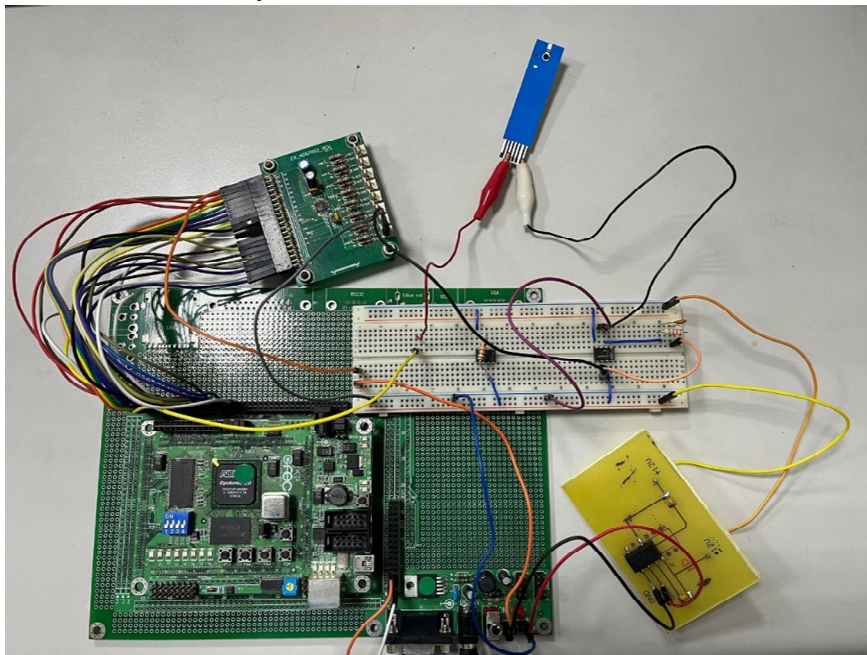
|                                     //rx為adc輸出
5:if (rx>2000) statel<=7; //依據12bit選擇延遲時間
  else if(1800<rx&rx<2000) statel<=8;
  else if(1700<rx&rx<1800) statel<=9;
  else if(1600<rx&rx<1700) statel<=10;
  else if(1500<rx&rx<1600) statel<=11;
  else if(1400<rx&rx<1500) statel<=12;
  else if(1300<rx&rx<1400) statel<=13;
  else if(1200<rx&rx<1300) statel<=14;
  else if(1100<rx&rx<1200) statel<=15;
  else if(1000<rx&rx<1100) statel<=16;
  else if(900<rx&rx<1000) statel<=17;
  else if(800<rx&rx<900) statel<=18;
  else if(700<rx&rx<800) statel<=19;
  else if(600<rx&rx<700) statel<=20;
  else if(500<rx&rx<600) statel<=21;
  else if(400<rx&rx<500) statel<=22;
  else if(300<rx&rx<400) statel<=23;
  else if(200<rx&rx<300) statel<=24;
  else if(rx<200) statel<=25;
                                     //kcl 10-1
7:if(kcl_1>251700)begin
  statel<=26;
  cnt3<=5;
end

```

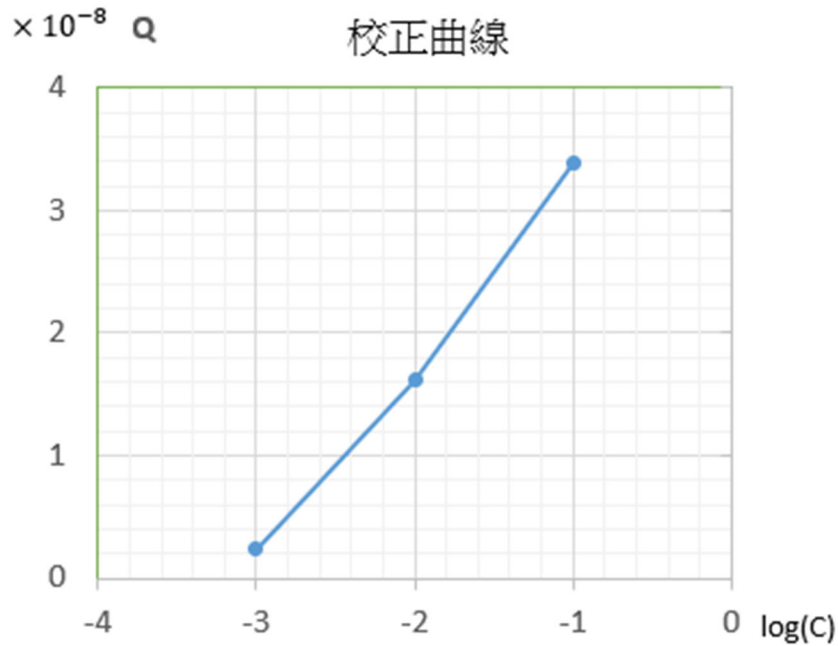
圖十 按比例細分 ADC 輸出之延遲時間推算 FPGA 部分程式

### 3. 實驗結果與討論

本氯離子濃度分析儀的硬體製作電路圖如圖十一所示，整個控制系統採用的FPGA為Altera Cyclone II(EP2C20F484C8N)，外接12 bit ADC(ADS7852)，以及其他類比電路部分。電導感測試片為超極生技公司之2極式電極，該感測試片為可拋棄式電極試片，使用前不需要進行校正，利用0.1M、0.01M、0.001M的氯化鉀溶液進行系統校正曲線的建立。針對標準液量測後之電壓，計算充電電荷Q，所繪製之校正曲線如圖十二，此校正曲線之關係為  $y = 1.5715x + 4.732$ 。

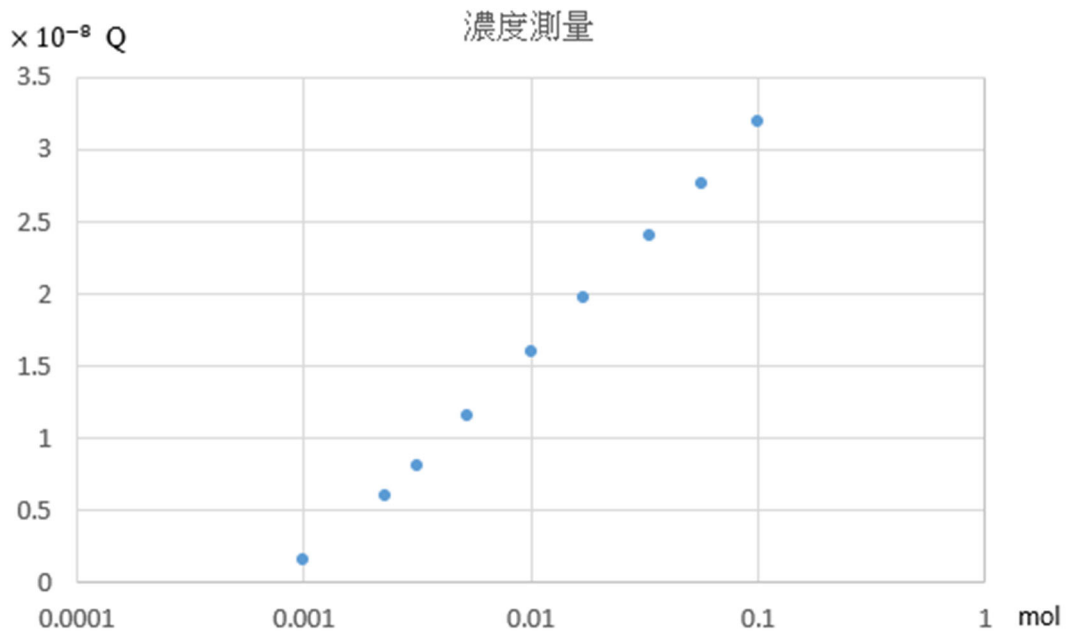


圖十一 氯離子濃度分析儀的硬體製作電路圖



圖十二 氯離子濃度分析儀之標準液量測校正曲線

為驗證本系統之準確率，我們在 0.1M、0.001M 以及 0.1M、0.01M 的氯化鉀標準液之間混合成各三種不同濃度的檢測溶液，透過本文提出的氯離子濃度分析儀量測，經由系統所測出的不同峰值電壓與實際調配的比例做比較，發現濃度與預期的差不多其結果如圖十三所示。從這個結果可以說明，我們系統設計上所設計的延遲時間是可用的，所以氯離子濃度分析儀系統可以量測到正確的峰值電壓，進而推算出水中氯離子濃度。



圖十三 本系統量測之濃度與電荷比較

因為校正曲線沒有做到小於 0.001M 以下的部分，飲水機水的濃度表示如表 2。

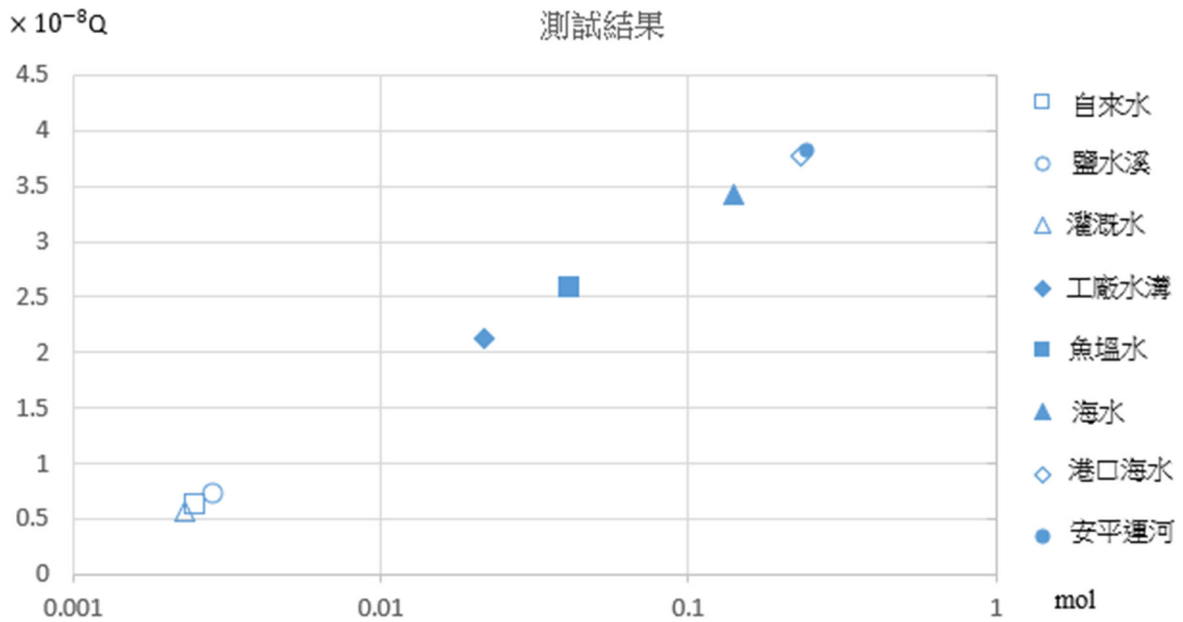
表 2 自來水與除氯過後的飲水機水濃度比較

	mol	Q
自來水	0.0025	$6.2 \times 10^{-9}$
0.001M 標準液	0.001	$2.37 \times 10^{-9}$
飲水機	$C \ll 0.001M$	$1.59 \times 10^{-10}$

另外，我們額外蒐集了台南附近的鹽水溪水、魚塢水、觀夕海水、港口海水、安平運河以及自來水與先前的灌溉水及工廠水溝水來進行氯離子濃度量測分析比較，採集樣品位置如圖十四(a)鹽水溪水(b)魚塢水(c)觀夕平台海水。從圖十五實際樣品氯離子濃度分析結果可以發現，由於海水含有鹽分所以氯離子濃度較高，超過 0.1MKCL 濃度，魚塢水雖然也是有海水成分，但是應該有加入淡水，所以氯離子濃度測量結果比海水低，而農田的灌溉水及鹽水溪，應該沒有受到嚴重汙染，所以測的之氯離子濃度與自來水之結果很接近，安平運河與港口，量測結果比正常海水高，應該有可能是受到汙染。根據表 3 檢測結果，可以知道各種不同的水質氯離子濃度差異，進一步就可以了解水質乾不乾淨。



圖十四 檢測水取樣地點: (a) 鹽水溪水，(b)魚塢水，(c) 觀夕平台海水



圖十五 實際樣品檢測結果

表 3 各類水取樣地點、時間及濃度分析

取樣地點	時間	mol	是否汙染
鹽水溪	2022/5/4	0.0029	否
魚塢	2022/4/28	0.0413	否
海水	2022/4/28	0.14	否
港口	2022/4/28	0.2317	可能有
安平運河	2022/5/1	0.2472	可能有
自來水	2022/4/25	0.0025	否

#### 4. 結論

本文設計開發一個應用於水質檢測之氯離子濃度感測器，採用可拋棄式檢測試片，具有免校正功能，且電路架構簡單，準確度高，未來有機會將整個檢測系統產品化，成為一個可以攜帶式的檢測設備，具有隨採隨測之優點，整個檢測過程僅數秒鐘即可完成，相較於傳統檢測設備龐大，使用前須進行校正，往往需要採樣後再送實驗室檢測。系統核心係採用可程式化邏輯閘陣列 FPGA 進行設計，利用 FPGA 具有電路平行性，相較於單晶片具有更快速的運算能力。FPGA 產生激發感測器的 100Hz 的方波信號，透過超極生技公司之可拋棄式氯離子濃度感測試片，將待檢測樣品滴在試片上，透過類比數位轉換器進行感測器反應電荷之量測，將量測電荷結果經過  $Q=CV$  運算，最後由 FPGA 經 RS232 傳到 PC 端。

本系統開發過程，經由 0.1M, 0.01M, 0.001M KCL 標準液進行氯離子濃度分析，系統之校正曲線為線性關係，並經由數個實際樣品採樣檢測分析，結果均符合正確性。本文所提出的設計不同於採用電路直接找出感測器電流與導通時間，求出充電電荷  $Q$ ，而是，利用另一個串聯電容，求出第二個電容之充電電荷  $Q$ ，降低了電路設計之困難度，

實現一個低成本之氯離子濃度感測器，具有檢測速度快、操作簡便、與高準確度等特點。

### 5. 參考文獻

- [1] Gray, James R. *Conductivity Analyzers and Their Application*. Down, R.D; Lehr, J.H. *Environmental Instrumentation and Analysis Handbook*. Wiley. 2004: 491–510
- [2] P. M. Ramos, J. M. D. Pereira, H. M. G. Ramos and A. L. Ribeiro, "A Four-Terminal Water-Quality-Monitoring Conductivity Sensor," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 57, no. 3, pp. 577-583, March 2008.
- [3] M. Komarek, M. Novotny, P. M. Ramos and J. M. D. Pereira, "A DSP Based Prototype for Water Conductivity Measurements," *2006 IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference Proceedings*, 2006, pp. 2348-2352.
- [4] X. Huang, R. W. Pascal, K. Chamberlain, C. J. Banks, M. Mowlem and H. Morgan, "A Miniature, High Precision Conductivity and Temperature Sensor System for Ocean Monitoring," *IEEE Sensors Journal*, vol. 11, no. 12, pp. 3246-3252, Dec. 2011.
- [5] J. Branstein and G. D. Robbins, "Electrolytic conductance measurements and capacitive balance", *J. Chem. Educ.*, vol. 48, no. 1, pp. 52-59, 1981.
- [6] H. Ramos, L. Gurriana, O. Postolache, M. Pereira and P. Giro, "Development and characterization of a conductivity cell for water quality monitoring", *Proc. 3rd IEEE Int. Conf. SSD*, 2005-Mar.
- [7] J. -C. Chou, C. -H. Liu, M. -W. Su and C. -C. Chen, "Chloride ion selective electrode for detection of low chloride ion concentration," *The 4th IEEE International NanoElectronics Conference*, 2011, pp. 1-2.
- [8] G.C. White, *The Handbook of Chlorination*. New York, 1986.

### 6. Acknowledgement

本系統開發過程，感謝超極生技有限股份公司提供電導感測器試片以及氯化鉀標準液