



經濟部標準檢驗局 105 年度執行報告(審核後修正版)

民生化學計量標準計畫 (4/4)

(第 4 年度)

全程計畫：自 102 年 1 月至 105 年 12 月止

本年度計畫：自 105 年 2 月至 105 年 12 月止



工業技術研究院

Industrial Technology
Research Institute

中華民國 105 年 12 月

目 錄

基本摘要	I
壹、105 年度重要活動與成果記事	1
貳、年度目標與計畫全程目標之連結說明	8
參、計畫變更說明	16
肆、執行績效檢討	17
一、計畫達成情形	17
(一) 進度與計畫符合情形	17
(二) 目標達成情形	19
(三) 配合計畫與措施	32
(四) 其他	32
二、資源運用情形	33
(一) 人力運用情形	33
(二) 經費運用情形	34
(三) 設備購置與利用情形	36
(四) 人力培訓情形	36
伍、成果說明與檢討	40
一、非量化執行成果說明	40
(一) 氣體化學計量標準技術分項	40
(二) 民生安全管制物質計量標準分項	81
二、年度計畫整體量化執行成果說明	96
(一) 技術運用收入	96
(二) 技術推廣活動成果說明	102
(三) 技術服務成果說明	109
(四) 論文發表成果說明	118
(五) 產出成果一覽表	125
陸、結論與建議	126
一、氣體化學計量標準技術分項	126
二、民生安全管制物質計量標準分項	127
柒、附件	130
附件一、新台幣 3 百萬元以上(含)之儀器設備清單	130
附件二、新台幣 1 百萬元以上(含)之儀器設備清單	131
附件三、國外出差人員一覽表	132
附件四、專利成果統計一覽表	137
附件五、論文一覽表	138
附件六、研究報告一覽表	141
附件七、研討會/成果發表會/說明會一覽表	143
附件八、中英文對照表	144
附件九、研究成果統計表	146

附件十、參考文獻索引.....	147
附件十一、新擴建系統查驗.....	149
附件十二、國際技術交流研究報告.....	151
附件十三、臭氧國際比對報告摘要.....	176
附件十四、客戶滿意度報告.....	192
附件十五、全程執行成效報告摘要.....	197
附件十六、期中報告委員意見彙整表.....	210
附件十七、期末報告委員意見彙整表.....	214

圖 目 錄

圖一：計畫執行之全程預定產出技術/系統與驗證參考物質.....	8
圖二：水氣產生與量測技術系統圖.....	11
圖三：甲醛產生與量測技術系統圖.....	12
圖四：微量硫化物產生技術系統示意圖.....	13
圖五：參數設定頁面.....	19
圖六：即時結果顯示頁面.....	20
圖七：監測結果分析頁面.....	20
圖八：高濃度水氣產生裝置.....	22
圖九：水氣產生濃度驗證結果.....	23
圖十：滲透法與質量流量法硫化物配製比較實驗設計.....	23
圖十一：滲透法與質量流量法硫化物配製比較結果(以質量流量法為參考值計算相對誤差)	24
圖十二：NIST 專員 Mr. James E. Norris 來台協助臭氧標準光度計比對.....	24
圖十三：混合氣體配製裝置硬體.....	25
圖十四：注射法配製系統.....	26
圖十五：物種層析分離環境建置.....	28
圖十六：物種層析分離環境溫控.....	28
圖十七：汞物種層析圖譜.....	28
圖十八：(a)二價汞及(b)甲基汞之檢量線.....	29
圖十九：國內氣體濃度量測需求彙整圖.....	40
圖二十：由產業需求歸納之氣體計量核心技術要項.....	41
圖二十一：CMS 和 NMIJ 甲醛系統設計簡圖.....	43
圖二十二：甲醛系統修改後設計示意圖.....	46
圖二十三：拉曼光譜分析多聚甲醛材料結果.....	49
圖二十四：STMG 系統示意圖.....	50
圖二十五：水氣零點測試結果.....	52
圖二十六：溫度與水氣量測值分析結果.....	53
圖二十七：STMG 改善結果.....	53
圖二十八：高濃度水氣產生設備簡圖.....	54
圖二十九：微量硫化物濃度配製技術工作流程圖.....	57
圖三十：(5 至 50) nmol/mol 檢量線建立.....	58
圖三十一：滲透法產生~1 μ mol/mol SO ₂ 氣體之穩定性測試.....	60
圖三十二：2015 年參與兩項國際比對活動之執行成果.....	66
圖三十三：標準氣體品質抽驗活動分析圖.....	69
圖三十四：靜態重力法高壓氣體充填配製裝置與氣瓶質量衡重程序圖.....	71
圖三十五：GC-TCD/FID 氣體濃度驗證系統設備圖.....	73
圖三十六：GC-MS 氣體濃度驗證系統設備圖.....	74
圖三十七：N ₂ O in N ₂ 驗證參考物質濃度與分析訊號迴歸分析圖.....	77

圖三十八：注射法氣體充填配製系統示意圖	79
圖三十九：注射法氣體充填配製系統	79
圖四十：PMMA 固相萃取晶片	82
圖四十一：電子級氬水中無機不純物濃度分析系統。	83
圖四十二：氬水基質中各無機不純物(Al、Ca、Cu、Fe、Mg、K、Na、As、Se、Pb、Cd、 及 Hg)之檢量線	85
圖四十三：不同濃度之汞物種(二價汞與甲基汞)層析圖譜	87
圖四十四：(a)二價汞及(b)甲基汞之檢量線	87
圖四十五：不同濃度之砷物種(五價砷、甲基砷、三價砷及二甲基砷)之層析圖譜	88
圖四十六：五價砷、甲基砷、三價砷及二甲基砷之檢量線	89
圖四十七：原級參考混合溶液 (PRM) 配製流程	91
圖四十八：DEHP 濃度配製方法	92
圖四十九：有機物質與重金屬量測技術之產業運用規劃說明	128

表 目 錄

表一：計畫全程量測技術與方法產出一覽表.....	14
表二：計畫全程新擴建系統一覽表.....	15
表三：民生安全管制氣體濃度計量標準子項技術工作使用儀器列表.....	42
表四：CMS 和 NMIJ 甲醛系統設計比較表.....	45
表五：不確定評估表.....	48
表六：高濃度水氣驗證結果.....	55
表七：C08 系統配製之 SO ₂ 標準氣體驗證結果.....	57
表八：(5 至 50) nmol/mol 標準氣體濃度與分析儀讀值.....	58
表九：烘箱溫度 45 °C (上)、50 °C (下) 時之滲透率結果.....	59
表十：質量流量法與滲透法之 SO ₂ 氣體配製結果比較.....	61
表十一：工業與環境管制氣體濃度驗證參考物質研製技術使用設備列表.....	62
表十二：APMP.QM-S9 比對件分析方法.....	63
表十三：APMP.QM-S9 比對件濃度驗證分析結果.....	64
表十四：標準氣體品質抽驗活動 En 計算結果.....	69
表十五：(100 至 1000) μmol/mol N ₂ O in N ₂ 驗證參考物質配製濃度表.....	71
表十六：1 μmol/mol VOCs in N ₂ 驗證參考物質配製濃度表.....	72
表十七：(80 至 140) μmol/mol C ₂ H ₅ OH in N ₂ 驗證參考物質配製濃度表.....	72
表十八：GC 系統分析條件 (Agilent 7890A) ...N ₂ O in N ₂	74
表十九：系統分析條件 (Agilent 7890A) ...C ₂ H ₅ OH in N ₂	75
表二十：系統分析條件 (Agilent 7890B-5977 MSD) ...VOCs in N ₂	75
表二十一：氣瓶與氣密針質量秤重之不確定度估算.....	80
表二十二：微量元素分析中常見之複合離子干擾.....	82

基本摘要

【期末報告摘要資料】

計畫中文名稱	民生化學計量標準計畫 (4/4)			
主管機關	經濟部標準檢驗局	計畫編號	105-1401-04-13-01	
執行機構	財團法人工業技術研究院	審議編號		
年度	105	全程期間	10204-10512	
本期經費	46,000 仟元			
執行單位出資 0 %				
經濟部標準檢驗局委託 100 %				
執行進度		預定進度	實際進度	落後比率 (比較)
	當年	100 %	100 %	0 %
	全程	100 %	100 %	0 %
經費支用		預定支用經費	實際支用經費	支用比率
	當年	46,000 仟元	45,999 仟元	99.99 %
	全程	157,120 仟元	157,119 仟元	99.99 %
中文關鍵詞	化學計量、環境化學、參考物質、微量水氣、氣體純度、無機酸、氮氧化物、硫氧化物、品質管制、室內空氣品質、揮發性有機物、甲醛			
英文關鍵詞	Metrology in Chemistry、Environmental Chemistry、Reference Material、Trace Moisture、Gas Purity、Inorganic Acid、Nitrogen Oxide、Sulfur Oxide、Quality Control、Indoor Air Quality、Volatile Organic Compounds、Formaldehyde			
研究人員	中文姓名		英文姓名	
	彭國勝		Gwo-Sheng Peng	
	林采吟		Tsai-Yin Lin	
	徐繹翔等		I-Hsiang Hsu etc.	
研究成果中文摘要	<p>「民生化學計量標準計畫」針對科技產業與民生工業所使用化學品排放濃度管制建立國家最高計量標準，提供國內民生產業計量追溯，連結我國與國際之「標準、檢測及認驗證」達技術等同。計畫目的在建置與國際接軌之國家民生化學計量追溯體系，扎根國內民生化學計量基礎，確保量測結果的準確度，協助政府落實「永續社會」、「永續環境」與「永續經濟」之政策方針。</p> <p>本年度主要工作內容包括：</p> <p>(1) 民生安全管制氣體計量標準技術建立：建立「甲醛氣體分析設</p>			

	<p>備校正系統」、建立滲透管式微量硫化物濃度量測與配製技術及高反應性無機氣體動態混合配製技術；</p> <p>(2) 工業與環境管制氣體濃度驗證參考物質研製：研製(100 至 1000) $\mu\text{mol/mol}$ N_2O in N_2、$1 \mu\text{mol/mol}$ 多成分揮發性有機化合物及建立氣瓶型式乙醇氣體濃度配置技術；</p> <p>(3) 無機物質計量技術研究：建立微量金屬離子濃縮晶片技術、電子級氨水中金屬離子濃縮量測技術及超微量砷及汞物種濃度量測技術；</p> <p>(4) 有機物質計量標準技術研究：建立塑化劑參考物質配製技術、塑化劑參考物質均勻性及穩定性評估及建置「質量法環境荷爾蒙供應及濃度驗證系統」。</p> <p>以上技術建立過程，同時進行技術推廣運用，簽約金額為新台幣 2,038 仟元，共計 7 家次。主要之應用技術內容為標準混合氣體濃度驗證技術、電子級氣體純度鑑識技術、溫室氣體排放檢測技術、及反應或吸附性氣體的動態配製與量測技術。此外，亦配合國內對於空氣品質監測管理的需求，持續開發監測儀器數據輸出與參數紀錄之運作程式，與儀器開發廠商配合做設備功能的持續精進與客製化設計，以符合終端使用者需求；並正式展開國家度量衡標準實驗室氣體計量技術團隊與環保署相關品保單位的正式跨部會合作，共同辦理臭氧國家標準之國際比對活動 (BIPM.QM-K1)，促使國家技術資源整合達國際連結，持續運用品保技術協助建置監測儀器比對技術平臺。</p>
英文摘要	<p>The main objectives of this project are to establish the highest level national measurement standards with metrological traceability for chemicals used in high-technology and traditional industries, to ensure the accuracy of measurement results, to achieve international recognition of our metrology competence, and to help implement government policies for sustainable development in society, environment, and economy. The major tasks in 2016 include:</p> <p>(1) According to dynamic volumetric method - permeation method, we have built a “formaldehyde gas analyzer calibration system” and a “trace sulfide analysis and preparation technique”. We have also expanded the capability of our “trace moisture analysis and</p>

	<p>preparation technique” to sub-percent level. And for the “reactively inorganic gas dynamic preparation technique”, we have accomplished an international comparison of O₃ reference measurement standard by the inter-ministerial cooperation with the environmental protection administration.</p> <p>(2) For industrial and environmental regulation certified reference gas mixtures (CRMs) development, we have developed 10 to 1000 μmol/mol N₂O in N₂ and 1 μmol/mol multi-component volatile organic compounds (VOCs) in N₂ CRMs and also established the gas mixture preparation technique for ethanol in N₂ using compressed gas cylinders.</p> <p>(3) For inorganic measurement research, we establish trace metal ion extraction technology to measure trace impurity of metal ions in electronic grade ammonia water, especially for ultra-trace arsenic species and mercury species.</p> <p>(4) For metrology development in organic analysis, we have established the preparation technique for plasticizer reference material, and evaluated the product’s homogeneity and stability. In addition, we set up “Gravimetric method for environmental hormone and the concentration verification system”.</p> <p>To generalize the above techniques, we provided technical services to 7 industrial companies, with the IP contract amount of \$2,038k NTD. The major contents for these services are mainly on concentration verification techniques for cylinder gas mixtures, forensic analysis techniques for gas purity, testing method for greenhouse emission, and preparation & measurement of reactive gases, such as HCHO, SO₂, and H₂O. Besides, we are developing program and software that can combines with hardware developed from industry to receive measuring data from instruments for improving their performance to meet the requirements and intended use of end users. These techniques are mainly implemented in the collocation comparison platform of air quality monitors.</p>
報告頁數	218
使用語言	中文
全文處理方式	可對外提供參考

報 告 內 容

壹、105 年度重要活動與成果記事

日期	活動內容簡述
105.04.20	<p>國內研討會論文口頭發表及壁報發表各一篇</p> <p>參與於環保署環境檢驗所舉辦之 2016 年(第 30 屆)環境分析化學研討會暨會員大會，並進行口頭與壁報之論文發表。口頭論文發表主題為「懸浮微粒檢測儀器性能平行比對研究」，內容主要針對與環保署合作之懸浮微粒檢測儀器性能比對研究，進行其相關規劃與執行結果總結；壁報論文發表主題為「甲醛計量標準系統之建置進展」，針對動態式甲醛計量標準系統的建立過程做介紹，並且展現至今所做的研究與測試結果。兩篇論文發表皆是為了國內室內外空氣品質監測之計量追溯工作而努力。</p>
105.04.24 - 105.06.04	<p>國際合作</p> <p>至日本獨立行政法人產業技術綜合研究所・計量研究所(AIST-NMIJ)進行為期六週之國際合作，主要合作內容為甲醛與微量水氣之量測與計量標準系統之建置，其中包含雙方針對原物料前處理、不純物分析、量測不確定評估與計量標準系統之設計上進行討論，並延伸出與甲醛計量標準系統原物料前處理之研究合作。且於這次國際交流行程中，亦達成與 AIST-NMIJ 之共同研究協議，雙方將可能針對微量氣體分析技術-光腔衰盪光譜技術進行後續研究與開發。</p>
105.05.01	<p>國際比對</p> <p>參與韓國標準與科學研究院(Korean Research Institute of Standards and Science, KRISS)所舉辦之 APMP.QM-S9 國際比對活動，比對項目為 100 $\mu\text{mol/mol}$ CO in N₂，參與國家除主辦國 KRISS 外，另有臺灣(CMS/ITRI)、印度國家物理研究院(National Physical Laboratory of India, NPLI)與土耳其國家計量研究所(National Metrology Institute of Turkey, UME)等國家計量研究單位參加，已完成比對件分析，並將報告遞交主辦單位(KRISS)。</p>
105.06.24	<p>研討會辦理 I</p> <p>本年度標檢局與環保署透過國家度量衡標準實驗室之運作與民生化學計畫標準計畫的執行，協助國家強化臭氧標準(Standard Reference Photometer; SRP)設備性能，並且透過國際比對 BIPM.QM-K1 達到技術能量之國際等同。此外，流量校正是維持懸浮微粒採樣結果準確度的重要參數之一，因此目前空氣品質監測網內之流量校驗儀器均追溯至國家度量衡標準實驗室所維持之量測標準。透過上述活動可提升我國臭氧監測校驗量能及確保監測站網所運用設備之校正品質，以因應國</p>

	<p>內臭氧計量標準之品質提升與國際比對行程。並於高雄舉辦「周界臭氧濃度標準與空氣流量校驗技術」研討會，本次研討會主題包含：美國國家標準與技術研究院(National Institute of Standard and Technology) 研究員 James E. Norris 介紹臭氧之計量追溯、臭氧參考標準光度計之全球應用；工研院量測中心王文彬工程師主講空氣流量校驗系統。與會人員包括環境檢測與顧問公司、環保署技術人員、學術界人員等產、學、研專家共襄盛舉。</p>
<p>105.06.18 - 105.06.29</p>	<p>BIPM.QM-K1 國際比對</p> <p>邀請美國國家標準及技術研究院(National Institute of Standard and Technology, NIST)來臺共同執行周界臭氧濃度量測之標準參考光度計(Standard Reference Photometer, SRP)的國際比對。本次比對所使用的設備為環保署環境監測及資訊處所採購的設備，此類型設備於 2002 年由環保署向 NIST 採購取得(編號 SRP 30)，由於近年來本團隊協助環保署進行相關計量追溯與品保工作的檢討時，發現 SRP 30 可能面臨零件老舊與停產的問題，導致未來維護困難，因此建議增設一套 SRP 系統(編號 SRP 57)，同時希望透過國家度量衡標準實驗室的名義申請國際比對，進以促進跨部會合作，節約不同部會對相同技術之投注資源，展現最大效益。本次比對比對結果將於期末報告中說明。</p>
<p>105.07.26 - 10.07.28</p>	<p>14th APMP/TCQM GAWG 研討會發表</p> <p>發表兩篇論文，分別為「Application of standard gas for monitoring outdoor air quality」及「Preparation and Verification of N₂O/N₂ Primary Reference Gas Mixtures」。前者論文主要說明建立(50 至 1000) ppb 滲透管式微量硫化物濃度之配製技術，亦針對臺灣空品站使用之周界環境 SO₂ 監測儀器及其標準源進行一系列之性能驗證；後者論文主要說明高潛勢溫室氣體校正用標準混合氣：N₂O in N₂ 原級追溯標準氣體之研製成果，展現計量技術能力。藉由論文發表展現我國於動態與靜態質量法配製原級參考混合氣體之技術能力，並針對該技術領域和各國與會專家、技術人員進行討論與交流，深化計畫專業技術。</p>
<p>105.9.1</p>	<p>促進產業投資（合作備忘錄簽署）</p> <p>本計畫所建立之氣體純度鑑識技術受世界第一大氣體廠德商（The Linde Group）重視，將持續展開相關技術合作，協助該廠於臺灣設立研發中心進行技術人才培育。目前技術合作內涵分三個階段進行，第一階段已先簽定人員技術訓練之技術運用合作案(本案技術運用收入為新台幣 416 仟元，按規定比例上繳國庫)，第二階段於 2016/9/1 由工研院段協理家瑞代表參與林德集團臺灣電子研發中心落成典禮，並完成合作備忘錄的簽署，以利後續進行第三階段 MOEA 業科計畫的申請。</p>

	<p>林德投資約 500 萬歐元在台中港區設立了一座新電子氣體研發中心，希望通過此中心最先進的分析與產品開發實，為當地客戶與合作夥伴提供服務。該研發中心是林德電子(Linde Electronics)在亞太地區持續擴張與投資努力的一部分。鑒於與關鍵地區商業夥伴合作的需求會不斷擴大，林德集團本次與工業技術研究院簽署合作備忘錄之最大目標為促進電子級氣體生產技術的在地升級與供應。工研院段協理家瑞亦表示：「ITRI 非常重視與林德集團就電子特殊氣體(ESG)生產和分析達成的合作。我們期待雙方共同開發出惠及臺灣電子行業的新產品與服務。」該集團於臺灣主要投資的產品為電子級特殊氣體的生產與規格驗證技術研究，產品主要應用對象為台積電等半導體廠，未來此 RD 研究實驗室的服務範疇亦廣及亞洲市場及美國市場。</p>
105.09.06	<p>研討會辦理 II</p> <p>9/6 於新竹工研院舉辦研習會主題為「氣體原物料純度驗證分析」，參加廠商共 24 家，其中包含 PerkinElmer 亞太南區總經理、TigerOptic 大中華區業務經理、龍定旺、晶元光電及福攸氣體等近期合作之廠商，會後各廠商皆表達對於氣體原物料純度分析技術有著高度的合作意願。</p>
105.09.08	<p>研討會辦理 III</p> <p>9/8 於新竹工研院舉辦研習會主題為「室內空氣品質監測與計量追溯」，會議中針對空氣品質監測儀器校正追溯與性能驗證、揮發性有機化合物標準氣體配製與驗證分析技術、甲醛氣體計量追溯技術及微量水氣標準系統建置等議題進行講述，參與學員/廠商計有 32 人/23 家，包含三福、亞東、夫翔等氣體廠商；行政院環保署環檢所、清華檢驗、南臺灣環境檢驗等環檢單位；利得儀器、儀校科技、昇儀等儀器廠商，藉由此研討會，參與學員對於課程中提及之氣體濃度分析與儀器校正等計量追溯觀念，均能有更一步認識，對於促進產業正向發展有一定助益。</p>
105.10.27	<p>標準系統新擴建查驗會議</p> <p>邀請查驗委員黃炳照 教授（國立臺灣科技大學/化學工程系，兼任查驗主席）、李耀坤 教授（國立交通大學/應用化學系）、潘日南 副教授（臺灣警察專科學校/消防安全科）、康育豪 經理（財團法人工業技術研究院/綠能所通風系統研究室）、郭冠黎 技正（經濟部標準檢驗局）、徐智遠 技正（經濟部標準檢驗局）、王品皓 經理（量測中心品質部）針對質量法高壓混合氣體供應驗證系統（C08）、甲醛氣體分析設備校正系統（C11）與質量法環境荷爾蒙供應驗證系統（C12）等三套系統進行系統新擴建之技術審查，審查結果為全數建議通過。</p>

■ 其他技術推廣運用之量化成果說明：

• 技術成果運用（共計簽約收入新台幣 2,038 仟元）：

1. 宇田控制科技股份有限公司：一氧化碳及二氧化碳氣體偵測器校正系統建置規劃技術授權，技術服務簽約收入新台幣 540 仟元。
2. 恆鑫科機股份有限公司：製程尾氣濃度分析驗證技術運用，技術服務簽約收入新台幣 305 仟元。
3. 愛德華先進科技股份有限公司：製程尾氣濃度分析驗證技術運用，技術服務簽約收入新台幣 450 仟元。
4. 龍定旺科技股份有限公司：氨氣純度評估委託計畫(技術服務簽約收入新台幣 100 仟元)。
5. 德商氣體廠 The Linde Group：微量氣體量測計量技術運用，技術服務簽約收入新台幣 416 仟元。
6. 宇慶企業股份有限公司：懸浮微粒與氣狀分析儀器性能驗證技術運用，技術服務簽約收入新台幣 125 仟元。
7. 鎂潤生活股份有限公司：有機及無機量測技術運用，技術服務簽約收入新台幣 102 仟元。

• 年度重要產業服務案例說明：

1. 宇田控制科技股份有限公司：一氧化碳及二氧化碳氣體偵測器校正系統建置規劃技術授權(技術服務簽約收入新台幣 540 仟元)：

宇田實業股份有限公司創立於西元 1993 年，專業經營 E+E、溫度開關、防爆型傳送器、差壓開關、差壓傳送器、液位傳送器、壓力計、壓力開關、壓力傳送器、溫度傳送器、溫濕度傳送器等自動化控制傳感器設備，2008 年公司正式更名為『宇田控制科技股份有限公司』（以下簡稱宇田控制），英文名：YUDEN-TECH。公司經營願景始終秉持優良品質與專業技術為自我要求，2008 年通過 ISO 9001：2000 和產品 CE 品質驗證，多年來不斷嚴選及引進歐洲各類精密自動化控制儀表及控制元件，為歐洲多家優良廠牌之臺灣總代理，提供國內各相關產業優良的自動化產品。為了提升自動化控制儀器等之量測品質，宇田控制積極建立各類自動控制傳感器系列新產品與檢測技術，為因應政府頒布之室內空氣品質管理法及室內空氣品質標準，規劃精進實驗室技術與能量，針對室內空氣品質管理法內一氧化碳及二氧化碳氣體偵測器進行校正技術建置，藉由國家度量衡標準實驗室專業團隊的技術資訊傳

授，進而取得一氧化碳及二氧化碳氣體偵測器領域之專業製造商地位，滿足國外客戶對相關產品的嚴苛要求，進而達成宇田控制永續經營之目標。

2.恆鑫科機股份有限公司：製程尾氣濃度分析驗證技術運用(技術服務簽約收入新台幣 305 仟元)

恆鑫科機股份有限公司成立於 2004 年，主要產品為半導體及光電產業之設備、零件代理銷售，其中包括代理韓國原廠的 UNISEM 廢氣處理設備。本年度該公司尋求本計畫協助，利用傅立葉轉換紅外光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)及四極柱質譜儀(Quadrupole Mass Spectrometry, QMS)等製程尾氣濃度分析驗證技術，針對該公司售至臺灣美光科技股份有限公司之廢氣處理設備(L/S, Local Scrubber)進行危害性氣體濃度分析測試與 L/S 效能驗證，希望藉此協助臺灣美光研發部門確認生產機台製程氣體 NF_3 之利用率，協助環安部門釐清製程殘氣中爆炸性氣體 H_2 與 C_2H_2 以及毒害性氣體 F_2 的排放濃度，以提供廠務部門後續相關環安衛設施改善之依據。另一方面，由於此處理設備使用天然氣作為燃料，而燃料使用流量牽涉產業之營運成本與節能政策，因此本計畫亦利用此技術運用協助恆鑫公司進行設備效能最佳化調機測試服務，藉此節樽企業營運成本。

3.愛德華先進科技股份有限公司：製程尾氣濃度分析驗證技術運用(技術服務簽約收入新台幣 450 仟元)

愛德華(Edwards)先進科技股份有限公司於 1919 年創立於英國，為世界知名設備供應商，業務範圍涵蓋半導體、平面顯示器、太陽能、化學、醫藥、冶金、科學儀器、食品包裝及研發等相關產業，目前為瑞典商 Atlas Copco 旗下子集團之一，營運範圍超過 20 多個國家，全球有超過 16 個製造廠區、100 個服務據點，臺灣分公司則於 1998 年成立。本年度該公司亦尋求本計畫協助，利用 FTIR 及 QMS 等製程尾氣濃度分析驗證技術，針對該公司售至臺灣美光科技股份有限公司之 L/S 進行危害性氣體濃度分析測試與 L/S 效能驗證，希望藉此協助環安部門釐清製程殘氣中毒害性氣體 ClF_3 、 F_2 及 Cl_2 的排放濃度，以及確認 Edwards 燃燒水洗式 L/S 對上述有害氣體的處理效能。由於 F_2 與 Cl_2 亦屬於常見之臭異味來源氣體，若廠區裝設之 L/S 對 F_2 與 Cl_2 有良好的處理效率，除了有效降低對廠區周圍環境的危害污染，更進一步可避免廠區煙道排放對附近居民所造成的臭異味問題，提升環境生活品質。此外，亦針對該公司售至友達光電股份有限公司之燃燒式 L/S 進行高潛勢溫室

氣體 SF₆ 的處理效能驗證，確認廠區排放之 SF₆ 可否被有效處理，藉由本技術運用協助友達光電有效減少溫室氣體的排放，創造全球永續發展居住環境。

4.龍定旺科技股份有限公司：氮氣純度評估委託計畫(技術服務簽約收入新台幣 100 仟元)

目前半導體及發光二極體(LED)產業之電子級氮氣主要由外商供應，國內電子級氮氣之主要供應商包括臺灣巴斯夫股份有限公司(美商)、昭和特殊氣體股份有限公司(日商)、住友精化株式會社(日商)，至今尚無任何本土供應商。龍定旺科技股份公司規劃於 2016 年度開始投資電子級試劑相關純化設備，首要目標以電子級氮氣為主，預計生產純度達 99.99999% 等級之電子級氮氣，提供國內電子產業價美物廉之電子級試劑，減輕國內製造業對於原物料價格昂貴之困擾。由於高純度電子級氮氣的生產過程需要針對不同汙染物進行檢測分析，若能取得適當技術進一步了解汙染物之特質，即可快速反應追溯上游製造過程，相信可有效協助產品品質改善。目前電子級氮氣中的不純物物質可大致區分為兩類，包含了氣相不純物(主要包含 H₂、O₂、N₂、Ar、CO、CO₂、THC、以及 H₂O)及無機不純物(主要包含 Sb、Ca、Cd、Cr、Co、Cu、Ga、Ge、Fe、Pb、Li、Ni、K、Si、Na、Zn、As、以及 Bi)。為了滿足龍定旺公司對於電子級氮氣的品管監控技術需求，本中心將利用已建立之無機物質純度分析技術，針對龍定旺公司所生產之氮氣進行氣相及無機不純物進行濃度定量分析。

5.德商氣體廠 The Linde Group：微量氣體量測計量技術運用(技術服務簽約收入新台幣 416 仟元)

2014 年 10 月，The Linde Group 亞洲區代表共計三位人員前來進行氣體計量實驗室參訪，並針對氣體純度鑑識技術的發展進行技術交流。我方並提供產業服務之經歷與技術能量資料供對方參考，The Linde Group 聯繫窗口為 Carl Jackson, VP Technology and Applications Development, Linde Electronics。其後，2015 年 8 月 Carl Jackson 來信表示 The Linde Group 將於台中成立氣體檢測實驗室，並希望與技術團隊展開正式的合作洽談(包含技術與人力)。緣此，2015 年 9 月雙方於 SEMICON Taiwan 2015 期間進行合作洽談。The Linde Group 所建置的氣體檢測實驗室主要標的產品為電子級特殊氣體(Electronic Specialty Gases, ESG)，此類氣體多半具高反應性與毒性。基於

安全考量，於工研院內建立相關技術的可能性不高，因此雙方在合作模式上，做了技術區分：高反應性氣體的技術執行地點以 The Linde Group 台中場址為主，本院以過去四年所建立的技術及人力和 Linde 共同進行技術建立與研發。穩定性氣體的純度鑑識則以本院為主要執行場址。

2016 年 5 月，雙方建立具體的合作方案，共分三階段進行。

第一階段 人員技術培訓__Linde 與我方簽定 30 小時之技術訓練契約，我方協助進行新進人員的技術訓練(已完成契約簽定)。

第二階段 MoU 簽署。

第三階段 MOEA A+計畫合作爭取。

6.宇慶企業股份有限公司：懸浮微粒與氣狀分析儀器性能驗證技術運用(技術服務簽約收入新台幣 125 仟元)

目前歐美日英等國家針對空氣品質監測所使用的連續量測儀器均逐步建立技術規範用以執行規格認證，測試包含兩大類：

類別一：實驗室測試，項目包含：反應時間、重複性零點與全幅飄移、樣品收集的準確度、偵測極限、干擾效應、採樣流量的準確度與穩定度、採樣壓力與溫度效應等；

類別二：現址性能評估（field performance），項目包含：現址重複測試、長期之零點與全幅飄移、與參考方法或另一經驗證儀器之性能比對，及維護期間性能運作是否正常（availability during maintenance interval）。

本技術服務提供廠商氣狀物分析儀與懸浮微粒監測儀器相關之性能驗證技術規範與性能驗證技術文件，作為廠商執行儀器性能提升與改善時之工作方法參考依據。

7. 鎂潤生活股份有限公司：有機及無機量測技術運用(技術服務簽約收入新台幣 102 仟元)

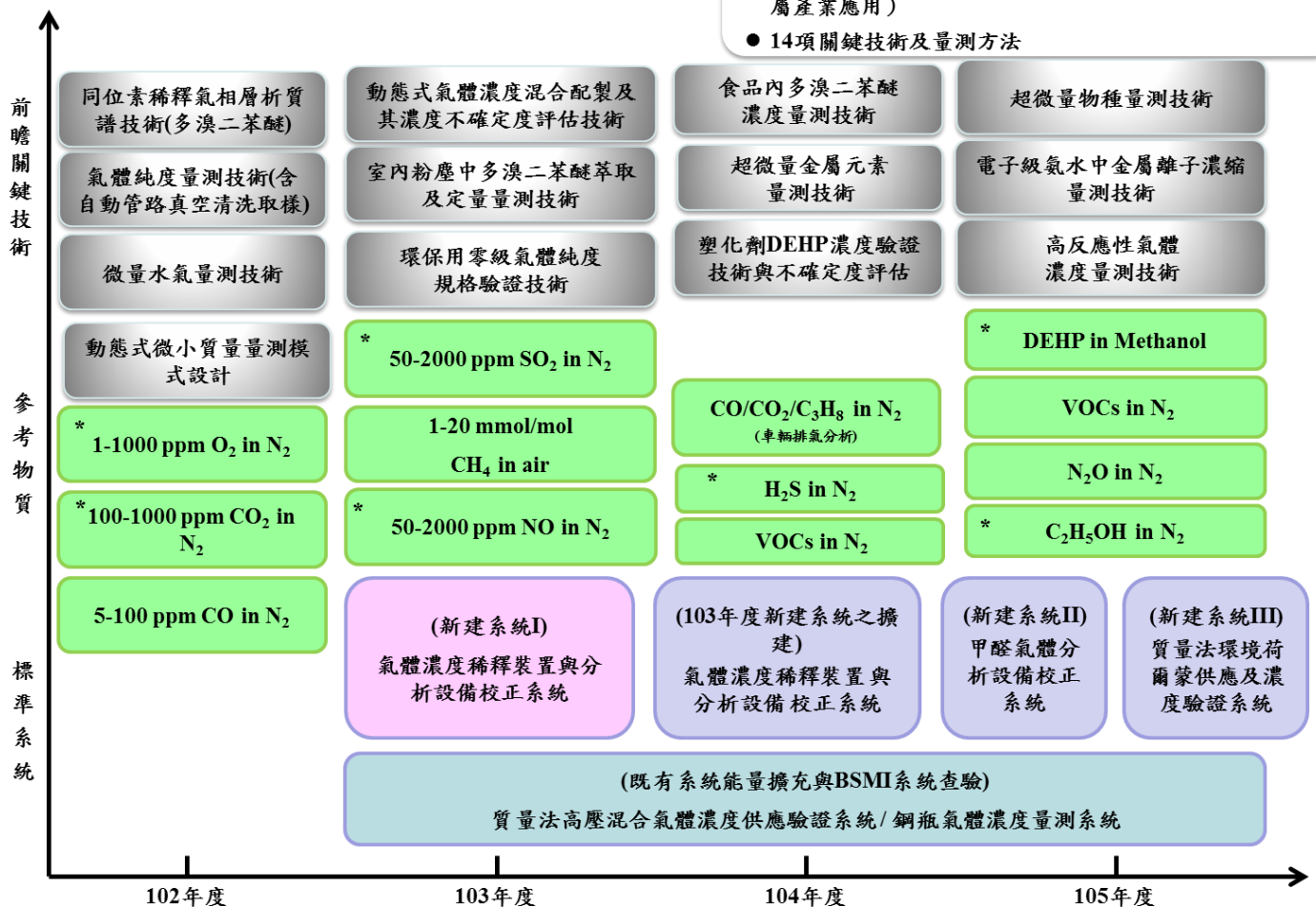
口罩提供人們在上下班、生病、前往醫院及保暖等抵擋空氣中微粒、病菌等污染物，達到保護呼吸道與維持健康之功能，其為現代人生活中不可或缺必需品，又因人們長時間使用，口罩本身材質的安全性必須被確認。鎂潤股份有限公司為確保生產口罩產品原料安全性，針對與人體接觸的口罩內襯之成分檢測、重金屬檢測、口罩呼吸通透性、細菌及粒子過濾效能測試，建立口罩產品之原物料品管程序，以利管理口罩產品之原物料安全與可信度。

貳、年度目標與計畫全程目標之連結說明

自 102 年度起四年期程中，規劃培育氣體化學計量、民生安全管制物質計量方面的專家研究團隊。已完成 3 套化學計量標準系統的建置、增項擴建 2 套既有氣體化學計量標準系統之技術能量、完成 13 項驗證參考物質及 14 項量測技術與方法的開發(圖一，全程產出一覽表如表一至表二)。進而利用技術衍生運用，提供分析設備校正、驗證參考物質供應、與化學濃度驗證等服務，輔助我國民生化學工業達到永續經濟與永續環境發展政策目標。

本年度技術建立之重點為將持續拓展氣體計量標準由第一年度的 10^{-2} mol/mol 達 10^{-9} mol/mol 濃度等級，其中有關氣體中金屬成分含量分析之技術標準更推進至 10^{-11} mol/mol 濃度等級以下。可配製的氣體濃度標準中，則由穩定性混合氣體的配製(如： CO in N_2 、 CO_2 in N_2 、 CO in N_2) 推展至高反應性與吸附性氣體的微量濃度配製(如： HCHO in N_2 、 HCHO in air、 SO_2 in N_2 、 NO in N_2)

- 標準系統新建3套，既有標準系統擴建2套
- 13項參考物質(其中7項屬民生公益與民生安全*，6項屬產業應用)
- 14項關鍵技術及量測方法



圖一：計畫執行之全程預定產出技術/系統與驗證參考物質

延續前三年技術成果，105 年度重要工作執行成果說明如下（圖一及表一、表二）：

(1) 民生安全管制氣體量測標準技術建立：

本年度擴充先前已建之微量水氣產生與量測技術能量範圍使其涵蓋（0.1 至 7000） $\mu\text{mol/mol}$ ，以符合更廣大的需求，並且針對（0.1 至 50） $\mu\text{mol/mol}$ 區間進行技術精進，不但使產生之水氣更為穩定，也減少載流氣體之損耗量。於滲透管式微量氣體濃度動態配製與量測技術上。

本年度新增（50 至 1000） nmol/mol 硫化物的項目，以提供環境檢測上之需求，而於先前建立的甲醛氣體計量標準上，今年度在前往日本計量研究所進行交流討論後，變更滲透管秤重流程及水氣分析儀設置，有效降低滲透管滲透率及水氣滲透率評估時的不確定度，並完成系統查驗。

同為高反應性氣體的臭氧計量技術上，今年度與環境保護署進行跨部會合作，完成臭氧標準參考光度計國際比對，未來將以此運作模式，定期規劃國際比對流程，以確保國內臭氧量測標準之國際等同。

此外，針對相關技術所使用的硬體設備，本年度透過專業人力的持續引進，均進行自主數據連線程式的撰寫並進行軟硬體整合，使技術團隊的能力由分析技術的建立推展至檢測與計量設備的自主組裝與開發。

(2) 工業管制氣體濃度驗證參考物質研製：

104 年度已進行包括（10 至 250） mmol/mol 之 O_2 in N_2 驗證參考物質、 $\text{CO}+\text{CO}_2+\text{C}_3\text{H}_8$ in N_2 汽機車排氣檢測追溯用多成分驗證參考物質及 10 $\mu\text{mol/mol}$ 以上 H_2S in N_2 驗證參考物質之研製。本年度持續執行此類混合氣體濃度的穩定度，以利未來所提供之產品證書可聲明混合氣體的有效使用期限。

105 年度延續相同技術系統執行（100 至 1000） $\mu\text{mol/mol}$ N_2O in N_2 配製，此類混合氣體的需求與環境變遷等環境議題相關，在溫室氣體減量相關法規政策的積極推動中，未來將可扮演技術支援的角色。

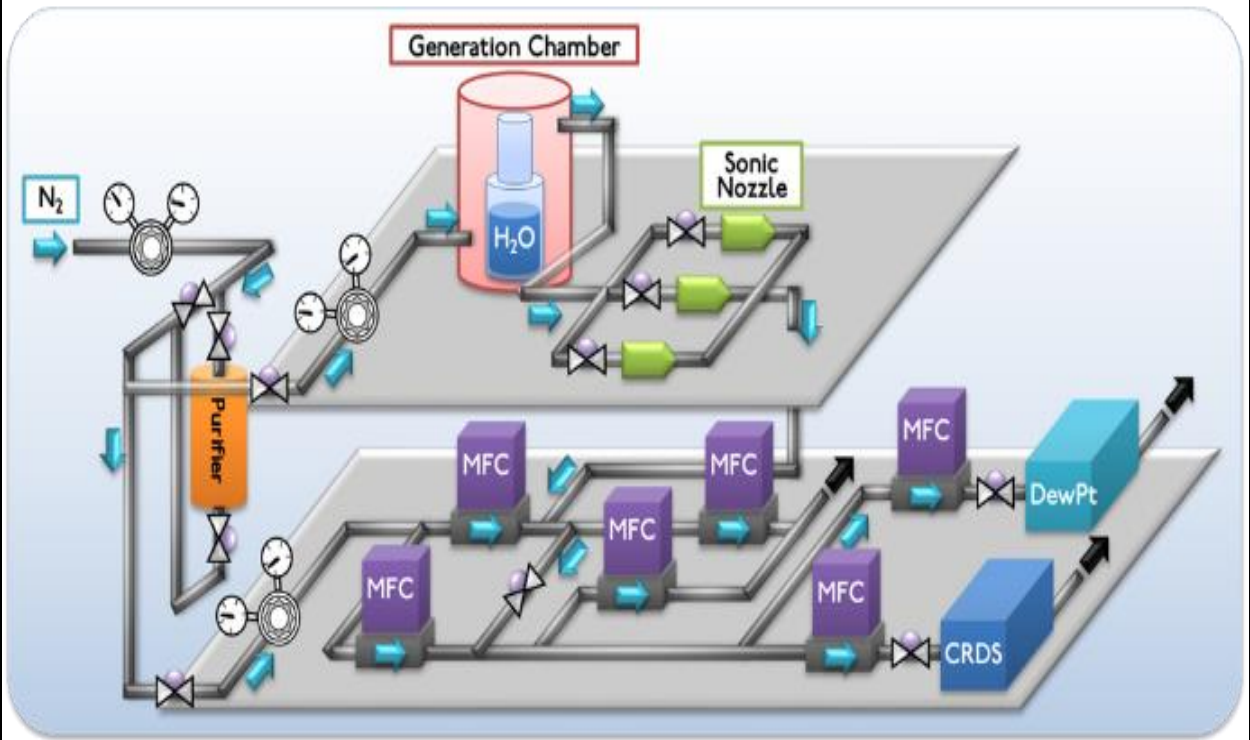
此外，今年度亦進行注射重量法微量氣體濃度配製技術的研發，已完成 1 $\mu\text{mol/mol}$ VOCs in N_2 以及（80 至 140 $\mu\text{mol/mol}$ ） $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in N_2 等驗證參考物質配製之年度目標，並於既有標準系統「質量法高壓混合氣體供應驗證系統」中完成能量擴建。未來亦將透過新興計畫的爭取持續拓展此方面的技術研究。

(3) 無機金屬元素計量技術：

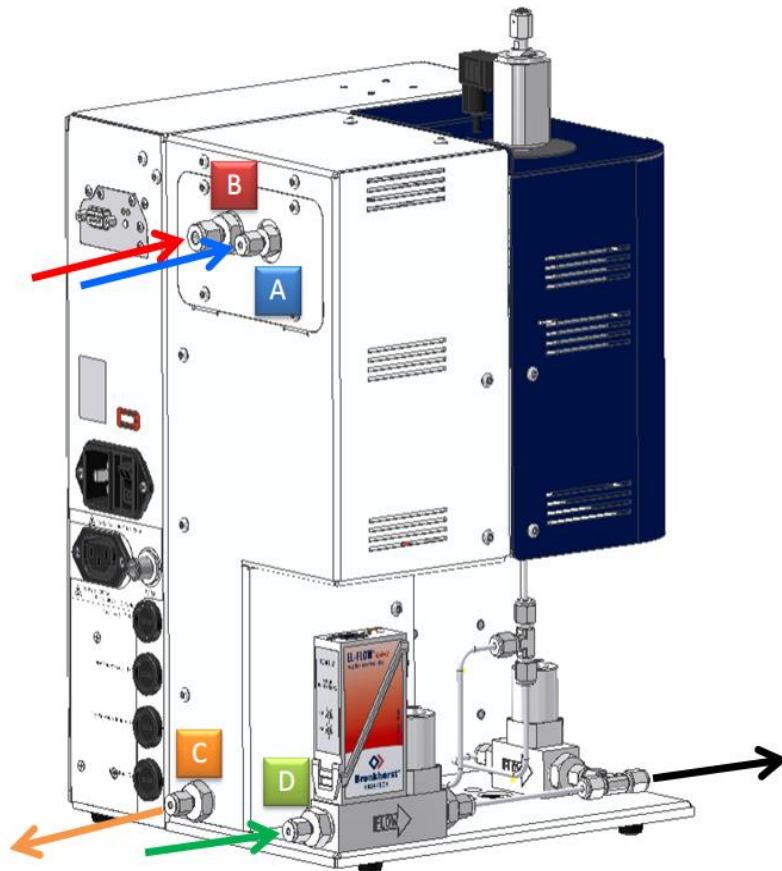
無機物質計量標準技術研究子項以重金屬分析為主軸，104 及 105 年度建立了超微量金屬離子濃縮及量測技術，應用於半導體產業常用之電子級試劑純度分析用途，以及鋼瓶氣體內無機不純物濃度分析技術，應用於電子級特殊氣體中無機粒子成分定量分析。

後續將以過去建立之無機元素微量分析技術為主軸，於未來 4 年發展無機元素參考物質供應及濃度驗證系統，接續研發針對高純度金屬塊材及溶劑純度之分析技術、靜態重力法配製技術、溶液濃度滴定量測技術、奈米粒子成分量測技術、塑膠基材中無機元素之同位素稀釋法、電子級 H_2O_2 或 H_2SO_4 試劑中粒子成份分析技術等。並於 2018 年新建 1 套靜態重力法無機元素供應驗證系統，以液態鉛元素驗證參考物質為首要供應之標的，之後陸續以每年擴建方式增加液態錳元素驗證參考物質、奈米金粒子驗證參考物質及塑膠基質中多成分無機元素(鉛、錳及汞)驗證參考物質。

(a) 微量水氣 (0.1 至 50) $\mu\text{mol/mol}$

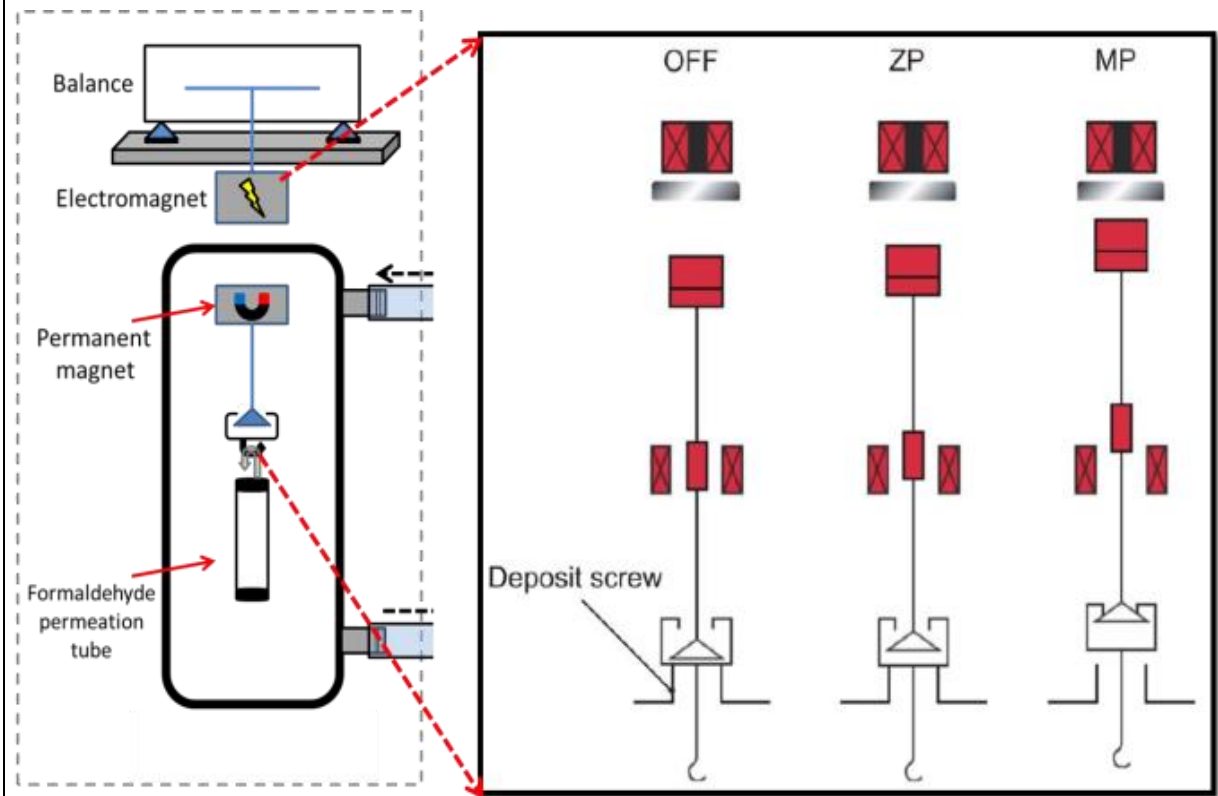


(b) 高濃度水氣 (1 至 7000) $\mu\text{mol/mol}$

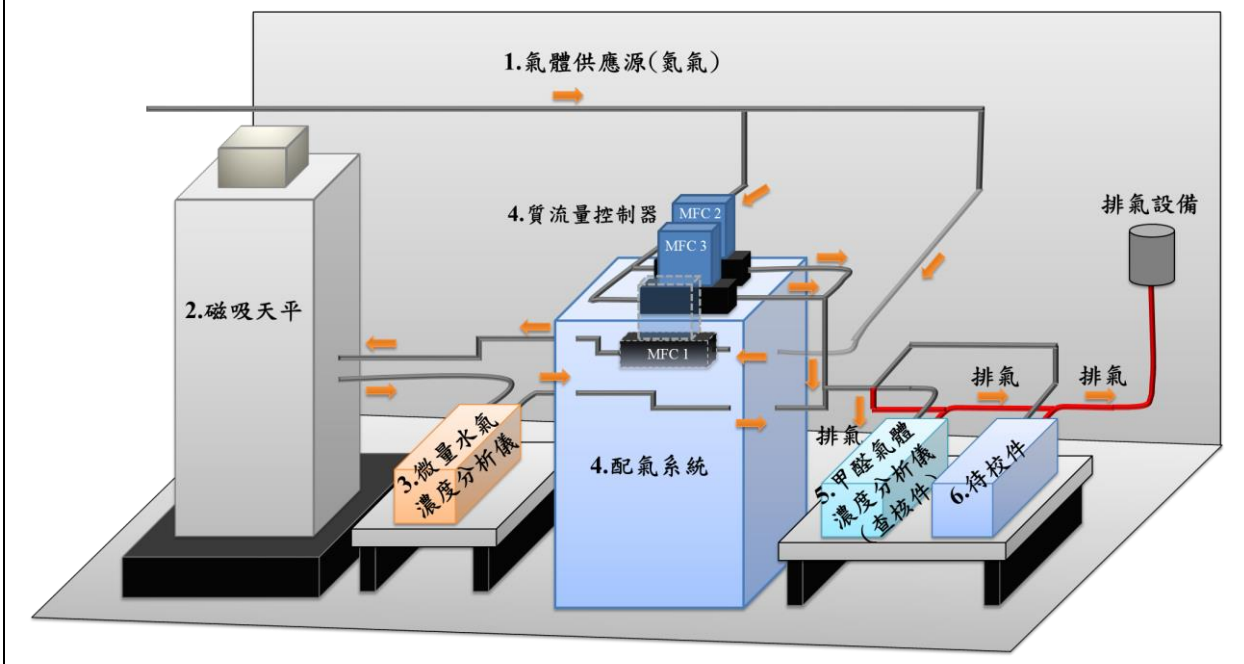


圖二：水氣產生與量測技術系統圖

(a) 磁浮天平量測技術

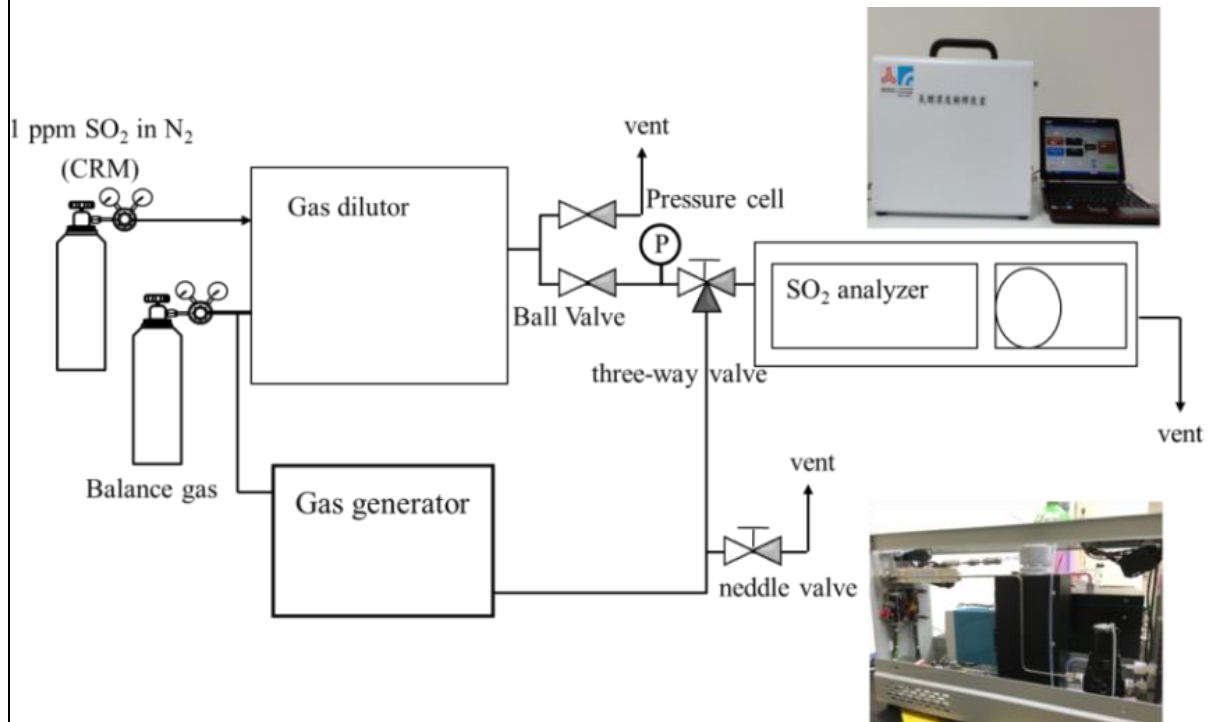


(b) 甲醛濃度產生技術

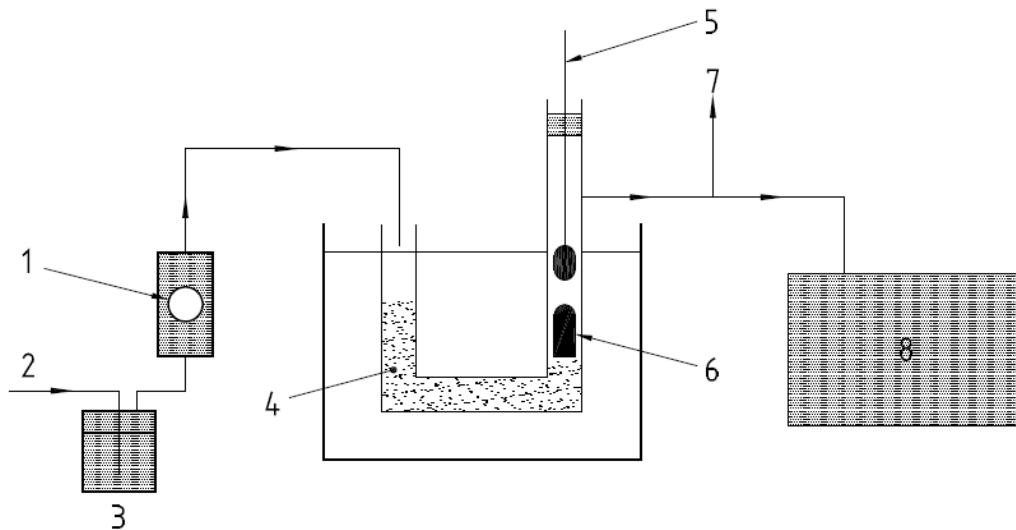


圖三：甲醛產生與量測技術系統圖

(a) 高濃度氣瓶搭配稀釋裝置



(b) 滲透管產生技術



Key

- | | |
|---------------|--------------------------|
| 1 Flowmeter | 5 Thermometer |
| 2 Carrier gas | 6 Permeation tube |
| 3 Drier | 7 Outlet for surplus gas |
| 4 Filter | 8 Analyser |

圖四：微量硫化物產生技術系統示意圖

表一：計畫全程量測技術與方法產出一覽表

編號	完成年度	技術名稱	技術應用領域類別
1	102	氣體純度量測技術(含自動管路真空清洗取樣)	科技產業 特殊氣體純度分析
2	102	微量水氣量測技術	科技產業 特殊氣體純度分析
3	102	動態式微小質量量測模式設計	國家原級標準建置
4	102	同位素稀釋氣相層析質譜技術(多溴二苯醚)	環境保護 有機物質分析
5	103	動態式氣體濃度混合配製及其濃度不確定度評估技術	各類儀器校正
6	103	環保用零級氣體純度規格驗證技術	環保產業 各類儀器校正
7	103	室內粉塵中多溴二苯醚萃取及定量量測技術	環境保護 有機物質分析
8	104	超微量金屬元素量測技術	科技產業 環保產業
9	104	食品內多溴二苯醚濃度量測技術	食品安全
10	104	塑化劑 DEHP 濃度驗證技術與不確定度評估	食品安全 有機物質分析
11	104	食品接觸產品塑化劑 DEHP 溶出濃度量測	食品安全
12	105	高反應性氣體濃度量測技術	科技產業 環保產業
13	105	電子級氨水中金屬離子濃縮量測技術	科技產業
14	105	超微量物種量測技術	科技產業 環保產業

表二：計畫全程新擴建系統一覽表

類別	完成年度	系統名稱	系統範圍	相對擴充不確定度
CRM 供應	102	(擴建)質量法 高壓混合氣體 供應驗證系統	1. CO in N ₂ : (5 至 100) μmol/mol 2. CO ₂ in N ₂ : (100 至 1000) μmol/mol 3. O ₂ in N ₂ : (1 至 1000) μmol/mol	1. CO in N ₂ : (0.5 to 2.0) % 2. CO ₂ in N ₂ : (0.2 to 1.2) % 3. O ₂ in N ₂ : (1.5 to 3.0) %
	103	(擴建)質量法 高壓混合氣體 供應驗證系統	1. NO in N ₂ : (50 至 2000) μmol/mol 2. SO ₂ in N ₂ : (50 至 2000) μmol/mol 3. O ₂ in N ₂ : (1 至 10) μmol/mol	1. NO in N ₂ : (0.8 至 2.0) % 2. SO ₂ in N ₂ : (0.5 至 1.5) % 3. O ₂ in N ₂ : (1.5 至 3.0) %
	104	(擴建)質量法 高壓混合氣體 供應驗證系統	1. O ₂ in N ₂ : (> 10 至 250) mmol/mol 2. CO/CO ₂ /C ₃ H ₈ in N ₂ : CO : (5 至 40) mmol/mol ; CO ₂ : (50 至 160) mmol/mol ; C ₃ H ₈ : (100 至 1600) μmol/mol 3. H ₂ S in N ₂ : (10 至 100) μmol/mol	1. O ₂ in N ₂ : (0.3 至 1.0) % 2. CO/CO ₂ /C ₃ H ₈ in N ₂ : ≤ 2 % 3. H ₂ S in N ₂ : ≤ 5 %
	105	(擴建)質量法 高壓混合氣體 供應驗證系統	1. N ₂ O in N ₂ : (100 至 1000) μmol/mol 2. VOCs in N ₂ : 1 μmol/mol 3. C ₂ H ₅ OH in N ₂ : 80-140 μmol/mol	1. N ₂ O in N ₂ : ≤ 1.5 % 2. VOC in N ₂ : ≤ 10% 3. C ₂ H ₅ OH in N ₂ : ≤ 5 %
	105	(新建)質量法 環境荷爾蒙供 應及濃度驗證 系統	DEHP in Methanol: 50 mg/kg	<6 %
儀器 校正	103	(新建)氣體濃 度稀釋裝置與 分析設備校正 系統	1. CH ₄ in Air: (1 至 20) mmol/mol 2. CO ₂ in N ₂ : (50 至 5000) μmol/mol 3. CO in N ₂ : (1 至 100) μmol/mol	≤ 3 %
	104	(擴建)氣體濃 度稀釋裝置與 分析設備校正 系統	1. SO ₂ in N ₂ : (1 至 2000) μmol/mol 2. NO in N ₂ : (1 至 2000) μmol/mol	≤ 5 %
	105	(新建)甲醛氣 體分析設備校 正系統	(1 至 10) μmol/mol HCHO in N ₂	≤ 2 %



參、計畫變更說明

- 一、本計畫派員出國計畫暨概算表之出國規劃項目 1，原規劃 2 人次參加 14th APMP GAWG Workshop。為擴大出國效益，其中一人除原任務外，另增加一額外行程-至韓國國家標準與科學研究院(Korea Research Institute of Standards and Science, KRISS)拜訪。而因行程增加且適逢暑假期間機票較貴，故需增加預算 90 仟元，本計畫項次 3 已完成出國行程，且有結餘經費，故相關費用將由項次 3 勻支，總計畫國外差旅經費無變動。本變更案標檢局以「經標四字第 10500572950 號」覆函同意。

肆、執行績效檢討

一、計畫達成情形

(一) 進度與計畫符合情形

預定進度  實際進度 

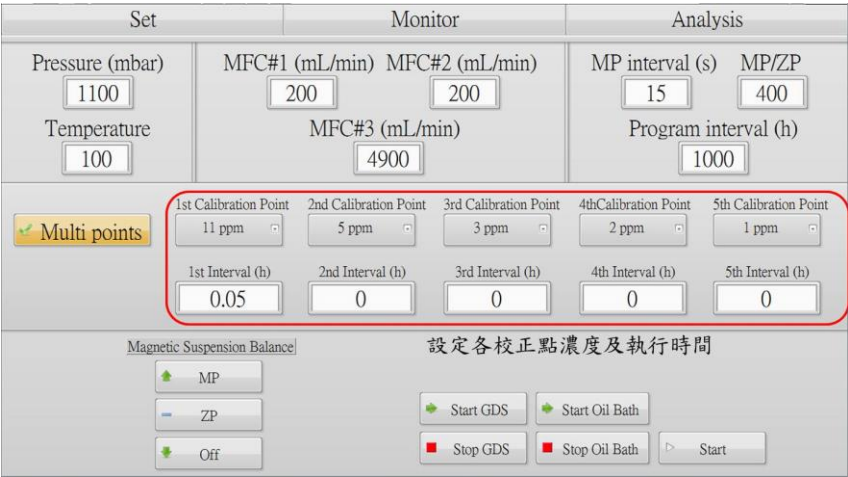
進度 月份	FY105											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. 氣體化學計量標準技術分項												
1.1 民生安全管制氣體計量標準技術建立												
- (系統新建)「甲醛氣體分析設備校正系統」			A1-1			A1-3				A1-5		
- 高濃度微量水氣產生與量測						A1-2				A1-6		
- 滲透管式微量硫化物濃度量測與配製技術										A1-4		
- 高反應性無機氣體動態配製_臭氧濃度計量標準國際合作標準										A1-7		
1.2 工業與環境管制氣體濃度驗證參考物質研製												
- 高壓氣瓶型式 100-1000 $\mu\text{mol/mol}$ N_2O in N_2 驗證參考物質配製與濃度檢驗			A2-1			A2-2						
- 高壓氣瓶型式多成分 VOCs 驗證參考物質配製與濃度檢驗										A2-3		
- 高壓氣瓶型式 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in N_2 驗證參考物質配製與濃度檢驗										A2-4	A2-5	A2-6
2、民生安全管制物質計量標準分項												
2.1 無機物質計量標準技術開發												
- 電子級氨水中無機不純物濃度量測研究						B1-2					B1-5	
- 超微量砷汞物種層析分離濃			B1-1						B1-3	B1-4		

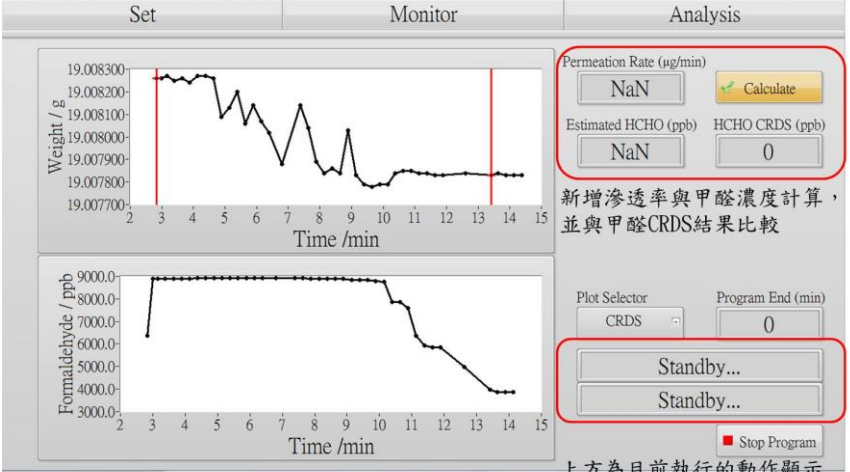
進度 工作項目	FY105												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
度分析技術			-----										
2.2 有機物質計量標準技術開發													
- 質量法環境荷爾蒙供應及濃度驗證系統			B2-1			B2-2				B2-3			

- 全程計畫執行整合內容及成效評估												B2-4	

進度百分比%	10%		48%			85%			100%				

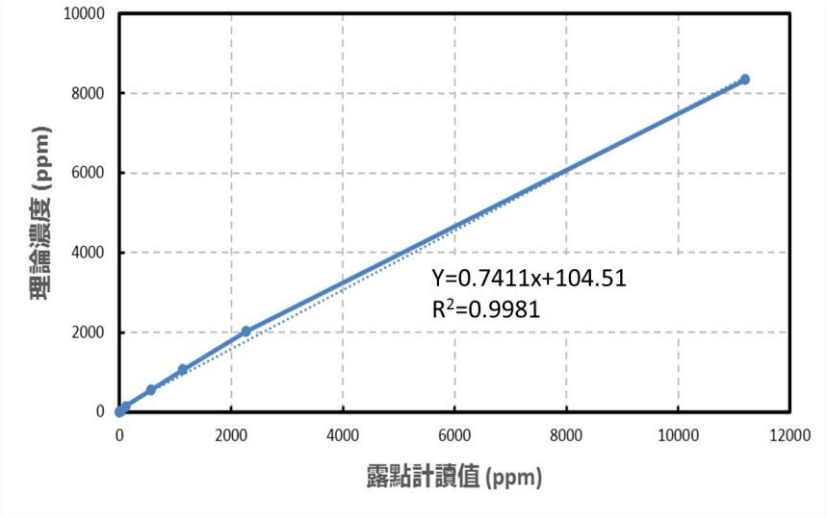
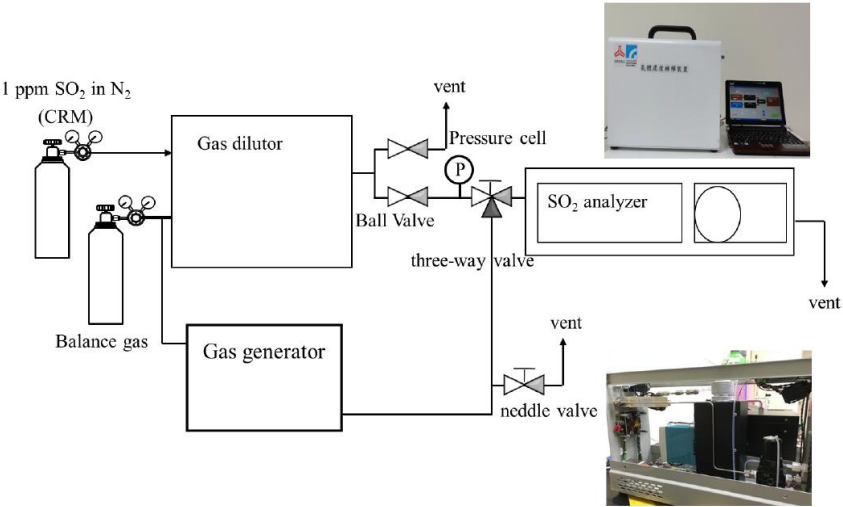
(二) 目標達成情形


工作項目	計畫內容	實際執行內容
1.氣體化學計量標準技術分項		
1.1 民生安全管制氣體計量標準技術建立		
(系統新建)「甲醛氣體分析設備校正系統」	3/31 完成動態稀釋自動控制軟體連接測試。	<p>• 完成動態稀釋自動控制軟硬體整合與連接測試。軟體方面，主畫面分三個介面，分別為參數設定(Set)、即時結果顯示(Monitor)與監測結果分析(Analysis)，其式樣如下圖，功能則見文後詳細解說。</p> <p>1)在參數設定頁(圖五)中，其可針對實驗進行之系統內溫度、壓力、氣體流量、秤重時間間隔、秤重點與秤重零點之比、整體監測時間進行設定(圖一)，並且可即時調整磁浮天平位置至撤離點、零點、秤重點。</p> <p>在此頁面，亦可執行多校正點自動流程控制，於圖五中可見 Multi Points 的選項，如果此按鈕為啟動狀態(橘黃色)，校正濃度則會根據選單中的選項執行，而校正時間則輸入至下方欄位，目前預設最大校正點數為五點。</p>  <p>圖五：參數設定頁面</p> <p>上述參數設定完成後，即可於同頁面中按下「Start」鍵進行實驗，如果有突發狀況，也可於此頁停止質流量控制器及加熱之油浴槽。當按下「Start」鍵後，頁面會自動跳至即時結果顯示(Monitor)頁。</p> <p>2) 即時顯示頁面(Monitor)，主要有兩張圖示，上方圖示固定顯示為秤重結果隨時間之趨勢圖，另一圖示則可選擇為秤重零點、系統溫度趨勢與甲醛共振腔振盪衰減頻譜(法) (Cavity Ring-Down Spectroscopy, CRDS)讀值。而在即時顯示頁面也可以估計滲透管滲透率、預計產生的甲</p>


工作項目	計畫內容	實際執行內容
		<p>醛濃度、觀看現在進行至何步驟以及離實驗結束時間。實驗進行之數據，會依時間自行建立檔案，並儲存於桌面之資料夾(Formaldehyde System)下。</p>  <p>上方為目前執行的動作顯示 下方為目前執行的濃度點顯示</p> <p>圖六：即時結果顯示頁面</p> <p>3) 監測結果分析(Analysis) 包含對於原始秤重值(Raw Data) 以及零點、秤重值減零點、溫度、CRDS 讀值的平均值與標準差計算，當選擇為原始秤重值或秤重值減零點的資料時，也會進行滲透率的分析（圖七）。</p>  <p>圖七：監測結果分析頁面</p> <p>7/31 利用滲透法建立甲醛氣體濃度動態配製與量測技術，並產出系</p> <ul style="list-style-type: none"> 完成滲透法甲醛氣體濃度動態配製與量測技術建立，並完成系統操作程序研究報告之發表，研究報告名稱為「甲醛氣體分析設備校正程序」。技資標號為 07-3-A5-0122。 完成國內期刊投稿一篇，期刊名稱為量測資訊雙月刊，標題「臭氧計量技術-標準參考光度計之原理與近況」。技資標號為 07-5-A5-0054。


工作項目	計畫內容	實際執行內容
	<p>統操作程序 研究報告一 份；完成國內 期刊投稿一 篇。</p> <p>10/31 完成甲醛氣 體分析設備 校正系統評 估，並產出系 統操作量測 不確定度評 估之研究報 告一份，與系 統查驗申 請；完成國內 及國外研討 會投稿各一 篇。</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 完成國內研討會投稿兩篇，研討會名稱為環境分析化學研討會，標題「甲醛計量標準系統之建置進展」及「懸浮微粒檢測儀器性能平行比對研究」。技資標號為 07-5-A5-0038、07-5-A5-0043。 • 完成與日本獨立行政法人產業技術綜合研究所·計量研究所國際合作，並完成出國訓練報告一份。技資標號為 07-3-A5-0106。 • 完成甲醛氣體分析設備校正系統評估，並撰寫系統操作量測不確定度評估之研究報告一份，研究報告名稱為「甲醛氣體分析設備校正系統評估報告」，技資編號為 07-3-A5-0144。並於 2016/10/27 完成系統查驗。 • 完成國外研討會投稿一篇，研討會名稱為 14th Workshop APMP/TCQM Gas Analysis Working Group，論文題目為「Application of standard gas for monitoring outdoor air quality」。技資編號為 07-5-A5-0092。
高濃度微量水 氣產生與量測	6/30 完成高濃度氣 體中水氣產 生與量測硬 體建置。	<ul style="list-style-type: none"> • 完成高濃度氣體中水氣產生與量測硬體建置，如下圖八所示，並進行初步測試，此產生方法為利用液體流量控制器控制純水流量，以另一個氣體流量控制器控制空氣或氮氣，純水在流量控制器後會經霧化噴出並與空氣(或氮氣)混和，最後再將含水之空氣(或氮氣)加溫氣化，以產生含預計水氣之空氣(或氮氣)。

工作項目	計畫內容	實際執行內容
	<p>10/31 建立水氣含量產生與量測技術研究報告一份。水氣含量範圍至少包含(1 至 50) ppm 及 (50 至 7000) ppm。</p>	<div data-bbox="794 232 1289 887" data-label="Image"> <p>A photograph of a white and blue laboratory instrument, identified as a high-concentration water vapor production device. It is placed on a white lab bench. The device has a control panel on the left side with various knobs and buttons. A blue component is attached to the right side. A laptop is partially visible in the background.</p> </div> <div data-bbox="774 887 1311 1478" data-label="Diagram"> <p>A schematic diagram of the device shown in the photograph. It highlights four specific ports with colored labels and arrows: <ul style="list-style-type: none"> Port A: A blue label with a blue arrow pointing to a port on the front panel. Port B: A red label with a red arrow pointing to a port on the front panel. Port C: An orange label with an orange arrow pointing to a port on the bottom left side. Port D: A green label with a green arrow pointing to a port on the bottom right side. The diagram also shows the internal components, including a flow control valve and a gas cylinder, with an arrow indicating the direction of gas flow out of the device.</p> </div> <p style="text-align: center;">圖八：高濃度水氣產生裝置</p> <ul style="list-style-type: none"> 完成水氣含量產生與量測技術建立，並完成研究報告一份，內容包含氣體流量控制測試結果、液體流量控制測試結果，及水氣產生濃度驗證結果，技資編號為 07-3-A5-0183。

工作項目	計畫內容	實際執行內容
		 <p style="text-align: center;">圖九：水氣產生濃度驗證結果</p>
滲透管式微量硫化物濃度量測與配製技術	10/31 完成滲透管式微量硫化物濃度量測與配製技術建立，並完成一份研究報告。	<ul style="list-style-type: none"> 完成滲透管式微量硫化物濃度量測與配製技術建立，並完成研究報告一份，內容針對硫化物分析儀偵測極限、硫化物滲透管之滲透率分析、滲透法產生硫化物氣體分析結果，及滲透法與質量流量法之比較進行討論，技資編號為07-3-A5-0168。  <p style="text-align: center;">圖十：滲透法與質量流量法硫化物配製比較實驗設計</p>

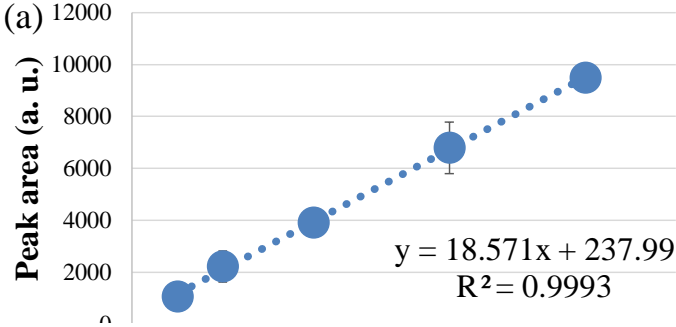
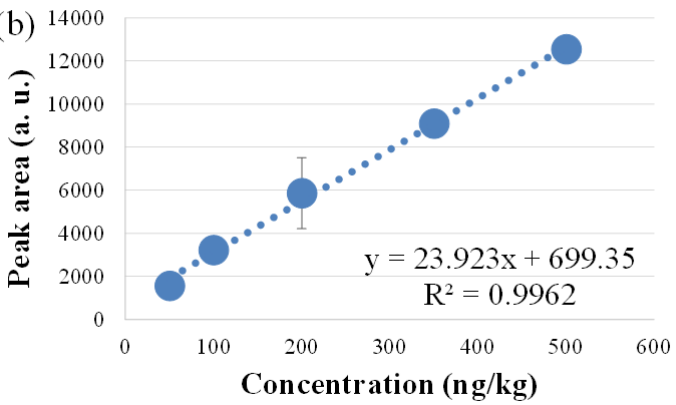
工作項目	計畫內容	實際執行內容																		
		<table border="1" data-bbox="735 241 1377 678"> <thead> <tr> <th data-bbox="735 241 976 309">質量流量法, ppb</th> <th data-bbox="976 241 1182 309">滲透法, ppb</th> <th data-bbox="1182 241 1377 309">相對誤差, %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="735 309 976 387">1000</td> <td data-bbox="976 309 1182 387">1118</td> <td data-bbox="1182 309 1377 387">12</td> </tr> <tr> <td data-bbox="735 387 976 461">344</td> <td data-bbox="976 387 1182 461">287</td> <td data-bbox="1182 387 1377 461">-17</td> </tr> <tr> <td data-bbox="735 461 976 535">130</td> <td data-bbox="976 461 1182 535">112</td> <td data-bbox="1182 461 1377 535">-14</td> </tr> <tr> <td data-bbox="735 535 976 609">105</td> <td data-bbox="976 535 1182 609">86</td> <td data-bbox="1182 535 1377 609">-18</td> </tr> <tr> <td data-bbox="735 609 976 678">59</td> <td data-bbox="976 609 1182 678">52</td> <td data-bbox="1182 609 1377 678">-12</td> </tr> </tbody> </table> <p data-bbox="611 730 1481 824">圖十一：滲透法與質量流量法硫化物配製比較結果（以質量流量法為參考值計算相對誤差）</p>	質量流量法, ppb	滲透法, ppb	相對誤差, %	1000	1118	12	344	287	-17	130	112	-14	105	86	-18	59	52	-12
質量流量法, ppb	滲透法, ppb	相對誤差, %																		
1000	1118	12																		
344	287	-17																		
130	112	-14																		
105	86	-18																		
59	52	-12																		
高反應性無機氣體動態配製—臭氧濃度計量標準國際合作標準	10/31 完成臭氧濃度計量標準國際合作，並完成臭氧標準光度計 BIPM.QM-K1 比對結果報告。	<ul data-bbox="619 835 1481 1155" style="list-style-type: none"> 於本年度 6 月 20 號至 6 月 29 號期間，美國 NIST 專員 Mr. James E. Norris 已來台協助完成臭氧標準光度計比對工作。比對結果已登錄技資，技資編號為 07-3-A5-0181。目前比對結果已經分別由臺灣及美國提供給國際度量衡局之臭氧標準系統負責人，由其彙整完成 BIPM.QM-K1 之比對報告 Draft A 版。在比對報告通過審核後，將於 2016 年登錄於 Metrologia 期刊（屬 SCI 論文發表）。  <p data-bbox="611 1693 1481 1787">圖十二：NIST 專員 Mr. James E. Norris 來台協助臭氧標準光度計比對</p> <ul data-bbox="619 1798 1481 1973" style="list-style-type: none"> 為促進臭氧濃度計量標準之國際交流於合作，邀請美國 NIST 專員 Mr. James E. Norris 於來台期間進行演講，完成研討會辦理一場，標題「周界臭氧濃度標準與空氣流量校驗技術」。 																		

工作項目	計畫內容	實際執行內容																		
1.2 工業與環境管制氣體濃度驗證參考物質研製																				
高壓氣瓶型式 100 至 1000 $\mu\text{mol/mol}$ N_2O in N_2 驗證參考物質配製與濃度檢驗	3/31 完成 N_2O in N_2 混合氣體配製裝置硬體架設。 6/30 根據 ISO Guide 34、ISO 6142 及 ISO 6143，進行 (100 至 1000) $\mu\text{mol/mol}$ N_2O in N_2 驗證參考物質之配製，系統之相對擴充不確定度 $\leq 2.0\%$ ，並完成技術報告一份。	<ul style="list-style-type: none"> 完成 N_2O in N_2 高壓混合氣體配製系統硬體架設，包含真空幫浦、管路、管路加熱裝置、耐高壓球閥、流量控制用針閥、衡重用天平以及鋼瓶轉接頭等安裝，並進行系統測漏，系統可抽真空至 6.4×10^{-6} torr，符合配製需求。系統如圖十三所示，如期完成查核點。 <p style="text-align: center;">圖十三：混合氣體配製裝置硬體</p>  <ul style="list-style-type: none"> 完成 100 至 1000 $\mu\text{mol/mol}$ N_2O in N_2 混合氣體配製，配製之相對擴充不確定度 $\leq 0.5\%$。 <table border="1" data-bbox="805 1377 1284 1713"> <thead> <tr> <th>氣瓶編號</th> <th>濃度 ($\mu\text{mol/mol}$)</th> <th>相對擴充不確定度 (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>SE032</td> <td>100.10</td> <td>0.35</td> </tr> <tr> <td>CAL011877</td> <td>300.31</td> <td>0.24</td> </tr> <tr> <td>CAL013987</td> <td>500.4</td> <td>0.22</td> </tr> <tr> <td>CAL010981</td> <td>700.5</td> <td>0.20</td> </tr> <tr> <td>S036</td> <td>1000.5</td> <td>0.18</td> </tr> </tbody> </table> <ul style="list-style-type: none"> 完成技術報告一份：原級參考混合氣濃度檢驗評估報告(N_2 in N_2O 及 N_2 in H_2S)。技資編號為 07-3-A5-0076。 	氣瓶編號	濃度 ($\mu\text{mol/mol}$)	相對擴充不確定度 (%)	SE032	100.10	0.35	CAL011877	300.31	0.24	CAL013987	500.4	0.22	CAL010981	700.5	0.20	S036	1000.5	0.18
氣瓶編號	濃度 ($\mu\text{mol/mol}$)	相對擴充不確定度 (%)																		
SE032	100.10	0.35																		
CAL011877	300.31	0.24																		
CAL013987	500.4	0.22																		
CAL010981	700.5	0.20																		
S036	1000.5	0.18																		
高壓氣瓶型式	9/30 根據 ISO	<ul style="list-style-type: none"> 完成以注射法配製 1 $\mu\text{mol/mol}$ 多成分 VOCs in N_2 (含 Benzene、Toluene、Ethylbenzene、Xylenes) 混合氣體配製， 																		

工作項目	計畫內容	實際執行內容										
多成分 VOCs 驗證參考物質配製與濃度檢驗	Guide 34、ISO 6142 及 ISO 6143，進行 1 $\mu\text{mol/mol}$ 多成分 VOCs 驗證參考物質之配製，系統之相對擴充不確定度 $\leq 10.0\%$ ，並完成技術報告一份。	<p>注射法配製系統如下圖十四所示，配製之相對擴充不確定度 $\leq 8\%$。</p>  <p style="text-align: center;">圖十四：注射法配製系統</p> <ul style="list-style-type: none"> • 完成技術報告一份：氣瓶氣體充填質量與混合氣濃度驗證程序—注射法。技資編號為 07-3-A5-0132。 										
高壓氣瓶型式 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in N_2 驗證參考物質配製與濃度檢驗	<p>10/31 根據 ISO Guide 34、ISO 6142 及 ISO 6143，進行 80 $\mu\text{mol/mol}$ 以上 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in N_2 驗證參考物質之配製，系統之相對擴充不確定度 $\leq 5.0\%$，並完成系統查驗申請。</p> <p>11/30 根據子項計畫執行成果，完成技術報告一份，國內研討會論文投稿兩篇，國外研討會論文投稿一篇。</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 完成以注射法配製 82 與 137 $\mu\text{mol/mol}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in N_2 混合氣體配製，配製之相對擴充不確定度 $\leq 5\%$。 • 完成系統查驗申請，系統擴建查驗會議於 10/27 舉辦，查驗委員名單如下，審查委員經書面審查及實地查證等查驗作業，皆認可其校正程序，通過本套系統查驗。 <table border="1" data-bbox="639 1234 1163 1585"> <thead> <tr> <th>委員</th> <th>時 任</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>黃炳照</td> <td>國立臺灣科技大學/化工系教授</td> </tr> <tr> <td>李耀坤</td> <td>國立交通大學/應用化學系教授</td> </tr> <tr> <td>潘日南</td> <td>臺灣警察專科學校/消防安全科 副教授</td> </tr> <tr> <td>康育豪</td> <td>財團法人工業技術研究院/綠能所通風系統研究室 經理</td> </tr> </tbody> </table> <ul style="list-style-type: none"> • 完成技術報告兩份：氣瓶氣體充填質量與混合氣濃度評估報告—注射法，技資編號為 07-3-A5-0133；與原級參考混合氣濃度檢驗與穩定度評估報告（$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in N_2 及 VOCs in N_2），技資編號為 07-5-A5-0134。 • 完成國外研討會論文投稿一篇，題目為 Preparation and Verification of $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ Primary Reference Gas Mixtures，技資編號為 07-5-A5-0091。 • 完成化工年會研討會投稿兩篇，題目為「N_2O in N_2 溫室氣體排放量測追溯之原級參考混合氣研製」與「Development of 	委員	時 任	黃炳照	國立臺灣科技大學/化工系教授	李耀坤	國立交通大學/應用化學系教授	潘日南	臺灣警察專科學校/消防安全科 副教授	康育豪	財團法人工業技術研究院/綠能所通風系統研究室 經理
委員	時 任											
黃炳照	國立臺灣科技大學/化工系教授											
李耀坤	國立交通大學/應用化學系教授											
潘日南	臺灣警察專科學校/消防安全科 副教授											
康育豪	財團法人工業技術研究院/綠能所通風系統研究室 經理											

工作項目	計畫內容	實際執行內容
	12/10 完成 CMC 登錄申請規劃 2 項。國外期刊論文投稿一篇。	<p>multi component VOC calibration gas mixture standards for environmental monitoring」。</p> <ul style="list-style-type: none"> • 完成國際比對報告製作「International Comparison APMP.QM-K111 – Propane in nitrogen」，Draft A 階段。 • 完成國際比對報告「International Comparison APMP.QM-S2.2015 Oxygen in nitrogen at 0.2 mol/mol」Draft B 階段。 • 完成 CMC 登錄申請，規劃項目為 CO in N₂ 與臭氧。
2. 民生安全管制物質計量標準分項		
2.1 無機物質計量標準技術開發		
電子級氬水中無機不純物濃度量測研究	<p>6/30 完成電子級試劑中無機不純物濃度量測之研究報告一份。</p> <p>11/30 完成 ppt level 電子級氬水中無機不純物濃度量測技術研究，並依據子項計畫執行內容完成一篇國內期刊論文及一篇國外期刊論文。</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 完成電子級氬水中無機不純物濃度評估技術報告一份，各物種之偵測極限均可低於 20 ng/kg。 • 完成研究報告一篇：電子級氬水中無機不純物濃度評估技術報告。技資編號為 07-3-A5-0113。 • 完成國內期刊論文一篇，題目：半導體產業中高壓氣體內粒子成分及濃度量測技術之建立。技資編號為 07-5-A5-0055。 • 完成國外期刊論文發表一篇，題目：Fabrication of a Dipole-assisted Solid Phase Extraction Microchip for Trace Metal Analysis in Water Samples. Journal of Visualized Experiments, 2016, e53500, 1-8. 技資編號為 07-5-A5-0116。
超微量砷汞物種層析分離濃度分析技術	3/31 完成物種層析分離之相關環境建置。	<ul style="list-style-type: none"> • 完成物種層析分離相關環境建置，包含溫度控制、場地配置及氣體管線配置。環境建置與溫控如圖十五、十六所示。

工作項目	計畫內容	實際執行內容
	<p>8/31 完成超微量汞物種層析分離濃度分析技術，並依據子項計畫執行內容完成技術評估報告一份及一篇國外研討會論文投稿。</p>	<div data-bbox="639 230 1445 1043" data-label="Image"> </div> <p style="text-align: center;">圖十六：物種層析分離環境溫控</p> <ul style="list-style-type: none"> 完成超微量汞物種分離濃度分析技術，利用高效能液相層析儀(high performance liquid chromatographic, HPLC)與感應耦合電漿質譜儀(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)串聯分析系統來進行汞物種的分析，層析圖譜如圖十七所示。並完成汞物種檢量線之配製與量測，如圖十八所示。 <div data-bbox="751 1431 1310 1845" data-label="Figure"> </div> <p style="text-align: center;">圖十七：汞物種層析圖譜</p>

工作項目	計畫內容	實際執行內容
	<p>10/31 完成超微量砷物種層析分離濃度分析技術，並依據子項計畫執行內容完成國內研討會論文一篇。</p>	<p style="text-align: center;">Hg (II)</p>  <p style="text-align: center;">CH₃Hg</p>  <p style="text-align: center;">圖十八：(a)二價汞及(b)甲基汞之檢量線</p> <ul style="list-style-type: none"> • 完成超微量汞物種量測評估技術報告，技資編號為 07-3-A5-0140。量測濃度範圍為 50 ng/kg 至 500 ng/kg，偵測極限二價汞為 31.4 ng/kg 以及甲基汞為 25.4 ng/kg。 • 完成 APMP-GAWG 國外研討會論文發表一篇，題目：Analysis of gold nanoparticle by single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry. 技資編號為 07-5-A5-0093。 • 完成超微量砷物種層析分離濃度分析技術建置及分析流程最佳化。量測濃度範圍為 50 ng/kg 至 500 ng/kg，偵測極限五價砷為 10.5 ng/kg、甲基砷為 13.1 ng/kg、三價砷為 1.9 ng/kg 以及二甲基砷為 4.5 ng/kg。 • 完成 2016 分析技術交流研討會論文發表一篇，題目：Development of a Chip-Based Graphene-Titanium Dioxide Nanocomposite -Assisted Photocatalytic Reduction Device to Couple High-Performance Liquid Chromatography with Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry for Online

工作項目	計畫內容	實際執行內容
		Determination of Inorganic Selenium Species，技資編號為 07-5-A5-0132。
2.2 有機物質計量標準技術開發		
質量法環境荷爾蒙供應及濃度驗證系統	<p>3/31 完成驗證參考物質配製背景中鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (di(2-ethylhexyl)phthalate ; DEHP) 影響評估。</p> <p>6/30 根據 ISO Guide 34，進行 50 mg/kg DEHP in Methanol CRM 之配製，相對擴充不確定度小於 6%，完成操作程序及技術研究報告 1 份。</p> <p>10/31 建立質量法環境荷爾蒙供應及濃度驗證系統，完成不確定度評估及技術研究報告 1 份，並完成系統新建查驗申請。並依據子項計畫執</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 完成驗證參考物質配製背景中鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (di(2-ethylhexyl)phthalate ; DEHP) 影響評估，背景中 DEHP 濃度約為 0.0514 mg/kg，小於 DEHP 驗證參考物質配製濃度 (50 mg/kg) 的 0.11 %，此結果可作為 DEHP 驗證參考物質濃度不確定評估之參考依據。 • 完成 50.0 mg/kg DEHP in Methanol 驗證參考物質之配製，綜合稱重配製、濃度檢驗、均勻性評估與穩定性評估，濃度擴充不確定度為 1.0 mg/kg，相對擴充不確定度為 2.0 %。並完成操作程序及技術研究報告一份，名稱為「甲醇中鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯配製質量與濃度驗證程序—稱重法」。技資編號為 07-3-A5-0107。 • 完成不確定度評估及技術研究報告 1 份，名稱為「甲醇中鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯配製質量與濃度評估報告—稱重法」，技資編號為 07-3-A5-0108。 • 完成國內研討會論文投稿，名稱為利用單一粒子感應耦合電漿質譜技術進行氮氣中粒子不純物分析探討。技資編號為 07-5-A5-0217。 • 完成國內期刊論文投稿，名稱為「甲醇中鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯配製程序與濃度不確定度評估」，投稿於量測資訊第 171 期。技資編號為 07-5-A5-0129。

工作項目	計畫內容	實際執行內容
	<p>行內容完成一篇國內研討會論文投稿及國內期刊論文投稿。</p> <p>12/10 完成全程計畫執行整合內容及成效評估報告。</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 完成全程計畫執行整合內容及成效評估報告，詳如附件十五所示。

(三) 配合計畫與措施

合作項目 名稱	合作單位	合作計畫內容	經費	執行情形	突破點或創新成果
無					

(四) 其他

由於計畫執行需要與業務調整，新增沈元斐資深管理師擔任計畫客戶滿意度調查與業務推廣等相關作業辦理。

二、資源運用情形

(一) 人力運用情形

1. 人力配置

單位：人年

主持人	分項計畫（主持人）	預計人年	實際人年
計畫主持人：彭國勝	(1) 氣體化學計量標準技術分項 (分項主持人：林采吟)	7.581	7.400
	(2) 民生安全管制物質計量標準分項 (分項主持人：徐繹翔)	5.216	5.095
	合 計	12.797	12.495

2. 計畫人力

單位：人年

分類		職稱					學歷					合計
年度	狀況	研究員級以上	副研究員級	助理研究員級	研究助理員級	研究助理員級以下	博士	碩士	學士	專科	其他	
	105	預計	6.847	5.950	0	0	0	4.083	7.675	1.039	0	0
實際		7.944	4.551	0	0	0	5.248	6.673	0.574	0	0	12.495

註：1.本表採用工研院職級計算。

(二) 經費運用情形

1. 歲出預算執行情形

單位：新台幣仟元

會計科目	預算金額	佔預算%	動支金額	佔動支%	差異說明
(一)經常支出					設備採購參考政府採購法，經過公開招標程序，以最低價者得標，故結餘新台幣1,000元整。
1.直接費用	37,810	82.20	37,810	82.20	
(1)直接薪資	16,186	35.19	16,186	35.19	
(2)管理費	3,804	8.27	3,804	8.27	
(3)其他直接費用	17,820	38.74	17,820	38.74	
2.公費	190	0.41	190	0.41	
經常支出小計	38,000	82.61	38,000	82.61	
(二)資本支出					
1.土地					
2.房屋建築及設備					
3.機械設備	8,000	17.39	7,999	17.39	
4.交通運輸設備					
5.資訊設備					
6.雜項設備					
7.其他權利					
資本支出小計	8,000	17.39	7,999	17.39	
合計	46,000	100.00%	45,999	99.99%	

2. 歲入繳庫情形

單位：新台幣元

科 目	本年度預算數	本年度實際數	差異說明
財產收入			<ul style="list-style-type: none"> 本年度技術移轉與服務之簽約收入數為 2,038,000 元，該收入按規定比例上繳國庫。 計畫購買溶液混合瓶，供應商逾期罰款 100 元。
不動產租金			
動產租金			
廢舊物資售價			
技術移轉(簽約收入數)	2,000,000	2,038,000	
權利金			
技術授權(簽約收入數)	2,000,000	2,038,000	
製程使用			
其他－專戶利息收入			
罰金罰鍰收入			
罰金罰鍰		100	
其他收入			
供應收入－資料書刊費			
服務收入			
教育學術服務			
技術服務			
審查費			
業界合作廠商配合款			
收回以前年度歲出			
其他轉項			
合計		2,038,100	

註：本表技轉簽約並實際收款後，按規定比例上繳國庫金額，其餘項目之金額全額上繳國庫。

(三) 設備購置與利用情形

1. 本年度計畫經費購置 300 萬元以上儀器設備 2 件，請參閱附件一之儀器設備清單。
2. 本年度計畫經費購置 100 萬元以上儀器設備計 0 件，請參閱附件二之儀器設備清單。
3. 本計畫 300 萬以下設備，悉由執行單位自行籌款購置。

(四) 人力培訓情形

1. 國外出差

- (1) 本計畫成員張君綾副研究員與黃炯坤副研究員，於 7 月赴蒙古烏蘭巴托，參加 14 屆 APMP 氣體分析計量研討會(14th Workshop of APMP/TCQM-Gas Analysis Working Group)。針對如下 4 個主題之最新氣體分析與計量相關研究及發展進行探討與趨勢資訊蒐集，以為計畫規劃參考。1)各亞太地區國家計量實驗室最新研究與發展；2)氣體參考物質之研製；3)關於法定計量的氣體分析議題；4)國際比對報告與討論等。助於瞭解國際上其他國家對於氣體計量之相關需求，及產業面臨問題，除有助計畫掌握國際合作機會，也可預估並提早因應國內產業界可能面臨問題。
- (2) 本計畫成員林采吟博士，於 10 月赴葡萄牙里斯本及荷蘭鹿特丹，參加 2016 年度化學物量委員會-氣體分析工作小組(Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology- Working Group on Gas Analysis , CCQM-GAWG)及拜訪荷蘭凡史維登實驗室 (Van Swinden Laboratory, VSL)，與其研究員交換能源氣體計量之量測品保技術與制度發展經驗。CCQM-GAWG 除討論未來國際比對項目及比對的主辦機構外，亦會針對最新計量技術發展進度進行討論，如：環保議題或科技產業製程需求的微粒數量濃度與質量濃度量測技術、微量吸附性氣體濃度動態配製技術。藉由國際性計量會議的參與瞭解並取得各國計量技術發展現況，與各國計量專家進行技術專業討論，提升我國氣體計量標準建立之品質，以利建構完整化學計量追溯鏈。

- (3) 本計畫成員楊逸群博士，於 4 月赴日本筑波日本獨立行政法人產業技術綜合研究所・計量研究所 ((National Metrology Institute of Japan, NMIJ)進行國際合作研究。分別針對甲醛原級系統建置評估及微量水氣原級系統與微量水氣分析技術進行深入探討。藉本次合作機會精進氣體分析之前瞻技術，參考日本在微量甲醛、水氣產生系統與量測技術的實務經驗，以進行甲醛參考標準氣體動態產生技術研究與量測技術開發，縮短計畫甲醛氣體分析設備國家標準系統建置時程，以儘早提供國內產業服務。
- (4) 本計畫成員張君綾副研究員，於 10 月赴法國尼斯參加第 3 屆仿生創意工程 N.I.C.E. (Nature Inspires Creativity Engineers) 國際研討會及拜訪英國國家物理實驗院。本次研討會共分為 3 個主題進行，分別為(1) 奈米科技(Nano Tech)；(2) 生物科技(Bio Tech)；(3) 智慧科技(Smart Tech)，各國產學研界專家與學者也將於各議題中，針對化學分析及材料開發等相關研究發展進行技術發表。會後安排前往英國國家物理實驗院(National Physical Laboratory, NPL)進行工業排放量測技術討論，並藉此確認目前國際上，各個單位的最新研發進展，除有助本計畫吸取歐洲氣體計量化學與分析技術相關專業知識與經驗之外，也可增進民生化學計量氣體化學技術能力，建立國際專業人脈，鋪陳計畫國際接軌，累積計畫廣度與深度能量。
- (5) 本計畫成員黃烱坤副研究員，於 7 月赴韓國韓國標準與科學研究院 (Korea Research Institute of Standards and Science, KRISS)針對揮發性有機物(Volatile Organic Compounds, VOCs)驗證參考物質之配置技術進行國際合作研究。KRISS 使用 VOCs 配製技術為注射重量法，符合本年度計畫將依據多數國家實驗室較常使用之配氣技術，進行 VOCs 驗證參考物質配製需求。且 KRISS 建立之 VOCs 配製與分析技術已參與國際間多次比對活動，具豐富配製與分析經驗，並已經發展出商品化 VOCs 驗證參考物質，成分包含苯、甲苯、二甲苯(鄰、間)、乙苯、苯乙烯等物種。藉本次國際合作機會精進氣體配製與分析之前瞻技術，參考韓國在 VOCs 標準氣體配製與量測技術的實務經驗，進行 VOCs 參考標準氣體生產技術研究與量測技術開發，縮短 VOCs 標準氣體配製技術於國家標準系統建置時程，儘早提供國內產業服務。

2. 國際技術交流（含論文發表）

- (1) 張君綾副研究員，於 7 月赴蒙古烏蘭巴托，參加 14 屆 APMP 氣體分析計量研討會(14th Workshop of APMP/TCQM-Gas Analysis Working Group)。針對民生化學計量標準計畫之研究成果進行論文發表，題目為「Application of standard gas for monitoring outdoor air quality」，該論文發表說明本研究建立(50 至 1000) ppb 滲透管式微量硫化物濃度配製技術，亦針對臺灣空品站使用之周界環境 SO₂ 監測儀器及其標準源進行一系列之性能驗證，此技術之建立將提供國內 ppb 等級之追溯源並提升空氣品質監測之準確度。並針對該技術領域和各國與會專家、技術人員進行討論與交流，精進專業技術。
- (2) 黃焜坤副研究員，於 7 月赴蒙古烏蘭巴托，參加 14 屆 APMP 氣體分析計量研討會(14th Workshop of APMP/TCQM-Gas Analysis Working Group)。針對民生化學計量標準計畫之研究成果進行論文發表，題目為「Development of N₂O in N₂ PRMs for Measuring Greenhouse Gas Emissions」，該論文發表說明氮氣中一氧化二氮原級驗證參考物質研製成果以及不確定度評估。
- (3) 楊逸群博士於 11 月於赴日本獨立行政法人產業技術總合研究所·計量研究所(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology -National Metrology Institute of Japan, AIST-NMIJ)，進行微量甲醛產生暨量測技術之國際合作研究。為期 6 週的研究中，分別針對(1)日本與我國甲醛原級標準系統設計比較；(2)日本與我國甲醛原級標準系統不確定評估差異比較；(3)甲醛滲透管滲透率穩定性評估；(4)多聚甲醛滲透管前處理結果探討等議題進行研究討論。藉本次合作機會精進氣體分析之前瞻技術，參考日本在微量甲醛、水氣產生系統與量測技術的實務經驗，蒐集甲醛計量領域世界趨勢，持續精進國家度量衡標準實驗室之相關量能。
- (4) 黃焜坤副研究員於 7 月赴韓國韓國標準與科學研究院(Korea Research Institute of Standards and Science, KRISS)針對揮發性有機物(Volatile Organic Compounds, VOCs)驗證參考物質之配置技術進行國際合作研究。在為期五週的國際合作中，主要針對三方面進行研究：(1)韓國與我國揮發性有機物研製系統設計比較；(2)韓國與我國揮發性有機物研

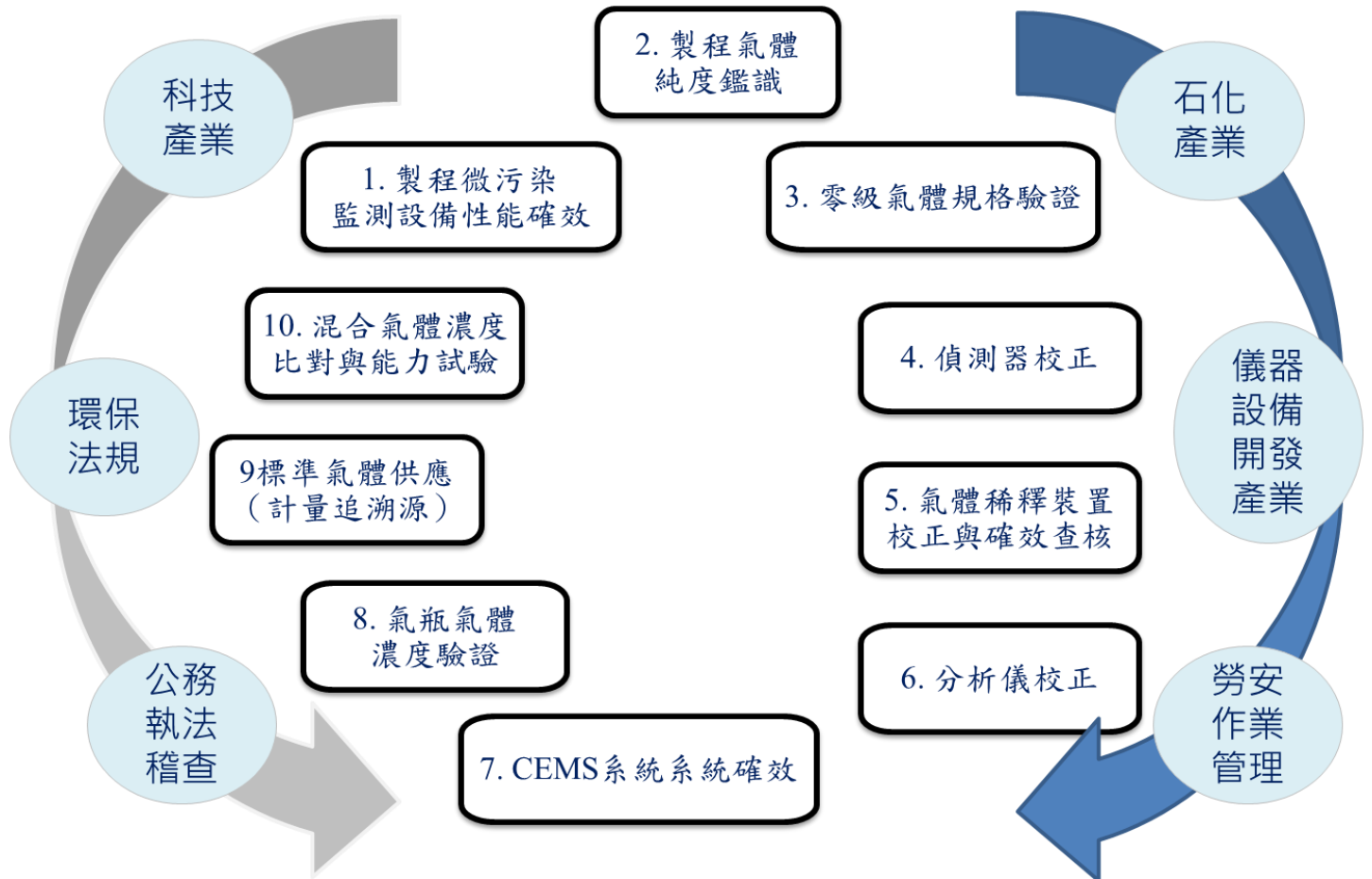
製不確定評估差異比較；(3)氮氣中苯標準氣體配製與驗證評估實作。藉此次國際合作研究，吸取許多寶貴的經驗，幫助精進我國 VOCs 驗證參考物質配製技術，完備國內於 VOCs 濃度量測之計量追溯體制。

伍、成果說明與檢討

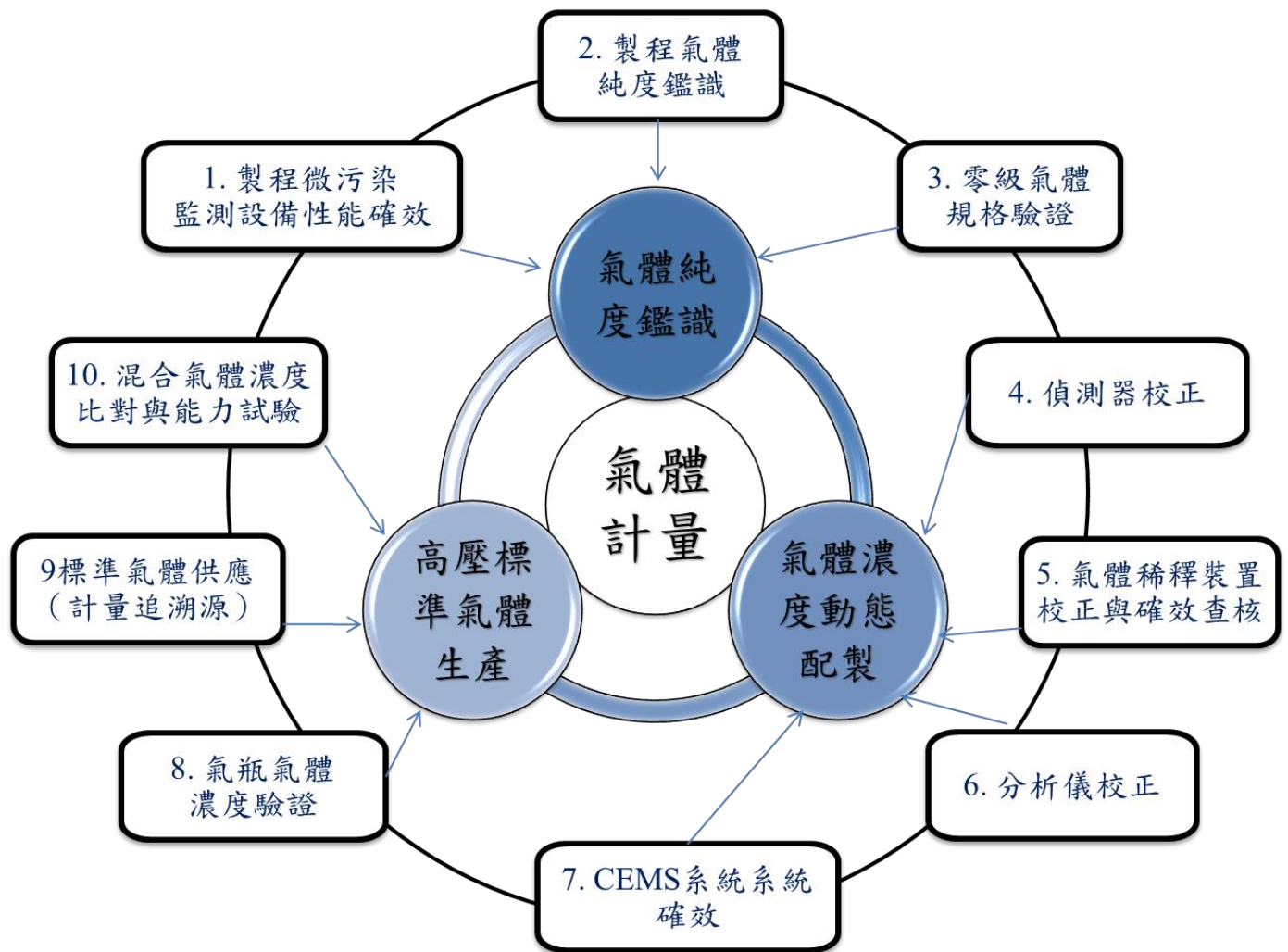
一、非量化執行成果說明

(一) 氣體化學計量標準技術分項

圖十九為綜合 102 至 104 年度之產業需求調查結果，彙整出目前臺灣在產業製程品管與法規執行上所衍生的技術服務需求及其類別。根據所獲得之產業資訊，對照計畫執行規劃，技術團隊將技術發展核心目標歸類如圖二十所示，也依此更新 105 年度延續計畫之執行內容：



圖十九：國內氣體濃度量測需求彙整圖



圖二十：由產業需求歸納之氣體計量核心技術要項

根據產業需求所歸納之氣體計量核心技術要項為：

1. 標準混合氣體濃度動態配製技術（含光學法氣體濃度量測技術）；
2. 高壓氣瓶型式混合氣體生產配製技術（含氣相層析分離法法氣體濃度量測技術）；

以下針對此兩大核心技術進行本年度技術創新突破點進行說明。

1. 標準混合氣體濃度動態配製技術（隸屬民生安全管制氣體計量標準技術子項）

因應國內室內空氣品質管理法（Indoor Air Quality, IAQ）立法，室內環境中甲醛濃度成為民眾關心的議題，因此本計畫建立「甲醛氣體濃度計量標準技術」可提供不同類型甲醛分析儀器的校正服務，提高室內管理場所甲醛即時量測結果的準確度，確保未來室內空氣品質管理政策推動落實。由於甲醛計量與微量水氣濃度量測息息相關，自 103 年度起，技術團隊除一方面採購

甲醛計量技術相關硬體設備，另一方面也致力於建立微量水氣濃度量測技術，藉此提高技術的完整性。本年度已完成整體系統評估並新建「**甲醛氣體分析設備校正系統**」，提供產業校正與技術諮詢服務。所使用之儀器廠牌型號等資訊詳列如表三。

表三：民生安全管制氣體濃度計量標準子項技術工作使用儀器列表

氣體分項	中文名稱	廠牌/型號	產權名稱	採購年份
子項一 民生安全管制氣體濃度計量標準	動態式甲醛氣體濃度配製與分析設備	Rubotherm/FLUIDIFF	經濟部標準檢驗局 (工研院代管使用)	2014
	光學式多成分微量氣體分析設備	TigerOptics/HALO-LP CH20	經濟部標準檢驗局 (工研院代管使用)	2015
	微水氣體濃度分析儀	TigerOptics/HALO KA	經濟部標準檢驗局 (工研院代管使用)	2015
	大氣壓力溫濕度傳送器	VAISALA/PTU300	工研院自有財產	2015
	高精度恆溫循環器	JULABO/F25	經濟部標準檢驗局 (工研院代管使用)	2014
	超微量即時解析水份分析儀(CRDS)	TigerOptics/HALO 500	工研院自有財產	2012
	氯化氫氣體濃度分析儀	SERVOMEX/2510	工研院自有財產	2014

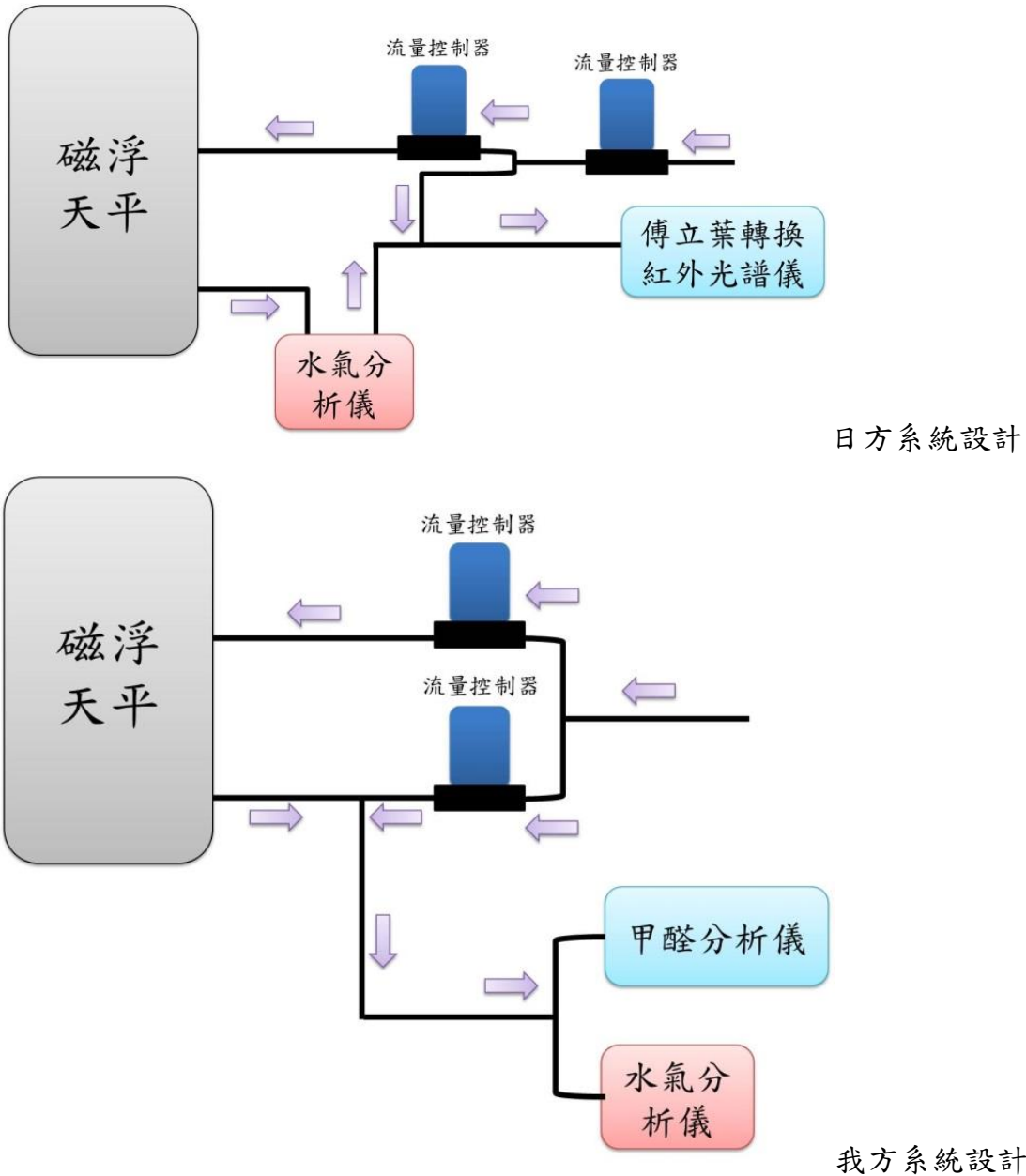
■ 甲醛氣體濃度計量標準技術

國際上發展之甲醛氣體計量標準系統係參考 ISO 6145-10:2008^[1-1]，利用滲透管搭配磁浮天平與氣體配製流量控制系統，以動態稀釋法產生不同濃度的甲醛標準氣體。本年度至日本計量研究院（NMIJ）進行國際交流，重點項目即是了解日方在甲醛原級標準之系統設計，並與我國目前之設計比較，以取雙方優點做精進，於此針對雙方目前之設計進行介紹與比較。下圖分別是日方與我方（參考國際度量衡局之設計）的系統簡圖，其中最大的不同有：

- （一）日方之水氣分析儀設置在磁浮天平之後流量稀釋之前，我方則是在流量稀釋之後；
- （二）日方的流量控制為部分串聯，我方則為並聯；

(三) 日方使用傅立葉轉換紅外光譜儀作為甲醛之分析儀，我方則使用光腔衰盪光譜儀；

(四) 日方之水氣分析儀與甲醛分析儀為串聯設計，我方為並聯設計。



圖二十一：CMS 和 NMIJ 甲醛系統設計簡圖

第一點之差異會影響到水氣濃度評估的困難度。以日方之設計，水氣濃度的評估在稀釋之前，這表示該量測位置所得到的水氣濃度並不會因為想得到不同濃度甲醛（即進行稀釋）而有所變化，並且所得到的水氣濃度較高（實際約在 120 nmol/mol）。以目前我方之設計，除了水氣會跟隨甲醛濃度變化之外，當稀釋倍數較高時，水氣濃度可能會降到約 10 nmol/mol，

使水氣的量測較困難，並且要進行約 10 nmol/mol 水氣之計量追溯，目前在國內及國際上都有難度，因此本計畫所建置的甲醛系統已參考日本技術進行修改。

第二點為流量控制裝置的並聯或串聯，團隊評估結果其差異不大，對於兩種方法而言，兩個流量控制器都必須校正，不確定度亦要分開評估，串聯的方法或許能使第二個流量控制器較為穩定，但只要在流量控制器前端都有做好壓力控制，影響應不顯著。

第三點主要是在於甲醛分析儀器的挑選，對於日方所挑選之分析儀器-傅立葉轉換紅外光譜儀，其優點在於穩定性良好（依照國際度量衡局之數據，傅立葉轉換紅外光譜儀和光腔衰盪光譜儀之穩定性分別約為 2 $\mu\text{mol/mol}$ 及 4 至 20 $\mu\text{mol/mol}$ ），並且可以同時獲得甲醛氣體中其他可能不純物的資訊，亦即在每次實驗進行中都能分析所配製之甲醛的純度。但是其缺點在於該儀器需要定期填充液態氮以冷卻其偵測器，如果液態氮量過少，會導致其光譜背景值變大，這在分析時間較長（如大於 8 小時）的實驗中常會是個問題。另外，此儀器在開始使用前需要進行分析條件（如掃描次數、掃描時間、偵測器感度）的微調，並且在分析結束後，仍需對獲得之光譜進行分析，才能換算成甲醛濃度，整體而言操作步驟瑣碎且複雜，對於剛接觸之校正人員就不友善。

我方所使用之甲醛量測設備為光腔衰盪光譜儀（Cavity Ring Down Spectroscopy, CRDS），雖然其穩定性較傅立葉轉換紅外光譜儀差，但是操作簡易，無需任何設定也無需填充液態氮即可自動進行長時間持續量測。而由於此類分析儀皆以直讀式儀器方式設計，分析結果無需另外處理即可對應至甲醛濃度，對於一般使用者而言較為容易。另外，光腔衰盪光譜儀在甲醛的偵測上其偵測極限也較傅立葉轉換紅外光譜儀佳（約 15 nmol/mol 比 200 nmol/mol），以目前室內空氣品質管理法對於甲醛之規範（80 nmol/mol）來看，傅立葉轉換紅外光譜儀對於甲醛之偵測極限約在 200 nmol/mol，將不敷使用，而我方所選用之光腔衰盪光譜儀除了操作便利外，偵測極限也能符合室內空氣品質管理法之要求（15 nmol/mol）。

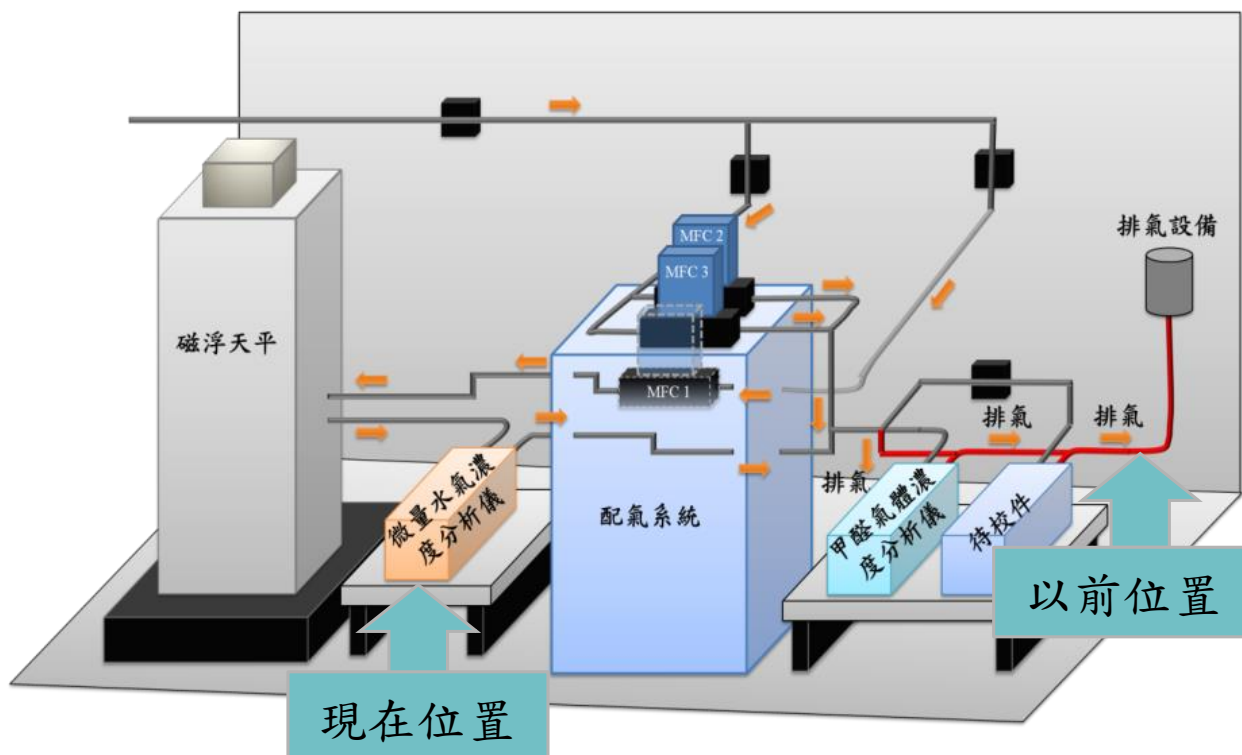
在第四點的比較上，水氣分析儀器與甲醛分析儀器在串聯時可以對相同氣體進行分析（前提是該分析方法要為非破壞性方法），而並聯的話則要把氣體分為兩道，亦即每個分析儀使用氣體總量的一半，這對於樣品分

析有時候會造成問題，因為某些氣體分析儀器會有最低氣體進樣量的限制。在高濃度甲醛配製時，由於稀釋倍數低，整體氣體量可能低至~200 mL/min（毫升/分鐘），此時再被分一半則剩下~100 mL/min（毫升/分鐘），可能會有進樣流量太低而無法分析的問題，並且濃度平衡時間也需要較長。

上述討論整理如表四，以系統管路設計而言，日方之設計在水氣分析上具有優勢，而在甲醛分析儀器的挑選上則我方較為合適，因此，在此次交流後即進行系統設計變更，並在變更後進行系統不確定度評估如下^[1-2]。修改後之系統示意圖如圖二十二。

表四：CMS 和 NMIJ 甲醛系統設計比較表

	差異性	優缺點
水氣濃度評估位置	CMS：於氣體稀釋後 NMIJ：於氣體稀釋前	CMS 之方式對於水氣濃度評估困難度較高且不確定度較大，改以 NMIJ 方式進行評估。
流量控制裝置擺放方式	CMS：並聯 NMIJ：串聯	差異性不大，維持 CMS 原設計。
甲醛分析儀器挑選	CMS：CRDS 型式 NMIJ：FTIR 型式	FTIR 雖然較為穩定，但其對甲醛之偵測極限不符室內空氣品質管理法要求，維持 CMS 原設計。
水氣分析儀與甲醛分析儀擺放方式	CMS：並聯 NMIJ：串聯	並聯分析方式在低氣體總量（高濃度）時可能會有氣體進樣量不足的疑慮，改以串聯方式進行分析。



圖二十二：甲醛系統修改後設計示意圖

原級甲醛氣體濃度 ($x_{\text{CH}_2\text{O}}$) 量測方程式如下，

$$x_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{(P - P_{\text{H}_2\text{O}}) \times V_{\text{m, CH}_2\text{O}}}{F \times M_{\text{CH}_2\text{O}}}$$

其中

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ ：水氣滲透率，水氣濃度引用自日本獨立行政法人產業技術總合研究所・計量研究所 (AIST-NMIJ)

P ：甲醛滲透管滲透率

F ：氮氣流量 (MFC1~MFC3 之總和)

$M_{\text{CH}_2\text{O}}$ ：甲醛之莫耳質量 (30.03 g/mol)

$V_{\text{m, CH}_2\text{O}}$ ：甲醛氣體莫耳體積 (22.40 L/mol)

依照上述量測方程式， $x_{\text{CH}_2\text{O}}$ 之組合標準不確定度 $u_{\text{CH}_2\text{O}}$ 為：

$$u^2(x_{\text{CH}_2\text{O}}) = \left(\frac{\partial x_{\text{CH}_2\text{O}}}{\partial P}\right)^2 u^2(P) + \left(\frac{\partial x_{\text{CH}_2\text{O}}}{\partial P_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2 u^2(P_{\text{H}_2\text{O}}) + \left(\frac{\partial x_{\text{CH}_2\text{O}}}{\partial V_{\text{m, CH}_2\text{O}}}\right)^2 u^2(V_{\text{m, CH}_2\text{O}}) + \left(\frac{\partial x_{\text{CH}_2\text{O}}}{\partial F}\right)^2 u^2(F) + \left(\frac{\partial x_{\text{CH}_2\text{O}}}{\partial M_{\text{CH}_2\text{O}}}\right)^2 u^2(M_{\text{CH}_2\text{O}})$$

由上式可知甲醛氣體濃度 ($x_{\text{CH}_2\text{O}}$) 之量測不確定度主要來源有五項：

- (1) 甲醛滲透管滲透率之標準不確定度 $u(P)$
- (2) 水氣滲透率之標準不確定度 $u(P_{\text{H}_2\text{O}})$

- (3) 甲醛莫耳質量之標準不確定度 $u(M_{\text{CH}_2\text{O}})$
- (4) 氮氣流量之標準不確定度 $u(F)$
- (5) 甲醛氣體莫耳體積之標準不確定度 $u(V_{\text{m,CH}_2\text{O}})$

對於水氣滲透率 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 之評估，為透過微量水氣濃度分析儀量測滲透管所產生水氣濃度 $x_{\text{H}_2\text{O}}$ ，假設水氣在系統內傳輸時無任何損耗，即可透過下式計算多聚甲醛滲透管因為水氣逸散所造成的質量損失率 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 。

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} \times F_{\text{Cell}} \times M_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{m,H}_2\text{O}}}$$

其中 F_{Cell} 表示流經樣品腔室的氮氣流量， $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 為水之莫耳質量， $V_{\text{m,H}_2\text{O}}$ 為水氣莫耳體積。依照上述量測方程式可知， $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 標準不確定度 $u(P_{\text{H}_2\text{O}})$ 為：

$$u^2(P_{\text{H}_2\text{O}}) = \left(\frac{\partial P_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial x_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2 u^2(x_{\text{H}_2\text{O}}) + \left(\frac{\partial P_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial F_{\text{Cell}}}\right)^2 u^2(F_{\text{Cell}}) + \left(\frac{\partial P_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial M_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2 u^2(M_{\text{H}_2\text{O}}) + \left(\frac{\partial P_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial V_{\text{m,H}_2\text{O}}}\right)^2 u^2(V_{\text{m,H}_2\text{O}})$$

由上式可知 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 之量測不確定度主要來源有下列四項：

- (1) 水氣濃度之標準不確定度 $u(x_{\text{H}_2\text{O}})$
- (2) 流量控制器 MFC1 流量之標準不確定度 $u(F_{\text{Cell}})$
- (3) 水分子莫耳質量之標準不確定度 $u(M_{\text{H}_2\text{O}})$
- (4) 水氣莫耳體積之標準不確定度 $u(V_{\text{m,H}_2\text{O}})$

再將原級甲醛氣體通入待校之氣體分析儀或氣體感測器，比較並評估標準氣體濃度和待校件讀值之差異。甲醛氣體分析設備器差 (d) 量測公式如下，

$$d = A - x_{\text{CH}_2\text{O}}$$

A ：甲醛氣體分析設備（待校件）讀值

可知器差 (d) 之組合標準不確定度 $u_c(d)$ 為：

$$u_c^2(d) = u^2(x_{\text{CH}_2\text{O}}) + u^2(A)$$

而待校件之標準不確定度 $u(A)$ 不確定源分為儀器讀值的重複性 $u(A_{\text{rep}})$ 與儀器本身的解析度 $u(R)$ 兩項誤差源。

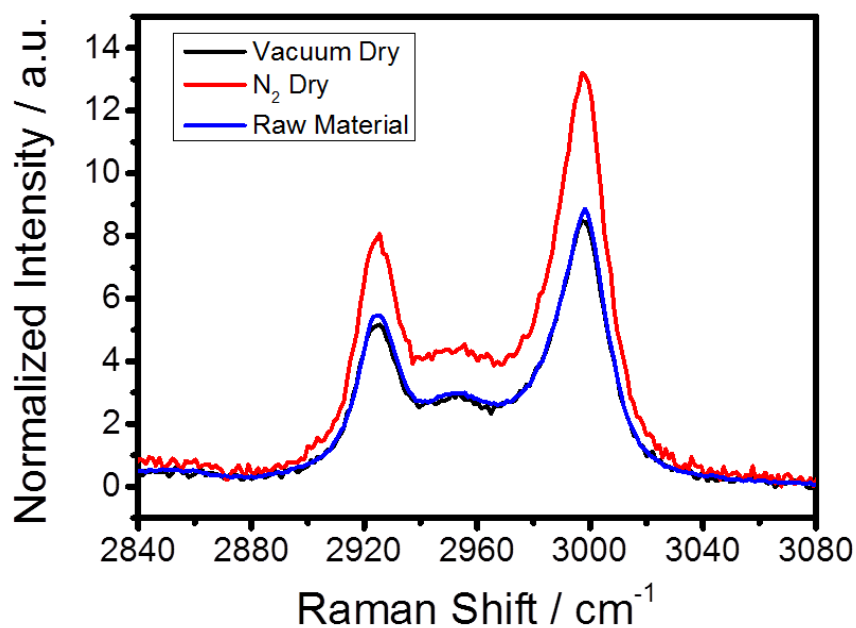
以本計畫建立能量範圍下限 $1 \mu\text{mol/mol}$ 甲醛為評估範例，可求得甲醛濃度 $x_{\text{CH}_2\text{O}}$ 的擴充不確定度為 $0.0047 \mu\text{mol/mol}$ ，而以一甲醛分析儀當待校件時，含待校件之擴充不確定度為 $0.0067 \mu\text{mol/mol}$ ，符合計畫之需求。

表五：不確定評估表

不確定度源 x_i	類別	分布	標準不確定度 $u(x_i)$	靈敏係數 $\frac{\partial f}{\partial x_i}$	不確定度分量 $\left \frac{\partial f}{\partial x_i} \right u(x_i)$	自由度 $\nu(x_i)$
甲醛原級標準氣體 ($u(x_{\text{CH}_2\text{O}})$)	B	常態	2.35	1	2.35	54
甲醛分析儀 ($u(A_i)$)			2.1349	1	2.1349	4
重複性 ($u(A_{\text{rep},i})$)	A	正態	2.1348			4
解析度 ($u(R)$)	B	矩形	0.0029			50
組合標準不確定度：3.17						
有效自由度：95						
信賴水準：95 %						
涵蓋因子 k ：2.11						
擴充不確定度：6.7 nmol/mol						

另外，由於市售多聚甲醛滲透管在將多聚甲醛粉末在填充至滲透管前，會進行簡易的不純物去除處理，處理方式主要透過加溫協以真空或乾燥氮氣沖洗，本年度前往日本 NMIJ 進行交流期間，亦針對市售多聚甲醛滲透管之前處理方式進行討論，雙方合作研究多聚甲醛滲透管前處理對於材料性質的影響。

於此題目上，我們利用拉曼光譜儀量測經兩種主要前處理方式（加熱並抽真空、加熱並通以乾燥氮氣）處理後的多聚甲醛粉末，並發現在經加熱並通以乾燥氮氣（N₂ Dry）這組條件處理後的多聚甲醛粉，其拉曼光譜明顯與加熱並抽真空（Vacuum Dry）和未處理組（Raw Material）不同，而加熱並抽真空和未處理組的拉曼光譜相似。進一步對光譜進行解析可以發現，N₂ Dry 組別的光譜其碳氫鏈訊號與 C-OH（多聚甲醛之尾端結構）訊號比值相較於其他兩組大，這表示對多聚甲醛聚合物而言其平均聚合程度上升，此結果與日本 NMIJ 甲醛負責人青木博士先前利用熱重分析對於相同物質的分析結果一致。



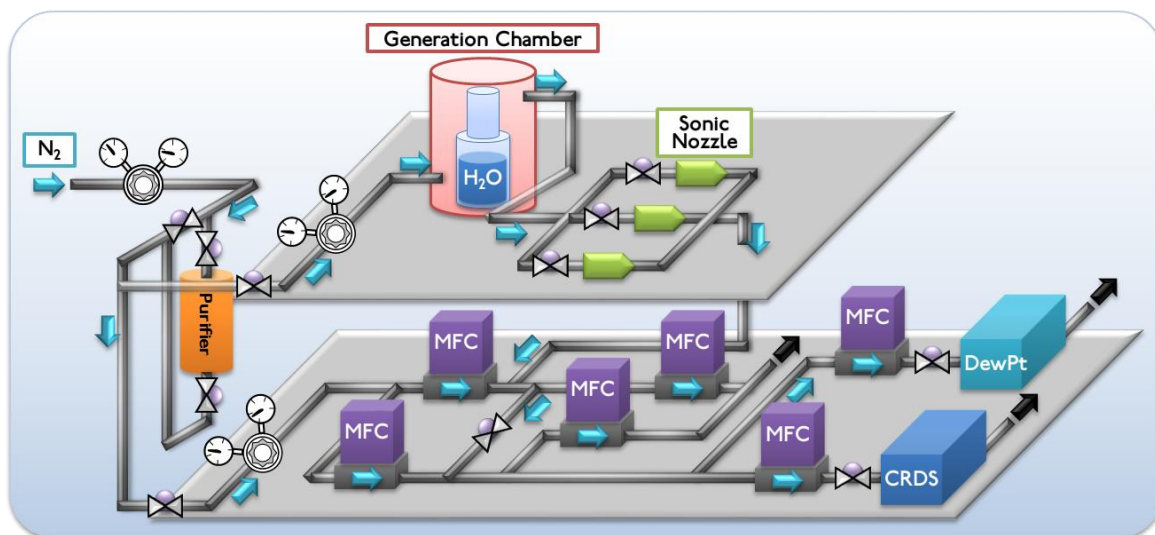
	Vacuum Dry	N ₂ Dry	Raw Material
CH ₂ stretching (2997 cm ⁻¹)	8.47	13.20	8.66
CH ₂ stretching (2923 cm ⁻¹)	5.07	7.75	5.42
CH ₂ bending (1491 cm ⁻¹)	3.39	4.82	3.25
C-O asymmetric stretching of C-OH (1092 cm ⁻¹)	1.00	1.00	1.00
C-O symmetric stretching of C-O-C (920.79 cm ⁻¹)	6.71	9.13	7.91

圖二十三：拉曼光譜分析多聚甲醛材料結果

■ 水氣動態產生計量標準技術

團隊原建置的「微量水氣產生暨量測裝置」為 103 年秋季前往日本獨立行政法人計量研究所 (NMIJ) 之濕度標準研究室進行國際合作時所引進之技術。微量水氣 (trace moisture) 的範疇為水蒸氣莫耳濃度低於 1 $\mu\text{mol/mol}$ (或作 ppm) [1-3]。微量水氣目前除了為甲醛計量標準系統中重要追溯源，其應用領域主要為半導體工業之製程氣體純度、有機太陽能電池、高阻薄膜 (high-barrier film) 工業 [1-4] 等，特別是臺灣的產業鏈十分仰賴半導體，在無法以氣體鋼瓶形式傳遞微量水氣作為追溯鏈或氣體驗證的情況下，本系統對於業界的潛在重要性亦不容小覷。

NMIJ 所建置新創之簡易型微量水氣產生 (simplified trace-moisture generator,) 技術簡稱 STMG^[1-3]。STMG 由三部分構成：水氣產生源腔室、動態式氣體流量稀釋、光腔衰盪光譜分析，如下圖二十四所示，由最左方之氮氣作為載流氣體，經氣體壓力調節閥減壓，分為上下兩道氣流，上分流進入水氣腔室帶出微量水氣；下分流作為動態稀釋用，最終合流通入分析儀。



圖二十四：STMG 系統示意圖

水氣產生源腔室位於圖二十四上方紅色圓柱，採以擴散管產生源 (diffusion-tube humidity generator, DTG)，利用液態水揮發產生水氣。此處原理雖看似簡單，實務面充滿著挑戰與困難，最直觀的問題即是如何產生穩定水氣濃度及如何評估其穩定度，這與物質的本質直接相關，根據熱力學中物質之相圖(phase diagram) 及氣體動力學，我們了解物質所處之溫度與壓力，決定了蒸氣壓與揮發率，但是除了溫度與壓力之外，承裝液態水的容器所暴露出液體表面的面積、殘剩之液態水容積、選用之載流氣體等，皆為水氣揮發率之變因。根據 NMIJ 發表的論文中所評估的量測不確定度，揮發率的貢獻是最為顯著的，因此欲改善不確定度，應優先能夠穩定地控制水氣腔室的溫度及壓力。

動態式氣體流量稀釋位於圖二十四下方的質量流量計 (mass-flow controller, MFC) 群，利用質量流量計的流量比例，將透過水氣腔室產生出之較高濃度微量水氣，由上分流帶出並與下分流乾燥氮氣稀釋，充分混合而得最終欲產生之水氣濃度，目的是將較高濃度之微量水氣，稀釋為更低

濃度、更高流量的微量水氣。此處質量流量計的追溯源為國家度量衡實驗室之低壓氣體流量計校正系統。兩階段稀釋的困難點有二：

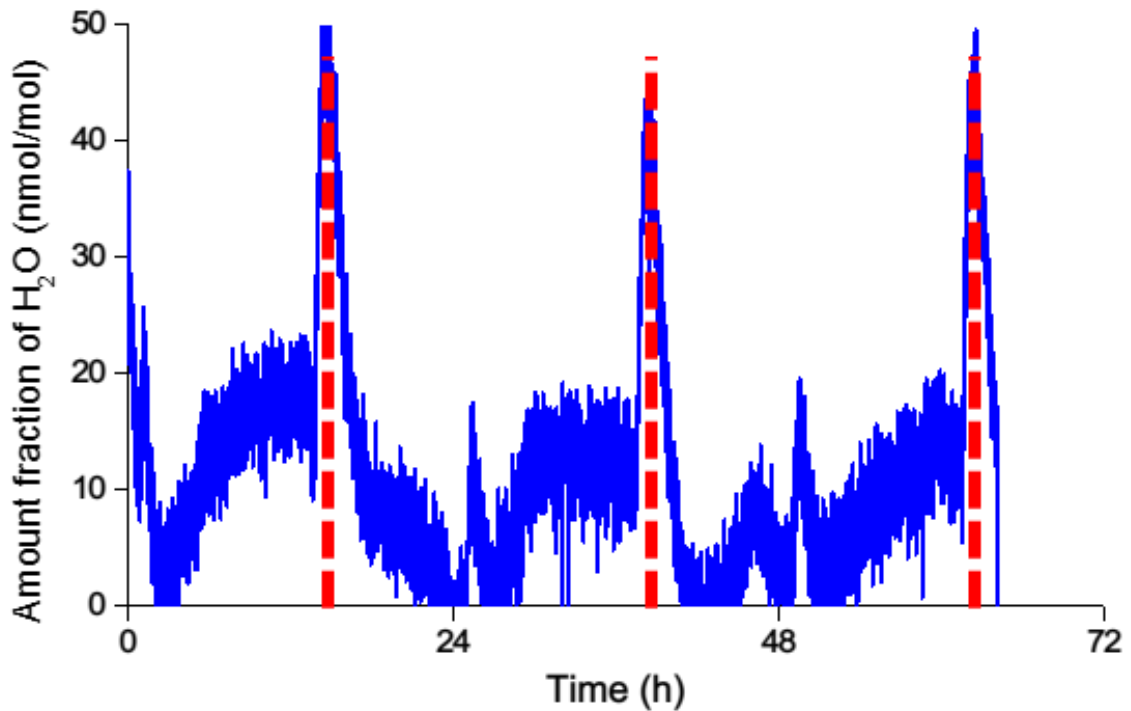
氣體流量變動的瞬間會導致管路壓力脈衝，進而導致水氣腔室的壓力不穩定；

純粹靠質量流量計無法精準達到預期的設定流量或造成壓力漸趨不足，影響稀釋比例及分析儀進樣壓力。

評估產生水氣濃度之穩定度的方式，目前透過光腔衰盪光譜分析儀之讀值來定量，並將此分析儀定期送往 NMIJ 校正，作為本系統之計量追溯源（12 nmol/mol 至 1 μ mol/mol）。光腔衰盪光譜根本原理為吸收光譜法，其定量方式乃透過雷射光強度衰盪時間來推算濃度，由於量測量是時間，可避免因光相對強度不穩定造成定量的困擾。NMIJ 使用此技術量測微量水氣的經驗達十年以上，期間評估微量水氣之精確度、穩定度、再現性、反應時間等，結果顯示現今的微量水氣量測技術中，CRDS 是最具優勢、合適的工具^[1-5]。

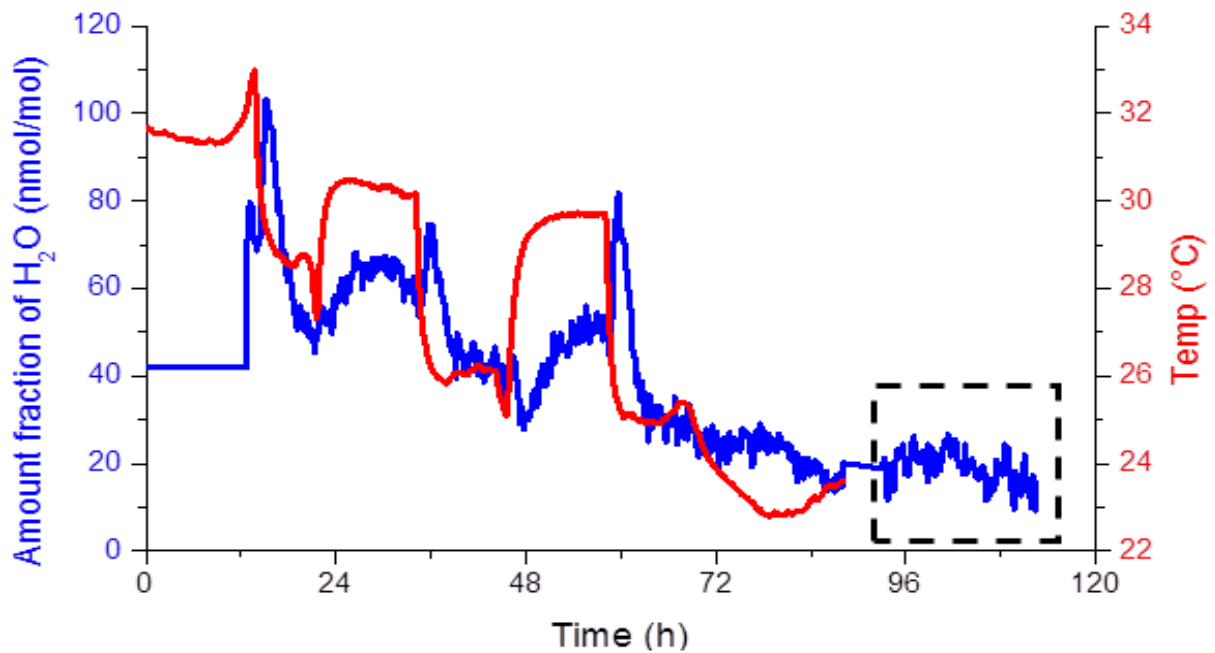
本年度對於系統設計進行重新評估，發現一桶體積約 200 L 的緩衝槽為可省略之設計，此緩衝槽體積、內表面積遠比系統剩下的管路還龐大許多，而它的功用僅作為緩衝壓力及貯存氣體用，但存放氣體的同時也存放了大量的水氣，且緩衝壓力是可以被調壓閥所取代的。系統管路的體積、內表面積愈小，系統水氣平衡的時間愈短，微觀下在愈低濃度的狀態，平衡時間是由水分子的極性與管路材質之間的吸脫附作用所主宰，因此在微量水氣尺度下，管路的內表面積決定了平衡時間。在此測試將原系統繞過 200 L 的緩衝槽再通入 CRDS 並比較水氣分析平衡時間，結果發現對平衡時間優化成效非常明顯，縮減了近一個尺度（從 210 分鐘縮短至 30 分鐘），故最終決定移除緩衝槽以節省平衡時間，同時減少不必要的氮氣耗量。

經管路修繕後，為了驗證系統的洩漏率是否改善，首先進行零點測試。做法為關閉水氣腔室，將擴散管中水氣與系統隔絕，僅由載流氣體經系統管路通入 CRDS。靜置數日後，水氣濃度來到約 20 nmol/mol，接下來 3 日的濃度趨勢如圖二十五所示。



圖二十五：水氣零點測試結果

此次實驗中 CRDS 讀值出現明顯的規律性跳動，而且週期恰好是 24 小時，這意味著某項因子影響著水氣濃度讀值，並且以每日規律性地變化。其中突升波峰對應的時間是在早上的 6-8 時，據此猜測是實驗室溫度控制所造成。為了繼續探究零點是否受到環境溫度影響，在進行零點測試時，額外記錄實驗室溫度，並將趨勢圖合併繪製，如圖二十六所示。可以發現水氣濃度突升與環境溫度的趨勢存在著關聯性，即當溫度上升時濃度亦隨之上升，儘管後者存在著一定時間的延遲。上述現象推測是環境溫度與管路內氣體溫度的熱平衡所需時間，而溫度影響水氣濃度的原因，應是溫度改變破壞管路內壁水氣的吸脫附平衡，溫度上升導致水氣分子動能提高，較易脫離內壁而釋放出更多的水氣分子。

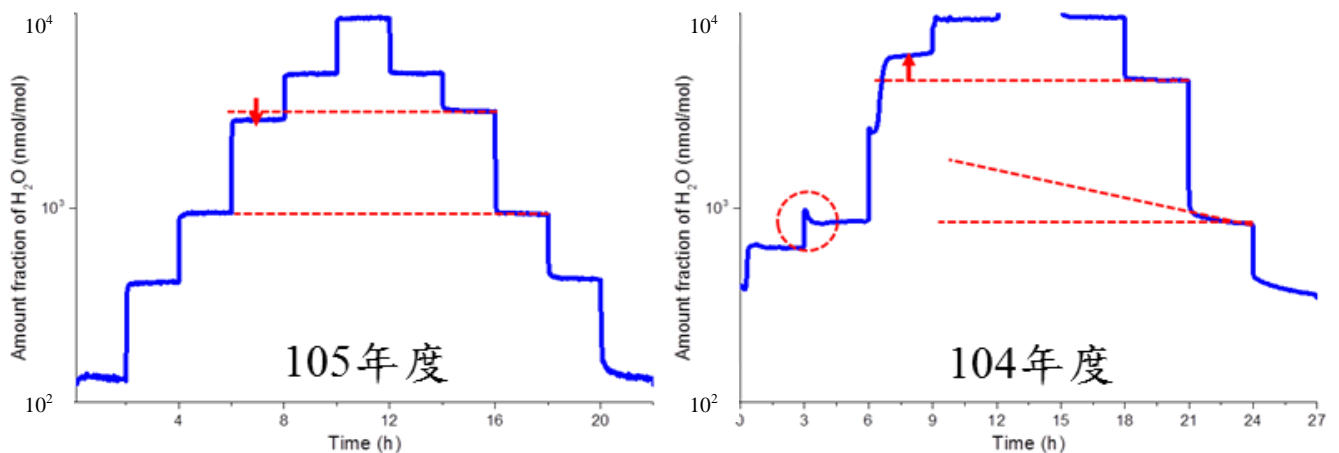


圖二十六：溫度與水氣量測值分析結果

此實驗驗證了系統洩漏率在修繕後的成效，可使微水濃度的零點小於等於 20 nmol/mol。同時突顯了控制溫度因子對於微量水氣的產生暨量測系統的重要性，解決之道有二：

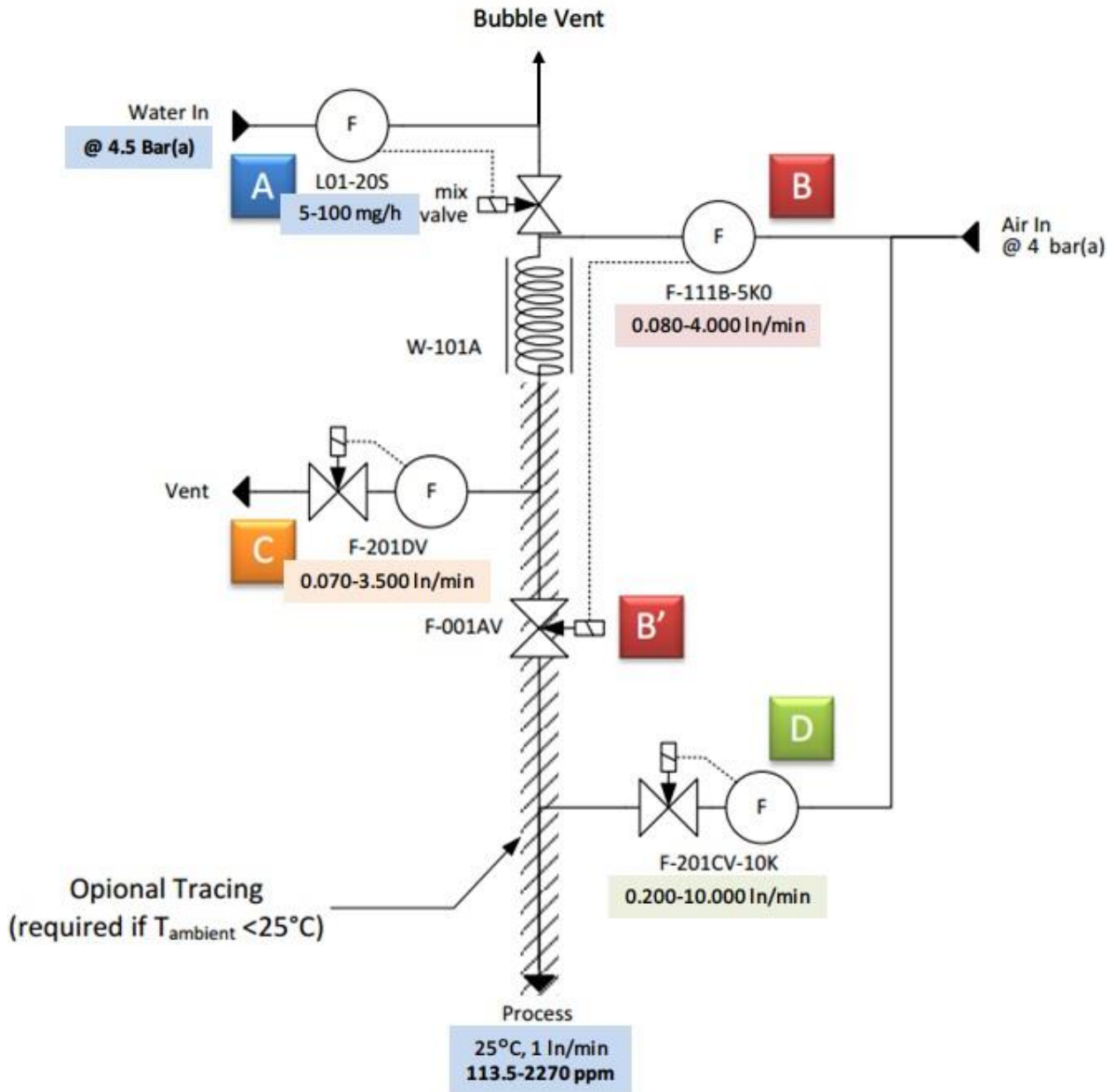
- (一) 管路最小化，使得管路的溫度均勻性更佳；
- (二) 其二是改善實驗室控溫條件（空調）。

接著針對系統產生水氣範圍及濃度梯度變化的穩定性及穩定時間進行重新檢視，並與前同仁於 104 年的結果（下圖）作對照。從實驗結果可以發現，系統產生水氣的穩定性及穩定時間相較於 104 年有大幅地改進，不再出現濃度突波、穩定時間過長、梯度圖雙肩不對稱的情形。



圖二十七：STMG 改善結果

除了在微量水氣產生技術上的改善，本年度亦進行高濃度水氣產生技術建立，此技術之簡要說明如下：



圖二十八：高濃度水氣產生設備簡圖

A: 液體 MFC Liquid，液態純水進入端

設定為 0 時，mix valve 關閉，此時手動開啟 Bubble Vent 以排出大氣泡

設定不為 0 時，mix valve 開啟，使氣液進入霧化器混合

B: 氣體 MFC Carrier，氮氣進入端；B': 後端控制閥與 MFC 連動，避免後端回流

- C: 氣體 MFC Vent，排氣端，減少流量體積以降低稀釋用之氣體流量
 D: 氣體 MFC Dilute，氮氣進入端，稀釋用

首先，從理論分別計算低濃度與高濃度之前，先計算液態水在霧化為氣態水後的氣體流量

$$Flow = 100 \left(\frac{mg}{h} \right) \times \frac{0.001 \left(\frac{g}{mg} \right)}{60 \left(\frac{min}{h} \right)} \times \frac{24.5 \left(\frac{L}{mol} \right)}{18.02 \left(\frac{g}{mol} \right)} = 2.27 \times 10^{-3} \left(\frac{L}{min} \right)$$

此處為假設理想氣體於 NTP 狀態下，氣體體積為 24.5 L/mol，且在最大液態水流量 100 mg/h 下推算而得的水氣流量，接著再假設與氮氣混合後之氣體總流量為 1 L/min 的情況下，水氣的理論濃度為 2270 μmol/mol。也就是說氣體總流量 1 L/min 下，水氣最高濃度約為 2270 μmol/mol，若要達驗收規格 (30 至 10000) μmol/mol 的上限，理論濃度 10000 μmol/mol 時，氣體總流量須為 0.227 L/min。

再來是驗收規格的下限，理論濃度 30 μmol/mol 或更低時，廠商建議 MFC Liquid 流量不應低於 25 mg/h，故低濃度時(氣體總流量為 1 L/min)，水氣的理論濃度為 568 μmol/mol，欲稀釋達 30 μmol/mol，稀釋倍率約為 19 倍，此時的 Carrier/Vent/Dilute 流量分別為 3.600/3.500/2.000 L/min。

表六：高濃度水氣驗證結果

CEM Temp (°C)	MFC Liquid (mg/h)	MFC Carrier (ml/min)	MFC Vent (ml/min)	MFC Dilute (ml/min)	理論濃度 (ppm)	量測濃度 (ppm)
25	25	3600	3500	10000	1.567	0.886
100	25	3600	3500	2500	6.084	22.49
100	100	3600	3500	2000	30.60	29.12
100	100	3600	3500	500	106.8	143.2
100	100	4000	0	0	556.2	554.2
100	100	2000	0	0	1132	1057
100	100	1000	0	0	2261	2020
100	100	200	0	0	11203	8346

實際測試之標準讀值來自於露點計，追溯範圍為 (0.6 至 12000) μmol/mol。結果顯示，驗收規格上限似乎因為流量 0.227 L/min 過小，導致露點計不易判讀，與標準值之偏差約 25 %，流量小的缺點為易受環境空氣中的水氣擴散干擾，且管線通氣所需平衡時間會被拉長，實務上低流量的應用性是有限的。驗收規格下限則毫無問題，透過二次稀釋，其極限確實得以再下探一個數量級，與微量水氣產生系統銜接。

■滲透管式微量硫化物濃度量測與配製技術

大氣環境之 SO_2 濃度僅為數 nmol/mol ，各國國家標準實驗室目前皆無提供此濃度範圍之氣瓶型式參考混合氣體，因此空氣中 SO_2 監測儀器之校正追溯仍有實務上困難。在此參考 ISO 6145-10:2002 建立滲透管式微量硫化物(50 nmol/mol 至 1000 nmol/mol)濃度配製技術，並與應用質量流量法動態配製出的相同濃度範圍進行比較（參考 ISO 6145-7:2009^[1-6]），此技術之建立將提供國內 ppb 等級之追溯源並提升空氣品質監測之準確度。

滲透管式微量硫化物濃度配製技術與甲醛標準系統一樣，皆是基於 ISO 6145-10:2002 所建立，主要透過將滲透管置於加溫爐中，因滲透管內充填純液化 SO_2 ，經溫度加熱之後少量二氧化硫將滲透出滲透管並揮發成氣狀，再經由稀釋用氮氣帶出，即可動態配製 SO_2 混合氣體，再通入分析儀器進行後續分析。氣體濃度配製公式如下，

$$C_i = \frac{V_m \times E}{M \times F}$$

其中，

C_i ：動態配製 SO_2 混合氣體濃度 (nmol/mol)

E ：滲透管滲透率 (ng/min)

M ： SO_2 分子量 (g/mol)

V_m ：莫耳體積 (22.40 L/mol)

F ：總流量 (L/min)

質量流量法則是透過設定氣體濃度稀釋裝置之稀釋比率，連結至高濃度標準混合氣體，動態產生所需濃度之校正用混合氣體，再通入分析儀器進行後續分析。氣體濃度配製公式如下，

$$C_i = \frac{q_{MFC1}}{q_{MFC1} + q_{MFC2}} C_o$$

其中，

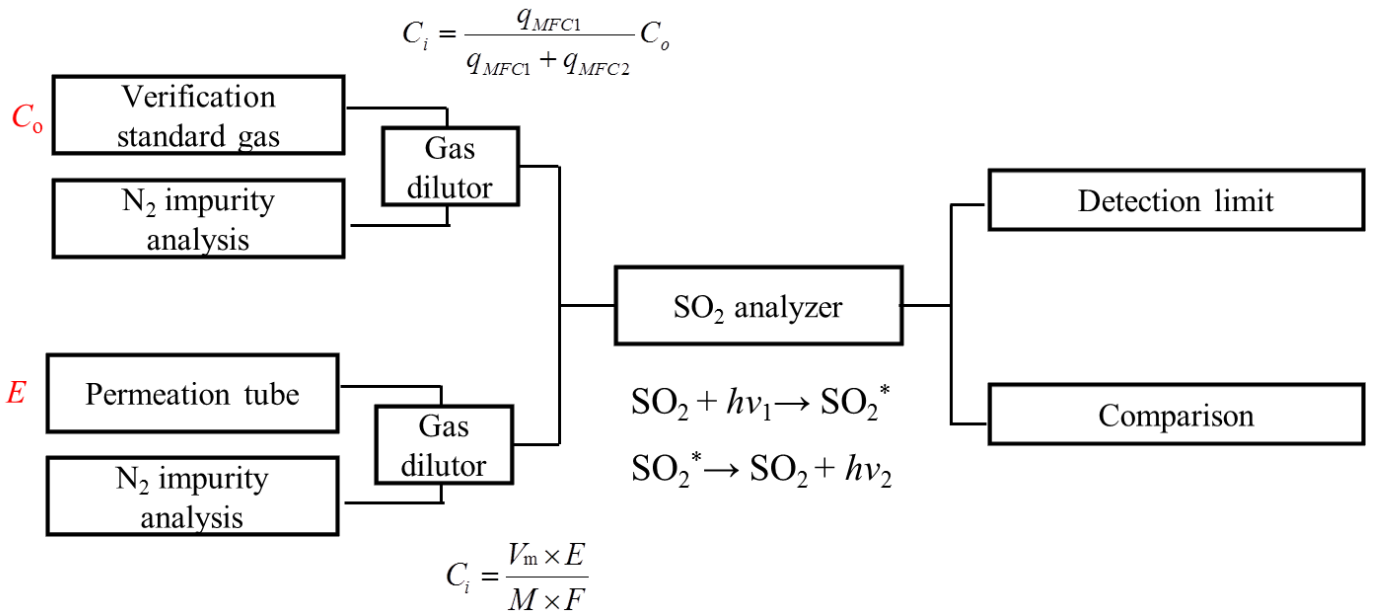
C_i ：動態配製 SO_2 混合氣體濃度 (nmol/mol)

C_o ：高濃度標準混合氣體濃度 (nmol/mol)

q_{MFC1} ：熱質式流量計 1 (MFC1) 之流率 (L/min)

q_{MFC2} ：熱質式流量計 2 (MFC2) 之流率 (L/min)

兩者比較時之示意圖如下，



圖二十九：微量硫化物濃度配製技術工作流程圖

在之後章節中將使用到國家度量衡標準實驗室 (NML) C08 系統配製之 SO₂ 標準氣體進行測試，然而 NML 目前參與之多項國際比對並無 SO₂ 物種，為確認 NML C08 系統配製之 SO₂ 標準氣體品質，在此利用荷蘭國家計量科學研究院(VSL)之 1 μmol/mol 標準氣體與 NML C08 系統配製之標準氣體進行比對。VSL 標準氣體及 NML 標準氣體驗證結果如下圖所示。由結果顯示，C08 系統配製之 1 μmol/mol SO₂ in N₂ 標準氣體與 VSL 配製氣體並無顯著差異，可應用於相關測試。

表七：C08 系統配製之 SO₂ 標準氣體驗證結果

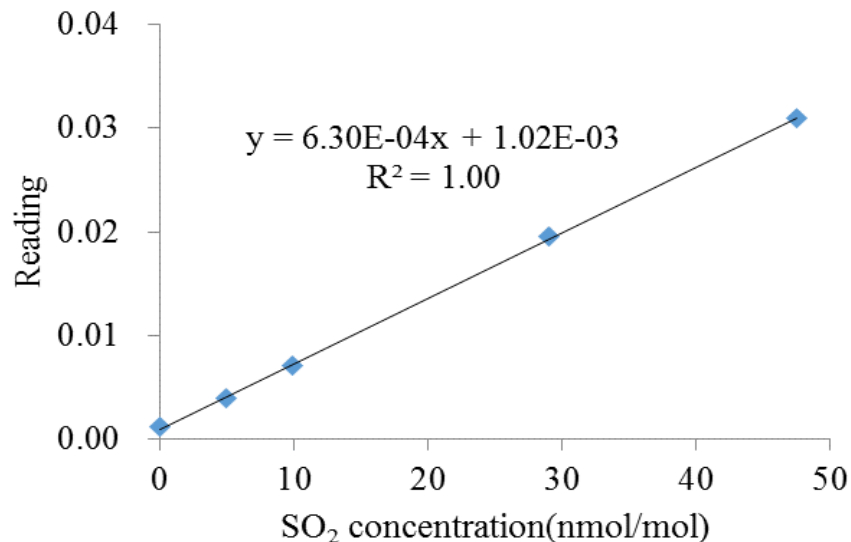
計量單位	鋼瓶編號	C_{ws} μmol/mol	U_{ws} μmol/mol	配製時間
VSL	5604043	1.000	0.020	2015.07.13
CMS/ITRI	5603587	1.001	0.011	2014.12.12
驗證時間	鋼瓶編號	C_a μmol/mol	U_a μmol/mol	En
2015.09.18	5603587	1.014	0.030	0.41

進行兩種配製方法比對之前，欲先確認 SO₂ 分析儀器之性能。在此使用 ISO 6145-7:2009 標準方法，將 VSL 配製之(1.000 ± 0.020) μmol/mol 標準氣體搭配流量校正過之氣體稀釋裝置，動態配製出(5 至 50) nmol/mol 之標準氣體，下表八為動態配製標準氣體濃度與分析儀讀值的結果。

表八：(5 至 50) nmol/mol 標準氣體濃度與分析儀讀值

濃度 (nmol/mol)	0	5.0	9.9	29.1	47.6
分析次數					
1	0.0013	0.0041	0.0072	0.0194	0.0309
2	0.0011	0.0040	0.0072	0.0194	0.0308
3	0.0012	0.0040	0.0070	0.0195	0.0309
4	0.0013	0.0040	0.0070	0.0196	0.0310
5	0.0012	0.0040	0.0070	0.0196	0.0311
6	0.0012	-	-	-	-
7	0.0012	-	-	-	-
訊號平均值	0.0012	0.0040	0.0071	0.0195	0.0309
相對標準差，%	5.7	1.1	1.5	0.5	0.4

應用上表數據可得到下圖三十之檢量線，由最低濃度的 3 倍標準差除上檢量線斜率可得此台儀器之偵測極限；由最低濃度的 10 倍標準差除上檢量線斜率可得此台儀器之定量極限，計算結果顯示此台儀器之偵測極限為 0.3 nmol/mol，定量極限為 1 nmol/mol，標準差範圍為 0.00004 至 0.00011 之間，符合分析所需規格。



圖三十：(5 至 50) nmol/mol 檢量線建立

接著，滲透率為滲透法 SO₂ 配製技術中評估 SO₂ 濃度的重要參數，雖然廠商皆會對其販售之滲透管滲透率提供驗證報告，然而，依據之前使用

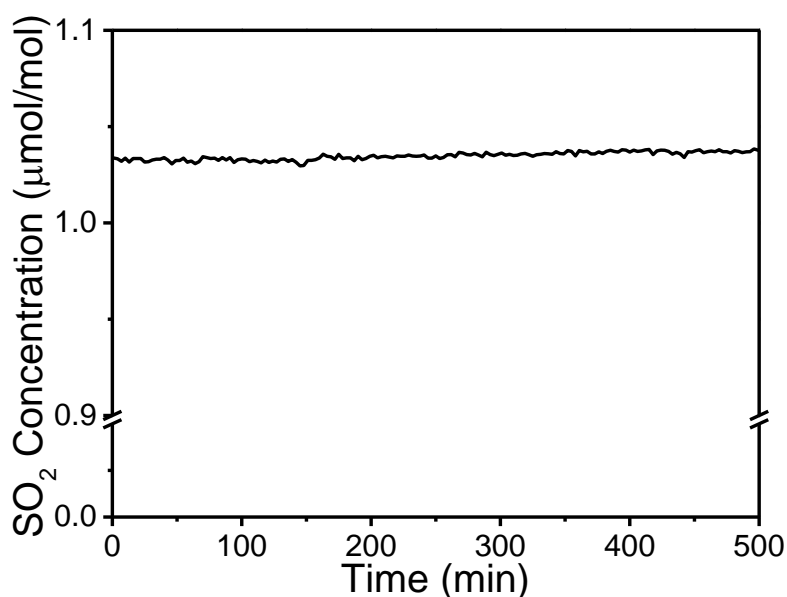
經驗，廠商提供之驗證報告結果皆與實際值有所偏差。因此，在此將自行對滲透管滲透率進行評估，評估方法為使用秤重方式量測 SO₂ 滲透管在固定溫度下可知時間範圍內的質量損失。評估結果可見下表九，結果顯示兩支滲透管與原廠提供之滲透率一為負偏差一為正偏差，且當烘箱溫度越高，滲透率越高。

表九：烘箱溫度 45 °C（上）、50 °C（下）時之滲透率結果

滲透管 編號	滲透時間, min	質量損失, g	滲透率, ng/min	廠商提供之滲透率 , ng/min	相對誤差 , %
48658	3258	0.00241	738	665	-10.0
48655	3258	0.00152	466	593	+27.3

滲透管 編號	滲透時間, min	質量損失, g	滲透率, ng/min
48658	2546	0.00241	947
48655	2546	0.00193	759

量出 SO₂ 滲透管之滲透率後，我方已可透過前述公式進行滲透法 SO₂ 配製濃度之估算，在此將利用一估算出濃度之 SO₂ 氣體通入 SO₂ 分析儀，藉以進行滲透法 SO₂ 配製技術穩定性評估。此處 SO₂ 氣體估算濃度為 1 μmol/mol（烘箱設定溫度為 50 °C），穩定時之分析結果平均值為 1.03 μmol/mol（圖三十一），相對標準差為 0.2%，與直接通入 1 μmol/mol 鋼瓶型式標準氣體其相對誤差為 0.1% 差異不大。此處結果顯示，依照我方建立的技術，已可穩定產生所需求的 SO₂ 氣體。



圖三十一：滲透法產生~1µmol/mol SO₂ 氣體之穩定性測試

在此，我方以質量流量法作為標準，利用 SO₂ 分析儀對質量流量法與滲透法之 SO₂ 氣體配製結果進行單點比對，比較濃度為(50 至 1000) nmol/mol 之 SO₂ in N₂，表十為兩種方法的差異，實際濃度為應用質量流量法進行單點比對後得到滲透法之實際濃度值。其中在滲透法方面，1000 nmol/mol 之濃度點產生時烘箱設定溫度為 50 °C（滲透管編號：48658 與 48655），其他濃度點則使用 45 °C（滲透管編號：48658）。由結果顯示滲透法配製結果偏低-20%以內，造成此一現象之可能原因為滲透率的評估方式採非即時式天平秤重，只於滲透管使用前及使用後各進行秤重。然而，於加熱爐加熱過程中溫度非持續穩定，一開始升溫及最後降溫時滲透率皆會受影響，因而低估了滲透率。故將採用磁浮天平即時量測質量損失，得到更準確的滲透率結果。但透過質量流量法配製出的 SO₂ 氣體作為追溯源進行單點校正給予滲透法產生 SO₂ 濃度，如表十所列，使滲透法 SO₂ 配製技術可提供一可信賴的 SO₂ 氣體，以供 SO₂ 分析儀低濃度點之校正追溯源。

表十：質量流量法與滲透法之 SO₂ 氣體配製結果比較

滲透法理論值, nmol/mol	實際濃度, nmol/mol	相對誤差, %
1118	1000	+11
287	344	-17
112	130	-14
86	105	-18
52	59	-12

滲透法優於質量流量法之處在於質量流量法需要使用到高濃度的氣瓶型式標準氣體，因氣瓶容量有限導致在進行微量氣體濃度分析時，質量流量會有氣源不足的問題（需足夠且濃度穩定的氣源進行系統的穩定平衡消除吸附或反應等效應對量測結果造成影響），因此，滲透管具有作為穩定的 SO₂ 供應源的優勢。惟，滲透管之滲透率受環境條件影響甚鉅，如 NIEA A416.13C 所提及之校正法，滲透管所處恆溫環境之溫度變化需控制在±0.1 °C，也因此溫度成為影響滲透率穩定度的關鍵參數。

2. 高壓氣瓶型式混合氣體生產配製技術

標準氣體配製之主要目的在建立國家計量標準作為國內各氣體廠或校正實驗室之氣體濃度計量最高追溯源。在提供產業服務之前，技術本身需要通過國內技術系統查驗，國際同儕評鑑，以及國際比對的參與等程序藉以確保所提供服務之國際等同性。此外，在技術能力確認之後，未來對於產業的服務型式除了供應與驗證標準混合氣體之外，亦可擔任能力試驗提供者的角色，協助國內實驗室確保量測結果的一致性。

以下針對本年度所執行之國際比對、國內標準氣體品質查核活動等成果進行簡要說明。再針對揮發性有機物等標準氣體配製技術的創新發展做重點摘要。技術工作執行所使用之設備詳表十一。

表十一：工業與環境管制氣體濃度驗證參考物質研製技術使用設備列表

氣體分項	中文名稱	廠牌/型號	產權名稱	採購年份
子項二 工業與環境管制氣體濃度驗證參考物質研製	微量硫化物層析分析儀	Agilent/7890B	經濟部標檢局 (工研院代管使用)	2013
	氣體分析用氣相層析儀	Agilent/7890A	工研院自有財產	2011
	傅立葉轉換紅外線光譜儀	MKS/ MULTIGAS 2031	工研院自有財產	2012
	氣體分析四極柱質譜儀	MKS/CIRRUS2	工研院自有財產	2012
	溫濕度及壓力計	VAISALA PTU200	經濟部標檢局 (工研院代管使用)	2004
	氣體鋼瓶稱重天平	Mettler Toledo/ XP26003L	工研院自有財產	2013
	渦輪分子真空幫浦	Pfeiffer Balzers/ TCP015	經濟部標檢局	1995
	氣瓶自動化高壓清洗暨 高效抽氣系統	CMS/ITRI	工研院自有財產	2008
	氣體填充系統	VSL	工研院自有財產	2008
	氣體分析用氣相層析儀 (Agilent)	Agilent 7890A	工研院自有財產	2011
自動化靜態氣體充填質 量秤重組合設備	VSL	經濟部標檢局 (工研院代管使用)	2013	

氣體分項	中文名稱	廠牌/型號	產權名稱	採購年份
	多成分氣狀物濃度分析系統(PerkinElmer)	PerkinElmer/ Clarus 580 GC	經濟部標檢局 (工研院代管使用)	2016
	毒害氣體偵測器	宏洋	工研院自有財產	2013
	毒害氣體處理設備	UNISEM/ UN2004A-HW	工研院自有財產	2013

■ 國際比對活動

本年度報名參與一項國際比對，由韓國國家標準與科學研究院(Korea Research Institute of Standards and Science, KRISS)主辦的 APMP.QM-S9 國際比對，比對項目為 100 $\mu\text{mol/mol}$ 一氧化碳/氮氣 (CO in N₂)，參加此項比對的國家除主辦單位外，計有：土耳其國家計量院(Tubitak Ulusal Metrolji Enstitusu, UME)、印度國家物理研究院(National Physical Laboratory of India, NPLI)、臺灣工研院量測中心(Center for Measurement Standards, Industrial Technology Research Institute, CMS/ITRI)共 4 個國家。國家實驗室於本次比對活動中以自行配製的驗證參考物質進行比對件的濃度驗證分析，在進行獨立的五次分析後，針對分析所得的數據進行不確定評估，濃度分析條件與分析結果如表十二及表十三。

表十二：APMP.QM-S9 比對件分析方法

硬體	Agilent GC-7890A
數據蒐集軟體	Agilent ChemStation
管柱	HP-PLOT/Q (30 m × 0.53 mm × 40 μm)
管柱烘箱溫度.	30°C isothermal
偵測器	Temp.= 400°C
偵測器溫度	Flame gases flows: air = 400 ml/min, H ₂ = 40 ml/min
載流氣體	375°C
分析時間	250°C

表十三：APMP.QM-S9 比對件濃度驗證分析結果

Component	Result ($\mu\text{mol/mol}$)	Expanded Uncertainty ($\mu\text{mol/mol}$)	Coverage factor
CO	99.74	0.50	2

APMP.QM-S9 國際比對的比對件濃度驗證程序是以 GC-FID 搭配甲烷化器來確定比對件氣瓶中一氧化碳濃度。選擇與比對件濃度接近的參考標準一氧化碳氣瓶，以單點校正模式來驗證分析一氧化碳在比對件氣瓶中的濃度。比對件氣瓶與參考標準氣瓶依照以下順序進行分析。

“參考 - 樣品 - 參考 - 樣品 - 參考 - 樣品 - 參考 - 樣品 - 參考 - 樣品 - 參考”

以 GC-FID 分析得到的訊號數據以下列的數學方程式來計算一氧化碳在比對件氣瓶中的濃度：

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^5 (C_i)}{5}; \quad C_i = \bar{r}_i \times C_s; \quad \bar{r}_i = \frac{\sum_{i=1}^5 (r_i)}{5}; \quad r_i = \frac{2R_i}{R_{s,i} + R_{s,i+1}}$$

\bar{C} = 比對件驗證分析濃度

C_i = 第 i 次比對件分析濃度

C_s = 參考標準氣體濃度

\bar{r}_i = 比對件/參考標準氣體之訊號比值

r_i = 第 i 次比對件/參考標準氣體之訊號比值

R_i = 第 i 次比對件訊號值

$R_{s,i}$ = 第 i 次參考標準氣體訊號值

分析結果的不確定度評估則是以下列方程式進行估算：

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^3 (C_i)}{3}; \quad C_i = \bar{r}_i \times C_s; \quad \bar{r}_i = \frac{\sum_{i=1}^5 (r_i)}{5}; \quad r_i = \frac{2R_i}{R_{s,i} + R_{s,i+1}}$$

$$u^2(C_i) = (\bar{r}_i)^2 \times u^2(C_s) + (C_s)^2 \times u^2(\bar{r}_i)$$

$$s_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 S_i^2}{3}}$$

$$u^2(\bar{C}) = (\bar{r}_i)^2 \times u^2(C_s) + (C_s)^2 \times \left(\frac{s_p}{\sqrt{5}}\right)^2$$

\bar{r}_i = 5 次比對件/參考標準氣體訊號比值的平均值

s_p = 5 次分析之合併標準偏差

s_i = 第 i 次分析之標準偏差

國際比對活動在參與之國家實驗室與機構將比對件鋼瓶與分析數據結果寄回主辦機構後，由主辦機構負責進行比對報告之撰寫。比對報告的產出可分為以下三個階段：Draft A、Draft B 與 Final Report，

- (一) 比對報告的初稿 Draft A 包含各個參與機構的分析結果，並會交由各參與機構進行數據內容之確認，屬於機密資料，不對外公布參與機構之結果；
- (二) Draft B 除了參與機構對於內容的回饋資料，並加上關鍵比對參考值 (Key Comparison Reference Value, KCRV) 與等同程度，除了量測結果可公開外，其他仍屬機密資料；
- (三) Draft B 內容經過諮議委員會 (Consultative Committees; CCs) 審核通過後才成為 Final Report，方可以完全公開。因此當參加機構回傳分析數據直到 Final Report 產出，至少需歷時半年至一年，甚至更久，因此本年度所參與的國際活動之 Final Report 需至明後年度才能獲得。

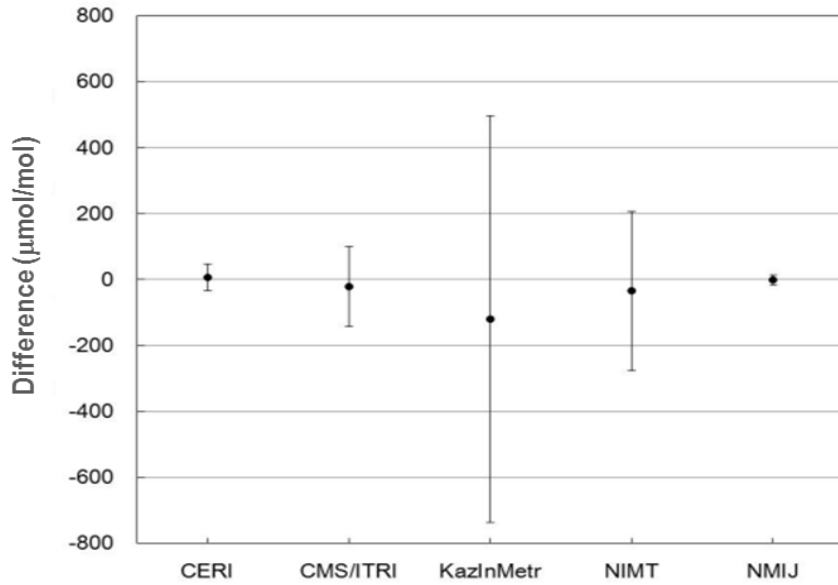
以下就兩項國際比對活動進行說明，分別為：

- (一) APMP.QM-K111 : 1000 $\mu\text{mol/mol}$ C_3H_8 in N_2 ；
- (二) APMP.QM-S2 : 0.2 mol/mol O_2 in N_2 。

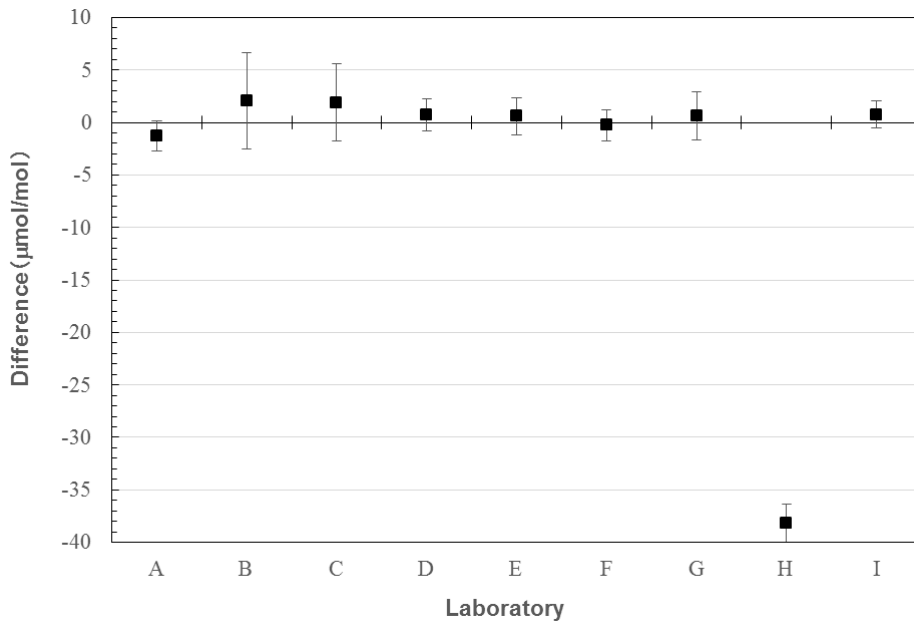
兩次國際比對活動截至目前的進度成果彙整如圖三十二，其中紅色框為本單位國家實驗室分析結果。由圖中可以看出本單位在這兩次的國際比對中與其他國家實驗室的分析結果具有一致性（與參考值的差異小於所宣告之量測擴充不確定度），達到國際等同之目標。這些國際比對的具體成果將有利於國家度量衡標準實驗室在臺灣建立氣體濃度原級參考物質生產供應鏈與計量追溯體制，並持續開發透過低濃度標準氣體配製技術的精進，協助製程氣體純度規格驗證技術的建立，以奠定深厚氣體計量技術基礎，培養專業團隊，協助科技工業發展與提升製程品質。

除高壓氣瓶型式之國際比對參與外，本年度另一重要成果為促成跨部會資源的整合，參加臭氧標準參考光度計之周界臭氧濃度國際比對活動，此項比對常年由國際度量衡局 (Bureau International des Poids et Mesures, BIPM) 主辦，比對編號為 BIPM.QM-K1。

APMP.QM-S2.2015 (Draft B)



APMP.QM-K111 (Draft A)



圖三十二：2015 年參與兩項國際比對活動之執行成果

臭氧是揮發性有機物及氮氧化物排放於大氣中經光化反應所產生，乃是臺灣空氣品質不良的主要污染物之一。在執行此項國際比對之前，行政院環境保護署的作法，乃是利用所建置之臭氧標準參考光度計（Standard Reference Photometer, SRP；以下簡稱 SRP）作為國內周界臭氧濃度監測儀器校正追溯的參考標準^[1-10, 1-11]，國內亦僅環保署監資處品保室建置唯一的臭氧原級標準光

度計（於美國 NIST 之國際編號為 SRP 30），並無其他系統可進行國內定期比對；如此一來，若該系統在週期的國際校正期間或隨著使用年限產生量測偏差，將不易察覺。在技術標準的發展上，為瞭解各領域之技術能力是否達一致性，定期參加國際比對是各國政府組織或國家實驗室檢視自我能力極佳之方法。

目前臺灣的 SRP 系統由環保署監資處品保室維持，但因品保室非簽署於 CIPM MRA 的指定實驗室^[1-12]，因此雖有定期邀請美國 NIST 前來臺灣進行系統評估，但僅能定位為校正或是系統確效，其評估結果報告不能登錄於國際度量衡局 BIPM 的關鍵比對資料庫中^[1-13]。

此外，由國際度量衡體制的發展趨勢來看，由美國 NIST 定期來臺協助 SRP 系統校正的運作模式可能需在未來有所調整。以日本及臺灣為例，由於國家計量機構並未建置臭氧的量測標準，因此由環保使用單位運作及傳遞臭氧標準確實有其必要性，也是實務可行的方法。然而，以國際度量衡委員會的追溯政策來看，當國家有量測標準可供國內追溯時，該經濟體內的校正或測試實驗室理應追溯至國家計量機構所維持之量測標準。以中國大陸為例，目前在不同省的環保單位已開始建置 SRP 系統，且中國計量院（National Institute of Metrology, NIM；以下簡稱 NIM）亦有維持此量測標準，那麼各省的環保單位理應向 NIM 提出校正追溯的申請，而非向美國 NIST 提出系統確效或校正服務的需求。

因應此國際社會的變化，在可兼顧 SRP 系統運作穩定性，準確度的情況下，本年度計畫為臺灣強化臭氧標準的國際等同性，以跨部會資源整合方式使用臭氧標準參考光度計^[1-14~1-17]參與國際比對，以因應新世代監測站網的運作需求，並提高施政作為的國際能見度。比對成果詳附件說明。

■ 國內標準氣體品質抽驗活動

由於標準氣體品質攸關民眾健康福祉，舉凡固定污染源排放監測，汽機車排氣檢驗，乃至於一般室內空氣品質的檢測，都與標準氣體的使用息息相關，使用品質佳的標準氣體有助於空氣污染的防治，並提升你我的生活品質。依據 ISO/IEC 17025 規範 5.9 章節試驗和校正結果品質之保證，可藉由參加實驗室間比對或能力試驗計畫達成，為此工研院量測中心暨國家度量衡標準實驗室規劃此項抽驗活動，增加實驗室間比對的機會，除可提升實驗室之氣瓶

氣體濃度驗證能力水準外，並可維持國內氣瓶濃度量測標準之一致性。

本研究參考以往美國環保署 (United States Environmental Protection Agency, USEPA) 與美國國家標準與技術研究院 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 執行混合氣體氣瓶品質抽驗模式^[1-18,1-19]，進行國內標準氣體品質抽驗活動之規劃，抽驗目前國內具規模之氣體廠所生產的排放煙道連續監測儀校正使用之 100 μmol/mol 二氧化硫/氮氣 (SO₂ in N₂) 標準氣體鋼瓶。透過採購流程所購入之鋼瓶氣體樣品在分析前先以線性迴歸分析法初步評估待測件鋼瓶氣體濃度，並確認分析儀器之線性範圍濃度以及待測件鋼瓶氣體濃度是否落於檢量線的濃度區間，由分析結果確定待測件鋼瓶氣體的濃度介於檢量線濃度範圍後，以下列方式進行濃度驗證分析：選擇鄰近待測鋼瓶(S)氣體濃度之標準鋼瓶氣體(R)進行單點比對的量測比對分析，鋼瓶氣體依下列順序分析(R→S→R、…、R→S→R)，分析結束後取連續 5 次量測之訊號平均值作後續數據分析與量測不確定度評估^[1-20,1-21]。

此國內標準氣體品質抽驗活動的評估指標乃是依據 ISO/IEC 17043:2010^[1-18]，以 $|E_n|$ 值來表示各氣體廠此次鋼瓶中二氧化硫(平衡氣為氮氣)濃度配製能力。若 $|E_n| \leq 1$ ，表示該氣體廠的配製結果與國家度量衡標準實驗室的量測結果一致；若 $|E_n| > 1$ ，表示該氣體廠的配製結果與國家度量衡標準實驗室的量測結果不一致。

$$E_n = \frac{V_{factory} - V_{ref}}{\sqrt{U_{factory}^2 + U_{ref}^2}}$$

其中， $V_{factory}$ 為抽驗氣體廠的標示數值， V_{ref} 為國家度量衡標準實驗室的量測數值， $U_{factory}$ 為抽驗氣體廠的標示數值之準確度， U_{ref} 為國家度量衡標準實驗室的量測結果之擴充不確定度，擴充不確定度係於 95 % 信賴水準下估計所得之結果。

此次國內國內標準氣體品質抽驗活動抽驗之氣體廠共六間，都是具規模且有混合氣體配製能力之氣體廠。本次抽驗活動的結果如表十四及圖三十三所示，由結果顯示 6 家中有 2 家國內氣體廠 $|E_n|$ 大於 1，表示這兩家國內廠商氣體配製之濃度結果與國家度量衡標準實驗室的量測結果不一致，其中濃度配製誤差最大者達 52 % 的正偏差。此結果顯示國內氣體廠雖具備有對於二氧化硫鋼瓶之濃度配製能力，但由於分析設備、分析流程以及品保程序不同，有可能會造成其驗證分析能力上之不足，造成最終標示濃度上之誤差，因此

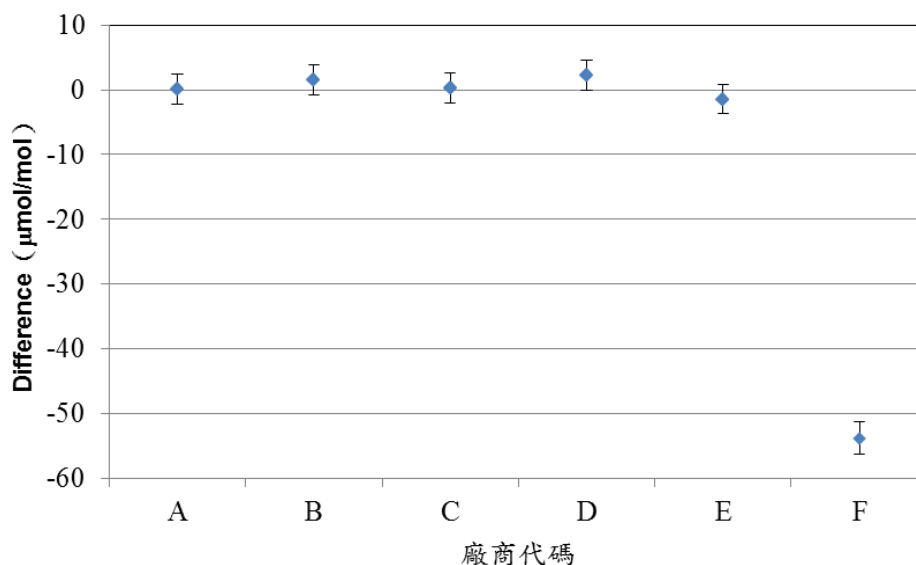
類似的標準氣體品質抽驗活動建議應仿效美國不定期舉辦，並將結果公布以供參考，除可避免使用者購買到品質較差之產品，並可提升國內氣體廠標準氣體配製水準與濃度驗證分析能力，更希望可藉此維持氣體計量標準一致性。

表十四：標準氣體品質抽驗活動|E_n|計算結果

製造廠商	鋼瓶氣體成分	鋼瓶編號	有效期限	原廠標示濃度	檢測濃度	E _n
A	SO ₂ in N ₂	JB***56	106.06.21	102.7 ppm (±2%)	(102.6 ± 0.8) ppm	0.03
B	SO ₂ in N ₂	S415***	106.06.14	104.5 ppm (±2%)	(103.0 ± 0.8) ppm	0.69
C	SO ₂ in N ₂	L****5049	106.06.15	110 ppm (±2%) ^{註1}	(109.7 ± 0.8) ppm ^{註2}	0.13
D	SO ₂ in N ₂	TP***	107.07.04	102.8 ppm (±2%)	(100.5 ± 0.8) ppm	1.02
E	SO ₂ in N ₂	**219	106.08.23	99.6 ppm (±2%)	(101.1 ± 0.09) ppm	0.66
F	SO ₂ in N ₂	B****0	106.06.27	103 ppm (±2%)	(156.8 ± 1.3) ppm	22.10

註1：原廠標示該數值代表分析精度（以相對百分比表示）

註2：分析擴充不確定度 (k=2)。



圖三十三：標準氣體品質抽驗活動分析圖

本計畫針對驗證參考物質的生產程序，依據 ISO Guide 34: 2009、ISO 6142: 2001、ISO 6143: 2001 等系列品質管理規範與技術規範^[1-22,1-23,1-24]，建置國家工業管制氣體之氣體濃度計量標準。本年度建立之技術規格如下：

- N₂O in N₂ 驗證參考物質研製：

完成濃度範圍(100 至 1000) $\mu\text{mol/mol}$ N_2O in N_2 驗證參考物質研製，相對擴充不確定度 $\leq 1.5\%$ 。

- 多成分揮發性有機物驗證參考物質研製：

完成 1 $\mu\text{mol/mol}$ VOCs in N_2 (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes) 驗證參考物質研製，相對擴充不確定度 $\leq 10\%$ 。

- 82 $\mu\text{mol/mol}$ 以上 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in N_2 驗證參考物質研製

完成(80 至 140) $\mu\text{mol/mol}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in N_2 驗證參考物質配製，相對擴充不確定度 $\leq 5\%$ 。

配製技術流程及其系統裝置如圖三十四所示，包括：

- 氣瓶內容積潔淨清洗：氣瓶內容積潔淨清洗裝置的主要功能是利用氣動閥控制氣瓶內氣體的排出與充填，並藉由高純度氮氣在氣瓶內反覆的排出與充填程序，提高氣瓶內容積的潔淨度，最後利用低真空抽氣裝置進行氣瓶內容積的真空清洗 ($< 10^{-6}$ mbar)。
- 氣瓶秤重：氣體充填技術則是採用 ABA 替換量測模式 (Substitution Weighing Method) 進行充填前樣品氣瓶的質量量測。
- 高壓氣體充填配製：將樣品氣瓶置於氣體充填裝置中的天平 (解析度為 0.1 g)，進行讀值歸零，再利用氣體的高低壓差進行氣瓶的氣體充填；單次氣體充填質量為 10 g 以上。完成充填後，再利用解析度達 1 mg 天平，重複進行氣瓶的質量量測，單次充填質量之量測不確定度達 5 mg 以內。
- 液體注射充填配製：將取適量液體之樣品氣密針利用解析度為 0.01 mg 天平，進行注射充填前衡重。衡重後之氣密針利用注射裝置將液體注入抽真空並完成空瓶衡重之氣瓶中。完成注射充填後，再以天平重複進行氣密針的質量量測，計算兩者質量差以求得液體實際注射充填質量。

由國際標準組織氣體分析工作小組 ISO/TC 158 之建議，依據秤重法 (Gravimetric Method) 進行不同成份氣體之鋼瓶充填後，以秤重質量及氣體分子量估算氣體莫耳數、及各成份氣體莫耳分率 (mol/mol)，可為標準氣體濃度表示法。而成份氣體之充填質量則可藉由 ABA 替換量測模式避免線性誤

差 (Linearity Errors)，調整誤差 (Adjustment Errors) 與天平讀值漂移效應，以達到充填質量之準確估算、並降低量測系統的不確定度。目前應用既有之靜態重力法高壓氣體充填以及液體注射配製裝置，完成上述驗證參考物質的配製，配製濃度及配製之擴充不確定度如表十五至表十七所示：

◆ ABA 秤重量測模式

環境規格：溫度(20 ~ 23) °C；相對濕度(35 ~ 60) %

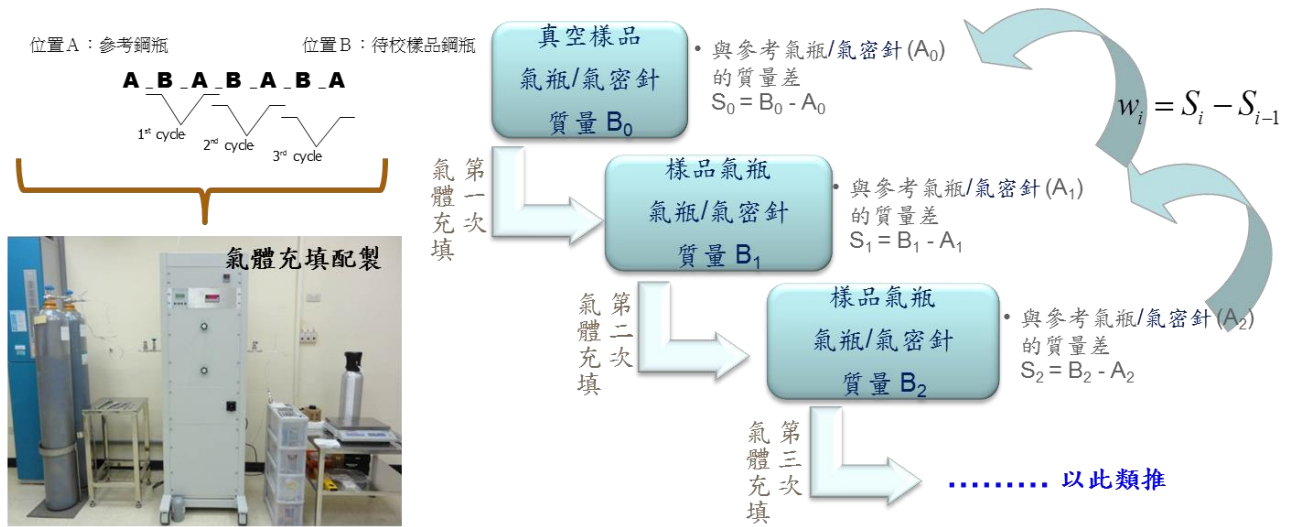


$$x_i = \frac{w_i}{M_i}$$

x_i ：成分氣體充填莫耳數
 w_i ：成分氣體充填質量
 M_i ：分子量

$$C_{w,i} = \frac{x_i}{\sum_{i=1}^n x_i}$$

$C_{w,i}$ ：質量法成分氣體充填配製濃度



圖三十四：靜態重力法高壓氣體充填配製裝置與氣瓶質量衡重程序圖

表十五：(100 至 1000) $\mu\text{mol/mol}$ N_2O in N_2 驗證參考物質配製濃度表

鋼瓶編號	濃度 ($\mu\text{mol/mol}$)	擴充不確定度 ($\mu\text{mol/mol}$)	相對擴充不確定度 (%)
SE032	100.1	0.82	0.82
CAL013987	500.4	1.2	0.24
SE036	1000.5	2.0	0.20
CAL011877	300.31	0.91	0.30
CAL010981	700.5	1.5	0.21

表十六：1 $\mu\text{mol/mol}$ VOCs in N_2 驗證參考物質配製濃度表

氣體成分	濃度 ($\mu\text{mol/mol}$)	擴充不確定度 ($\mu\text{mol/mol}$)	相對擴充不確定度 (%)
Benzene	1.005	0.047	4.6
Toluene	1.029	0.047	4.5
Ethylbenzene	0.984	0.062	6.2
m/p-Xylene	2.003	0.070	3.5
o-Xylene	1.012	0.048	4.7

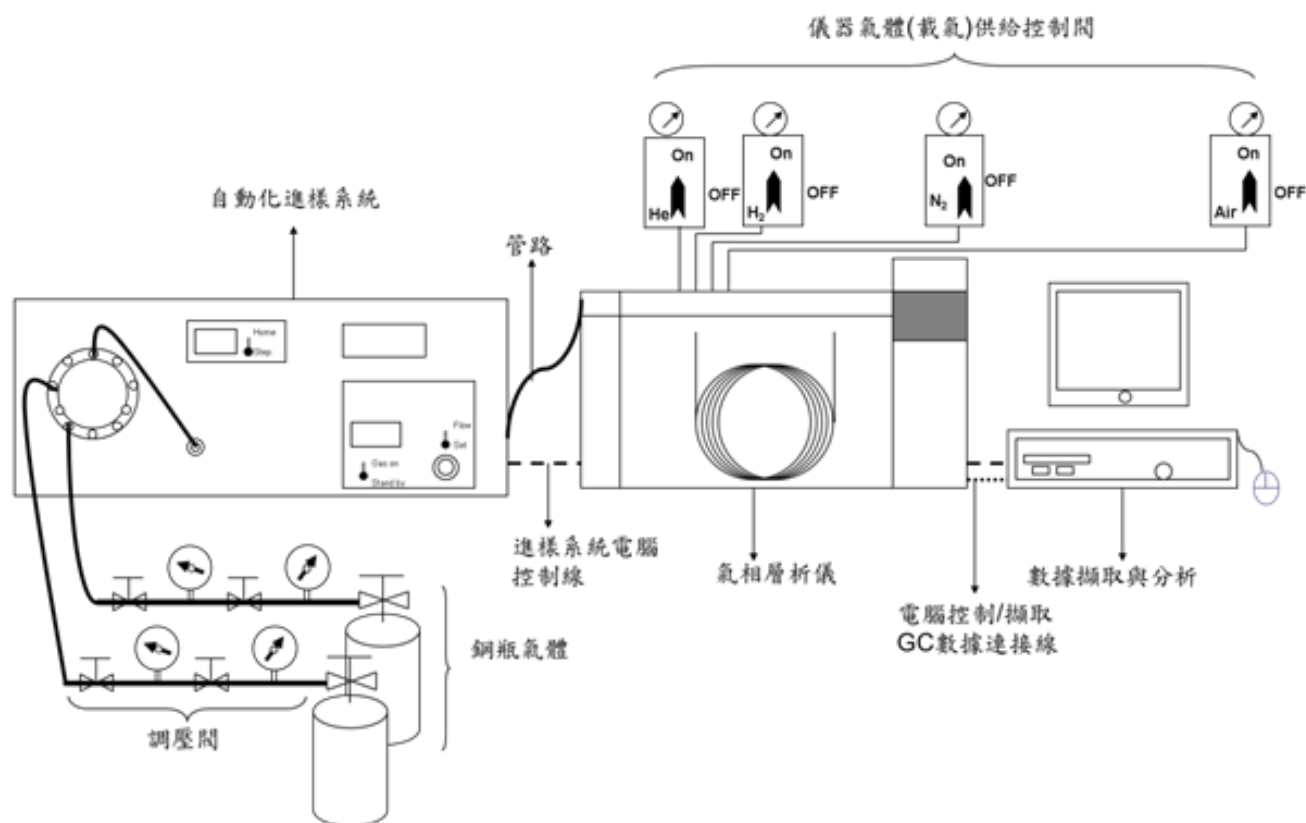
表十七：(80 至 140) $\mu\text{mol/mol}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in N_2 驗證參考物質配製濃度表

鋼瓶編號	濃度 ($\mu\text{mol/mol}$)	擴充不確定度 ($\mu\text{mol/mol}$)	相對擴充不確定度 (%)
ASE077	82.04	0.94	1.2
ASE110	134.78	4.2	3.2

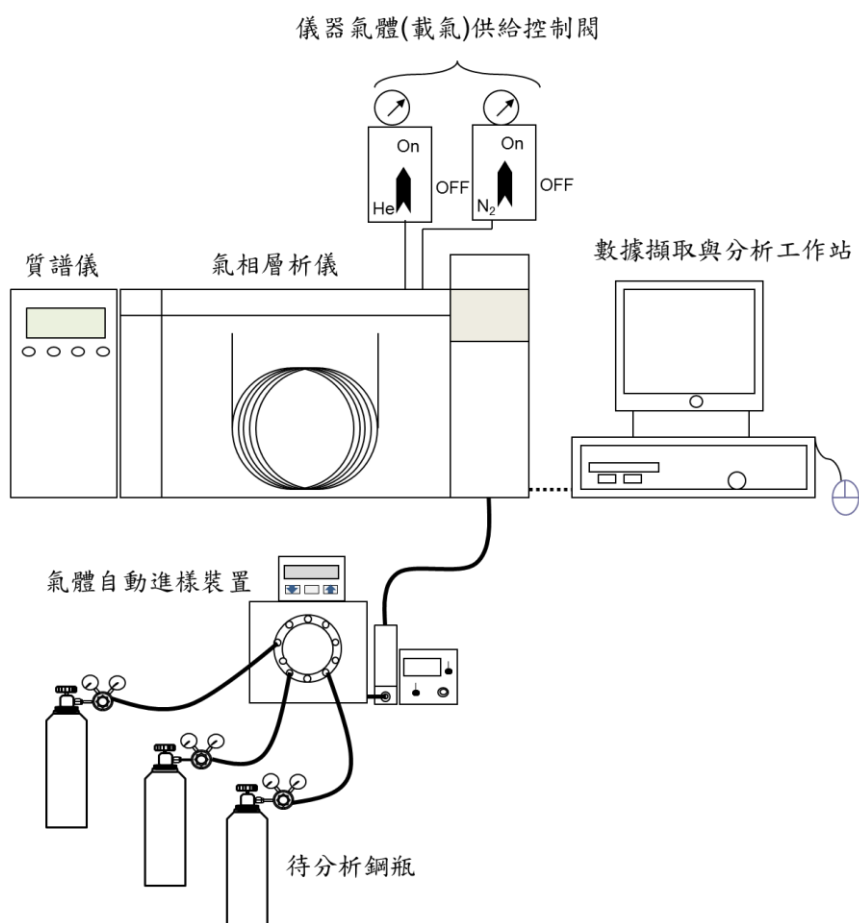
秤重法配製的驗證參考物質氣體，其濃度標示以質量秤重結果及其量測不確定度為依據。然而，秤重評估結果的可靠度仍需以分析系統進行濃度比對檢驗（Concentration Verification），以作為系統確效（Validation）之依據，並確認此配製系統的穩定性。因此上述標準混合氣體完成配製工作以後，必須使用濃度分析方法以建立迴歸檢量線的方式進行所配製計算之濃度的確效。其中 N_2O in N_2 原級標準氣體以氣相層析儀搭配熱傳導偵測器（Gas Chromatography Equipped with Thermal Conductivity Detector, GC-TCD）進行濃度確效； $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in N_2 原級標準氣體以氣相層析儀搭配火焰離子化偵測器（Gas Chromatography Equipped with Flame Ionization Detector, GC-FID）進行濃度確效；而 VOCs in N_2 則以氣相層析儀搭配質譜儀（Gas Chromatography Equipped with Mass Spectrometer, GC-MS）進行濃度確效。

GC-TCD/FID 與 GC-MS 量測系統(簡稱 GC 系統)，如圖三十五與圖三十六所示，待檢驗氣瓶以 GC 系統進行濃度分析，並用數據擷取軟體取得 GC 系統分析圖譜之訊號數值，並利用程控設計進行 5 次或以上的重複分析，分析順序為 (A1, B1, C1, ..., A2, B2, C2, ..., A5, B5, C5, ..., A6, ...)；而後將量測訊號值先計算求得其平均值及標準差，此為系統量測精密度 (Precision) 及量測系統穩定度的初步判斷依據，並根據 ISO 6143:2001、ISO/IEC Guide 98-3:2008 及 ISO Guide 35:2006 完成濃度檢驗，並評估量測不確定度。

所配製之驗證參考物質氣體進行濃度檢驗評估，進而達到標準系統配製濃度確效 (Validation) 的目標，系統分析條件建立如表十八至表二十所示。由於分析程序採取 ABA 循環模式進行，因此可忽略儀器訊號隨時間漂移所造成的效應。



圖三十五：GC-TCD/FID 氣體濃度驗證系統設備圖



圖三十六：GC-MS 氣體濃度驗證系統設備圖

表十八：GC 系統分析條件 (Agilent 7890A) ...N₂O in N₂

氣體成分/ 濃度範圍	層析管柱	偵測器 型式	濃度檢驗條件
N ₂ O in N ₂	Silicon gel 2 m × 1/8 in (100/120 mesh) 載流氣體 He : 20 mL/min	TCD	1.進氣口溫度：100 °C 2.烘箱溫度：100 °C 3.偵測器溫度：250 °C 4.Reference flow He : 15 mL/min 5.Makeup gas flow He : 2 mL/min

表十九：系統分析條件 (Agilent 7890A) ... C₂H₅OH in N₂

氣體成分/ 濃度範圍	層析管柱	偵測器 型式	濃度檢驗條件
C ₂ H ₅ OH in N ₂ (80 to 140) μmol/mol	DB-WAX 30 m × 0.530 mm × 1.0 μm 載流氣體 He : 25 mL/min	FID	1. 進氣口溫度 : 100 °C 2. 烘箱溫度 : 80 °C 3. 偵測器溫度 : 400 °C 4. H ₂ flow : 40 mL/min 5. Air flow : 450 mL/min 6. Makeup flow : 30 mL/min 7. Methanizer 溫度 : 375 °C 8. Flame : ON

表二十：系統分析條件 (Agilent 7890B-5977 MSD) ... VOCs in N₂

氣體成分/ 濃度範圍	層析管柱	偵測器 型式	濃度檢驗條件
VOCs in N ₂ 1 μmol/mol	DB-624 60 m × 0.32 mm × 1.5 μm 載流氣體 He : 1.3 mL/min	MS	1. 進氣口溫度 : 100 °C 2. 烘箱溫度 : 40 °C for 10.5 min, then 6 °C/min to 96 °C for 8 min, then 12 °C/min to 210 °C for 9 min, then 102 °C/min to 40 °C for 6.75 min. 3. 離子源溫度 : 230 °C 4. 四級柱溫度 : 150 °C

本研究針對 N₂O in N₂ 驗證參考物質，是採用一次迴歸分析法 ($C_{\text{anal}} = a \cdot X + b$)，依據 ISO 6143:2001 [1-28] 之評估方式建立 (圖三十七)，數據分析模式如下所述。

- (1) 利用各驗證參考物質氣體之秤重法濃度 (C_w) 與儀器訊號數值進行一次迴歸分析。
- (2) 由迴歸方程式估算每一支 PSM 的檢驗濃度 (C_{anal})。

完整的演算程序如下所示。

$$C_{\text{anal}} = a \cdot \overline{X_{\text{PSM},i}} + b \quad (1)$$

式 (1) 中的 ($\overline{X_{\text{PSM},i}}$) 為積分數值的平均值，計算公式如式 (2)。

$$\overline{X_{\text{PSM},i}} = \frac{\sum_{j=1}^n X_{\text{PSM},ij}}{n} \quad (2)$$

本研究以 ABA 循環模式重複量測不同之 PSM 共 5 次或以上，可得到各驗證參考物質標準氣體之積分值之平均值，其標準不確定度估算採用 A 類評估模式得

$$u(\overline{X_{\text{PSM},i}}) = \frac{s(X_{\text{PSM},i})}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

本研究針對 C₂H₅OH in N₂ 與 VOCs in N₂ 驗證參考物質採用單點濃度比例分析法，依據 ISO Guide 98-3:2008 之評估方式建立。首先以 NPL-PRM 與 NML-PSM 在儀器分析後之積分值，計算出比值 (\bar{r})，再以 NPL-PRM 標準氣體的濃度值 ($C_{\text{NPL-PRM}}$) 乘以 \bar{r} ，即得到 NML-PSM 之檢驗濃度值 ($C_{\text{NML-PSM}}$)。C_{NML-PSM} 的量測方程式為

$$C_{\text{NML-PSM}} = \bar{r} \times C_{\text{NPL-PRM}} \quad (4)$$

式 (4) 中的 \bar{r} 為積分值比 (ratio) 的平均值，

$$\bar{r} = \frac{\sum_{i=1}^n r_i}{n}; \quad r_i = \frac{S_i}{\frac{R_i + R_{i+1}}{2}} = \frac{2S_i}{R_i + R_{i+1}} \quad (5)$$

其中

R_i : 第 i 次 NPL-PRM 氣體分析積分值

S_i : 第 i 次 NML-PSM 氣體分析積分值

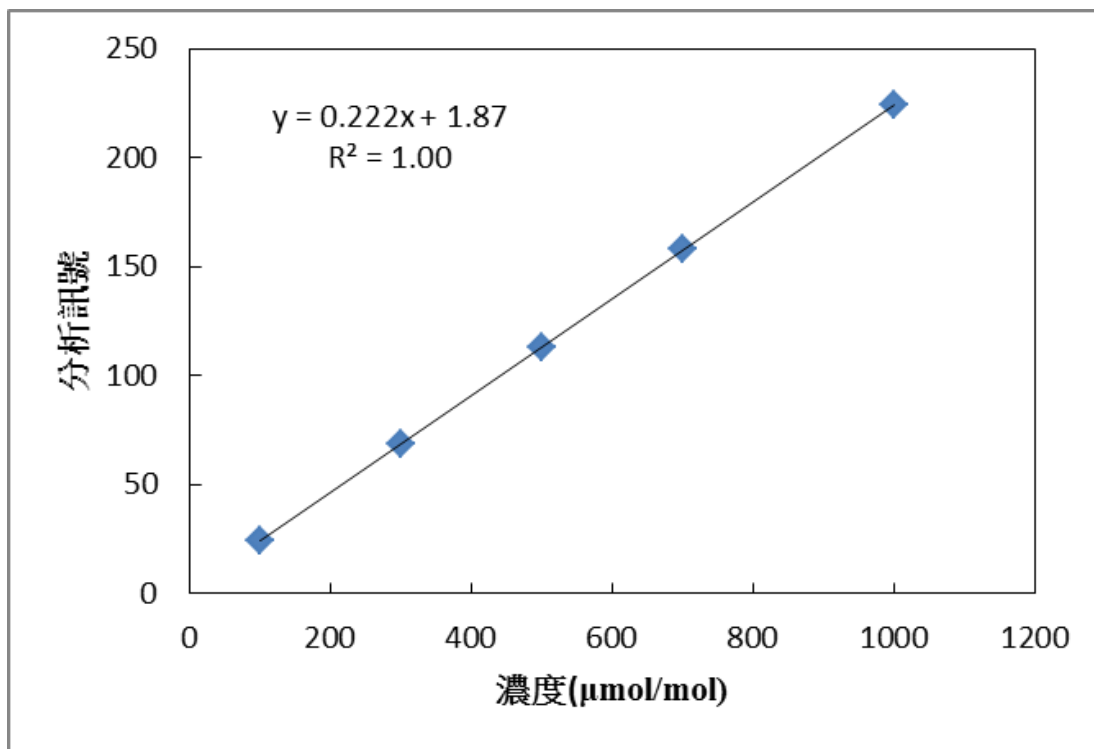
$C_{\text{NML-PSM}}$ 之組合標準不確定度 u_a

$$u_a^2 = \left(\frac{\partial C_{\text{NML-PSM}}}{\partial C_{\text{NPL-PRM}}} \right)^2 u^2(C_{\text{NPL-PRM}}) + \left(\frac{\partial C_{\text{NML-PSM}}}{\partial \bar{r}} \right)^2 u^2(\bar{r}) \quad (6)$$

此外，於線性迴歸函數建立後，會使用另一來源之標準氣體鋼瓶進行迴歸函數確效分析，本研究乃利用英國國家物理實驗室 (National Physical Laboratory, NPL) 所配製之標準氣體鋼瓶進行迴歸函數確效分析。

根據 ISO Guide 34^[1-23]、ISO 6142^[1-24] 及 ISO 6143^[1-22] 之說明，秤重值與分析值間絕對差值 ($|C_w - C_{\text{anal}}|$) 若小於二者之標準不確定平方和開根號的兩倍乘積 ($2\sqrt{u_w^2 + u_a^2}$)，則可達到檢驗確效之目標。當此絕對差值大於 ($2\sqrt{u_w^2 + u_a^2}$)

時，則應重新檢視該驗證參考物質的所有配製程序、配製紀錄及濃度估算評估紀錄是否有誤，必要時應進行該驗證參考物質之重新配製與評估。



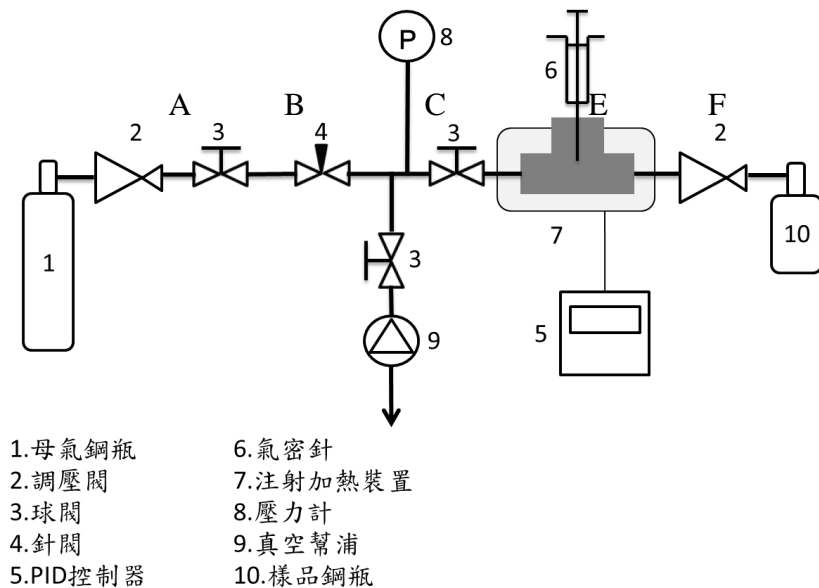
圖三十七：N₂O in N₂ 驗證參考物質濃度與分析訊號迴歸分析圖

本年度亦針對注射重量法於 C₂H₅OH in N₂ 與 VOCs in N₂ 驗證參考物質配製程序進行建置，所使用的配製系統裝置示意圖與實際裝置如圖三十八與圖三十九所示。本研究針對注射重量法配製所建立的作業程序如下：

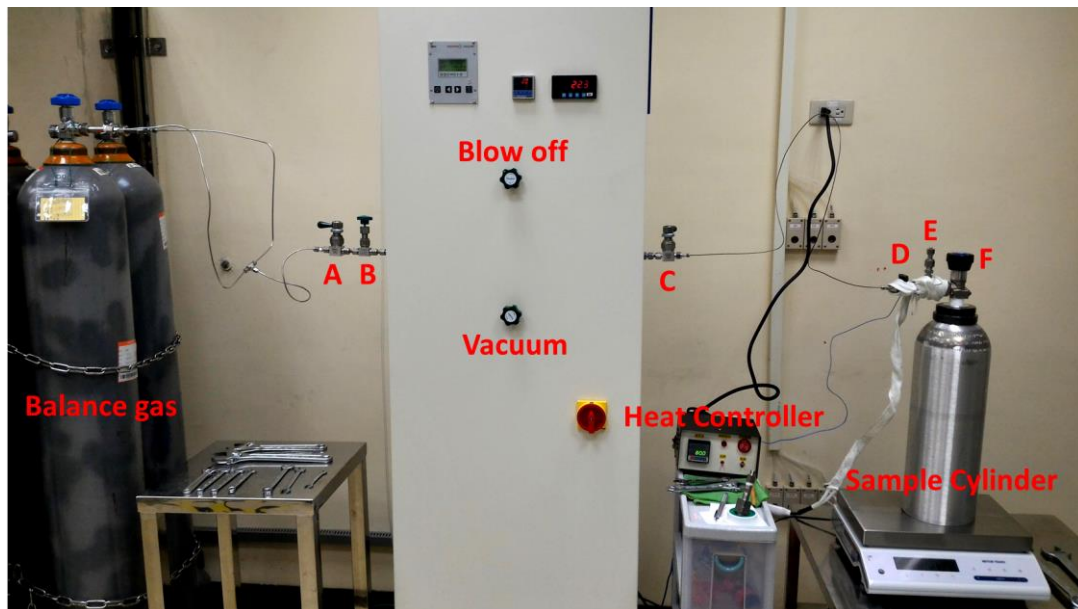
1. 將樣品氣瓶 (Sample Cylinder) 放置在氣瓶粗秤天平上，並接上配氣系統管路，開啟加熱控制器 (Heat controller)，將溫度設定為 80 °C，進行注射裝置加熱。
2. 開 C 閥、D 閥，及 “Vacuum” 去除管路的空氣。
 - 2.1 關 “Vacuum”，開 A 閥及 B 閥後，打開平衡氣體 (Balance Gas) 瓶閥，進氣至管路使壓力 15 bar 以上。
 - 2.2 關 Balance Gas 瓶閥後，開 “Blow Off” 洩壓使管路壓力降至約 1 bar。
 - 2.3 開 “Vacuum” 進行真空清洗，壓力約降至 10⁻⁵ mbar。
3. 重複 “步驟.2.1 ~ 2.3” 8 次。

4. 關 “Vacuum”，關 C 閥與 D 閥，將已取定量液體之氣密針由注射口 E 注入注射加熱裝置，等待 30 秒後，開樣品氣瓶閥 F，使已汽化之注入物流入氣瓶內。
5. 將注射完之氣密針由注射口 E 取出，迅速以 septum 塞住並以精秤天平進行質量精秤。
6. 注射加熱裝置靜態沖洗：控制管路壓力 10 bar，開 C 閥後迅速開關 D 閥，使注射裝置內充滿平衡氣體（Balance Gas），等待 10 秒後，開樣品氣瓶閥 F。之後重複此靜態沖洗步驟 10 次。
7. 注射加熱裝置動態沖洗：開 C 閥、D 閥及 F 閥至樣品氣瓶壓力達 10 bar 後，關 C 閥、D 閥及 F 閥。
8. 開 “Blow Off” 洩壓使管路壓力降至約 1 bar，開 C 閥、D 閥，及 “Vacuum” 去除管路的空氣。
9. 待壓力降至約 10^{-5} mbar 後，關 C 閥，拆除注射裝置與樣品氣瓶。
10. 樣品氣瓶進行氣瓶質量精秤。
11. 質量精秤後之樣品氣瓶重新接上配氣系統管路，以平衡氣體（Balance Gas）充填步驟進行 Balance Gas 充填。

多成分揮發性有機物（VOCs）混合溶液製備程序依下列程序進行：以氣密針依序取適量 Benzene、Toluene、Ethylbenzene、Xylenes 加入樣品瓶中，並精秤其各別質量，計算其質量分率，用以評估配製後濃度。製備過程中須全程穿戴個人防護用具（有機氣體防護面罩、橡膠手套），並於抽風櫃內執行，以維護自身安全。



圖三十八：注射法氣體充填配製系統示意圖



圖三十九：注射法氣體充填配製系統

在配製系統的不確定度評估方面，依據 ISO 6142:2001 附錄 E 之說明，氣瓶與注射針稱重的不確定度來源可細分如下：(1)來自於天平的不確定度，包含：天平的解析度、天平的準確度、天平不正確的零點、天平漂移（熱效應與時間效應）、天平氣流造成的不穩定度、氣瓶與氣密針在天平秤盤上的位置（偏載）；(2)來自於氣瓶的不確定度（ISO 6142:2001 附錄 E.3），包含：浮力影響、環境氣體與氣瓶（或氣密針）之間的溫度差、空氣密度因「溫度」，「空氣壓力」，「濕度與二氧化碳含量」所造成的改變。根據上述不確定度來源的

評估，本研究進行注射重量法製備驗證參考物質氣體不確定度來源與估算方式如表二十一所示。

表二十一：氣瓶與氣密針質量秤重之不確定度估算

誤 差 來 源	估 算 方 式
秤重過程之整體貢獻	$u_w = \frac{s_p}{\sqrt{n}}$ (參考氣瓶與樣品氣瓶量測重複性)
天平	
- 準確度 $u(m_S), u(m_R)$	以“天平校正報告值”進行讀值修正量計算
- 不正確的零點	ABA 量測循環模式，抵消零點漂移效應
- 漂移	ABA 量測循環模式，抵消時間漂移效應
- 氣流不穩定度	防風罩設計，可忽略
- 氣瓶偏載	定位設計，可忽略
浮力效應引發來源	
- 氣瓶體積	採用與待測樣品氣瓶相同型式之氣瓶作為參考氣瓶，並利用 ABA 量測循環模式進行氣瓶秤重可忽略
- 氣密針體積	採用與待測樣品氣密針相同型式之氣密針作為參考氣密針，並利用 ABA 量測循環模式進行氣密針秤重可忽略
- 環境氣體與氣瓶之溫度差	可忽略 (恆溫後再進行秤重)
氣體純度	進行原物料氣體純度分析，屬 A 類評估
分子量	引用 IUPAC 報告，屬 B 類評估

(二) 民生安全管制物質計量標準分項

本分項延續民生環境化學計量標準技術之發展規劃，擴展為開發建置國內民生安全管制物質計量標準。無機物質計量標準技術研究子項以重金屬分析為主軸，首先搭配氣體化學分項在氣體純度量測技術建立過程所累積之經驗與產業需求，針對半導體製程中使用之電子級試劑，建立超微量金屬離子濃縮及量測技術。此外，近來國內對於懸浮微粒議題的關注提升，懸浮微粒中所含之重金屬元素已被證實會對人體健康產生危害^[2-1, 2-2]，然而各元素毒性又因物種組成不同而有所差異^[2-3]，因此懸浮微粒內所含之毒性元素及其物種組成逐漸受到重視，由於懸浮微粒之元素及物種組成依粒徑大小而有所差異，而在經過粒徑篩選後之懸浮微粒則面臨總質量過低的困擾，進一步導致物種萃取及分析的困難度，因此在本計畫期程最後一個年度中，將延續無機子項所發展之超微量元素分析技術，開發超微量砷及汞物種之量測技術。

有機物質計量標準技術研究子項延續先前建立之塑化劑(鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯；di(2-ethylhexyl)phthalate；DEHP)濃度驗證技術，建置「質量法環境荷爾蒙供應驗證系統」，開發國內首項環境荷爾蒙驗證參考物質(DEHP in Methanol)，以供應國內其他檢測實驗室與產業作為追溯及能力比對之用途。

105 年度所進行之核心技術研究為「無機物質濃度計量技術研究」與「有機物質濃度計量標準技術研究」，以下針對上述研究進行本年度技術之成果及其突破點說明。

1. 無機物質濃度計量技術研究

(1) 105 年度技術突破點

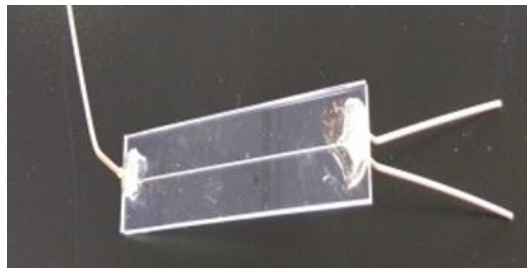
針對高純度試劑或是純水，多數特用化學品公司所採用之分析方法乃是將其緩慢揮發，一方面達到基質去除的目的，另一方面則是達到濃縮金屬離子的效果^[2-3]。然而，此類技術操作過程常因汙染導入或是金屬離子伴隨著氣膠揮發而導致分析偏差。一般而言，進行氨水中無機元素不純物微量分析時，當大量的氨水遭遇到 ICP-MS 的電漿時，氨水除了會大量消耗電漿能量而造成游離源的不穩定外，亦有機會生成大量的複合離子，對待測離子(鋁或錳)造成干擾(表二十二)。為了有效去除氨水基質，本研究中嘗試利用固相萃取晶片作為前處理程序(圖四十)。研究中將 PMMA 板材進行流道加工，並於流道中通入強鹼，令強鹼與聚甲基丙烯酸甲酯之流道作用，後續則流道壁上生成羧酸

根(Carboxylate, COO⁻)，此羧酸根可於特定之 pH 值(8 至 12)之條件下與無機陽離子產生較強之離子鍵結。

表二十二：微量元素分析中常見之複合離子干擾

待測元素	主要干擾之複合離子
²⁴ Mg	¹² C ₂
²⁷ Al	¹² C ¹⁴ N ¹ H, ¹³ C ¹⁴ N
³⁹ K	³⁸ Ar ¹ H
⁴⁴ Ca	²⁸ Si ¹⁶ O, ¹² C ¹⁶ O ₂
⁴⁸ Ti	³² S ¹⁶ O, ³¹ P ¹⁶ O ¹ H
⁵² Cr	⁴⁰ Ar ¹² C
⁵⁵ Mn	⁴⁰ Ar ¹⁵ N, ⁴⁰ Ar ¹⁴ N ¹ H
⁵⁶ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ O
⁵⁸ Ni	⁴⁰ Ar ¹⁸ O, ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ¹ H ₂
⁶³ Cu	³¹ P ¹⁶ O ₂
⁶⁴ Zn	³² S ¹⁶ O ₂ , ¹⁶ O ₄

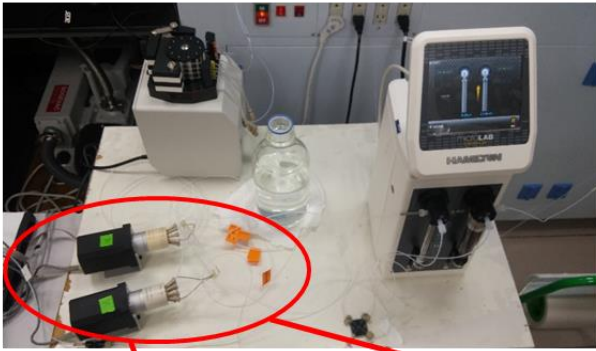
當氨水內無機元素流經活化處理過之聚甲基丙烯酸甲酯(Poly (methyl methacrylate), PMMA)晶片時，即可藉由流道壁上之羧酸根(Carboxylate, COO⁻)與待分析之微量元素間的作用^[2-4]，將無機元素濃縮並去除氨水基質，整個實驗流程係透過自動化控制系統進行操控，每次分析流程可控制於 10 分鐘內完成。



圖四十：PMMA 固相萃取晶片

為了達到超微量的氨水中無機成分不純物的量測，研究中嘗試建立了全程自動化之感應耦合電漿質譜技術，如圖四十一所示，利用線上自動添加及進樣概念，避免外界污染的導入，在缺乏無塵室的環境下仍可獲得極佳之方法偵測極限。

Ammonia System

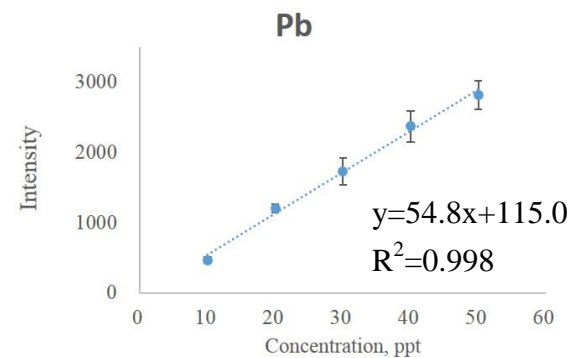
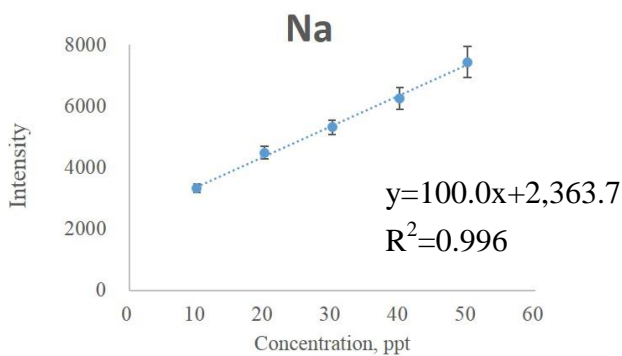
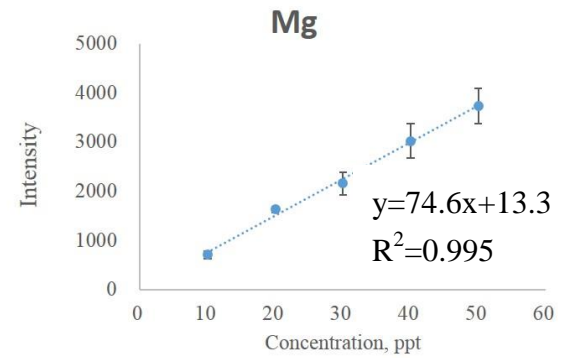
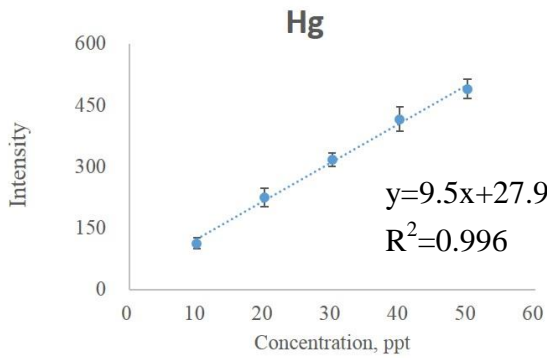
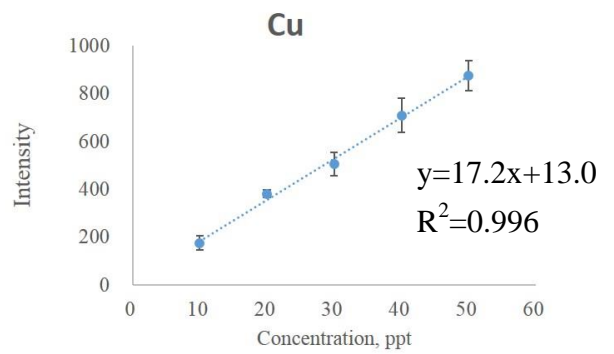
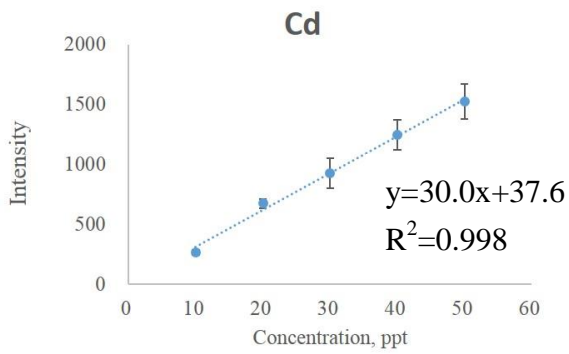
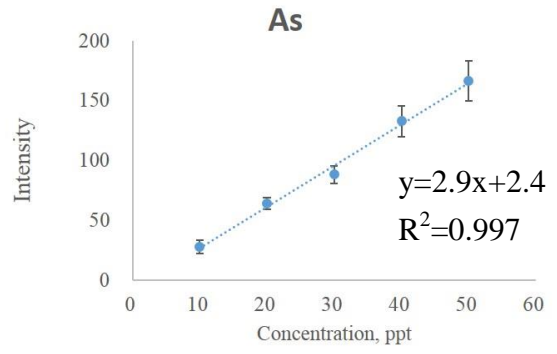
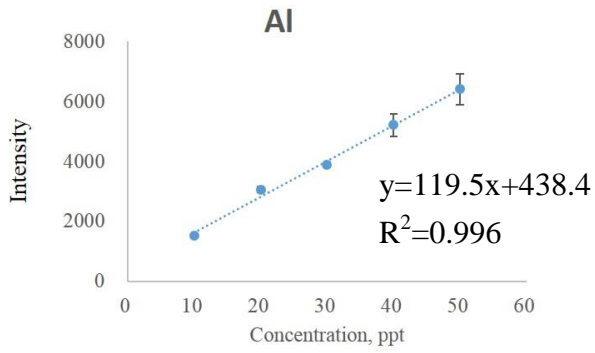


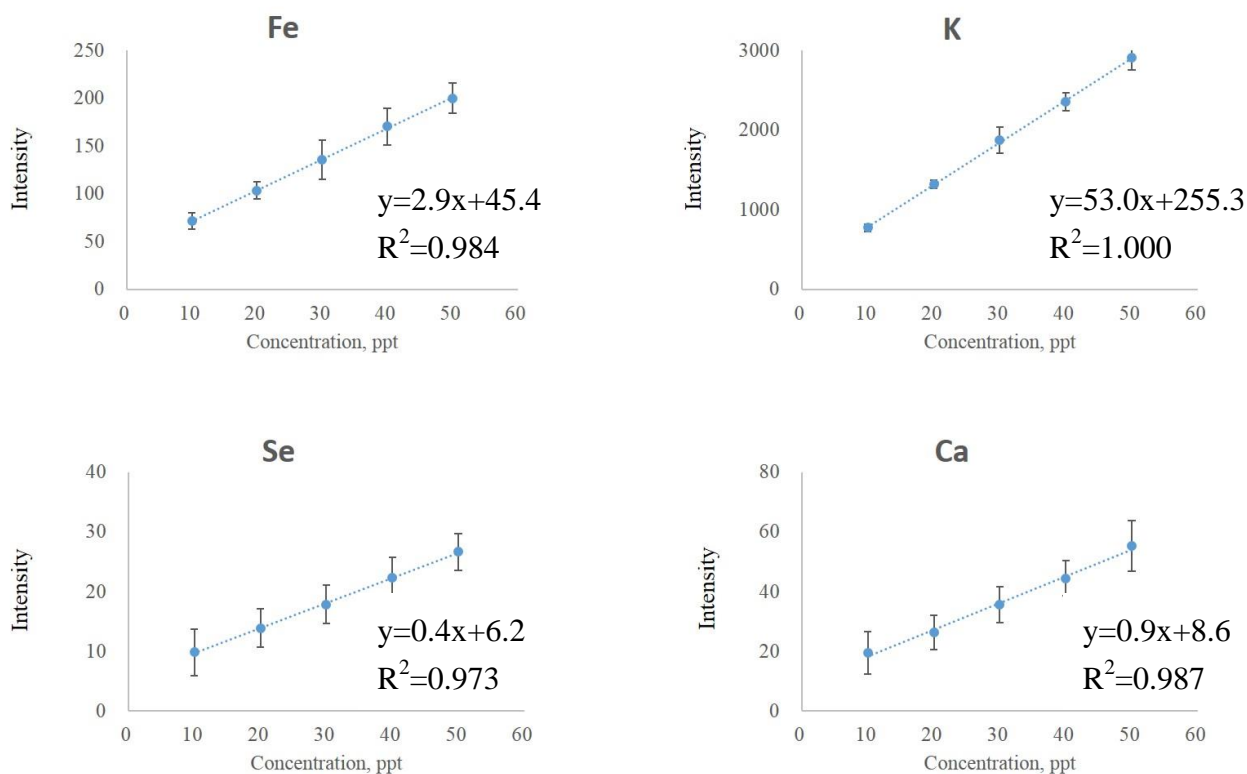
ICP-MS



圖四十一：電子級氨水中無機不純物濃度分析系統。

研究中利用具備同時掃描多物種能力的感應耦合電漿質譜儀搭配自動化標準添加系統，建立不同物種及不同濃度之檢量線，物種包含 Al、Ca、Cu、Fe、Mg、K、Na、As、Se、Pb、Cd、及 Hg，檢量線濃度範圍由 10 ng/kg 至 50 ng/kg。各物種之檢量線如下圖四十二所示。由於砷及硒元素在 pH 值為 9 的情況下，元素呈現為陰離子形態，無法被羧酸根吸附濃縮，因此，在待測離子濃縮之程序中，最終仍保留一段氨水於流道之中，後續利用硝酸水溶液將該體積內之砷及硒元素送入 ICP-MS 中進行檢量線建立。由表二十三可見各物種之檢量線方程式、線性、以及偵測極限，各物種之偵測極限皆小於 20 ng/kg，且濃度範圍落於 10 ng/kg 至 50 ng/kg 之間呈現良好線性。





圖四十二：氬水基質中各無機不純物(Al、Ca、Cu、Fe、Mg、K、Na、As、Se、Pb、Cd、及 Hg)之檢量線

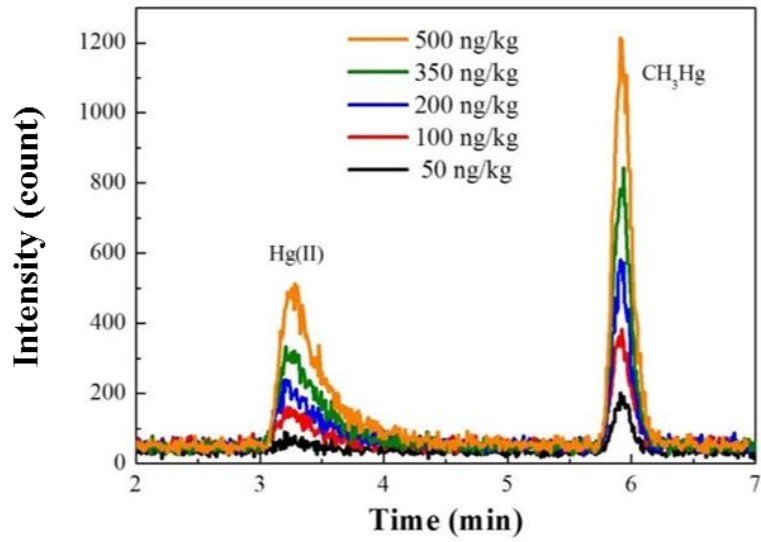
表二十三、各物種之檢量線方程式、背景當量濃度(Background equivalent concentration, BEC)及其偵測極限(Limit of detection, LOD)

Element	Y = aX + b	R ²	LOD (ng/kg)	BEC (ng/kg)
Na	Y = 100.0 X + 2363.7	0.996	2.14	23.64
K	Y = 53.0X + 255.3	0.999	4.39	4.82
Mg	Y = 74.6 X + 13.3	0.995	0.07	0.04
Al	Y = 119.5 X + 438.4	0.996	0.41	3.67
Ca	Y = 0.9X + 8.6	0.987	16.42	9.56
Cu	Y = 17.2 X + 13.0	0.996	0.53	0.76
Pb	Y = 54.8 X + 115.0	0.998	0.05	2.10
Cd	Y = 30.0 X + 37.6	0.998	0.20	1.25
Fe	Y = 2.9 X + 45.4	0.984	5.13	15.66

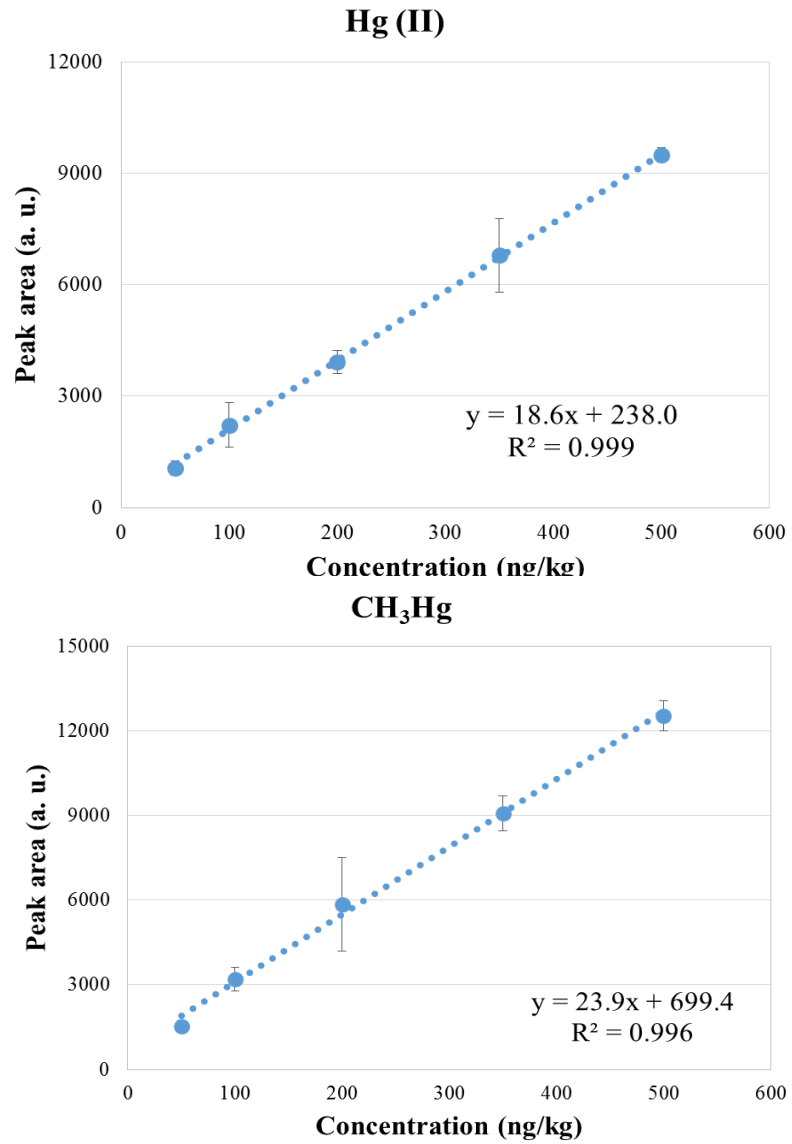
Element	Y = aX + b	R ²	LOD (ng/kg)	BEC (ng/kg)
As	Y = 2.9 x + 2.4	0.997	0.90	0.83
Se	Y = 0.4 x + 6.2	0.973	9.82	15.50
Hg	Y = 9.5 x + 27.9	0.996	1.02	2.93

(2) 其他技術細項內容整體說明

本研究亦利用了高效能液相層析儀與原子螢光光譜儀串聯分析系統來進行汞物種及砷物種的分析。使用高效能液相層析儀進行汞物種分離時，其動相溶液組成通常為水相溶液(例如：醋酸銨緩衝溶液、低比例甲醇或乙腈與水之混合液)，一般而言，甲醇與乙腈的總量建議維持在 3 % 以下，此外，動相溶液中也常加入一些錯合劑，如 2-mercaptoethanol 及 L-cysteine，由於這些螯合劑皆含有硫醇基(-SH)，解離後可與陽離子形式的汞物種形成錯合物，再利用其與管柱作用力的不同進而達到物種分離的效果。在汞物種分離之實驗中利用 L-cysteine 作為錯合劑在 C-18 逆相層析管柱中進行汞物種的分離。為了明確每根訊號所代表的物種種類，實驗過程中也將單一物種之標準品進行量測。二價汞訊號之滯留時間在 3.2 分鐘出現，而甲基汞訊號則是在 5.9 分鐘左右出現，其隨著汞錯合物的極性不同而使滯留時間不同，由於二價汞與 L-cysteine 錯合物的極性較大，因此滯留時間較短，而物種滯留時間為二價汞 < 甲基汞。當層析分離方法進行最佳化評估後，本實驗即進行檢量線之配製與量測。圖四十三即為不同濃度下所得之汞物種層析圖譜，量測濃度範圍為 50-500 ng/kg，由圖四十三可知，其強度隨著汞物種濃度增加而增加，而各物種之檢量線如下圖四十四所示，二價汞與甲基汞都可得到良好的線性關係，其相關係數皆為 0.996 以上，經計算後二價汞及甲基汞之偵測極限分別為 31.4 及 25.4 ng/kg。

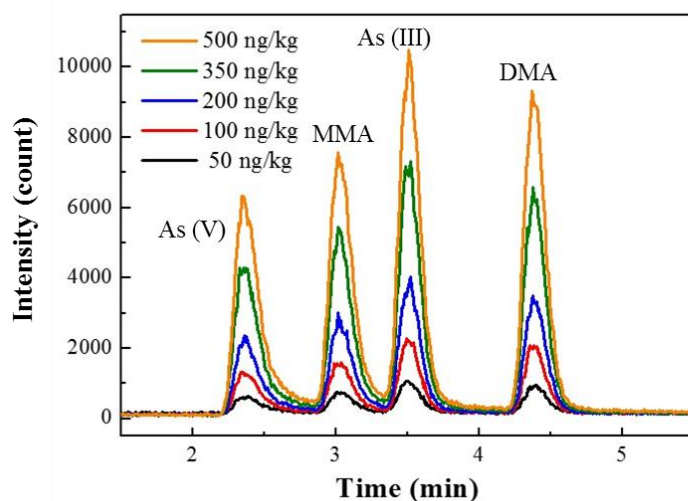


圖四十三：不同濃度之汞物種(二價汞與甲基汞)層析圖譜

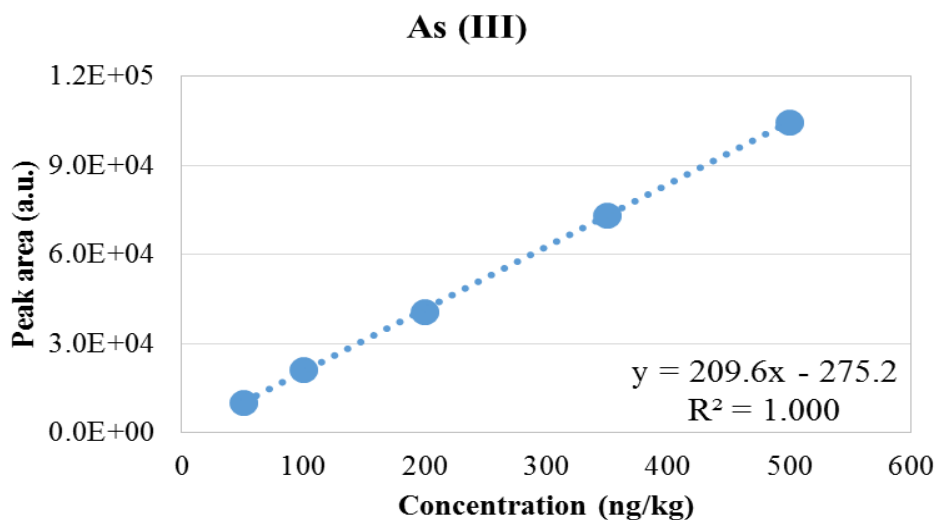


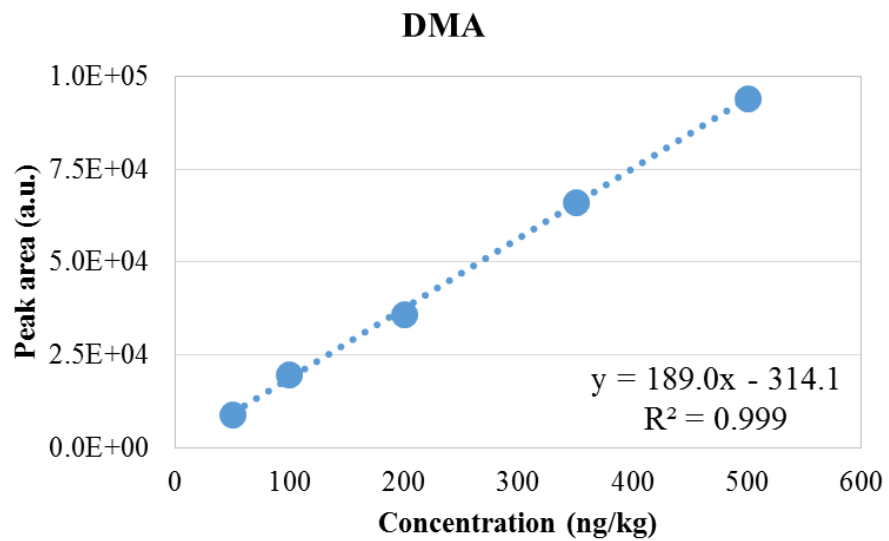
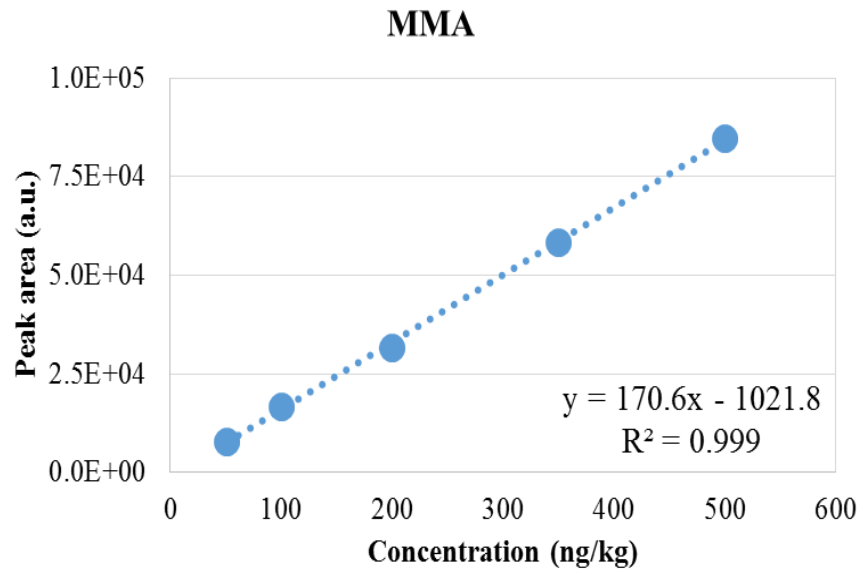
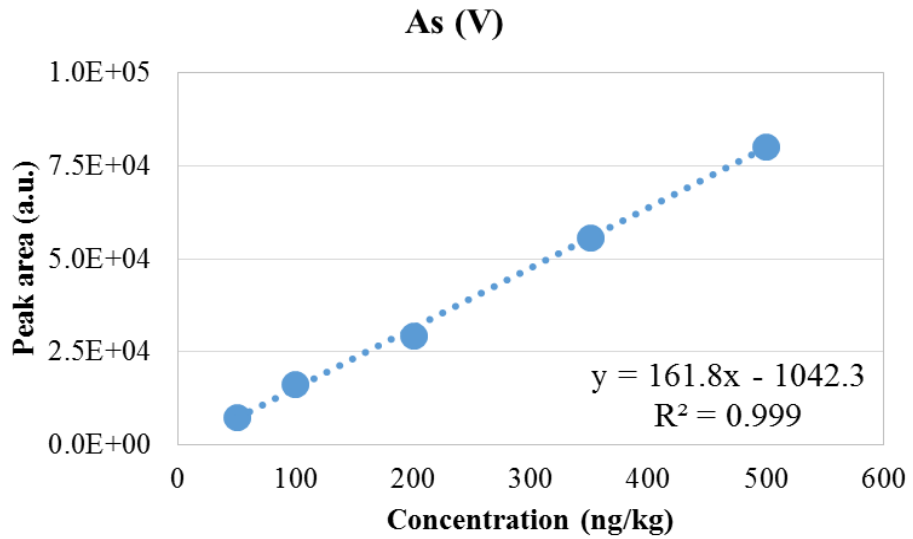
圖四十四：(a)二價汞及(b)甲基汞之檢量線

砷物種的分離過程中使用了丙二酸及辛烷磺酸鈉，調整酸鹼值解離後可與陰離子形式的砷物種形成錯合物，再利用其與管柱作用力的不同進而達到物種分離的效果，各物種之滯留時間分別為 2.3 分鐘(五價砷)，3.0 分鐘(甲基砷)，3.5 分鐘(三價砷)，以及 4.4 分鐘(二甲基砷)。當層析分離方法進行最佳化評估後，本實驗即進行檢量線之配製與量測。圖四十五即為不同濃度下所得之砷物種層析圖譜，量測濃度範圍為 50 至 500 ng/kg，由圖四十五可知，其強度隨著砷物種濃度增加而增加，而各物種之檢量線如下圖四十六所示，二價汞與甲基汞都可得到良好的線性關係，其相關係數皆為 0.998 以上，經計算後各砷物種之偵測極限分別為 10.5 ng/kg (五價砷)、13.1 ng/kg (甲基砷)、1.9 ng/kg (三價砷)以及 4.5 ng/kg (二甲基砷)。



圖四十五：不同濃度之砷物種(五價砷、甲基砷、三價砷及二甲基砷)之層析圖譜





圖四十六：五價砷、甲基砷、三價砷及二甲基砷之檢量線

2. 有機物質濃度計量標準技術研究

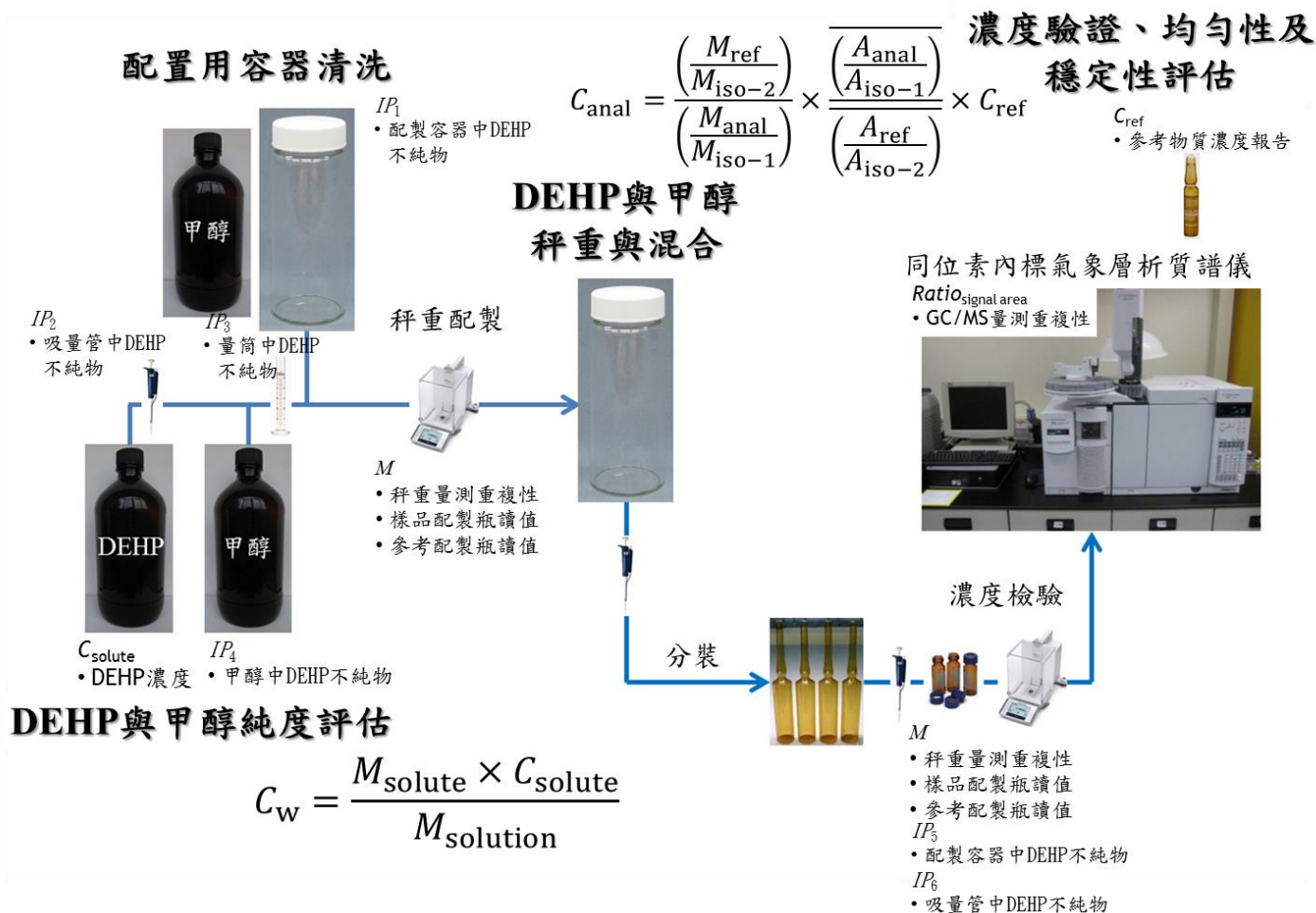
(1) 105 年度技術突破點

塑化劑 (plasticizer) 又稱增塑劑、可塑劑，是一種增加材料的柔軟性或使材料液化的添加劑。鄰苯二甲酸酯 (phthalates) 是普遍使用於高分子聚合物 (例如聚氯乙烯; PVC) 的塑化劑，其中最常被使用的是鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (di(2-ethylhexyl)phthalate; DEHP) [2-5]。DEHP 是一種無色無味的液體，它不容易蒸發，即使在製造源附近的空氣中，含量也都相當的少，因為其親脂性，在油類物質中比在水中來的容易溶解。塑膠物品中常可發現 DEHP 的存在，特別是在聚氯乙烯中的含量可高達 40 % [2-6]，此外，例如雨衣、鞋類、室內裝潢材質、皮革類仿製品、防水手套、桌布、浴室窗簾、地板瓷磚、包裝食物材料、以及小孩子的玩具都可發現 DEHP 的存在。世界衛生組織指出鄰苯二甲酸酯類進入人體和動物體內會有類似雌激素的作用，是一種潛在的內分泌干擾物 [2-7]，由於 DEHP 對成長中兒童影響很大，一些國家已經禁止玩具中含有 DEHP。

2011 年 5 月全台爆發塑化劑食品安全事件，在於合法食品添加物起雲劑中發現塑化劑之存在，嚴重影響國人健康安全，亦造成我國商品出口貿易之障礙。此事件喚起國人對食品中塑化劑含量的重視。

檢視國內檢測產業包含食品、環境與農業檢驗等業別，雖已具備良好檢測能力，但用以實現計量追溯與量測系統確效的標準品於國內並不易取得。因此，不同實驗室之量測結果的一致性、分析報告的擴充運用性以及國際間之相互認可，尚待整合與建立連結。樣品檢測由於其複雜的基質干擾與不穩定性，以及使用不同的分析方法，常會導致不同檢測單位分析結果的差異，如果國內公證單位可製備具量測追溯性之驗證參考物質作為標準品，將有助於建立來自不同單位分析結果的可比較性。因此，本研究將以塑化劑為例，以靜態配製法 (重量法) 建立甲醇中鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP in Methanol)，開發國內首項環境荷爾蒙驗證參考物質，以供應國內檢測實驗室與相關產業作為追溯及能力比對之用途。

評估報告提供本實驗室依秤重法 (Gravimetric method) 估算配製溶液之濃度以及不確定度 (圖四十七)，由本評估報告所估算出之秤重法濃度 C_w 可作為本系統提供之原級參考物質 (Primary Reference Material; 簡稱為 PRM)。



圖四十七：原級參考混合溶液 (PRM) 配製流程

DEHP 配置溶液濃度方程式為：

$$C_w = \frac{M_{solute} \times C_{solute}}{M_{solution}}$$

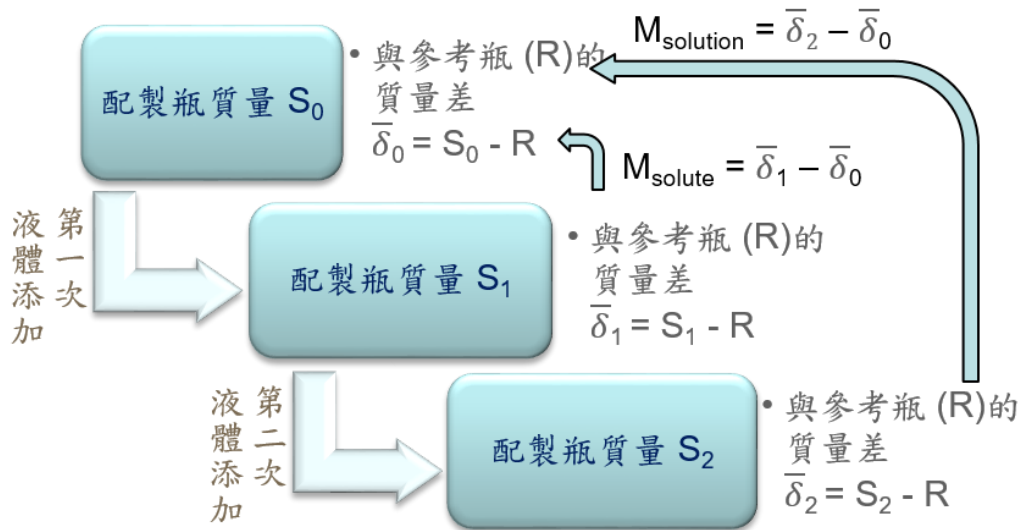
C_w ：溶液濃度

M_{solute} ：溶質質量

$M_{solution}$ ：溶液質量（溶質加溶劑）

C_{solute} ：溶質純度

當完成欲配製溶液中溶質質量與溶劑質量計算之後，依序將溶質與溶劑添加於樣品配製瓶中，樣品配製瓶與參考配製瓶必須利用如圖四十八所述步驟完成質量秤重，以得到樣品配製瓶與參考配製瓶之間的質量差，藉由內容物添加前後所得之質量差值，即可計算溶質添加質量、溶液添加質量及其不確定度。



圖四十八：DEHP 濃度配製方法

濃度不確定度評估

濃度不確定度評估依據為 ISO/IEC Guide 98-3:2008^[2-8]，即找出適當之方程式及誤差來源後，再分別以 A 類或 B 類評估方式求出每一來源之標準不確定度，並算出組合標準不確定度，最後在約 95 % 信賴水準下計算擴充不確定度。由濃度量測方程式可得溶液濃度之標準不確定度 $u(C_w)$ 為：

$$u(C_w) = \sqrt{\left[\frac{\partial C_w}{\partial M_{\text{solute}}} \times u(M_{\text{solute}}) \right]^2 + \left[\frac{\partial C_w}{\partial M_{\text{solution}}} \times u(M_{\text{solution}}) \right]^2 + \left[\frac{\partial C_w}{\partial C_{\text{solute}}} \times u(C_{\text{solute}}) \right]^2}$$

其不確定度來源為溶質質量不確定度、溶液質量不確定度、溶質濃度不確定度等三項。

■ 質量不確定度

影響添加質量計算之不確定度主要來源為：

樣品配製瓶與參考配製瓶量測重複性

利用替換法進行樣品配製瓶與參考配製瓶質量差之量測，其量測標準差為 S_B ，重複量測次數為 3 次，故標準不確定度為：

$$u(W) = \frac{S_B}{\sqrt{n}} = \frac{S_B}{\sqrt{3}}$$

■ 天平量測準確度

可由天平校正報告值進行讀值修正量計算，其標準不確定度為 $u(MS)$ 與

$u(MR)$ ，因此進行內容物添加時，添加前後兩次稱重所得之標準不確定度計算公式為：

$$u(\overline{\delta}_1) = \sqrt{[c(W) \times u(W)]^2 + [c(M_S) \times u(M_S)]^2 + [c(M_R) \times u(M_R)]^2}$$

上述各項不確定度可視為獨立不相關，因此靈敏係數 $c(W) = 1$ 、 $c(MS) = 1$ 、 $c(MR) = 1$

溶質質量 (M_{solute}) 標準不確定度為：

$$u(M_{\text{solute}}) = \sqrt{u^2(\overline{\delta}_0) + u^2(\overline{\delta}_1)}$$

溶液質量 (M_{solution}) 標準不確定度為：

$$u(M_{\text{solution}}) = \sqrt{u^2(\overline{\delta}_0) + u^2(\overline{\delta}_2)}$$

以配製溶液濃度為 50 mg/kg DEHP in Methanol 為例，各階段質量量測之量測不確定度如表二十四所述。

表二十四：稱重法不確定度 $u(C_w)$ 分析表

不確定度源 x_i	標準不確定度 $u(x_i)$	靈敏係數 $\frac{\partial f}{\partial x_i}$	不確定度分量 $\left \frac{\partial f}{\partial x_i} \right u(x_i)$	自由度 $\nu(x_i)$
M_{solute}	$4.01 \times 10^{-4} \text{ g}$	$61.65 \frac{\text{mg}}{\text{kg} \cdot \text{g}}$	$2.47 \times 10^{-2} \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$	50.6
M_{solution}	$4.01 \times 10^{-4} \text{ g}$	$-1.21 \frac{\text{mg}}{\text{kg} \cdot \text{g}}$	$4.84 \times 10^{-4} \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$	50.6
C_{solute}	$11.87 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$	1.95×10^{-2}	$2.32 \times 10^{-1} \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$	56.2
標準不確定度 $u(C_w) = 2.4 \times 10^{-1} \text{ mg/kg}$				
自由度 $\nu(C_w) = 57.5$				

分析系統不確定度評估：

由本系統所配製完成之 PRM 需利用可行之分析設備，如氣相層析儀搭配質譜分析儀 (GC-MS) 進行濃度檢驗 (Concentration verification)、均勻性評估 (Homogeneity evaluation) 與穩定性評估 (Stability evaluation)，以達到濃度確效、分裝後均勻性評估與 PRM 有效使用期限評估之目的。由該評估報告

之結果可得其標準不確定度及自由度之結果，不確定 U 如表二十五所述。

表二十五：溶液濃度不確定 U 分析表

不確定度源 x_i	標準不確定度 $u(x_i)$	靈敏係數 $\frac{\partial f}{\partial x_i}$	不確定度分量 $\left \frac{\partial f}{\partial x_i} \right u(x_i)$	自由度 $\nu(x_i)$
C_w	$0.233 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$	1	$0.233 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$	57.5
C_{anal}	$1.2 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$	1	$1.2 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$	9.3
C_{homo}	$0.12 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$	1	$0.12 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$	12.5
C_{stab}	$0.26 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$	1	$0.26 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$	12.5
溶液濃度 $C_w = 50.0 \text{ mg/kg}$ 組合標準不確定度 $u_c(C) = 1.26 \text{ mg/kg}$ 有效自由度 $\nu_{\text{eff}}(C) = 11$ 涵蓋因子 $k = 2.20$ 擴充不確定度 $U = k \times u_c(C) = 2.8 \text{ mg/kg}$ 相對擴充不確定度 $U_r = \frac{U}{C_w} \times 100 \% = 5.6 \%$				

目前有關塑化劑檢驗之全國認證基金會 (Taiwan Accreditation Foundation, TAF) 認可實驗室共有 20 家，包含政府機關 (台北市政府衛生局)、檢驗機構 (全國公證檢驗股份有限公司、臺灣檢驗科技股份有限公司-台北實驗室、臺灣檢驗科技股份有限公司-高雄實驗室、食品工業發展研究所、塑膠工業技術發展中心、上準環境科技股份有限公司、杜夫萊茵股份有限公司、香港商香港現代技術有限公司臺灣分公司、臺灣玩具暨兒童用品研發中心、塑膠工業技術發展中心、臺灣電子檢驗中心、香港商立德國際商品試驗有限公司臺灣分公司、) 與製造廠 (義美食品股份有限公司、統一企業股份有限公司、長榮空廚股份有限公司、黑松股份有限公司、勝昌製藥廠股份有限公司、三

華生物科技股份有限公司、益森彩藝工業股份有限公司)，此系統所生產之塑化劑標準品可提供 TAF 認可實驗室作為檢驗系統之查核樣品，確認其系統狀態，縮短需自國外購買標準品之時程。未來可參考塑化劑標準品建置之經驗，擴充其他環境荷爾蒙標準品之能量，提供多樣化之服務。

二、年度計畫整體量化執行成果說明

(一) 技術運用收入

本計畫技術運用簽約金額共 2,038 仟元：

技術運用 產業公司	技術運用 名稱	技術收入 (千元)	技術運用內容
宇田控制科技股份有限公司	一氧化碳及二氧化碳氣體偵測器校正系統建置規劃技術授權	540	<p>宇田實業股份有限公司創立於西元 1993 年，專業經營 E+E、溫度開關、防爆型傳送器、差壓開關、差壓傳送器、液位傳送器、壓力計、壓力開關、壓力傳送器、溫度傳送器、溫濕度傳送器等自動化控制傳感器設備，2008 年公司正式更名為『宇田控制科技股份有限公司』(以下簡稱宇田控制)，英文名：YUDEN-TECH。公司經營願景始終秉持優良品質與專業技術為自我要求，2008 年通過 ISO 9001：2000 和產品 CE 品質驗證，多年來不斷嚴選及引進歐洲各類精密自動化控制儀表及控制元件，為歐洲多家優良廠牌之臺灣總代理，提供國內各相關產業優良的自動化產品。為了提升自動化控制儀器等之量測品質，宇田控制積極建立各類自動控制傳感器系列新產品與檢測技術，為因應政府頒布之室內空氣品質管理法及室內空氣品質標準，規劃精進實驗室技術與能量，針對室內空氣品質管理法內一氧化碳及二氧化碳氣體偵測器進行校正技術建置，藉由國家度量衡標準實驗室專業團隊的技術資訊傳授，進而取得一氧化碳及二氧化碳氣體偵測器領域之專業製造商地位，滿足國外客戶對相關產品的嚴苛要求，進而達成宇田控制永續經營之目標。</p>

技術運用 產業公司	技術運用 名稱	技術收入 (千元)	技術運用內容
恆鑫科 機股份 有限公 司	製程尾氣 濃度分析 驗證技術 運用	305	<p>恆鑫科機股份有限公司成立於2004年，主要產品為半導體及光電產業之設備、零件代理銷售，其中包括代理韓國原廠的UNISEM廢氣處理設備。本年度該公司尋求本計畫協助，利用傅立葉轉換紅外光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR) 及四極柱質譜儀 (Quadrupole Mass Spectrometry, QMS) 等製程尾氣濃度分析驗證技術，針對該公司售至臺灣美光科技股份有限公司之廢氣處理設備(L/S, Local Scrubber)進行危害性氣體濃度分析測試與 L/S 效能驗證，希望藉此協助臺灣美光研發部門確認生產機台製程氣體 NF_3 之利用率，協助環安部門釐清製程殘氣中爆炸性氣體 H_2 與 C_2H_2 以及毒害性氣體 F_2 的排放濃度，以提供廠務部門後續相關環安衛設施改善之依據。另一方面，由於此處理設備使用天然氣作為燃料，而燃料使用流量牽涉產業之營運成本與節能政策，因此本計畫亦利用此技術運用協助恆鑫公司進行設備效能最佳化調機測試服務，藉此節樽企業營運成本。</p>

技術運用 產業公司	技術運用 名稱	技術收入 (千元)	技術運用內容
愛德華 先進科 技股份 有限公 司	製程尾氣 濃度分析 驗證技術 運用	450	<p>愛德華(Edwards)先進科技股份有限公司於1919年創立於英國，為世界知名設備供應商，業務範圍涵蓋半導體、平面顯示器、太陽能、化學、醫藥、冶金、科學儀器、食品包裝及研發等相關產業，目前為瑞典商Atlas Copco 旗下子集團之一，營運範圍超過 20 多個國家，全球有超過 16 個製造廠區、100 個服務據點，臺灣分公司則於 1998 年成立。本年度該公司亦尋求本計畫協助，利用 FTIR 及 QMS 等製程尾氣濃度分析驗證技術，針對該公司售至臺灣美光科技股份有限公司之 L/S 進行危害性氣體濃度分析測試與 L/S 效能驗證，希望藉此協助環安部門釐清製程殘氣中毒害性氣體 ClF_3、F_2 及 Cl_2 的排放濃度，以及確認 Edwards 燃燒水洗式 L/S 對上述有害氣體的處理效能。由於 F_2 與 Cl_2 亦屬於常見之臭異味來源氣體，若廠區裝設之 L/S 對 F_2 與 Cl_2 有良好的處理效率，除了有效降低對廠區周圍環境的危害污染，更進一步可避免廠區煙道排放對附近居民所造成的臭異味問題，提升環境生活品質。此外，亦針對該公司售至友達光電股份有限公司之燃燒式 L/S 進行高潛勢溫室氣體 SF_6 的處理效能驗證，確認廠區排放之 SF_6 可否被有效處理，藉由本技術運用協助友達光電有效減少溫室氣體的排放，創造全球永續發展居住環境。</p>

技術運用 產業公司	技術運用 名稱	技術收入 (千元)	技術運用內容
龍定旺 科技股 份有限 公司	氮氣純度 評估委託 計畫	100	<p>目前半導體及發光二極體(LED)產業之電子級氮氣主要由外商供應，國內電子級氮氣之主要供應商包括臺灣巴斯夫股份有限公司(美商)、昭和特殊氣體股份有限公司(日商)、住友精化株式會社(日商)，至今尚無任何本土供應商。龍定旺科技股份公司規劃於2016年度開始投資電子級試劑相關純化設備，首要目標以電子級氮氣為主，預計生產純度達 99.99999%等級之電子級氮氣，提供國內電子產業價美物廉之電子級試劑，減輕國內製造業對於原物料價格昂貴之困擾。由於高純度電子級氮氣的生產過程需要針對不同污染物進行檢測分析，若能取得適當技術進一步了解污染物之特質，即可快速反應追溯上游製造過程，相信可有效協助產品品質改善。目前電子級氮氣中的不純物物質可大致區分為兩類，包含了氣相不純物(主要包含 H₂、O₂、N₂、Ar、CO、CO₂、THC、以及 H₂O)及無機不純物(主要包含 Sb、Ca、Cd、Cr、Co、Cu、Ga、Ge、Fe、Pb、Li、Ni、K、Si、Na、Zn、As、以及 Bi)。為了滿足龍定旺公司對於電子級氮氣的品管監控技術需求，本中心將利用已建立之無機物質純度分析技術，針對龍定旺公司所生產之氮氣進行氣相及無機不純物進行濃度定量分析。</p>

技術運用 產業公司	技術運用 名稱	技術收入 (千元)	技術運用內容
德商氣 體廠 The Linde Group	微量氣體 量測計量 技術運用	416	<p>2014 年 10 月， The Linde Group 亞洲區代表共計三位人員前來進行氣體計量實驗室參訪，並針對氣體純度鑑識技術的發展進行技術交流。我方並提供產業服務之經歷與技術能量資料供對方參考。其後，2015 年 8 月 Carl Jackson 來信表示 The Linde Group 將於台中成立氣體檢測實驗室，並希望與技術團隊展開正式的合作洽談(包含技術與人力)。緣此，2015 年 9 月雙方於 SEMICON Taiwan 2015 期間進行合作洽談。The Linde Group 所建置的氣體檢測實驗室主要標的產品為電子級特殊氣體(Electronic Specialty Gases, ESG)，此類氣體多半具有高反應性與毒性。基於安全考量，於工研院內建立相關技術的可能性不高，因此雙方在合作模式上，做了技術區分：高反應性氣體的技術執行地點以 The Linde Group 台中場址為主，本院以過去四年所建立的技術及人力和 Linde 共同進行技術建立與研發。穩定性氣體的純度鑑識則以本院為主要執行場址。</p> <p>2016 年 5 月，雙方建立具體的合作方案，共分三階段進行。</p> <p>第一階段 人員技術培訓__Linde 與我方簽定 30 小時之技術訓練契約，我方協助進行新進人員的技術訓練(已完成契約簽定)。</p> <p>第二階段 MoU 簽署。</p> <p>第三階段 MOEA A+計畫合作爭取。</p>

技術運用 產業公司	技術運用 名稱	技術收入 (千元)	技術運用內容
宇慶企 業股份 有限公 司	懸浮微粒 與氣狀分 析儀器性 能驗證技 術運用	125	<p>目前歐美日英等國家針對空氣品質監測所使用的連續量測儀器均逐步建立技術規範用以執行規格認證，測試包含兩大類：</p> <p>類別一：實驗室測試，項目包含：反應時間、重複性零點與全幅飄移、樣品收集的準確度、偵測極限、干擾效應、採樣流量的準確度與穩定度、採樣壓力與溫度效應等；</p> <p>類別二：現址性能評估 (field performance)，項目包含：現址重複測試、長期之零點與全幅飄移、與參考方法或另一經驗證儀器之性能比對，及維護期間性能運作是否正常 (availability during maintenance interval)。</p> <p>本技術服務提供廠商氣狀物分析儀與懸浮微粒監測儀器相關之性能驗證技術規範與性能驗證技術文件，作為廠商執行儀器性能提升與改善時之工作方法參考依據。</p>
鎂潤生 活股份 有限公 司	有機及無 機量測技 術運用	102	<p>口罩提供人們在上下班、生病、前往醫院及保暖等抵擋空氣中微粒、病菌等污染物，達到保護呼吸道與維持健康之功能，其為現代人生活中不可或缺必需品，又因人們長時間使用，口罩本身材質的安全性必須被確認。鎂潤股份有限公司為確保其生產的口罩產品原料安全性，希望針對與人體接觸的口罩內襯之成分檢測、重金屬檢測、口罩呼吸通透性、細菌及粒子過濾效能測試，建立口罩產品之原物料品管程序，以利其公司管理口罩產品之原物料安全與可信度。</p>

(二) 技術推廣活動成果說明

本年度共計辦理三場技術研習活動，及參與一場國家度量衡標準實驗室辦理之研討會擔任講師。三場研討會之內容與辦理日期分別為：

- 105 年 6 月 24 日...「周界臭氧濃度標準與空氣流量校驗技術」
- 105 年 9 月 6 日...「氣體原物料純度驗證分析」
- 105 年 9 月 8 日...「室內空氣品質監測與計量追溯」

以下針對各研習會成果進行說明。

1. 「周界臭氧濃度標準與空氣流量校驗技術」

依據 6 年期公共建設計畫「新世代環境品質監測及檢測發展計畫」，環保署針對空氣品質監測站網的運作品質擬定了品質提升計畫，其中有關空氣品質監測儀器之校正與查核，有賴國家實驗室所建置之氣體濃度量測標準與空氣流量校驗標準予以支持。

本年度，標檢局與環保署透過國家度量衡標準實驗室之運作與民生化學計畫標準計畫的執行，協助國家強化臭氧標準(Standard Reference Photometer; SRP)設備性能，並且透過國際比對 BIPM.QM-K1 達到技術能量之國際等同。

此外，流量校正是維持懸浮微粒採樣結果準確度的重要參數之一，因此目前空氣品質監測網內之流量校驗儀具均追溯至國家度量衡標準實驗室所維持之量測標準。

據此，本次研習會辦理的研習主題包含：美國國家標準與技術研究院(National Institute of Standard and Technology) 研究員 James E. Norris 介紹臭氧參考標準光度計(Standard Reference Photometer, SRP)之全球應用；王文彬正工程師主講空氣流量校驗系統；並安排學員實際進行技術系統的參觀以進行技術經驗交流。

由於技術主題目前主要的執行單位為環境保護署環境監測及資訊處之相關官員，研究員，與協力廠商，因此本次參與活動的學員以環保署相關計畫從業人員為主。透過上述活動提升我國臭氧監測校驗量能及確保監測站網所運用設備之校正品質。

活動照片與學員名單詳下頁說明。



國家度量衡標準實驗室
新竹市光復路二段 321 號

「周界臭氧濃度標準與空氣流量校驗技術」研習會

依據 6 年期公共建設計畫「新世代環境品質監測及檢測發展計畫」，環保署針對空氣品質監測站網的運作品質擬定了品質提升計畫，其中有關空氣品質監測儀器之校正與查核，有賴國家實驗室所建置之氣體濃度量測標準與空氣流量校驗標準予以支持。本年度，標檢局與環保署透過國家度量衡標準實驗室之運作與民生化學計畫標準計畫的執行，協助國家強化臭氧標準

(Standard Reference Photometer; SRP) 設備性能，並且透過國際比對 BIPM.QM-K1 達到技術能量之國際等同。此外，流量校正是維持懸浮微粒採樣結果準確度的重要參數之一，因此目前空氣品質監測網內之流量校驗儀具均追溯至國家度量衡標準實驗室所維持之量測標準，透過上述活動提升我國臭氧監測校驗量能及確保監測站網所運用設備之校正品質。本次研習會由工研院量測中心辦理，研習主題包含：美國國家標準與技術研究院 (National Institute of Standard and Technology) 研究員 James E. Norris 介紹臭氧參考標準光度計 (Standard Reference Photometer, SRP) 之全球應用；王文彬正工程師主講空氣流量校驗系統，歡迎有興趣者報名參加。

■ 時間/地點：

時間	104 年 06 月 24 日 (星期五)
地點	高雄市鳳山區八德路 323 號二樓

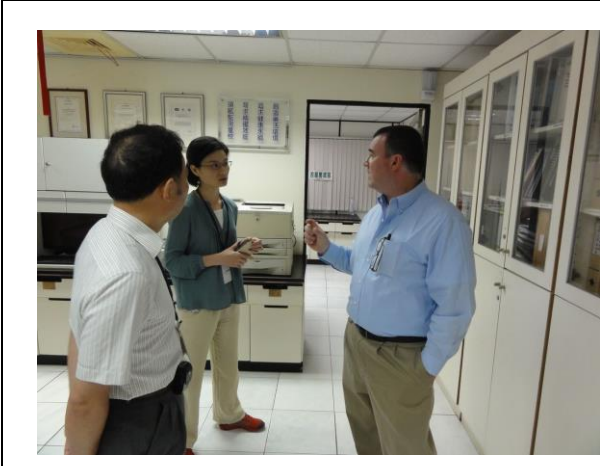
■ 講師：工業技術研究院量測技術發展中心 講師群

■ 費用：免費 (限額 20 名)

■ 內容：

時間	課程內容
8:50-9:00	報到
9:00-10:30	監測站網品保查核技術系統介紹 (黃欣俊)
10:30-10:50	中場休息
10:50-11:50	臭氧標準校驗系統 (James E. Norris, NIST)
11:50-13:00	午餐
13:00-13:50	臭氧校驗實驗室介紹 (James E. Norris, NIST)
13:50-14:10	中場休息
14:10-15:10	氣體流量校驗 (王文彬 正工程師)
15:10-17:00	流量校驗實驗室介紹 (王文彬 正工程師)





2. 「氣體原物料純度驗證分析」

105/9/6 「氣體原物料純度驗證分析」技術研習會。本研討會目的為推廣氣體中量測微量物質含量鑑識技術的產業應用包含製程物料品質規格驗證，製程品質管控，及製程環境污染控制，並提供一個產學研技術與經驗交流之平台。



國家度量衡標準實驗室
新竹市光復路二段 321 號

「氣體原物料純度驗證分析」技術研習會

微量物質含量鑑識技術的產業應用包含製程物料品質規格驗證，製程品質管控，及製程環境污染控制。緣此，經濟部標準檢驗局委由工業技術研究院暨國家度量衡標準實驗室主辦本研討會，提供產學研技術與經驗交流的平台，並邀請國內外專業技術研究員來臺共同參與，藉以瞭解相關技術之國際發展趨勢，歡迎各界踴躍報名參加。

■ 時間/地點：

時間	105 年 09 月 6 日 (星期二)
地點	新竹市光復區 321 號 3 館 117 室

■ 講師：

徐繹翔，國家度量衡標準實驗室 (NML) 研究員；
Pojanun Legcagoonporn, PerkinElmer 部門經理；
Jerry riddle, TigerOptics 執行長；
Hisashi Abe/ Koji Hashiguchi, 日本計量標準綜合中心 (NMIJ) 主任研究員

■ 費用：免費 (限額 30 名)

■ 內容：

時間	課程內容
8:30-9:00	報到
9:00-9:35	Direct analysis of trace element impurity in cylinder gas. (徐繹翔, NML)
9:35-10:10	Trace analysis by Arnel Analyzer Solutions (Pojanun Legcagoonporn, PE)
10:10-10:30	交流時間
10:30-11:10	Advances in CRDS Technology for Gas Analysis and Calibration. (Jerry riddle, TigerOptics)
11:10-11:50	Humidity Standard and Measurement System of Trace Moisture (Hisashi Abe/ Koji Hashiguchi, NMIJ)

本研討會針對不同氣體原物料中的不純物，介紹其不同的量測方式，並宣導鋼瓶標準氣體與氣體計量追溯正確觀念。參與本次研討會的廠商單位如下表所示，計有產、學、研等對於氣體技術有需求之單位，共 24 廠家，47 人次參加，其中包含 PerkinElmer 亞太南區總經理、TigerOptic 大中華區業務經理、龍定旺、晶元光電及福攸氣體等近期合作之廠商，會後各廠商皆表達對於氣體原物料純度分析技術有著高度的合作意願。



Perkin Elmer	昭和特殊氣體股份有限公司	臺灣中油股份有限公司煉製研究所
Tiger Optics	財團法人臺灣電子檢驗中心	臺灣檢驗科技股份有限公司
三福氣體股份有限公司	得蒙奇科技有限公司	亞東工業氣體股份有限公司
工研院量測中心	晶元光電股份有限公司	昇儀股份有限公司
中普氣體材料股份有限公司	新瑞僑氣體股份有限公司	聯銓氣體工業股份有限公司
中興電工機械股份有限公司	實聯能源科技股份有限公司	藍海氣體工業股份有限公司
夫翔特殊氣體有限公司	遠榮氣體工業股份有限公司樹林工廠	豐明興業有限公司
台電公司綜合研究所	聯華氣體工業股份有限公司	宏廣新技股份有限公司

3. 105/9/8「室內空氣品質監測與計量追溯」研習會。臺灣為國際上將室內品質管理以法規納管的先驅國家，在多達數十種的管制項目中，對應量測技術發展是確保執法能否落實的重要關鍵。因此舉辦本研討會，提供產學研技術與經驗交流的平台，並邀請國內外專業技術研究員來台共同參與，藉以瞭解相關技術之國際發展趨勢。



國家度量衡標準實驗室
新竹市光復路二段 321 號

「室內空氣品質監測與計量追溯」研習會

臺灣為國際上將室內品質管理以法規納管的先驅國家，在多達數十種的管制項目中，對應量測技術發展是確保執法能否落實的重要關鍵。緣此，經濟部標準檢驗局委由工業技術研究院暨國家度量衡標準實驗室主辦本研討會，提供產學研技術與經驗交流的平台，並邀請國內外專業技術研究員來臺共同參與，藉以瞭解相關技術之國際發展趨勢，歡迎各界踴躍報名參加。

■ 時間/地點：

時間	105 年 09 月 8 日 (星期四)
地點	新竹市光復路二段 321 號 16 館 121 室(工研院光復院區)

■ 講師：

林采吟，國家度量衡標準實驗室 (NML) 資深研究員
張育瑞，珀金埃爾默股份有限公司 (PerkinElmer) 層析產品專員
劉信旺，國家度量衡標準實驗室 (NML) 研究員
楊逸群，國家度量衡標準實驗室 (NML) 研究員
Koji Hashiguchi/ Hisashi Abe，日本計量標準綜合中心 (NMIJ) 主任研究員

■ 費用：免費 (限額 30 名)

■ 內容：

時間	課程內容
8:30-9:00	報到
9:00-9:35	空氣品質監測儀器校正追溯與性能驗證 (林采吟)
9:35-10:10	PerkinElmer 空氣品質分析應用 (張育瑞) 揮發性有機化合物標準氣體配製與驗證分析技術 (劉信旺)
10:10-10:30	交流時間
10:30-11:10	甲醛氣體計量追溯技術 (楊逸群)
11:10-11:50	Humidity Standard and Measurement System of Trace Moisture (Hisashi Abe/Koji Hashiguchi) ~英文講授

針對目前國內室內空氣品質法列管物種-甲醛與揮發性有機物之濃度驗證與配製技術，進行氣體計量追溯體制實務方面之分析講解，會後並針對相關議題進行討論。參與本次研討會的廠商單位如下表所示，計有產、學、研等對於氣體技術有需求之單位，共 24 廠家，32 人次參加。



三宏度量衡廠股份有限公司	財團法人臺灣電子檢驗中心	利得儀器股份有限公司
三福氣體股份有限公司	國際環境科技有限公司	昇儀股份有限公司
山隆生物科技股份有限公司	清華科技檢驗股份有限公司	金輝企業股份有限公司
工研院量測中心	祥威環境科技有限公司	南臺灣環境科技股份有限公司
中興電工機械股份有限公司	晶元光電股份有限公司	行政院環境檢驗所
夫翔特殊氣體有限公司	新瑞僑氣體股份有限公司	中華鍋爐協會
臺灣中油股份有限公司	儀校科技股份有限公司	旺天科技
有萬科技股份有限公司	亞東工業氣體竹科分公司	豐明興業有限公司

(三) 技術服務成果說明

(共計 66 件技術諮詢與評估服務)

〈氣體純度分析〉

洽談日期	編號	公司	技術上的需求	技術應用單位(領域)
2016/3/15	P-01	夫翔氣體公司	氫氣中氣體不純物濃度分析，包含氫氣、氧氣	氣體廠
2016/4/25	P-02	龍定旺科技股份有限公司	氫氣中氣體不純物濃度分析，包含氫氣、氧氣、一氧化碳、及二氧化碳。	中小企業
2016/5/23	P-03	聯華氣體	SiH ₂ Cl ₂ 、SiHCl ₃ 純度分析技術諮詢	氣體廠
2016/5/57	P-04	聯華氣體	N ₂ O 純氣純度分析技術諮詢，欲分析物種: H ₂ O、CO ₂ 、Ar+O ₂ 、N ₂ 、CO、NO _x 、Cl ₂	氣體廠
2016/6/13	P-05	中原新技	F ₂ 純度分析技術諮詢	氣體廠
2016/7/17	P-06	Linde 氣體	CO 純氣中酸性、鹼性、總碳氫化合物等氣狀不純物分析技術諮詢	氣體廠
2016/8/19	P-07	環保署監資處	零級空氣純度分析技術諮詢	政府單位
2016/9/18	P-08	良欣氣體公司	氫氣純度分析，欲分析之汙染物種包含氧氣、氮氣、甲烷、一氧化碳、二氧化碳	氣體廠
2016/10/3	P-09	高雄民生醫院	ETHYLENE OXIDE 純度分析，欲分析之汙染物種包含氧氣、氮氣、甲烷、一氧化碳、二氧化碳	醫院
2016/10/8	P-10	乾坤科技	被動元件中金屬反應材料及氫氣汙染物質量測，欲分析之汙染物種為氫氣	半導體業

〈氣體濃度驗證〉

洽談日期	編號	公司	技術上的需求	技術應用單位(領域)
2016/03/02	V-01	中興大學化學系	自製的活性碳粉末量測其對 PM _{2.5} 的吸附能力	懸浮微粒
2016/03/09	V-02	增誠科技、利得儀器、臺灣堀場、臺灣賽默飛世爾	四家未合格廠商參與 PM ₁₀ 等似性補測需求，執行地點：高雄市林園區汕尾國小及台南亞蔬中心	懸浮微粒儀器
2016/03/15	V-03	泳毅科技有限公司	氧氣機是靠調整檔位來控制氧氣的流量，檔位分 2L ;3L ;4L ;5L ;6L 等 5 個流量調	分析儀器

洽談日期	編號	公司	技術上的需求	技術應用單位(領域)
			節，並協助測試每個流量的氧氣濃度。	
2016/03/29	V-04	民興能源	<p>瓦斯業者(民興能源)目前在提供給客戶的瓦斯氣瓶下裝設一個天平，天平的量測範圍預計為 50 g ~50 kg，讓客戶藉著天平的重量來評估氣瓶用量，方便客戶進行下一批氣瓶之訂購但目前使用發現，天平顯示量的誤差很大，無法準確評估氣瓶填充的氣量使用狀況故，需求</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.協助進行天平量測準確度的改善，並利用遠端功能將訊息傳送至雲端，再利用 APP 軟體通知客戶 2.增加洩漏偵測功能，並利用遠端功能將訊息傳送至雲端，再利用 APP 軟體通知客戶 	瓦斯業
2016/03/30	V-05	全久榮企業	<p>確認此機器製造臭氧的量是否符合原宣稱的量(本臭氧機規格:臭氧輸出量 $0.8 \pm 0.1 \text{g/hr}$)實際測出值為: ?g/hr,需要出具報告證明</p>	分析儀器
2016/04/01	V-06	經緯航太科技公司	可供無人機空載用且通過比對的機種型號之性能結果清單	懸浮微粒儀器
2016/4/18	V-07	元山科技工業股份有限公司	依照 VDA270 標準方法(氣味測試)進行風扇在不同溫度下的氣味測試	家用電器
2016/5/31	V-08	英華達股份有限公司	儀器之濃度檢驗，物種包含 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 粒狀物，甲醛、甲苯、苯、丙酮等氣狀物，Span 值大約數個 ppm	電子產品
2016/6/28	V-09	宏誠動力	四種油品揮發性測試	航空材料、奈米潤滑科技產品
2016/07/05	V-10	博信公司	C_3F_8 純度分析(99.8%)	藥品
2016/07/07	V-11	力晶科技	He 氣洩漏儀一台	晶圓代工
2016/07/20	V-12	崧浩科技公司	<p>酒精分析儀</p> <p>0.25 mg/L</p> <p>0.55 mg/L</p>	酒精偵測器
2016/08/02	V-13	三福氣體公司	700 ppm O_2 in N_2 鋼瓶氣體濃度驗證分析	氣體公司
2016/8/12	V-14	環保署	10 瓶多成分氣瓶濃度驗證分析，分析成分	政府單位

洽談日期	編號	公司	技術上的需求	技術應用單位(領域)
			為 SO ₂ 以及 NO	
2016/8/30	V-15	枉鐵興機械股份有限公司	He 分析儀遊測	鋼鐵業
2016/9/13	V-16	塑膠中心	CO ₂ 偵測器校正	研究單位
2016/9/29	V-17	三福氣體公司	8 瓶 O ₂ in N ₂ 以及 2 瓶 C ₃ H ₈ in N ₂ 鋼瓶氣體濃度驗證分析	氣體公司
2016/10/5	V-18	德州儀器股份有限公司、協勝發鋼鐵、富國有限公司	微氧分析儀及氧氣分析儀校正	分析儀器
2016/10/13	V-19	臺灣聚合公司	重油中的液態化物之燃燒效率分析，檢測項目以 NO _x 代表	傳統產業
2016/11/18	V-20	宇田控制	一台氣體濃度稀釋裝置校正，氣體濃度與成分為(100 至 10000) ppm CO ₂ in N ₂ 以及 (10 至 100) ppm CO in N ₂	分析儀器
2016/11/22	V-21	世筌企業有限公司	高壓鋼瓶的水壓測試	檢測業
2016/11/28	V-22	瑞日科技有限公司	微氧分析儀校正	分析儀器

〈校正與輔導〉

洽談日期	編號	公司	技術上的需求	技術應用單位(領域)
2016/01/12	C-01	臺灣檢驗股份有限公司 SGS	四用氣體偵測器/CO ₂ 偵測器校正實驗室建置(地點於高雄)及輔導	二級實驗室
2016/01/25	C-02	實聯公司	SiH ₄ , SiH ₂ Cl ₂ ... 等燃燒爆炸性氣體中重金屬分析之 TAF 測試(或校正)實驗室認證	氣體供應業
2016/3/11	C-03	日友環保科技股份有限公司	ICP-OES 檢測廢棄物重金屬含量與 pH 值分析之 TAF 測試實驗室認證	廢棄物處理業
2016/04/19	C-04	新日光公司	廠內使用之四用氣體偵測器、HCl 偵測器、CO ₂ 偵測器等測試服務	太陽能廠商

洽談日期	編號	公司	技術上的需求	技術應用單位(領域)
2016/05/18	C-05	空軍防爆指揮部	6 支 Cl ₂ 未知濃度分析	國防部
2016/5/31	C-06	標檢局七組	生理影響量產生器,可供應 ppm 等級之 CO in N ₂ 、與 ppm 等級之丙酮 in N ₂	政府單位
2016/6/24	C-07	華亞科技	碳氫化合物分析之需求,並希望採購具濃度趨勢輸出及報表輸出功能之分析儀	電子業
2016/9/30	C-08	晶元光電	NH ₃ in N ₂ , CO in N ₂ , H ₂ in N ₂ , C ₂ H ₅ OH in Air, 以及 H ₂ S in N ₂ 氣體腔體平台驗證服務	半導體
2016/10/14	C-09	富氫公司	氫氣產生機之氣體流量,流量包含儀器的前端與後端,並驗證產生出之氣體 O ₂ 及 CO ₂ 之不純物質	分析儀器

〈CRM 供應〉

洽談日期	編號	公司	技術上的需求	技術應用單位(領域)
2016/1/5	RM-01	新瑞僑氣體股份有限公司	100 ppm CH ₄ in N ₂ CRM 與氣瓶濃度驗證需求 已完成 CRM 配製供應:NT\$ 55,000 繳庫	氣體公司
2016/1/22	RM-02	臺灣聚合化學品股份有限公司	乙烯純度分析,分析項目(偵測極限):CO(小於 3 ppm)、CO ₂ (小於 30 ppm)、CH ₄ (小於 50 ppm)、C ₂ H ₆ (小於 1000 ppm) 3 至 5 ppm 的 O ₂ in N ₂ CRM 需求	氣體分析儀
2016/2/22	RM-03	臺灣檢驗股份有限公司 SGS	100 ppm CO in N ₂ 2.5 % CH ₄ in Air 20.9 % O ₂ in N ₂ 1000 ppm 與 5 % CO ₂ in N ₂ 100 ppm H ₂ S in N ₂ CRM 標準氣體	氣體偵測器
2016/3/10	RM-04	晶元光電股份有限公司	供應 2000 ppm H ₂ in N ₂ 、100 ppm H ₂ S in N ₂ 、500 ppm NH ₃ in N ₂ 、500 ppm C ₂ H ₅ OH in N ₂ 與 500 ppm CO in N ₂	氣體偵測器

洽談日期	編號	公司	技術上的需求	技術應用單位(領域)
2016/3/28	RM-05	明揚特殊氣體	0.15 mg/L C ₂ H ₅ OH in Air 與 0.25 mg/L C ₂ H ₅ OH in Air CRM 需求	標準氣體供應源
2016/4/27	RM-06	山瑞科學有限公司	10 ppm O ₂ in N ₂ CRM 供應需求。 已完成 CRM 配製供應：NT\$ 30,000 繳庫	氧氣分析儀
2016/8/23	RM-07	臺灣苗栗捲菸廠股份有限公司	4% CO in N ₂ CRM 供應需求。 已完成 CRM 配製供應：NT\$ 55,000 繳庫	氣體分析儀
2016/11/1	RM-08	禮學社股份有限公司	10 ppm SF ₆ in N ₂ CRM 供應需求	SF ₆ 分析儀

〈無機分析〉

洽談日期	編號	公司	技術上的需求	技術應用單位(領域)
2016/3/15	I-01	夫翔氣體公司	氨氣中金屬不純物濃度分析，金屬元素包含鐵、鋁	氣體廠
2016/3/25	I-02	龍定旺科技股份有限公司	氨氣中金屬不純物濃度分析，金屬元素包含鐵、鋁、鈉、鉀、鈣、鎂	中小企業
2016/4/7	I-03	宏廣新技股份有限公司	電子級氨水不純物濃度分析，偵測物種為鐵粒子汙染物	原料供應商
2016/4/10	I-04	三晃股份有限公司	回收硫酸銨中重金屬離子檢測，金屬元素包含鐵、鋁、鈉、鎂、鉛、銅	原料供應商
2016/4/11	I-05	鎂潤生活股份有限公司	面膜中重金屬殘留分析，金屬元素包含鉛、鎘、汞	中小企業
2016/4/28	I-06	工研院量測中心	碳鋼與鋁合金之材料分析	研究單位
2016/5/15	I-07	工研院綠能所	晶圓背部超微量汙染物濃度分析，金屬元素包含鐵、鋁、鈉、鎂、鉛、銅、鋅、錳	研究機構
2016/5/21	I-08	日友環保科技股份有限公司	廢棄物中金屬分析，元素為鉛/鎘/砷/銅/硒/鉻/銀/汞等 8 種，其中鉻為測定總鉻量	環保產業

洽談日期	編號	公司	技術上的需求	技術應用單位(領域)
2016/6/1	I-09	珀金埃爾默股份有限公司	電子級試劑中超微量粒子分析技術，金屬元素包含鐵、鋁粒子	儀器商
2016/6/28	I-10	臺灣聚合化學品股份有限公司	塑膠基質中抗氧化劑量測技術	原料供應商
2016/7/7	I-11	永純化學工業股份有限公司	濾材中金屬離子超微量分析，欲分析之金屬元素包含鐵、鋁、鈉、鎂、鉛、銅、鋅、錳	中小企業
2016/7/21	I-12	金兆益科技股份有限公司	電子級試劑中無機離子純度分析技術	中小企業
2016/8/2	I-13	長春化工股份有限公司	電子級雙氧水中無機粒子分析技術	中小企業
2016/8/12	I-14	衛福部	化妝品中無機粒子分析技術	政府單位
2016/10/15	I-16	Versum material	特殊氣體中無機粒子分析技術	氣體廠
2016/11/15	I-17	Avantor Performance Materials	有機溶劑中無機粒子及離子分析技術	原料供應商

另針對 10 項技術服務內容詳細說明如下：

1. 山瑞科技股份有限公司 (RM-06)：

山瑞公司為國內一家科學儀器設備代理商，除了販售相關量測儀器外，並可提供專業的業務諮詢、安裝、訓練、售後服務，以及客戶定期的校正服務，該公司為了擴增既有之業務服務能量與範圍，目前正在進行氧氣分析儀/偵測器 TAF 校正實驗室申請作業。山瑞公司因應此校正服務業務需求，本年度即向 NML 訂購一瓶 10 ppm O₂ in N₂ CRM，作為該實驗室進行微量氧氣分析儀校正所需之標準氣體濃度追溯來源，以確保未來執行校正業務時氧氣濃度量測之準確性。本計畫已完成一瓶 10 ppm O₂ in N₂ CRM 配製供應服務(自備鋼瓶)，執行收入 NT\$ 30,000 元上繳國庫。

2. 臺灣苗栗捲菸廠股份有限公司 (RM-07) :

臺灣苗栗捲菸股份有限公司成立於 2011 年 5 月 24 日，設立於苗栗縣後龍鎮，佔地面積 3 萬平方公尺，從事煙品生產及代工，生產阿里山及大華品牌香煙，包含天香、天韻、魔鏡、傳墨、寶島等系列，主要銷往中國大陸、港澳、東南亞、北美、中東、非洲等數十個國家及地區，並於 2015 年 3 月增加臺灣銷售據點。該公司為了擴增既有之業務服務能量與範圍，目前正在進行 TAF 實驗室認證申請作業，因此向 NML 訂購 CRM 作為該實驗室進行氣體分析儀校正所需之標準氣體濃度追溯來源。本計畫已完成一瓶 4% CO in N₂ CRM 配製供應服務，執行收入 NT\$ 55,000 元上繳國庫。

3. 禮學社股份有限公司 (RM-08) :

禮學社股份有限公司從事各種實驗室用桌、櫃、排氣櫃及排氣系統的設計、製造、安裝與檢測，包括教學研究、醫院及產業界的各種實驗室，提供從設計規劃到製造與施工安裝的整體服務。因應所生產製造之排氣櫃、排氣系統等產品排氣效率檢測需求，本年度向 NML 洽詢 10 ppm SF₆ in N₂ CRM，作為該排氣系統效率檢測確校追溯來源，以確保執行檢測之準確性。

4. 標準檢驗局第七組 (C-06) :

標準檢驗局第七組因應 CNMV 126 第四版之呼氣酒精測試器及分析儀於檢定及檢查時都需進行生理影響量的查核，查核成分包含 0.2 mg/L、0.04 mg/L 一氧化碳及 0.5 mg/L、0.1 mg/L 丙酮，如通入以上之成分及濃度該酒精分析儀或偵測器顯示值大於 0.1 mg/L，此查核結果為不通過此技術規範。本年度向 NML 諮詢生理影響量產生裝置，可分別產生執行生理影響量查核時所需之濃度及成分，以確保產生的氣體其穩定性以及追溯性。

5. 三福氣體股份有限公司 (V-17) :

三福氣體為國內前三大氣體廠商，本年度向 NML 送校 10 瓶混合氣體鋼瓶，NML 針對此 10 瓶混合氣體各別進行成分氣體濃度驗證服務。其中 8 瓶為 O₂ in N₂，濃度範圍介於 3000 ppm 至 25 %，另外兩瓶為 C₃H₈ in N₂，濃度分別為 4 % 以及 5 %。送校此 10 瓶混合氣體的目的在於三福氣體所配製之工作標準件經由送校至 NML 後確保氣體濃度配製之準確度，並將此氣體外銷至國內或是國外。本計畫已完成 10 瓶混合氣體濃度驗證，執行收入 NT\$ 91,000 元上繳國庫。

6. 華亞科技股份有限公司 (C-07) :

華亞科技股份有限公司成立於 2003 年 1 月 23 日，提供 DRAM 記憶體晶圓代工服務，目前製程技術生產以 20 奈米為主，並於 2016 年 12 月前併入美光科技。因應生產製造所排放的廢氣汙染濃度，需遵循環保署制訂之空氣污染防治法，此法針對排放管道中揮發性有機物之非甲烷碳氫化合物 (NMHC) 濃度及排放量每半年應檢測一次，為達成此需求，本年度向 NML 洽詢相關之儀器操作、使用之標準氣體濃度追溯源、排放管道中氣體汙染物濃度檢測及排放量監測。

7. 龍定旺科技股份有限公司 (I-02) :

龍定旺科技股份公司(以下簡稱龍定旺)規劃於 2016 年度開始投資電子級試劑相關純化設備，首要目標以電子級氮氣為主，預計生產純度達 99.99999% 等級之電子級氮氣，提供國內電子產業價美物廉之電子級試劑，減輕國內製造業對於原物料價格昂貴之困擾。由於高純度電子級氮氣的生產過程需要針對不同汙染物進行檢測分析，若能取得適當技術進一步了解汙染物之特質，即可快速反應追溯上游製造過程，相信可有效協助產品品質改善。目前電子級氮氣中的不純物物質可大致區分為兩類，包含了氣相不純物(主要包含 H_2 、 O_2 、 N_2 、Ar、CO、 CO_2 、THC、以及 H_2O)及無機不純物(主要包含 Sb、Ca、Cd、Cr、Co、Cu、Ga、Ge、Fe、Pb、Li、Ni、K、Si、Na、Zn、As、以及 Bi)。為了滿足龍定旺公司對於電子級氮氣的品管監控技術需求，量測中心利用已建立之純度分析技術，針對龍定旺公司所生產之氮氣進行氣相及無機不純物進行濃度定量分析。此外，為了瞭解國內各供應商提供之氮氣純度品質狀況，龍定旺公司委託量測中心針對市售電子級氮氣(外商製造)進行純度調查研究。

8. 宏廣新科技股份有限公司 (I-03) :

宏廣新科技股份有限公司目前為半導體產業的主要電子級試劑供應商之一，為國內少數於臺灣進行電子級試劑生產製造之本國企業。目前國內頗具規模之積體電路製造商(台積電、聯電)之電子級試劑均由宏廣新技協助規劃供應，其中包含硫酸、鹽酸、硝酸、氨水及雙氧水。為了提升國內半導體相關產業競爭力，量測中心擬與宏廣新技公司共同合作建立一研究平台，針對超微量領域開發新興前瞻量測技術，同時導入計量概念建立量測不確定度，將上述技術及概念拓展至半導體相關產業，除解決產業對於電子級試劑之品管監控困擾外，同時可藉此提升該公司相關人員對於其產品的品質管控能力，進而提升公司信譽與拓展海外或大陸地

區市占率。

9. 鎂潤生活股份有限公司 (I-05) :

口罩提供人們在上下班、生病、前往醫院及保暖等抵擋空氣中微粒、病菌等污染物，達到保護呼吸道與維持健康之功能，其為現代人生活中不可或缺必需品，又因人們長時間使用，口罩本身材質的安全性必須被確認。鎂潤股份有限公司為確保其生產的口罩產品原料安全性，希望針對與人體接觸的口罩內襯之成分檢測、重金屬檢測、口罩呼吸通透性、細菌及粒子過濾效能測試，建立口罩產品之原物料品管程序，以利其公司管理口罩產品之原物料安全與可信度。

10. 德商 The Linde Group (P-06) :

隨著設備國產化的逐漸成形，電子級製程物料的採購若能擺脫進口分裝的現況，實現高值化材料在地生產供應目標與循環經濟政策，將可使綠能與半導體等科技產業製程良率提升，穩固產值。

德商林德集團 (the Linde Group) 為世界第一大氣體廠，2015 年營收約為 6100 億新台幣，主要產品為提供工業用氣體，包含綠能科技與半導體科技等電子產業。其中，電子級氣體 (Electronic Specialty Gases, EBGs) 的供應影響產業甚巨，有鑑於臺灣於半導體產業的領先地位，Linde 決定強化亞洲區經營，目前已將亞洲地區的管理總部由新加坡移至臺北南港區。

臺灣過去針對綠色能源、科技產業製程物料品質的掌控缺乏自主檢測技術，導致製程良率的檢討與改善方案無法落實。工研院有鑑於此，自 102 年起開始投資建置低碳能源與電子級物料規格驗證技術。Linde 則在著重亞洲市場的策略下，評估將座落於美國 San Marco 的研發中心移轉設置於亞洲，並開始進行包含臺灣在內、中國、韓國、新加坡、東南亞等地的評估。

2015 年 Linde 決定將氣體規格鑑識研發中心建置於臺灣 (台中港區)，並規劃綠色能源與電子級特殊氣體的設廠生產計畫。工業技術研究院於電子級物料規格驗證技術的產業應用成果，及對於專業技術團隊的培育成為 Linde 決定投資臺灣的關鍵，也是未來與 Linde 進行技術合作的重要伙伴。

2016 年 9 月 1 日座落於台中港區「林德電子臺灣研發中心」舉辦啟用典禮，典禮中與工業技術研究院簽署合作意向書，雙方並開始展開相關投資與技術研發規劃，預計將透過 A+全球伙伴研發計畫的申請，整合國內外產官資源，加速相關技術開發的期程。

(四) 論文發表成果說明

1. 國內研討會論文

研討會名稱	題 目	內容摘要
環境分析化學研討會	甲醛計量標準系統之建置進展	<p>甲醛為最常見的室內空氣污染物之一，長期接觸低劑量的甲醛可能造成皮膚、眼睛、喉嚨或呼吸道疾病，甚至會有致癌可能，暴露於高濃度甲醛下更可能造成死亡。因為甲醛對健康的嚴重影響性，各國皆相繼訂出甲醛的暴露標準，以維護人民健康。因應甲醛暴露標準的訂定，各式甲醛偵測器廣泛被使用，然而，現今面臨缺乏甲醛標準的困境，造成甲醛偵測器之濃度偵測準確性難以確認，且亦無可追溯之標準。而甲醛標準的缺乏乃因甲醛屬於易反應氣體，不適合以氣瓶儲存與傳遞。因應此需求，多國國家計量標準實驗室皆聚焦在以甲醛滲透管搭配磁浮天秤之方式，建立甲醛動態式配製原級標準系統。我國在標準檢驗局的推行下，亦於近年由國家度量衡標準實驗室參照 ISO 6145-10 開始建立相關標準系統，而此次報告內容將針對此系統目前進展做詳細解說，包含產生濃度驗證、不純物分析（水氣）、軟硬體整合與分析儀校正實例。在第一部分，會介紹此系統的組成要件，包含磁浮天平、滲透管、氣體稀釋與配製系統、微量水氣與甲醛分析儀等。接著，我們會針對系統產生甲醛濃度利用 NIEA A705.11C 公告方法進行初步驗證，並針對其主要不純物（水氣）進行分析，以上兩個方法有助於確認甲醛氣體產生濃度之準確性。另外，也會對我們在系統軟硬體整合上的結果作報告，此軟硬體整合將使之後於甲醛分析儀、偵測器校正與測試上可自動化。最後，會以一操作案例解說我方規劃之甲醛分析儀、偵測器校正與測試方式。此套系統目前即將建立完成，預計於今年完成建立與查驗，其服務範圍為 1 至 10 $\mu\text{mol/mol}$，屆時即能加入相關檢測與校正的服務行列，為臺灣在甲醛偵測的領域提供標準與服務。</p>
環境分析化學研討會	懸浮微粒檢測儀器性能平行比對研究	<p>懸浮微粒污染已是近年民眾極為關注的民生議題。在我國空氣品質監測網中，於各監測站已同</p>

研討會名稱	題 目	內容摘要
		<p>時設置手動採樣器及不同原理之自動監測儀器；不同方法之間量測結果的可比較性與數值相關性影響著監測站網整體的管理運作機制。由於此類量測儀器無法如氣狀污染物分析儀以標準品執行儀器校正與性能確效，目前世界各國多以手動採樣法作為標準檢測方法或用以評估自動監測儀器量測結果可信度的參考方法。本研究依據環保署公告之PM₁₀測試規範與PM_{2.5}比對規範執行不同廠牌自動監測儀器的3對3平行比對（比對執行時，同時架設3台手動採樣器確認其精密度，3台自動監測儀器取其日平均值為監測濃度，並與手動採樣結果進行數值比對分析）。由目前PM_{2.5}的比對結果顯示，多數自動監測儀器與手動採樣結果的濃度比值高於1.0，比值分布於(0.89至1.11)，比值的標準差最小為0.09，最大為0.21。在本計畫中亦運用統計參數：Mandel's value 與 Mandel's value，進行不同廠牌/型號儀器量測結果之一致性與量測穩定性的比較分析。此外，同時參考歐洲規範，以數值品質目標（Data Quality Objectives；DQO）為性能評估指標，計算各廠牌儀器之比對結果的儀器量測不確定度，進而比較歐美不同比對規範運用於儀器性能驗證的優缺點。</p>
臺灣化學工程學會暨科技部化工學門成果發表會	N ₂ O in N ₂ 溫室氣體排放量測追溯之原級參考混合氣研製	高潛勢溫室氣體-氮氣中一氧化二氮原級驗證參考物質研製成果，未來相關環檢單位將可用於溫室氣體減量檢測驗證之最高追溯源，以確保分析檢測品質。
臺灣化學工程學會暨科技部化工學門成果發表會	多成分揮發性有機物標準氣體研製	為了分析和監測環境揮發性有機化合物（VOC），本研究室研發了多成分VOC標準氣體混合物。根據ISO 34，ISO 6142等標準文件來製備標準氣體混合物，藉由Karl Fischer滴定和GC-MS測定原料中的雜質如H ₂ O，HC，VOC等。將所開發的多成分VOC標準氣體混合物與來自英國國家計量院NPL的原級參考氣體混合物（PRM）進行比較，並顯示濃度的一致性。

研討會名稱	題 目	內容摘要
第 22 屆分析技術交流研討會	應用修飾石墨烯-二氧化鈦之晶片搭配光催化還原系統及高效液相層析串聯感應耦合電漿質譜系統針對無機硒離子進行物種分析	<p>硒是在環境中天然存在的微量元素，但是在不同氧化狀態和濃度的情況下將會具有毒性，通常，Se 在水中的主要形式是亞硒酸鹽 (Se (IV)) 和硒酸鹽 (Se (VI))。在這項研究中，我們開發了以晶片為基礎的冷蒸汽產生系統，搭配界面色譜分離與電感耦合質譜測定無機硒 (Se) 物種。晶片系統是由光催化劑石墨烯 - 二氧化鈦 (GR-TiO₂) 奈米複合材料和聚 (甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 等光催化劑輔助還原裝置所構成。因為所使用的奈米複合材料具有延長的光吸收能力和更高的電荷分離效率，可有效率地將 Se (IV) 和 Se (VI) 轉化為揮發性物質。此外，由於在系統設計中採用的晶片微小化概念，諸如樣品/試劑混合和光催化劑輔助還原的操作功能被集積到微小基板上，進而導致操作程序簡單化。分析結果亦證明了該系統被應用於無機硒物種線上量測平台的可行性。</p>

2. 國外研討會論文（共計 5 篇）：

研討會名稱	題 目	內容摘要
14th Workshop APMP/TCQM Gas Analysis Working Group	Application of standard gas for monitoring outdoor air quality	<p>世界衛生組織(World Health Organization, WHO) 建議依據常見的污染物指標衡量空氣品質，六種最常見的污染物包含：懸浮顆粒物(Suspended Particulate Matter, SPM)、二氧化硫(SO₂)、二氧化氮(NO₂)、一氧化碳(CO)、對流層臭氧(O₃)和鉛(Pb)，都對人體健康構成危害。大氣環境之 SO₂ 濃度僅為數 nmol/mol，各國國家標準實驗室目前皆無提供此濃度範圍之氣瓶型式參考混合氣體，因此本研究建立 (50 至 1000) nmol/mol 滲透管式微量硫化物濃度配製技術，此範圍之濃度將參考 ISO 6145-7:2009，應用質量流量法將高濃度(約數十 μmol/mol) 氣瓶型式之標準氣體搭配濃度稀釋裝置與零級氣體動態配製出相同的濃度範圍進行比較，亦針對臺灣空品站使用之周界環境 SO₂ 監測儀器及其標準源進行一系列之性能驗證，項目包含空品站使用之鋼瓶形式標準氣體、稀釋裝置、滲透管形式之氣體源及 SO₂ 監測儀器，此技術之建立將提供國內 nmol/mol 等級之追溯源並提升空氣品質監測之準確度。</p> <p>World Health Organization, WHO, recommends each area to evaluate their air qualities according to common air pollutants that have healthy concerns. The six most general air pollutants include suspended particulate matter (SPM), SO₂, NO₂, CO, O₃, and Pb. It should be noted that the regularly monitoring concentration of SO₂ is only few ppb, a range that no NMI (National Metrology Institute) is capable of supplying corresponding reference material. Thus, the traceability of SO₂ monitoring apparatuses remains concern. This report demonstrates the preparation of trace level SO₂ (50 ppb to 1000 ppb) bases on permeation method refers to ISO 6145-10:2002, and the comparison of method refers to ISO 6145-7:2009. The establishment of technique herein could fulfill the traceability of SO₂ monitoring in Taiwan and potentially improve the accuracy of air quality forecast.</p>

研討會名稱	題 目	內容摘要
14th Workshop of APMP/TCQM Gas Analysis Working Group	Preparation and Verification of N ₂ O/N ₂ Primary Reference Gas Mixtures	<p>氮氣中一氧化二氮原級驗證參考物質研製成果以及不確定度評估說明。</p> <p>N₂O is widely used as process gases in semiconductor, TFT-LCD and LED industries. Due to its strong ability in infrared absorption and thus high global warming potential, semiconductor manufacturing companies have been trying to reduce N₂O emissions into the atmosphere.</p> <p>CMS/ITRI has developed N₂O in N₂ primary reference gas mixtures (PRMs) for measuring greenhouse emissions available in nominal fraction range of (100 to 1000) μmol/mol N₂O, which was individually prepared according to ISO Guide 34: 2009 and ISO 6142: 2001, and was verified by the GC-TCD. These PRMs can be used as primary standards to calibrate analyzers, and can act as the source of metrological traceability when performing instrument certification or validation.</p>
14th Workshop of APMP/TCQM Gas Analysis Working Group	Performance Testing and Uncertainty Evaluation of Particulate Matter Monitors and Samplers	<p>本論文主題為進行懸浮微粒自動監測儀器與手動採樣器之性能比對測試，並運用不確定度評估模式進行測試結果的不確定度評估，藉以瞭解目前以商業化之懸浮微粒監測儀器之性能與品質是否符合法規要求。</p> <p>The major objectives of this project are to perform inter-comparisons of particulate matter automated monitors, to confirm the comparability of these PM monitors and samplers, and to establish a local PM monitoring database. The reference methods for measuring the mass concentration of PM in ambient air are based on a 23-hour collection followed by gravimetric analysis. The tested automated monitors are based on different operation principles than the reference method. Therefore it is necessary to demonstrate that the automated instruments can produce results that are comparable with the reference method. This is mainly done by executing parallel comparative measurements between collocated reference and automated monitors. Through</p>

研討會名稱	題 目	內容摘要
		comprehensive statistical analysis, precision and regression statistics including slope, intercept, are evaluated to examine the degree of equivalence for the automated PM monitors. Meanwhile, measuring uncertainty of monitors is calculated and evaluated.
14th Workshop of APMP/TCQM Gas Analysis Working Group	Direct analysis of particle impurity in NH ₃ gas by single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry (spICP-MS)	<p>近年來，單一顆粒感應耦合電漿質譜技術被應用於奈米粒子的分析，同時，也有研究建立了關於此技術於奈米粒子尺寸量測及定量的計量標準。本研究則是利用了單一顆粒感應耦合電漿質譜技術與氣體交換裝置來進行氨氣中金屬粒子不純物的量測，此法相較於傳統的衝擊瓶採樣方法，不僅可有效降低氣體的使用量，同時也可使偵測極限再降低 10 倍，除此之外，本研究也將此法應用於三種不同供應商所提供氨氣氣瓶中金屬不純物分析。</p> <p>The technique of single particles inductively coupled plasma mass spectrometry (spICP-MS) was recently applied to nanoparticle analysis and numerous studies have established a set of metrological criteria of spICP-MS for sizing or quantifying various types of nanoparticles. In this study, spICP-MS combined with a gas exchange device (GED) was used to analyze metal particle impurities in NH₃ gas. The particle contamination could be measured without much consumption of cylinder gas, and the detection limit could be at least 10-fold lower than conventional impinger method. This technique was then applied to measure the metal contamination of three different ammonia gases from different gas suppliers.</p>

研討會名稱	題 目	內容摘要
Workshop: Metrology for the Climate Change, 2016 in Da Nang, Vienam.	Greenhouse Gas Emissions from Semiconductor Industry in Taiwan	<p>臺灣溫室氣體總排放量之成長趨勢，從西元 1990 年 136.18 百萬公噸二氧化碳當量，上升至 2013 年 284.51 百萬公噸二氧化碳當量，約計成長 108.93%。按照氣體別而言（2013 年），二氧化碳 (CO₂) 為我國所排放溫室氣體中最大宗，約占 95%，其次分別為甲烷(CH₄) 2%、氧化亞氮(N₂O) 1.6%、六氟化硫(SF₆) 0.6%、氫氟碳化物。由此數據可發現，含氟化物佔溫室氣體的含量極少，但是其為具高暖化趨勢 (high global warming potential) 之氣體，且主要來源為半導體產業，而半導體產業又為臺灣的主要產業之一，因此本次的論文內容特別針對半導體產業對於含氟溫室氣體排放的減量措施與成果進行說明，並可由歷年的溫室氣體排放盤查數據瞭解半導體產業所採取的措施已經很明顯的收到成效。</p> <p>Total greenhouse gas (GHG) emission increased from 136.18 kilotons of carbon dioxide equivalents (excluding carbon dioxide removal) in 1990 to 284,515 kilotons of carbon dioxide equivalents (excluding carbon dioxide removal) in 2013. By gas type, the largest source of greenhouse gas emission in Taiwan is carbon dioxide, followed by nitrous oxide and fluorinated greenhouse gas. Although the contribution of fluorinated compound is smaller than that of carbon dioxide, its high global warming potential makes it becomes critical in its users side, such as semiconductor industry. This report shows a technique to measure the destruction efficiency of fluorinated compound abatement system. With its application in semiconductor industry, a significant decrease of fluorinated-GHG emission was found from the official published data.</p>

(五) 產出成果一覽表

	項 目	氣體分項		民生分項		合 計		備註
		目 標	實 際	目 標	實 際	目 標	實 際	
國家量 測標準 建立	量測系統新建	1	1	1	1	2	2	
	量測系統擴建	1	1			1	1	
國際等 同/國際 認證	國際比對	2	2			2	2	
	國內比對活動	1	1			1	1	
驗證參考物質		3	3	1	1	4	4	
CMC 登錄申請		2	2			2	2	
論文	國內期刊	1	3	2	3	3	6	▶ 國內論文 12 篇，國外論文 6 篇，合計 18 篇，其中 SCI 論文 1 篇。尚有一篇 BIPM.QM-K1 之比對報告在通過審核後，將於 2016 年登錄於 Metrologia 期刊（屬 SCI 論文發表）。 ▶ 國內研討會論文口頭發表因主辦單位今年度臨時修改規定，改以書面發表。但國內研討會論文總數量仍超出目標數。
	國外期刊	1	0	1	1	2	1	
	國內研討會（口頭）	3	1	2	1	5	2	
	國內研討會（書面）		3		1	0	4	
	國外研討會（口頭）	2	4			2	4	
	國外研討會（書面）			1	1	1	1	
研究 報告	技術	7	11	4	4	11	15	研究報告 17 篇
	調查							
	訓練	1	1	1	1	2	2	
研討會	場次	2	2	1	1	3	3	
	人數	40		20		60		
技術/專利 運用收入(仟元)		技術服務目標 50，實際 66 件次 收入數目標 2,000 仟元，實際 2,038 仟元						

陸、結論與建議

一、氣體化學計量標準技術分項

本年度技術連結前三年度於氣體計量技術的發展成果，已完成十數種以上氣瓶型式驗證參考物質生產，並通過系統查驗，國際比對，及國際同儕評鑑等品管措施，證明所生產驗證參考物質的品質與技術量能的國際等同性，持續以國家度量衡標準實驗室之名義提供國內外標準氣體的供應驗證服務。

此外，延續104年度技術成果，採用液體注入（Syringe Injection），滲透管（Permeation Tube）或擴散腔（Diffusion Cell）等技術建構完成線上動態混合氣體配製技術，物種類別以室內空氣品質管理所要求之甲醛，及環境空氣品質監測相關之微量硫氧化物（SO₂）分析儀具之校正為主。上述技術的發展將團隊的技術服務規格成功由ppm等級推展至ppb等級，搭配高壓氣體中微量金屬含量分析技術的建立，讓技術團隊的能力晉升國際先驅。

在成果運用推動策略方面，環保產業氣狀污染物檢測及科技產業製程氣體純度分析鑑定的應用為成果運用推動的兩大重點方向。針對環保產業氣狀污染物檢測，技術團隊已掌握關鍵合作對象：環保署環境監測及資訊處、環境檢驗所，與瑩諮科技公司、利得科技、臺灣賽默飛世爾、日商臺灣堀場等；針對製程氣體純度鑑定分析，技術團隊已掌握關鍵客戶：德商林德氣體公司，由團隊之技術成果吸引該氣體廠投資臺灣，以500萬歐元於台中港區設置臺灣電子氣體研發中心，並透過合作備忘錄與合作協議書簽署的方式，共同進行經濟部全球伙伴研發計畫的爭取。

促進跨部會資源整合與合作，是本期計畫之另一重要成果。在104至105年計畫執行過程中，延續103年度與行政院環保署的合作洽談，協助針對空氣品質監測儀器（包含氣狀物與懸浮微粒）之性能驗證方式提供建議，不僅成功運作儀器性能比對測試平臺，進行國內臭氧標準之國際連結，以跨部會合作方式參與BIPM.QM-K1之國際比對，讓國內臭氧監測結果取得國際等同之認可。

本計畫氣體計量標準分項成功於臺灣建立一個世界級的技術團隊，在各國家實驗室中，是第一個將氣體純度分析技術作系統性整合（包含氣狀物分析，與微粒中金屬成分分析），且積極開發電子級特殊氣體鑑識技術的專業團隊。在後續的發展上，106年未能取得科專計畫的持續支持，唯盼107年可有相關政

府資源持續投注，以確保團隊可長期運作。環境感測物聯網是目前政府推動的重要政策目標，感測元件之性能驗證與確效相對於目前所運用的分析儀與監測器面臨著更多的挑戰。技術團隊將以此為目標，尋求跨部會資源的投入，以感測元件性能驗證為標的，進行驗證技術系統的設計與規劃。

二、民生安全管制物質計量標準分項

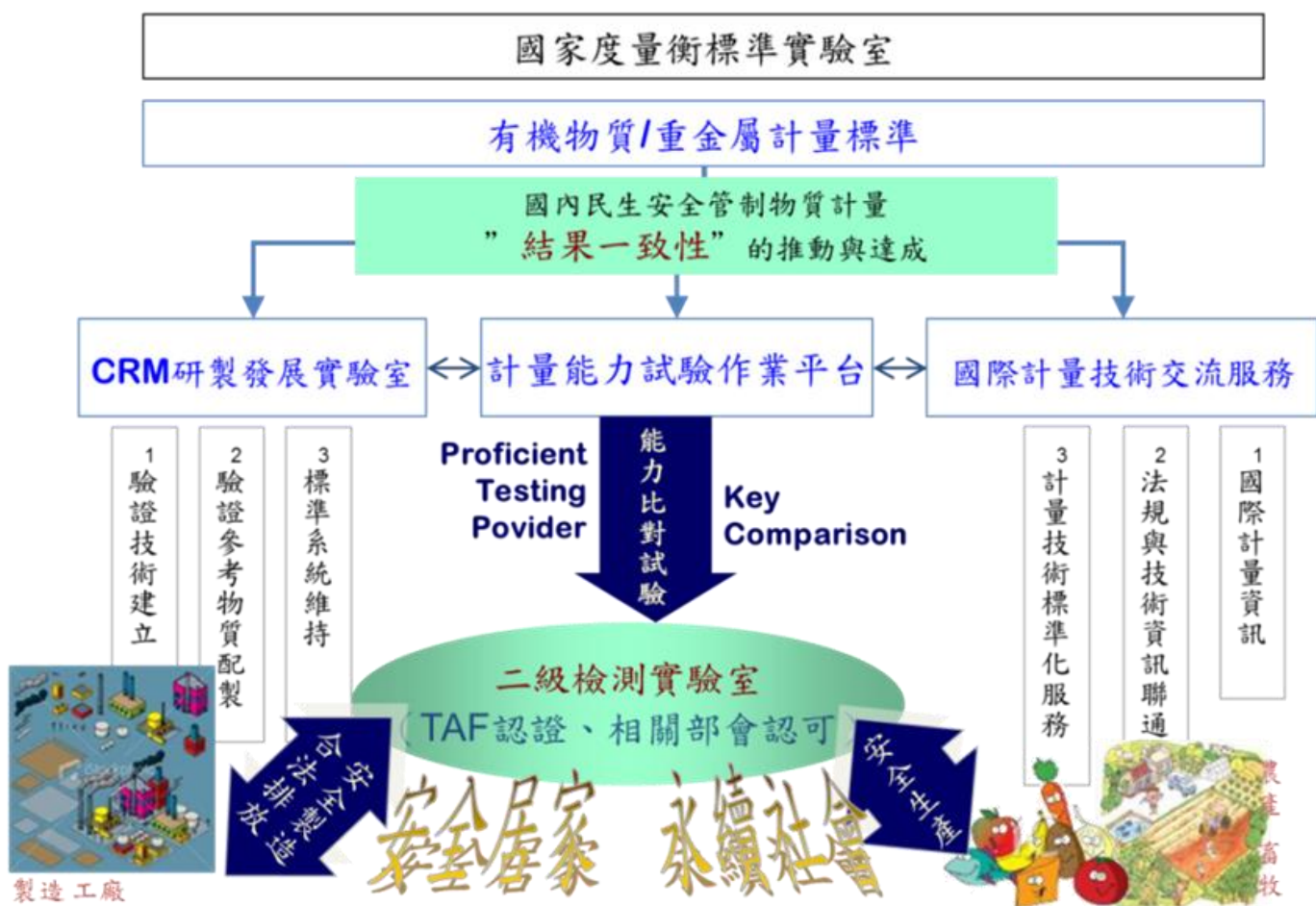
我國與國際各國皆有制定法令限定特定物質含量標準。具備精準的量測能力，亦即量測之可追溯性與檢測結果之可比較性，對於社會運作、商品交易、國際貿易至為關鍵。因此，產業對於化學物質質量測技術的開發與分析物標準品的取得有著迫切需求。

檢視國內檢測產業無論對於有機或無機領域，包含環境檢驗、食品/農業檢驗等業別，皆已具備良好檢測能力，但用以實現計量追溯與量測系統確效的標準品於國內並不易取得，目前國內事業主管機關雖有負責執行實驗室能力試驗的中心實驗室，但相關實驗室目前亦尚未以 ISO Guide 34 系統運作比對用標準品的技術與品質管理。也因此，不同體系實驗室(如：環檢、食品藥物體系等)量測結果的一致性，分析報告的擴充運用性，乃至於國際間相互認可，尚待整合與建立連結。

本計畫以運作國家度量衡標準實驗室之角色，本年度無機標準計量技術研究主要建立電子級試劑純度分析技術以及超微量砷及汞物種分析技術，針對國內二級分析實驗室無法提供服務之超微量無機元素濃度範圍(ppt level)建立分析技術，滿足產業對於電子級試劑中金屬不純物之濃度分析需求。研究中利用具備同時掃描多物種能力的感應耦合電漿質譜儀搭配離子濃縮晶片技術及自動化標準添加系統，建立氨水基質中不同元素之檢量線，物種包含 Al、Cu、Ca、Fe、Mg、K、Na、As、Se、Pb、Cd、及 Hg，檢量線濃度範圍由 ng/kg 至 100 ng/kg，各元素之偵測極限皆小於 20.0 ng/kg，背景當量濃度約在 0.9 至 23.5 ng/kg 之間，足以滿足超微量無機元素分析之需求。除了電子級溶劑之外，物種濃度分析技術亦是目前環境及食品產業關心的議題之一。本計畫建立完成超微量汞及砷物種分析技術，其中各砷物種之偵測極限分別為 10.5 ng/kg (五價砷)、13.1 ng/kg (甲基砷)、1.9 ng/kg (三價砷)以及 4.5 ng/kg (二甲基砷)；二價汞及甲基汞之偵測極限分別為 31.4 及 25.4 ng/kg。完成電子級試劑純度分析技術後，進一步將此技術應用於電子級氨水內無機不純物濃度分析用途，並協助國內電子級氨水製造商(宏廣新技)進行電子級氨水純度分析，宏廣新技股份有限公司亦規

劃於 2017 年投資 2000 萬建立電子級試劑純度研究實驗室。

本計畫依據過去建立之相關分析及配製技術，以靜態配製法（重量法）建立甲醇中鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯（DEHP in Methanol），配製之濃度值為 50.0 mg/kg，相對擴充不確定小於 6%，為目前國內首項環境荷爾蒙驗證參考物質。目前有關塑化劑檢驗之全國認證基金會（Taiwan Accreditation Foundation, TAF）認可實驗室共有 20 家，包含政府機關（台北市政府衛生局）、檢驗機構（全國公證檢驗股份有限公司、臺灣檢驗科技股份有限公司等）與製造廠（義美食品股份有限公司、統一企業股份有限公司等），此系統所生產之塑化劑標準品可提供 TAF 認可實驗室作為檢驗系統之查核樣品，確認其系統狀態，縮短需自國外購買標準品之時程，並依照圖四十八模式透過 CRM 供應以及國內能力試驗支援角色協助國內於民生安全管制物質量測品質的提升，提高民眾對於各實驗室之檢測結果的信心。



圖四十九：有機物質與重金屬量測技術之產業運用規劃說明

附 件

柒、附件

附件一、新台幣3百萬元以上(含)之儀器設備清單

三百萬元以上科學儀器設備彙總表

機關（學校）名稱：經濟部標準檢驗局

單位：新臺幣元

編號	儀器名稱	使用單位	單位	數量	單價	總價	優先順序	備註
1	多成分氣狀物濃度分析系統	工研院量測中心	台	1	4,500,000	4,500,000	1	
2	HPLC-UV/Vis-Fluorescence	工研院量測中心	台	1	3499,000	3499,000	1	

填表說明：

- 1.本表中儀器名稱以中文為主，英文為輔。
- 2.本表中之優先順序欄內，係按各項儀器採購之輕重緩急區分為第一、二、三優先

編號	儀器名稱	使用情形說明
1	多成分氣狀物濃度分析系統	本設備已於8月份完成收貨驗收，並應用於動態產生低濃度硫化物（SO ₂ ，(50~1000) ppb），以及N ₂ O/N ₂ 與多成分揮發性有機物配製技術建立。
2	HPLC-UV/Vis-Fluorescence	本設備已於8月份完成收貨驗收，並應用於懸浮微粒中之成分及物種分析，同時未來可應用於環境、食品、藥物及生物樣品中Hg、As、Cr、及Se等物種之分析用途。

附件二、新台幣 1 百萬元以上(含)之儀器設備清單

新台幣一百萬元以上儀器設備清單

單位：新臺幣元

儀器設備名稱 (中/英文)	主要功能規格	預算數	單價	數量	總價	備註
無						

註：凡單價 300 萬元以下之機儀器設備，均由量測中心以自有資金購置。

附件三、國外出差人員一覽表

■ 短期訓練

出差性質	主要內容	出差機構/國家	期間	參加人員姓名	在本研究擔任之工作	對本研究之助益	計畫書項次
參加會議、拜訪機構	參加 14th APMP GAWG Workshop 研討會，進行論文發表，展現計畫技術能量，並拜訪韓國國家標準與科學研究院，瞭解亞太地區發展態勢。	蒙古國家計量研究院/ 蒙古、韓國國家標準與科學研究院/ 韓國	105.07.25 ~ 105.08.04	張君綾	氣體分析儀 濃度驗證技術執行	<ul style="list-style-type: none"> 針對計畫研究成果進行論文發表，展現計畫技術之能量，藉由會議與其它國家標準實驗室及產學研之氣體領域專家進行技術交流，瞭解亞太地區發展態勢，藉此蒐集國際氣體計量化學發展趨勢建立專業人脈，增進民生化學計量氣體化學技術能力。 至韓國國家標準與科學研究院實驗室參訪，其為目前亞太地區少數發展原級甲醛產生系統的國家之一，藉由拜訪以取得最新的甲醛配製技術與分析技術，除有助本計畫獲取國際上氣體計量化學與分析技術相關專業知識與經驗之外，也可增進民生化學計量氣體化學技術能力，建立國際專業人脈，及累積計畫廣度與深度能量。 	1(1)

出差性質	主要內容	出差機構/國家	期間	參加人員姓名	在本研究擔任之工作	對本研究之助益	計畫書項次
參加會議	參加 14th APMP GAWG Workshop 研討會, 進行論文發表, 展現計畫技術能力, 瞭解亞太地區發展態勢。	蒙古國家計量研究院/蒙古	105.07.25 ~ 105.07.29	黃烱坤	VOCs 氣體配置技術建立與鋼瓶氣體濃度驗證分析	<ul style="list-style-type: none"> 針對計畫研究成果進行論文發表, 廣宣技術成果, 並可與亞太地區其它國家標準實驗室, 以及產學研之氣體領域專家進行技術交流及經驗分享, 藉此蒐集國際氣體計量化學發展趨勢, 掌握最新動態, 建立國際專業人脈, 鋪陳計畫國際接軌, 累積計畫廣度與深度能量。 瞭解亞太地區其它國家對於氣體計量之發展現況與相關需求, 以及其產業界所面臨之問題, 除有助本計畫掌握國際合作之機會, 也可預估並提早因應國內產業界可能面臨之問題, 作為計畫往後規劃之參考。 	1(2)

出差性質	主要內容	出差機構/國家	期間	參加人員姓名	在本研究擔任之工作	對本研究之助益	計畫書項次
參加會議	<p>參加 2016 年度化學物量委員會-氣體分析工作小組會議及拜訪荷蘭凡史維登實驗室，藉由國際性計量會議的參與瞭解並取得各國計量技術發展現況，與各國計量專家進行技術專業討論，提升我國氣體計量標準建立之技術品質，以利未來建構完整化學計量追溯鏈。</p>	<p>葡萄牙國家計量院/葡萄牙、凡史維登實驗室/荷蘭</p>	<p>105.10.8 ~ 105.10.19</p>	<p>林采吟</p>	<p>協同計畫主持人暨氣體分項主持人</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 藉由會議的參與，瞭解目前各區域組織內各國的技術比對現況，以及國際比對可能之新增項目，並向內圈比對主辦國提出比對項目的申請規劃，確認比對項目與技術規格之可行性，爭取於亞太地區盡快能安排同等效力之關鍵比對，以利 NML 參與，進行建立國內自主追溯之國際等同性。 • 因應 CMC 登錄申請制度的改變，與 CCQM-GAWG 主席討論 2017-2018 核心混合氣體關鍵比對之申請期程與最適規劃，以利讓國家氣體量測標準的技術能量可以最佳時效方式登錄於 CMC，落實國內氣體濃度量測之各項法規追溯政策。 	<p>2</p>

出差性質	主要內容	出差機構/國家	期間	參加人員姓名	在本研究擔任之工作	對本研究之助益	計畫書項次
參加會議	<p>參加第 3 屆仿生創意科技工程 (Nature Inspires Creativity Engineers, N.I.C.E.) 國際研討會, 蒐集最新的化學分析技術發展相關訊息, 並於會後將前往英國國家物理實驗室 (NPL) 進行工業排放量測技術討論, 主要探討煙囪排放模擬器 (Gas stack simulator) 及周界場域排放量測技術 (Area source emission facility) 並藉此確認目前國際上各單位的最新研發進展。</p>	<p>法國 尼斯、英國 國家物理實驗室/英國</p>	<p>105.10.14 ~ 105.10.28</p>	<p>張君綾</p>	<p>氣體分析儀濃度驗證技術執行</p>	<ul style="list-style-type: none"> • N.I.C.E 研討會共分為 3 個主題進行, 分別為(1) 奈米科技 (Nano Tech); (2) 生物科技(Bio Tech); (3) 智慧科技 (Smart Tech), 藉由參加第3屆N.I.C.E. 國際研討會可取得最新的化學分析技術發展相關訊息, 於會議中亦可蒐集國際奈米化學最新發展趨勢以及經驗交流。 • 藉此確認目前國際上各個單位的最新研發進展, 除有助本計畫吸取歐洲氣體計量化學與分析技術相關專業知識與經驗之外, 也可增進民生化學計量氣體化學技術能力, 建立國際專業人脈, 鋪陳計畫國際接軌, 累積計畫廣度與深度能量。 	<p>4</p>

■ 長期訓練

出差性質	主要內容	出差機構/ 國家	期間	參加人 員姓名	在本計畫 擔任之工 作	對本計畫之助益	出國 項次
國際合作 研究	國際合作研 究,進行甲醛參 考標準氣體動 態產生技術研 究與量測技術 合作開發	日本計量 研究院/日 本	105.4.24 ~ 105.6.04	楊逸群	子項計畫 主持人及 甲醛氣體 分析設備 校正系統 建置	<ul style="list-style-type: none"> 進行甲醛系統之不純物分析研究、磁浮天秤設定探討,以縮短國家度量衡標準實驗室建立甲醛國家標準系統之研發時程。 蒐集甲醛和水氣計量領域世界趨勢,以為規劃參考,持續精進國家度量衡標準實驗室之相關量能。 與日本獨立行政法人產業技術總合研究所・計量研究所進行光腔衰盪光譜技術形式氣體分析儀之研究探討,並將結果帶回臺灣,精進計畫氣體分析技術能力。 	3
國際合作 研究	國際合作研 究,進行揮發性 有機物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 驗證參 考物質配製之 研究探討	韓國國家 標準與科 學研究院/ 韓國	105.7.31 ~ 105.9.03	黃焯坤	VOC 氣體 配置技術 建立與鋼 瓶氣體濃 度驗證分 析	<ul style="list-style-type: none"> 了解韓國在 VOCs 原級標準氣體之研製系統設計,並以我國目前之設計比較,以取雙方優點來精進目前系統。 與韓國國家標準與科學研究院-氣體分析中心進行 VOCs 驗證參考物質配製之研究探討,並將結果帶回臺灣,精進計畫氣體配製技術能力,以縮短國家度量衡標準實驗室建立 VOCs 驗證參考物質國家標準系統之研發時程。 	5

附件四、專利成果統計一覽表

專利申請

項次	類別	專利名稱	官方申請日	申請國家	申請案號/專利號碼	申請人
無						

專利獲證

項次	類別	專利名稱	獲證日期	申請國家	專利起迄期	專利號碼
無						

附件五、論文一覽表

研討會論文

項次	論文名稱	發表日期	技資編號	會議名稱	作者	國家	頁數
1	甲醛計量標準系統之建置進展	105.04.21	07-5-A5-0038	環境分析化學研討會	楊逸群,張佳偉,	中華民國	poster34
2	懸浮微粒檢測儀器性能平行比對研究	105.04.21	07-5-A5-0043	環境分析化學研討會	林采吟,黃欣俊,張順欽	中華民國	A-5
3	應用標準氣體進行室外空氣品質監測	105.07.27	07-5-A5-0092	Workshop of APMP/TCQM GAS Analysis Working Group	張君綾,楊逸群,張佳偉	蒙古	Session VI
4	利用單一顆粒感應耦合電漿質譜技術進行氮氣中粒子不純物之分析	105.07.26	07-5-A5-0093	Workshop of APMP/TCQM GAS Analysis Working Group	林芳新,劉益宏,徐繹翔	蒙古	poster
5	氮氣中一氧化二氮原級參考物質研製	105.07.26	07-5-A5-0091	Workshop of APMP/TCQM GAS Analysis Working Group	黃焯坤,鄭瑞翔,劉信旺,林采吟	蒙古	Session III
6	應用修飾石墨烯-二氧化鈦之晶片搭配光催化還原系統及高效液相層析串聯感應耦合電漿質譜系統針對無機硒離子進行物種分析	105.05.21	07-5-A5-0132	第 22 屆分析技術交流研討會	施宗廷,趙珮君,孫毓璋	中華民國	B13
7	懸浮微粒監測儀器與採樣器之性能測試與不確定度評估	105.07.26	07-5-A5-0200	Workshop of APMP/TCQM GAS Analysis Working Group	林采吟,張君綾,詹國鴻,吳重毅	蒙古	Session II
8	臺灣半導體工業之溫室氣體排放減量	105.11.11	07-5-A5-0199	Workshop: Metrology for the Climate Change	林采吟,林承翰,邱信夫	越南	Session I
9	N ₂ O in N ₂ 溫室氣體排放量測追溯之原級參考混合氣研製	105.11.25	07-5-A5-0215	臺灣化學工程學會暨科技部化工學門成果發表會	黃焯坤,鄭瑞翔,劉信旺,林采吟	中華民國	poster
10	多成分揮發性有機物標準氣體研製	105.11.25	07-5-A5-0216	臺灣化學工程學會暨科技部化工學門成果發表會	劉信旺,黃焯坤,徐繹翔	中華民國	poster

項次	論文名稱	發表日期	技資編號	會議名稱	作者	國家	頁數
11	利用單一粒子感應耦合電漿質譜技術進行氮氣中粒子不純物分析探討	105.11.25	07-5-A5-0217	臺灣化學工程學會暨科技部化工學門成果發表會	徐繹翔,林芳新,劉益宏	中華民國	poster

期刊論文

項次	論文名稱	發表日期	技資編號	期刊名稱	作者	國家	頁數
1	參與國際比對活動以檢視 NML 氣體化學計量能力	105.05.24	07-5-A5-0052	量測資訊雙月刊	劉信旺	中華民國	29
2	臭氧計量技術-標準參考光度計之原理與近況	105.05.01	07-5-A5-0054	量測資訊雙月刊	楊逸群	中華民國	17-20
3	半導體產業中高壓氣體內粒子成分及濃度量測技術之建立	105.05.02	07-5-A5-0055	量測資訊雙月刊	徐繹翔,林芳新,張自豪	中華民國	63
4	車輛排氣多成份原級參考混合氣供應驗證技術	105.05.01	07-5-A5-0056	量測資訊雙月刊	鄭瑞翔,劉信旺,黃炯坤,林采吟	中華民國	21-28
5	單一顆粒感應耦合電漿質譜技術簡介	105.05.02	07-5-A5-0057	量測資訊雙月刊	林芳新,徐繹翔,陳威宏	中華民國	49-55
6	甲醇中鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯配製程序與濃度不確定度評估	105.09.01	07-5-A5-0129	量測資訊雙月刊	葉明泓	中華民國	60-64
7	製備應用於水體樣品中微量金屬元素之固相萃取微晶片	105.07.31	07-5-A5-0116	Journal of Visualized Experiments	徐繹翔,施宗廷,孫毓璋,陳順娘,陳秉鴻,林泱蔚	美國	1-8

附件六、研究報告一覽表

技術報告

項次	資料名稱	產出日期	技資編號	語言	列管等級	作者	頁數
標準系統運作類技術文件							
1	氣瓶氣體充填質量與混合氣濃度驗證程序-注射法	105.10.11	07-3-A5-0132	中文	非機密	劉信旺,鄭瑞翔,黃炯坤,林采吟	27
2	甲醛氣體分析設備校正系統評估報告	105.10.07	07-3-A5-0144	中文	非機密	楊逸群,張君綾	24
3	氣瓶氣體充填質量與混合氣濃度評估報告-注射法	105.10.11	07-3-A5-0133	中文	非機密	劉信旺,黃炯坤,鄭瑞翔	53
4	甲醛氣體分析設備校正程序	105.07.26	07-3-A5-0122	中文	非機密	楊逸群	15
5	甲醇中鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯配製質量與濃度評估報告-秤重法	105.10.25	07-3-A5-0108	中文	非機密	徐繹翔,劉益宏	19
6	甲醇中鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯配製質量與濃度驗證程序-秤重法	105.10.25	07-3-A5-0107	中文	非機密	徐繹翔,劉益宏	9
7	氣瓶氣體充填質量與混合氣濃度評估報告-秤重法	105.09.08	07-3-A3-0180	中文	非機密	鄭瑞翔,黃炯坤,劉信旺,林采吟	36
產業服務類技術文件							
8	BIPM.QM-K1 臭氧量測標準比較結果報告	105.10.27	07-3-A5-0181	中文	非機密	林采吟	29
9	水氣含量產生與量測技術研究	105.10.27	07-3-A5-0183	中文	非機密	張佳偉,楊逸群	16
10	原級參考混合氣濃度穩定度查驗報告 (N ₂ O in N ₂ 及 H ₂ S in N ₂)	105.09.30	07-3-A5-0123	中文	非機密	鄭瑞翔,劉信旺,黃炯坤,林采吟	19
11	電子級氨水中無機不純物濃度評估技術報告	105.06.27	07-3-A5-0113	中文	非機密	徐繹翔,林芳新	11
12	原級參考混合氣濃度檢驗與穩定度評估報告 (C ₂ H ₅ OH in N ₂ 及 VOCs in N ₂)	105.10.11	07-3-A5-0134	中文	非機密	劉信旺,黃炯坤,鄭瑞翔	22
13	滲透管式微量硫化物濃度量測與配製技術	105.10.12	07-3-A5-0168	中文	非機密	張君綾,楊逸群	15
14	超微量汞物種量測評估技術報告	105.08.25	07-3-A5-0140	中文	非機密	林芳新,劉益宏,徐繹翔	17
15	原級參考混合氣濃度檢驗評估報告 (N ₂ O in N ₂ 及 H ₂ S in N ₂)	105.07.26	07-3-A5-0076	中文	非機密	鄭瑞翔,劉信旺,黃炯坤	10

☑ 出國訓練報告

項次	資料名稱	產出日期	技資編號	語言	列管等級	作者	頁數
1	甲醛與微量水氣原級系統建置與評估國際合作（與日本獨立行政法人產業技術總合研究所・計量研究所）報告	105.07.04	07-3-A5-0106	中文	非機密	楊逸群	26
2	揮發性有機物驗證參考物質研製技術討論與建置技術研習與國際合作訓練報告	105.09.30	07-3-A5-0139	中文	非機密	黃炯坤	25

附件七、研討會/成果發表會/說明會一覽表

研討會

項次	研討會名稱	日期	舉辦地點	主/協辦	參與廠家數	參加人數	備註
1	臭氧標準與流量校驗系統研習會	105.06.24	新竹	主辦	5	20	
2	氣體原物料純度驗證分析技術研習會	105.09.06	新竹	主辦	24	47	
3	室內空氣品質監測與計量追溯研習會	105.09.08	新竹	主辦	23	32	

附件八、中英文對照表

簡稱	全 名	中文譯稱
APMP	Asia Pacific Metrology Programme	亞太計量組織
APMP/TCQM	Asia Pacific Metrology Programme/ Technical Committee for Amount of Substance	亞太計量組織化學量技術委 員會
BIPM	Bureau International des Poids et Mesures	國際度量衡局
CMS	Center for Measurement Standards	量測中心
CIPM	Comité international des poids et mesures 《International Committee for Weights and Measures》	國際度量衡委員會
CIPM MRA	The CIPM Mutual Recognition Arrangement	國際度量衡委員會相互認可 協定
CCQM	Consultative Committee for Amount of Substance – Metrology in Chemistry	化學計量物量諮詢委員會
CCQM-GAWG	Consultative Committee for Amount of Substance – Metrology in Chemistry-Gas Analysis Working Group	化學計量物量諮詢委員會氣 體分析工作小組
CERI	Chemicals Evaluation and Research Institute (Japan)	化學評估與研究機構（日本）
CMC	Calibration and Measurement Capabilities	校正與量測能力
CRDS	Cavity Ring-Down Spectroscopy	共振腔振盪衰減頻譜
CRM	Certified Reference Material	驗證參考物質
CGPM	The General Conference on Weights and Measures (Conférence Générale des Poids et Mesures)	國際度量衡大會
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazine	2,4-二硝基苯肼
EDCs	Endocrine Disrupting Chemicals	內分泌干擾物質
EC	Emerging Contaminant	新興污染物
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy	傅立葉紅外光譜儀
GAWG	Gas Analysis Working Group	氣體分析工作小組（隸屬於國 際度量衡委員會下）
GC-DID	Gas chromatography -Discharge Ionization Detector	氣相層析儀放電離子偵測器
GC-FID	Gas chromatography –Flame Ionization Detector	氣相層析儀火焰離子偵測器
GC-TCD	Gas chromatography-Thermal	氣相層析儀熱導偵測器

簡稱	全 名	中文譯稱
	Conductivity Detector	
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	高效能液相層析
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry	感應耦合電漿質譜
IDMS	Isotope dilution mass spectrometry	同位素稀釋質譜法
KCDB	Key Comparison Database	國際比對資料庫
KRISS	Korea Research Institute of Standards and Science	韓國標準與科學研究院
LED	Light-Emitting Diode	發光二極體
MAE	Microwave-Assisted Extraction	微波輔助萃取法
MPE	Maximum Permissible Errors	最大容許誤差
NIM	National Institute of Metrology	中國計量科學研究院
NIMT	National Institute of Metrology (Thailand)	泰國國家計量研究院
NIST	National Institute of Standards and Technology	美國國家標準與技術研究院
NMC/A*STAR	National Metrology Centre / Agency for Science, Technology and Research	國家計量中心/新加坡科學技術研究局
NMIJ/AIST	National Metrology Institute of Japan / The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology	日本計量標準總和中心/產業計量綜合研究所
NMISA	National Metrology Institute of South Africa	南非國家計量研究院
NML	National Measurement Laboratory	國家度量衡標準實驗室
NPL	National Physical Laboratory	英國國家物理研究院
NPLI	National Physical Laboratory of India	印度國家物理研究院
OIML	International Organization of Legal Metrology	國際法定計量組織
PBDEs	Polybrominated diphenyl ethers	多溴二苯醚
PDHID	Pulsed Discharge Helium Ionization Detector	脈衝放電氦離子化偵測器
PGVP	Protocol Gas Verification Program	標準氣體認證計畫
POPs	Persistent Organic Pollutants	持久性有機汙染物
QMS	Quadrupole mass analyzer	四極柱質量分析儀
RFID	Radio Frequency IDentification	無線射頻辨識
SRM	Standard Reference Material	標準參考物質
SCL	Standard and Calibration Laboratory	標準與校正研究所/香港
TCD	Thermal Conductivity Detector	熱導偵測器
UME	National Metrology Institute of Turkey	土耳其國家計量研究院
VSL	Van Swinden Laboratory	荷蘭國家計量院

附件九、研究成果統計表

分項計畫名稱	專利權 (項數)		著作權 (項數)	論文 (篇數)		一般研究報告 (篇數)			技術創新 (項數)				技術 引進 (項數)	技術移轉		技術服務		研討會		
	獲證	申請		期刊	研討會	技 術	調 查	訓 練	產 品	製 程	應 用 軟 體	技 術		項 數	廠 家	項 數	廠 家	場 次	人 數	日 數
氣體化學計量標準技術分項	0	0	0	3	8	11	0	1	0	0	1	3	0	4	5	39	36	2	52	2
民生安全管制物質計量標準分項	0	0	0	4	3	4	0	1	1	0	0	1	0	2	2	27	23	1	47	1
合 計	0	0	0	7	11	15	0	2	1	0	1	4	0	6	7	66	59	3	99	3

註：(1) 技術創新一欄中所謂產品係指模型機、零組件、新材料等。

(2) 專利權及著作權項數以當年度核准項目為主，若為申請中案件則於次年度中列報。

(3) 研討會含在職訓練、成果發表會、說明會及論壇。

附件十、參考文獻索引

編號	資料出處
氣體化學計量標準技術分項	
1-1	ISO 6145-10:2008 Gas Analysis-Preparation of Calibration Gas Mixtures Using Dynamic Volumetric Methods_ Permeation Method.
1-2	甲醛氣體分析設備校正系統評估報告，07-3-A5-0144，初版，工研院量測技術發展中心，2016年。
1-3	Sensors and Actuators A 2014, 216, 19–27.
1-4	Sensors and Actuators A 2016, 241, 152–160.
1-5	Sensors and Actuators A 2011, 165, 230–238.
1-6	ISO 6145-7:2009, Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods —Part7: Thermal mass-flow controllers.
1-7	ISO 6143:2001 Gas analysis -- Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures.
1-8	ISO Guide 34:2009 General requirements for the competence of reference material producers.
1-9	ISO 6142: 2001 Gas analysis -- Preparation of calibration gas mixtures -- Gravimetric method.
1-10	空氣品質監測網品質保證作業規範， http://taqm.epa.gov.tw/taqm/tw/b0803.aspx .
1-11	BIPM.QM-K1， http://www.bipm.org/en/bipm/chemistry/gas-metrology/ozone-comparisons.html .
1-12	國際度量衡相互認可協議成員清單， http://www.bipm.org/en/cipm-mra/ .
1-13	BIPM KCDB， http://kcdb.bipm.org/appendixB/appbresults/bipm.qm-k1/bipm.qm-k1_Mar15.pdf .
1-14	J. E. Norris, “Ozone Measurement Traceability with the NIST Standard Reference Photometer”, 2011.
1-15	R. J. Paur, A. M. Bass, J. E. Norris, and T. J. Buckley, “Standard Reference Photometer for the Assay of Ozone in Calibration Atmospheres”, NISTIR 6963, 2003.
1-16	J. Viallon, P. Moussay, J. E. Norris, F. R. Guenther, and R. I. Wielgosz, “A Study of Systematic Biases and Measurement Uncertainties in Ozone Mole Fraction Measurements with the NIST Standard Reference Photometer”, Metrologia 2006, 43, 441-450.
1-17	J. E. Norris, S. J. Choquette, J. Viallon, P. Moussay, R. I. Wielgosz, and F. R. Guenther, “Temperature Measurement and Optical Path-Length Bias Improvement Modifications to National Institute of Standards and Technology Ozone Reference

編號	資料出處
	Standards”, J. Air Waste Manag. Assoc. 2013, 63, 565-574.
1-18	ISO/IEC 17043:2010 Conformity assessment -- General requirements for proficiency testing.
1-19	EPA traceability protocol for assay and certification of gaseous calibration standards, EPA/600/R-12/531, 2012.
1-20	王文中，統計學與 EXCEL 資料分析之實習應用，博碩文化，2000。
1-21	ISO/IEC Guide 98-3:2008, Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM: 1995).
1-22	ISO 6143:2001 Gas analysis -- Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures.
1-23	ISO Guide 34:2009 General requirements for the competence of reference material producers.
1-24	ISO 6142: 2001 Gas analysis -- Preparation of calibration gas mixtures -- Gravimetric method.
民生安全管制物質計量標準分項	
2-1	Demirbas, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. Prog. Energy Combust. Sci. 2004, 30, 219–230.
2-2	Williams, A.; Jones, J.M.; Ma, L.; Pourkashanian, M. Pollutants from the combustion of solid biomass fuels. Prog. Energy Combust. Sci. 2012, 38, 113–137.
2-3	Lee, S., Bi, X., Reed, R.B., Ranville, J.F., Herckes, P. and Westerhoff, P. Nanoparticle Size Detection Limits by Single Particle ICP-MS for 40 Elements, Environ. Sci. Technol. 2014, 48, 10291–10300.
2-4	Shih, T.T., Hsu, I.H., Chen, P.H., Chen, S.N. Tseng, S. H., Deng, M.J., Lin, Y.W. Sun, Y.C., Fabrication of a Dipole-assisted Solid Phase Extraction Microchip for Trace Metal Analysis in Water Samples, Journal of Visualized Experiments, 2016, e53500, 1-8.
2-5	Cao, X. L., Phthalate Esters in Foods: Sources, Occurrence, and Analytical Methods. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 9, 21-43, 2010.
2-6	United States Environmental Protection Agency, Technical Factsheet on: Di(2-EthylHexyl)Phthalate (DEHP). Available at: www.epa.gov . Accessed 1 September, 2015.
2-7	World Health Organization, Chemical Fact Sheets 12.53: Di(2-EthylHexyl)Phthalate (DEHP). Available at: www.who.int . Accessed 1 September, 2015.
2-8	ISO/IEC Guide 98-3:2008, Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)

附件十一、新擴建系統查驗

本年度於 105.10.27 針對質量法高壓混合氣體供應驗證系統 (C08)、甲醛氣體分析設備校正系統 (C11) 與質量法環境荷爾蒙供應驗證系統 (C12) 等三套系統進行系統新擴建之技術審查 (圖附 11-2)，邀請查驗委員黃炳照 教授 (國立臺灣科技大學/化學工程系，兼任查驗主席)、李耀坤 教授 (國立交通大學/應用化學系)、潘日南 副教授 (臺灣警察專科學校/消防安全科)、康育豪 經理 (財團法人工業技術研究院/綠能所通風系統研究室)、郭冠黎 技正 (經濟部標準檢驗局)、徐智遠 技正 (經濟部標準檢驗局)、王品皓 經理 (量測中心品質部) 等專家，審查結果為全數建議通過。三套標準系統完成新擴建後，未來將可提供濃度驗證計量追溯服務，使校正或測試實驗室的量測數值達應有的準確度，使各實驗室與各系統間之量測結果具備可比較性。新擴增後的系統技術服務能量服務能量如表附 11-1、表附 11-2 與表附 11-3 所述。本年度依循國際標準規範 (ISO Guide 34、ISO 6142、ISO 6142 與 ISO 17025 等) 所建置驗證參考物質配製系統與分析設備校正系統，將持續透過廣宣以及國內認證單位 (財團法人全國認證基金會，TAF) 推動相關之品管標準；而由國家實驗室所建立之技術標準，也將持續透過國際間之同儕評鑑 (CIPM MRA) 及 TAF 評鑑通過，確保技術平準達國際等同，並透過技術轉移，促進計量產業發展。



圖附 11-1：系統擴建查驗會議現場查驗執行狀況

表附 11-1：質量法高壓混合氣體供應驗證系統（C08）技術服務能量

參考混合氣	濃度範圍	相對擴充不確定度
CO in N ₂	1 μmol/mol ~ 100 mmol/mol	≤ 3.0 %
CO ₂ in N ₂	100 μmol/mol ~ 160 mmol/mol	≤ 1.2 %
CH ₄ in N ₂	100 μmol/mol ~ 100 mmol/mol	≤ 1.0 %
C ₃ H ₈ in N ₂	100 μmol/mol ~ 50 mmol/mol	≤ 1.0 %
CF ₄ in N ₂	100 μmol/mol ~ 3000 μmol/mol	≤ 1.0 %
SF ₆ in N ₂	10 μmol/mol ~ 1000 μmol/mol	≤ 1.5 %
NO in N ₂	50 μmol/mol ~ 2000 μmol/mol	≤ 2.0 %
SO ₂ in N ₂	50 μmol/mol ~ 2000 μmol/mol	≤ 1.5 %
O ₂ in N ₂	1 μmol/mol ~ 10 μmol/mol ; 1 mmol/mol ~ 10 mmol/mol ; 10 mmol/mol ~ 250 mmol/mol	≤ 3.0 % ≤ 1.5 % ≤ 1.0 %
CH ₄ in air	1 mmol/mol ~ 20 mmol/mol	≤ 0.8 %
CO+CO ₂ + C ₃ H ₈ in N ₂	CO: (5 to 40) mmol/mol CO ₂ : (50 to 160) mmol/mol C ₃ H ₈ : (100 to 1600) μmol/mol	CO: ≤ 0.8 % CO ₂ : ≤ 0.5 % C ₃ H ₈ : ≤ 1.0 %
N ₂ O in N ₂ *	100 μmol/mol ~ 1000 μmol/mol	≤ 1.5 %
H ₂ S in N ₂ *	10 μmol/mol ~ 100 μmol/mol	≤ 5.0 %
C ₂ H ₅ OH in N ₂ *	80 μmol/mol ~ 140 μmol/mol	≤ 5.0 %
VOCs in N ₂ * (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes)	1 μmol/mol	≤ 10 %

*為本年度新擴建量能

表附 11-2：甲醛氣體分析設備校正系統（C11）技術服務能量

參考混合氣	濃度範圍	相對擴充不確定度
HCHO (CH ₂ O) in N ₂	1 μmol/mol ~ 10 μmol/mol	≤ 2.0 %

表附 11-3：質量法環境荷爾蒙供應驗證系統（C12）技術服務能量

參考混合溶液	濃度範圍	相對擴充不確定度
DEHP in Methanol	50 mg/kg	≤ 6.0 %

附件十二、國際技術交流研究報告

本年度共計有兩個技術交流活動，分別是楊逸群博士前往日本 NMIJ 及黃炯坤副研究員前往韓國 KRISST，其目的與任務分述如下，

參與人員	出國時間	技術交流內容	備註
楊逸群	105.4.24-105.6.4	甲醛與微量水氣技術	
黃炯坤	105.7.29-105.9.3	揮發性有機物質標準氣體配製技術開發	

壹、甲醛與微量水氣技術

一、目的及任務

■ 甲醛原級系統建置與評估

2016 年為甲醛氣體分析設備校正系統建立的最後一年，希望藉由這次出差至日本獨立行政法人產業技術總合研究所·計量研究所的機會，吸取國外研究員的經驗充實與確保甲醛氣體分析設備校正系統的技術內涵與品質。另外，由於日本獨立行政法人產業技術總合研究所·計量研究所在甲醛量測技術的發展上處國際領先地位，此次合作亦可蒐集甲醛計量領域世界趨勢，以持續精進國家度量衡標準實驗室之相關量能。

■ 微量水氣原級系統與微量水氣分析技術探討

微量水氣於甲醛氣體分析設備校正系統中為主要之不純物，因此微量水氣的分析與微量水氣分析儀校正在甲醛氣體分析設備校正系統中扮演重要角色。日本獨立行政法人產業技術總合研究所·計量研究所於微量水氣校正系統與微量水氣分析儀（光腔衰盪光譜技術）之架設享譽國際，本次外差將與日方針對微量水氣校正系統與水氣分析儀架設進行討論，除了可以了解如何增進甲醛氣體分析設備校正系統中水氣不純物的分析能力外，亦將評估在我國建立與發展光腔衰盪光譜技術的可能性。

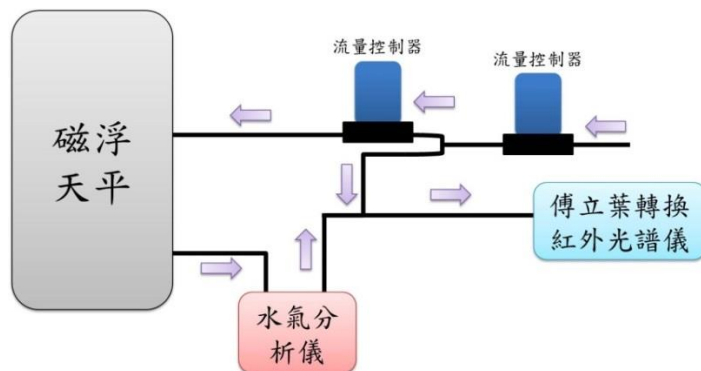
二、出國(或赴陸)內容概述及心得

1. 日本與我國甲醛原級標準系統設計比較

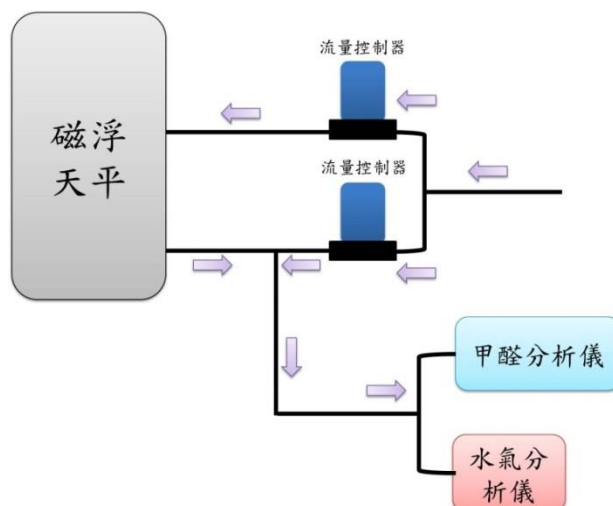
此次前來日本，重點項目即是了解日方在甲醛原級標準之系統設計，並以我國目前之設計比較，以取雙方優點來精進目前之系統。於此將對雙方目前之設計進行介紹與比較。

圖附 12-1 至圖附 12-3 分別是日方與我方(參考國際度量衡局之設計)的系統簡圖，

其中最大的不同有（一）日方之水氣分析儀設置在磁浮天平之後流量稀釋之前，我方則是在流量稀釋之後。（二）日方的流量控制為部分串聯，我方則為並聯。（三）日方使用傅立葉轉換紅外光譜儀作為甲醛之分析儀，我方則使用光腔衰盪光譜儀。（四）日方之水氣分析儀與甲醛分析儀為串聯設計，我方原始為並聯設計。



圖附 12-1：日本計量研究所甲醛原級標準系統簡圖



圖附 12-2：我國目前甲醛原級標準系統簡圖

第一點之差異會直接影響到甲醛濃度之量測公式，兩者之量測公式如下：

$$x_{\text{HCHO}} = \frac{\Delta m_{\text{HCHO}}/M_{\text{HCHO}}}{F_{\text{Total}}/M_{\text{N}_2}} = \frac{(\Delta m_{\text{tube}} - \Delta m_{\text{H}_2\text{O}})/M_{\text{HCHO}}}{F_{\text{Total}}/M_{\text{N}_2}} \quad (\text{日方之量測公式})$$

x_{HCHO} ：甲醛產生濃度

F_{Total} ：整體氮氣流量

M_{HCHO} ：甲醛莫爾質量

M_{N_2} ：氮氣莫爾質量

Δm_{tube} ：多聚甲醛滲透管之質量損耗率

Δm_{HCHO} ：多聚甲醛滲透管中甲醛所佔之質量損耗率

$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$ ：多聚甲醛滲透管中水氣所佔之質量損耗率

$$x_{\text{HCHO}} = \frac{P \times V_{m_{\text{N}_2}}}{F \times M_{\text{HCHO}}} - \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} \times M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{HCHO}}} \quad (\text{我方之量測公式})$$

P ：多聚甲醛滲透管之質量損耗率（即日方之 Δm_{tube} ）

$V_{m_{\text{N}_2}}$ ：氮氣之莫爾體積

F ：整體氮氣流量（即日方之 F_{Total} ）

M_{HCHO} ：甲醛莫爾質量

$x_{\text{H}_2\text{O}}$ ：水氣產生濃度

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ ：水氣莫爾質量

上述第一點除了量測公式之不同，也影響到水氣濃度之評估困難度。以日方之設計，水氣濃度的評估在稀釋之前，這表示該量測位置所得到的水氣濃度並不會因為想得到不同濃度甲醛（即進行稀釋）而有所變化，並且所得到的水氣濃度將較高（實際約在 120 nmol/mol）。以目前我方之設計，除了在進行不同濃度甲醛產生時水氣會有所變化，當稀釋倍數較高時，水氣濃度可能會降到約 10 nmol/mol，這對水氣的量測相當具有困難度，並且目前要進行約 10 nmol/mol 水氣之追溯在國內及國際上都有難度。

第二點認為差異不大，對於兩種方法而言兩個流量控制器都必須校正，不確定度亦要分開評估，串聯的方法或許能使第二個流量控制器較為穩定，但只要在流量控制器前端都有做好壓力控制，影響應不大。

第三點主要是在於甲醛分析儀器的挑選，對於日方所挑選之分析儀器-傅立葉轉換紅外光譜儀，其優點在於穩定性良好（依照國際度量衡局之數據，傅立葉轉換紅外光譜

儀和光腔衰盪光譜儀之穩定性分別約為 2 $\mu\text{mol/mol}$ 及 4~20 $\mu\text{mol/mol}$ ），並且可以同時獲得甲醛氣體中其他可能不純物的資訊，亦即在每次實驗進行中都能分析所配製之甲醛的純度。但是其缺點在於該儀器需要定期填充液態氮以冷卻其偵測器，如果液態氮量過少，會導致其光譜背景值變大，這在分析時間較長（如大於 8 小時）的實驗中常會是個問題。另外，此儀器在開始使用前需要進行分析條件（如掃描次數、掃描時間、偵測器感度）的微調，並且在分析結束後，仍需對獲得之光譜進行分析，才能換算成甲醛濃度，整體而言操作步驟瑣碎且複雜，對於剛接觸之校正人員就不友善。反觀我方所使用之光腔衰盪光譜儀，雖然其穩定性較傅立葉轉換紅外光譜儀差，但是操作簡易，無需任何設定也無需填充液態氮即可自動進行長時間持續量測。而由於此類分析儀皆以直讀式儀器方式設計，分析結果無需另外處理即可對應至甲醛濃度，對於一般使用者而言較為容易。另外，光腔衰盪光譜儀在甲醛的偵測上其偵測極限也較傅立葉轉換紅外光譜儀佳（約 15 nmol/mol 比 200 nmol/mol ）。

在第四點的比較上，水氣分析儀器與甲醛分析儀器在串聯時可以對相同氣體進行分析（前提是該分析方法要為非破壞性方法），而並聯的話則要把氣體分為兩道，亦即每個分析儀使用氣體總量的一半，這對於樣品分析有時候會有問題，因為某些氣體分析儀器會有最低氣體進樣量。在高濃度甲醛配製時，由於稀釋倍數低，整體氣體量可能低至 ~200 mL/min （毫升/分鐘），此時再被分一半則剩下 ~100 mL/min （毫升/分鐘），可能會有進樣流量太低而無法分析的問題，並且濃度平衡時間也需要較長。



圖附 12-3：日本計量研究所甲醛原級標準系統與負責人青木博士

2. 日本與我國甲醛原級標準系統不確定評估差異比較

不確定度評估於系統建置上是重要的一環，於日本期間，除了與日方討論系統架設

方式，亦針對不確定度評估的方式進行討論，以下將對雙方不確定度評估的方式進行比較。

如同上一篇所提及，由於系統架設稍微不同，因此量測方程式亦有些微差異，但是大致上仍然可以分為幾個重要的不確定度來源，分別為（一）多聚甲醛滲透管之質量損耗率（日方用 Δm_{tube} ，我方用 P ）的不確定度，（二）多聚甲醛滲透管中水氣所佔之質量損耗率的不確定度（日方用 $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$ ，我方則以水氣濃度 $x_{\text{H}_2\text{O}}$ 表示），（三）整體氮氣流量的不確定度（日方用 F_{Total} ，我方用 F ），（四）甲醛、氮氣、水莫爾質量的不確定度。其中在第一點之評估方式上雙方差異最大。

第一點多聚甲醛滲透管之質量損耗率的不確定度，其主要貢獻來源即為磁浮天平的穩定程度。日方對於此項的評估方式，是透過計算質量損耗率（時間對質量變化）之線性的不確定度：

$$\Delta m_{\text{tube},m} = \frac{\sum_k^n \{(t_{k,m} - \bar{t}_m)(y_{k,m} - \bar{y}_m)\}}{\sum_k^n (t_{k,m} - \bar{t}_m)^2}$$

k ：第 k 筆數據($k = 0, 1, \dots, n$)

$t_{k,m}$ ：與第 0 筆數據中間經過的時間

\bar{t}_m ： $t_{k,m}$ 的平均值

$y_{k,m}$ ：(經過時間為 t_k 時的質量) - (經過時間為 t_0 時的質量)

\bar{y}_m ： $y_{k,m}$ 的平均值

$$u^2(\Delta m_{\text{tube},m}) = \frac{\sum_k^n (y_{k,m} - \hat{y}_{k,m})^2}{(n-2) \sum_k^n (t_{k,m} - \bar{t}_m)^2}$$

而我方在此項上的評估則是按照 ISO 6145-10 中提供的方法，即取實驗中每固定時間間隔的滲透管質量損耗率，計算整體實驗中數組滲透管質量損耗率的標準差（例如整體實驗總共經過 3000 分鐘，以每 300 分鐘為一實驗條件，所以可取得 10 組滲透管質量

損耗率的數據)。在兩種方法所計算出來的不確定度上，日方的方法會較小。

在第二點的比較上，雙方使用的不確定度評估方式相同，都是水氣分析儀校正報告上的不確定度與重複性的總和，但是由於量測的差異，日日方會再將其轉換成 $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$ 。

$$u(x_{\text{H}_2\text{O},m}) = \sqrt{u_{\text{校正報告}}^2 + \sigma_{\Delta m_{\text{H}_2\text{O},m}}^2}$$

$$\Delta m_{\text{H}_2\text{O},m} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O},m} F_{\text{cell},m} M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{N}_2}}$$

$$u^2(\Delta m_{\text{H}_2\text{O},m}) = \Delta m_{\text{H}_2\text{O},m}^2 \left[\left(\frac{u(x_{\text{H}_2\text{O},m})}{x_{\text{H}_2\text{O},m}} \right)^2 + \left(\frac{u(F_{\text{cell},m})}{F_{\text{cell},m}} \right)^2 + \left(\frac{u(M_{\text{H}_2\text{O}})}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^2 + \left(\frac{u(M_{\text{N}_2})}{M_{\text{N}_2}} \right)^2 \right]$$

$x_{\text{H}_2\text{O},m}$ ：水氣的量測濃度

$F_{\text{cell},m}$ ：進入水氣分析儀的流量

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ ：水氣莫爾質量

M_{N_2} ：氮氣莫爾質量

在流量的不確定度上，雙方也使用相同的方法，皆是質流量控制器校正報告上的不確定度與重複性的總和。

$$u(F_{\text{Total}}) = \sqrt{u^2(F_{\text{Total}}) + u^2(F_{\text{Total,rep}})}$$

在莫爾質量的不確定度上，評估方式也是相同，皆是引用國際純化學和應用化學聯合會所發表之分子量表（IUPAC Atomic weights of the elements）之分子量分布範圍，並將其分子量分布範圍假設為矩形分佈，以計算其不確定度，數 B 類評估。不過因為雙

方所引用文獻發表年份不同（日方參考 2007 年文獻；我方參考 2013 年文獻），我方所評估之莫爾質量不確定度會稍高，但由於莫爾質量的不確定度在整體不確定度上的貢獻很小，因此差異不大。

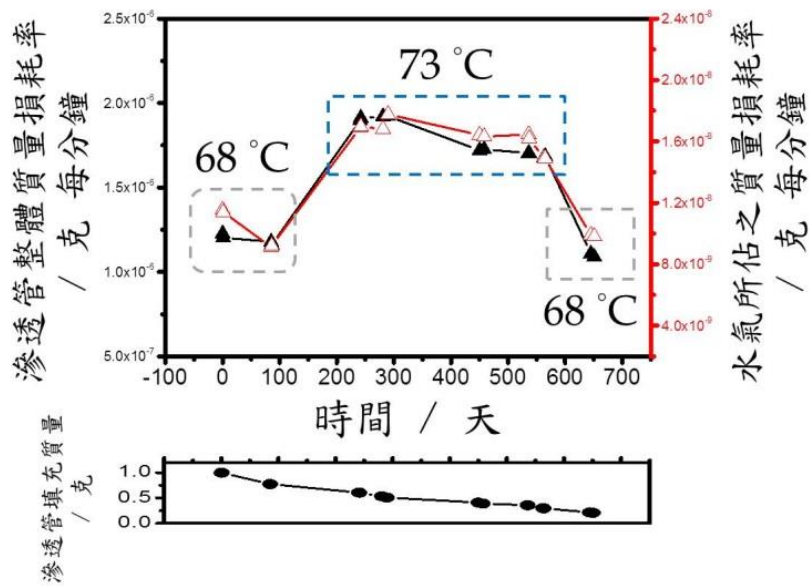
3. 甲醛滲透管滲透率穩定性評估國際合作

對於滲透管的滲透率而言，一般認為在滲透管填充質量剩餘 10 % 以上時，皆能處於穩定。但是與日本獨立行政法人產業技術綜合研究所・計量研究所甲醛系統負責人青木博士討論時，他認為並不一定可以皆維持穩定。因此，我建議他將之前同一隻滲透管所得到的資料皆交給我分析，雙方一同針對此問題作探討。另外，我提出的第二個問題是，對於多聚甲醛滲透管而言，由於加熱後會同時產生甲醛和水，這兩個產物在不同實驗時間點下，是否比例皆維持固定？如果可以維持固定，事實上對於甲醛濃度的評估就可以簡化，不需要每次實驗皆進行水氣評估。以下將針對分析結果進行討論。

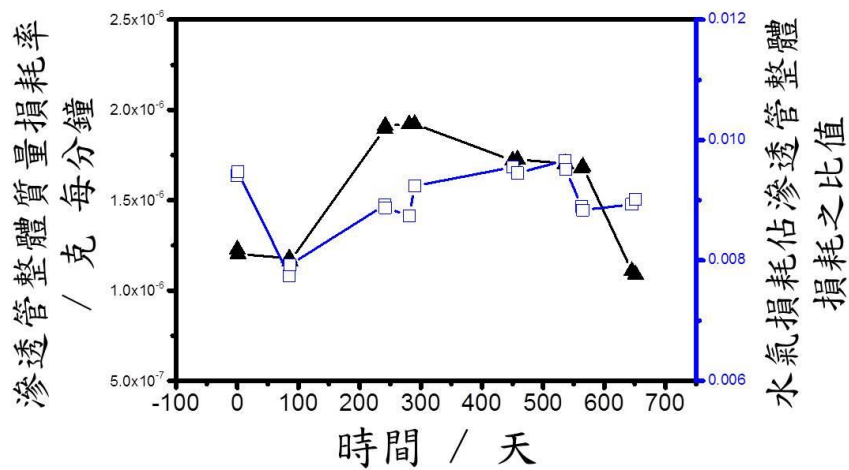
由圖附 12-4 可見，對同一隻滲透管的滲透率（即質量損耗率， Δm_{tube} ）而言，溫度仍是最重要的因素，對於所剩填充質量對於滲透率的影響，從圖上看的確會有些微降低，但影響幅度不大。圖附 12-5 則是比較滲透管的整體質量損耗率，及因為水氣而造成的質量損耗率（ $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$ ）。可以發現因為水氣造成的質量損耗率及整體質量損耗率之比值（ $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}/\Delta m_{\text{tube}}$ ）落在 0.008 到 0.010 之間。且其比值並沒有隨實驗溫度之變化而有明顯趨勢（圖 12.6）。整體而言，我認為在固定實驗溫度之狀態下，滲透管滲透率應處於穩定，且水氣損失所造成的質量損耗率及整體滲透率之比值亦為穩定，所以處能夠將滲透法對於甲醛濃度的評估改為下式，以免去每次都要進行的水氣評估步驟。

$$x_{\text{HCHO}} = \frac{\Delta m_{\text{HCHO}}/M_{\text{HCHO}}}{F_{\text{Total}}/M_{\text{N}_2}} = \frac{(\Delta m_{\text{tube}} - \Delta m_{\text{H}_2\text{O}})/M_{\text{HCHO}}}{F_{\text{Total}}/M_{\text{N}_2}} = \frac{A(\Delta m_{\text{tube}})/M_{\text{HCHO}}}{F_{\text{Total}}/M_{\text{N}_2}}$$
$$A=0.991$$

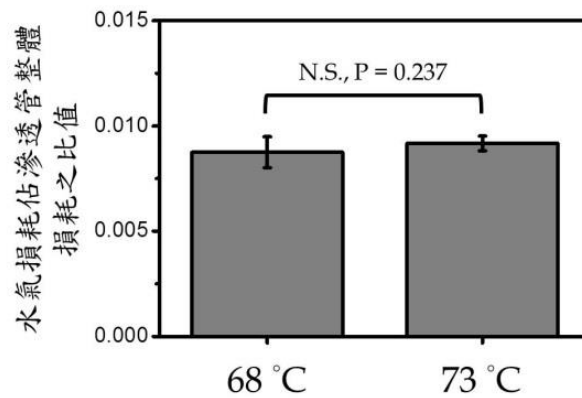
其中 A 為從這兩年資料中所得到的水氣造成之質量損耗率與整體質量損耗率比值平均值，而如果以這個式子去評估甲醛質量損耗率（ Δm_{HCHO} ），實驗值與推測值之最大差距約在 1.2×10^{-9} 克 每分鐘（圖附 12-7），對於整體甲醛質量損耗率而言只佔 0.1 %。



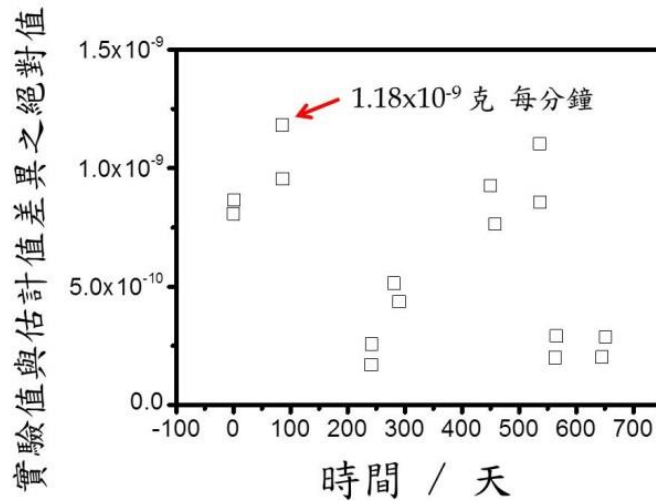
圖附 12-4：多聚甲醛滲透管質量損耗率分析結果



圖附 12-5：水氣損耗率佔多聚甲醛滲透管質量損耗率比值分析結果

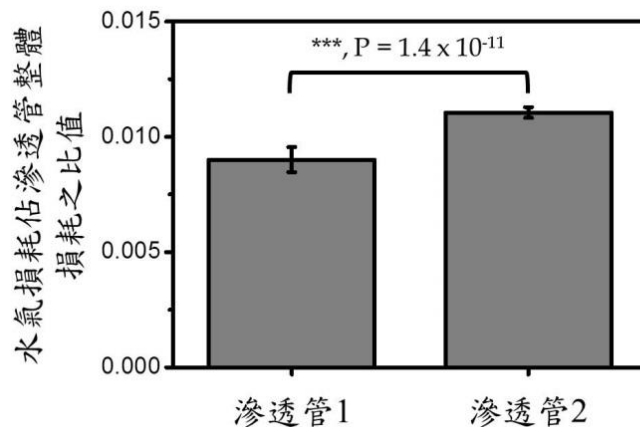


圖附 12-6：不同溫度下水氣損耗率佔多聚甲醛滲透管質量損耗率比值分析結果



圖附 12-7：實驗值與估計值差異評估結果

由上述結果可知，水氣造成之質量損耗率與整體質量損耗率比值在同一滲透管內可以很穩定，但是對於不同滲透管而言，此比值是否會很接近則是另一個重要的問題。於是，與青木博士再針對另一隻滲透管所得之結果做分析，從結果(圖附 12-8)可以發現，在不同滲透管中水氣造成之質量損耗率與整體質量損耗率比值明顯不同。



圖附 12-8：不同多聚甲醛滲透管比較結果

3. 多聚甲醛滲透管前處理結果探討

根據青木博士於 2013 年所發表之文獻，其與滲透管販售廠商 GASTEC 合作進行多聚甲醛滲透管前處理的研究，該文獻中有一個結果對我方系統而言具重要資訊，即是它們的研究結果表示，在 100 度下並經氮氣持續處理的多聚甲醛，其玻璃轉化溫度 (glass transition temperature, TG) 會與其它處理方式明顯不同 (包含未處理)，這結果表示經此種處理方法過後的多聚甲醛化學結構很可能有明顯變化，而我方系統的操作條件與該處理方法相同 (100 度下持續通以氮氣)，這對我方系統的可能不純物物種是重要的資訊。因此，在與青木博士討論後，將針對這個問題進行合作探討，合作方式為青木博

士提供該文獻中三種處理過後的多聚甲醛樣品，而我針對該三種樣品進行光譜分析以找出其結構差異性（圖附 12-9）。

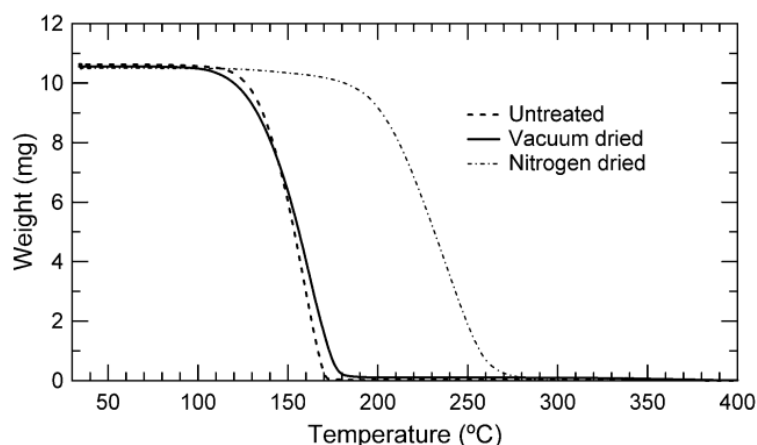
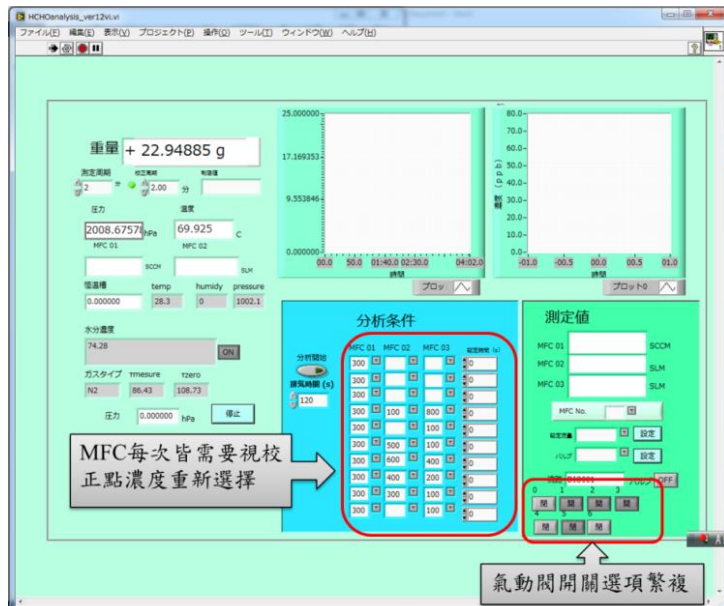


Fig. 5 TG of untreated, vacuum-dried, and nitrogen-dried paraformaldehyde. The vacuum- and nitrogen-dried paraformaldehyde were dried in vacuum at 95 °C for 14 h and under nitrogen flow at 100 °C for five days, respectively.

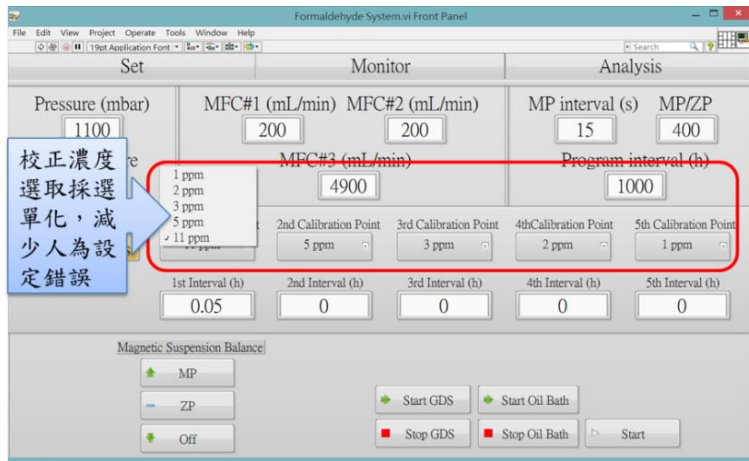
圖附 12-9：青木博士於 2013 年所發表之文獻截圖（Analyst 2013, 138, 6930-6937）

4. 協助日本甲醛校正系統軟體重新設計

由於在日本 NMIJ 期間，主要參與甲醛系統在甲醛氣瓶濃度驗證的工作，這中間會多次使用到由青木博士所設計之甲醛系統校正程式，然而，在使用期間發現有三點尚待改進的部分，（一）當要使用多濃度點的校正程序時，欲產生各濃度點的質流量控制器（mass flow controller, MFC）設定值皆需於當次手動輸入，（二）欲控制不同氣體經由不同管路時，雖然有程式控制之氣動閥，仍需手動切換。並且因為管路繁複，切換管路時所需開關之氣動閥數量在一個以上（第一、二點請見圖附 12-10），（三）程式編輯頁面未排列整齊。第一、二點容易在校正時出現人為設定錯誤，而造成濃度錯誤，第三點則會造成後續修改時難以找到欲修改點。在於青木博士討論後，我提供先前設計之甲醛系統校正程式（圖附 12-11）給其參考，以協助第一、二點之修正。第三點則由我協助整理程式編輯頁。第三點的修改成果舉例如圖附 12-12 與圖附 12-13，可以看到修改後各項指令設定排列整齊，有助於後續修改時快速找到欲修正處。

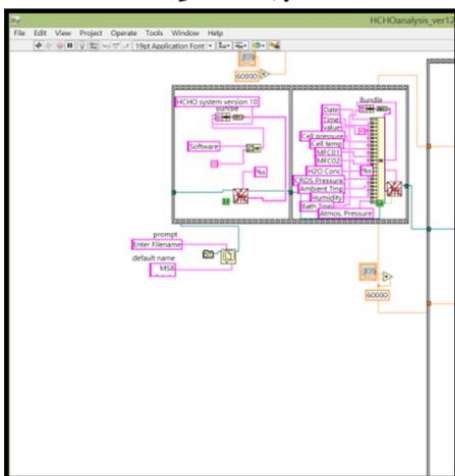


圖附 12-10：日本所使用之甲醛系統校正式

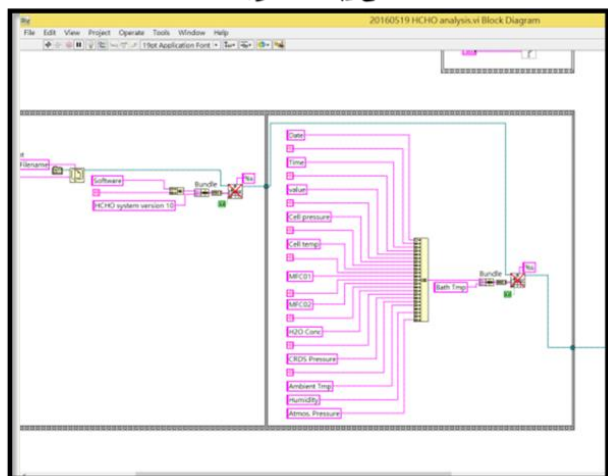


圖附 12-11：我方提供給日本參考之甲醛系統校正式

修改前

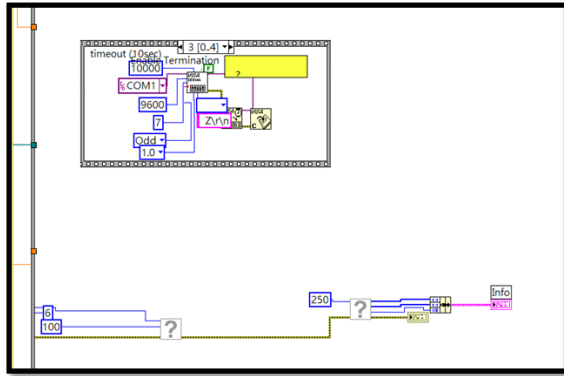


修改後

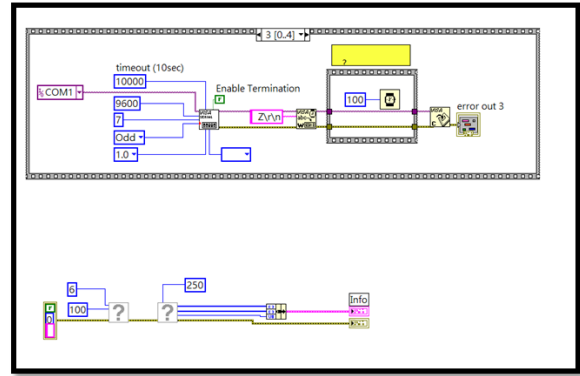


圖附 12-12：協助日本修改甲醛系統校正式成果（一）

修改前



修改後

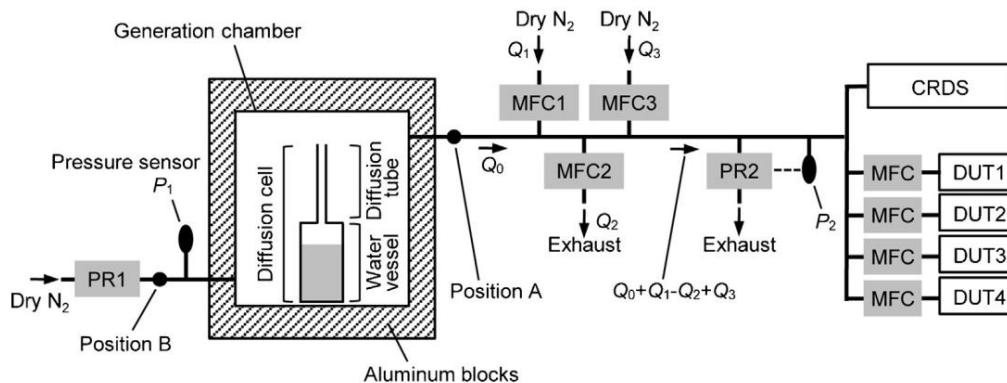


圖附 12-13：協助日本修改甲醛系統校正程式成果（二）

6. 日本微量水氣產生系統簡介

日本 NMIJ 針對微量水氣產生設備共設計了三套，其中只有一套提供校正服務（範圍：10~1000 nmol/mol），另外兩套目前為研究使用，一套供不同稀釋氣體（如氮氣、氫氣、氬氣、氧氣）下微量水氣產生之研究，另一套則是搭配微量水氣分析儀（光腔衰盪光譜儀形式）開發使用。以下將對其三套系統之差異做比較，最後與我方目前建立之系統做比較。

首先以其中最簡易的一套作為範例，介紹一般微量水氣產生系統的概要，圖附 12-14 為 NMIJ 發表文獻中之微量水氣產生系統簡圖，此系統目前搭配微量水氣分析儀開發使用。微量水氣系統主要部件分為（一）水氣產生腔室，一般為擴散槽或滲透槽，（二）濃度稀釋設備（如圖附 12-14 之 MFC1~MFC3），（三）水氣濃度分析設備。

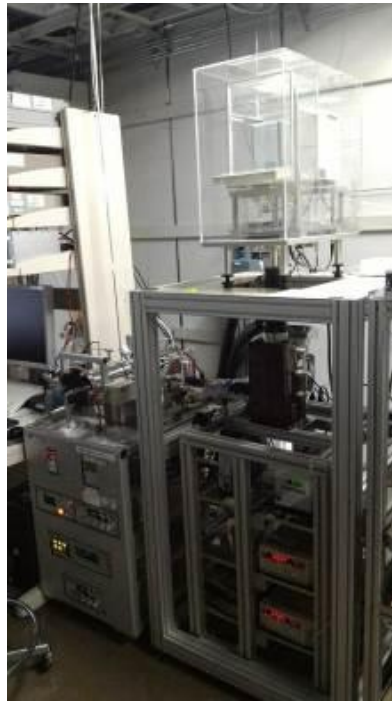


圖附 12-14：微量水氣產生裝置簡圖（Sensors and Actuators A 2014, 216, 19-27）

針對水氣產生腔室使用擴散槽或滲透槽之差異，其實取決於欲產生之水氣濃度範圍，一般而言，擴散槽的濃度調整彈性較大，可透過選擇不同大小的擴散管達成不同濃度範圍的變更。第二點之稀釋設備，目前大部分是以質流量控制器（MFC）或音速噴嘴來控制進氣、排氣流量，以達氣體稀釋作用。至於質流量控制器及音速噴嘴之選擇差異，主要取決於不確定度之需求，一般於 1000 nmol/mol 以上欲達系統整體相對不確定度 2 %

以下，質流量控制器已經足夠，但如果要往濃度更低或者不確定度更小的目標邁進，音速噴嘴則為較佳之選擇。另外，如果欲進行兩段式稀釋（如圖 12.14 之 MFC1~MFC3 所形成之架構），由於必需很精準控制流量（尤其是用於排氣之 MFC2），音速噴嘴亦為較佳之選擇。至於第三點之水氣濃度分析設備，在原級系統中水氣濃度由秤重裝置決定，因此在圖附 12-14 之水氣產生腔室會結合磁浮天平（magnetic suspension balance；MSB），持續對擴散槽或滲透槽進行質量分析，以計算取得水氣產生濃度；在非原級系統中（如範例之系統），濃度一般仰賴一個經原級系統校正過的水氣分析儀（如圖附 12-14 之 CRDS）當作標準，但水氣分析儀在原級系統中依然會設立，以當作即時水氣濃度判斷，協助了解系統是否有重大問題。

而日方三套不同系統的差異如下，作為校正使用的系統（圖附 12-15）使用音速噴嘴控制進入擴散槽的氣體流量，但對於稀釋部分採用質流量控制器。此系統只有一段稀釋，所以在校正過程中如欲產生不同濃度，會需要變化擴散槽的控制溫度，以目前狀態而言，校正濃度 10 nmol/mol~100 nmol/mol 會使用同樣溫度，而 100 nmol/mol 以上至 1500 nmol/mol 會使用另一個溫度設定。而此系統因為是基於原級系統設置，所以搭配磁浮天平作為水氣濃度判斷基準。作為不同稀釋氣體下微量水氣產生研究的系統，其架設亦基於原級系統設置，然而在濃度稀釋部分採用兩段式稀釋，並且在所有流量控制的部分皆使用音速噴嘴。由於此系統具兩段稀釋，所以在固定溫度下水氣產生濃度範圍會較廣，亦即不用時常變化溫度適應不同水氣產生濃度範圍。第三套即為圖附 12-14 之系統，設計採非原級系統設置，因此沒有磁浮天平，如上述所提到，其濃度之標準為經原級系統校正過的水氣分析儀。在流量控制與氣體稀釋的部分，其使用音速噴嘴控制進入擴散槽的氣體流量，但是在稀釋部分採用質流量控制器，也採用兩段式稀釋。



圖附 12-15：日本微量水氣校正系統照片

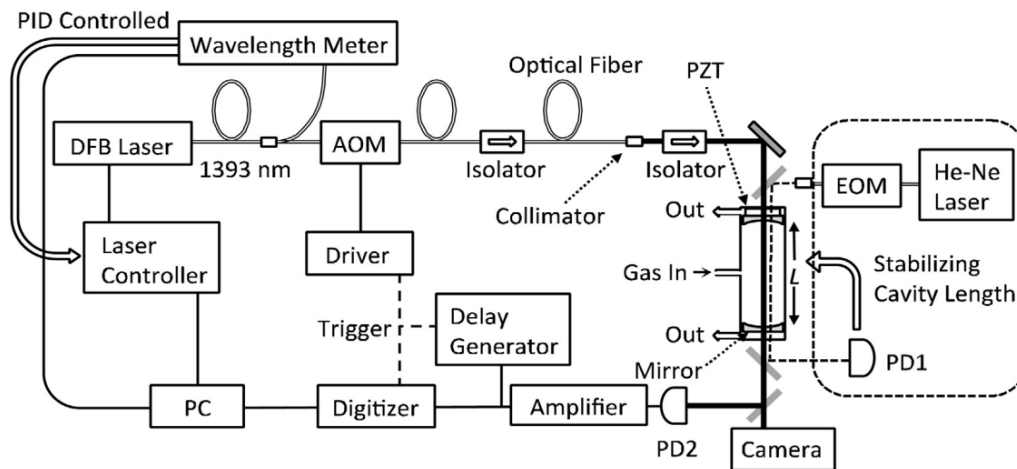
我方目前建立之微量水氣產生設備與此處之範例較為相似，屬於利用擴散槽進行兩段稀釋之非原級系統，其中最大之差異點在於圖附 12-14 中之第二段稀釋後排氣口 (PR2 之位置) 我方使用質流量控制器，而日方使用壓力調節器。以效果來說，使用壓力調節器除了有效維持系統的壓力外，亦能達到流量控制，效果較佳；使用質流量控制器的話，由於質流量控制器主要控制排放流量，如果此控制流量並非相當精準，有可能造成系統內部壓力變化，這是較不好的結果。此處亦能使用音速噴嘴來提高流量控制的準確性，但是價格則為較高。整體而言，使用壓力調節器為較佳之選擇。

7. 日本微量水氣分析儀（光腔衰盪光譜儀）簡介

以光腔衰盪光譜儀形式為主的氣體分析儀近年來在氣體計量領域被廣為使用，某些氣體國際比對時光腔衰盪光譜儀亦是主要的分析工具（如甲醛之國際比對 CCQM-K90），主要原因包含偵測極限低（一般商用儀器約在 1 nmol/mol）、長期穩定度佳、源自其他物種之分析干擾易被排除、商用儀器操作簡單。此技術亦在 2015 年國際計量日被國際度量衡局局長 Martin Milton 博士提起過。NMIJ 之阿部博士對此技術亦相當有興趣，因此於數年前就開始與波蘭的團隊合作進行開發，目前於 NMIJ 之氣體與濕度標準實驗室共有兩套針對水氣進行分析之自行組裝光腔衰盪光譜儀，於現階段兩套光腔衰盪光譜儀皆僅供研究使用，以下內容將對此兩套光腔衰盪光譜儀的架設進行簡介。

圖附 12-16 為阿部博士實驗室架設之光腔衰盪光譜儀之簡圖，此簡圖所示系統較為複雜，適用於較佳偵測極限之設置（0.01 nmol/mol ~0.1 nmol/mol），另一系統較為簡易

但偵測極限約在 0.1 nmol/mol ~0.5 nmol/mol。對於光腔衰盪光譜儀之設計，對最簡易系統而言所需部件包含雷射、雷射能量阻斷裝置（可用雷射控制器或聲光調變器達成）、由高反射率反射鏡組成之光腔、光偵測器。其他部分之設計大部分則為降低偵測極限（增加訊雜比）、自動多次訊號量測與自動回饋之目的，這些也是兩套系統最大差異處，以下主要針對差異處進行介紹。於較簡易的系統中雷射能量阻斷裝置選擇使用雷射控制器來達成而非聲光調變器，此方法除了較簡易且便宜外，也減少了光通過聲光調變器所造成的能量損失。在光腔的設計上兩套系統雖無太大差異，但由於在較佳偵測極限系統組成光腔的反射鏡需選用較高反射率，因此造成較佳偵測極限系統需要較多的部件協助維持系統穩定性，這些部件包含一個供反射鏡位置微調的壓電材料位移平台、氦氖雷射、電光調變器及光二極體式偵測器，由這些部件組成一個可以回饋控制光腔長度的小系統以協助進行鎖模（mode-locking），這個系統在高反射率反射鏡組成的光腔上非常重要，因為高反射率反射鏡組成的光腔對於光腔長度及雷射波長（光腔長度與雷射波長是相互影響的）相當靈敏，輕微光腔長度及雷射波長變化會造成通過光腔的雷射強度急遽變化，這對系統來說是雜訊來源，而此回饋系統會協助維持光腔長度，進而降低訊號擾動而優化偵測極限。



圖附 12-16：日本 NMIJ 光腔衰盪光譜儀簡圖（Sensors and Actuators A 2016, 241, 152–160）

三、檢討與建議

1. 甲醛原級系統建置與評估之檢討與建議

- 1). 以系統管路設計而言，日方之設計在水氣分析上具有優勢，可以當作接下來修改之藍圖。
- 2). 在甲醛分析儀器的挑選上，我方使用之光腔衰盪光譜儀仍為適合之分析儀，將保持原有設計。

- 3). 水氣分析儀器與甲醛分析儀器在串聯的狀態下可以避免高濃度（整體氣體量較低）下氣體量不足的問題，將以串聯為修改目標。
- 4). 針對多聚甲醛滲透管之質量損耗率的不確定度評估上，日方方法將有較小的不確定度，但是如內文所述，此項不確定度主要由磁浮天平穩定性所貢獻，我方如果利用日方方法評估，其結果將無法良好代表磁浮天平穩定性（其結果會偏小）。
- 5). 相較於滲透管剩餘之填充質量變化，溫度對於滲透管的滲透率影響較為明顯。
- 6). 對於甲醛滲透法中水氣的評估，由於不同滲透管中水氣所佔比例可能不同，此應為不同滲透管中多聚甲醛平均聚合長度不同所造成。但如果我方購買多聚甲醛原物料自行配製滲透管，同一批多聚甲醛原物料平均聚合長度為相同，應能利用數次評估結果的平均值代替之後的實驗值，以簡化實驗流程。
- 7). 由實驗結果顯示，水氣造成之質量損耗率與整體質量損耗率比值在不同溫度下無明顯差異，這表示對於多聚甲醛滲透管而言，在滲透管內之氣態水氣與甲醛蒸氣壓其一未飽和或皆未飽和，此對多聚甲醛滲透管特性之研究為一重要結果。

2. 微量水氣原級系統與微量水氣分析技術探討之檢討與建議

1. 以系統設計而言，個人認為日方在第二段稀釋之排氣部分使用壓力調節器之處理較為妥當，可成為我方日後改進之範疇。
2. 日方所使用的磁浮天平，其搭配的天平皆附有秤盤，此可較方便於天平之校正。我方現有的磁浮天平由於未附有秤盤，只能在樣品懸掛處進行校正，除較易受環境影響外，放置砝碼時方式也較複雜。
3. 光腔衰盪光譜技術目前可以算是成熟的技術，對於微量氣體分析的確是相當具有優勢的技術，然而由於在此技術上所用到的雷射光波長皆在近紅外光波段，光源、光偵測器、近紅外光相機（整體系統中售價第二高者）、光譜儀（整體系統中售價最高者）的售價皆較高，即使我方有適合建置人選及氣體分析標的，如何取得經費將會是一大門檻。

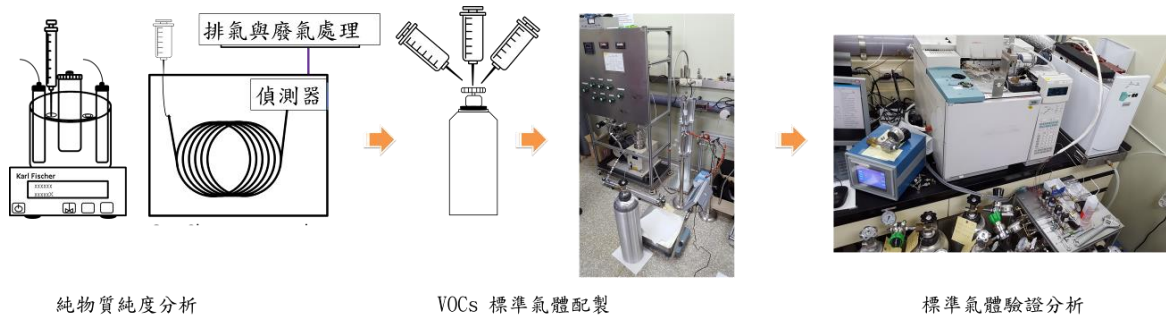
貳、揮發性有機物質標準氣體配製技術開發

目前各國國家實驗室在揮發性有機物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 標準氣體配氣方面主要有 4 種方法：(1)美國國家標準與技術研究院 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 的毛細管法配氣技術；(2)英國國家物理研究院 (National Physical Laboratory, NPL) 的固定玻璃容器法配氣技術；(3)日本 (National Metrology Institute of Japan, NMIJ) 的擴散法配氣技術；(4)荷蘭國家實驗室 (Van Swinden Laboratory, VSL)、韓國國家標準與科學研究院 (Korea Research Institute of Standards and Science, KRISS) 與大陸中國計量科學研究院 (National Institute of Metrology, NIM) 所使用的注射重量法配氣技術。由於韓國國家標準與科學研究院，氣體分析中心在標準氣體配製與濃度量測技術的發展上處國際領先地位，所建立之 VOCs 標準氣體配製與量測技術已參與國際間多次比對活動，具豐富研製與分析經驗，並已經發展出商品化 VOCs 驗證參考物質，成分包含苯、甲苯、二甲苯 (鄰、間)、乙苯、苯乙烯等物種，前往 KRISS 客座重點項目即是了解韓國在 VOCs 原級標準氣體之研製系統設計，並以我國目前之設計比較，以取雙方優點來精進目前之系統。

VOCs 原級標準氣體之研製程序包含三大重點。圖附 12-17 至圖附 12-19 分別是 KRISS 與我國的系統簡圖，其中最大的不同有 (一) KRISS VOCs 注入模式為每一 VOC 原液獨立注入氣瓶，我方則是預先混合 VOCs 原液，再一次將原液混合溶注入氣瓶。(二) KRISS 配製系統使用大量快速接頭設計，我方則以傳統螺帽銜接固定。(三) KRISS 使用氣相層析儀搭配火焰離子化偵測器 (Gas Chromatography with Flame ionization Detector, GC-FID) 執行濃度驗證評估，我方則使用氣相層析儀搭配質譜儀 (Gas Chromatography with Mass Spectrometry, GC-MS)。(四) KRISS 針對標準氣體短期與長期穩定性分析模式，乃以定期新配製同一濃度標準氣體進行對分析，我方則使用國際間其他國家實驗室製造之原級參考氣體 (Primary Reference Gas Mixture, PRM) 進行穩定性分析。

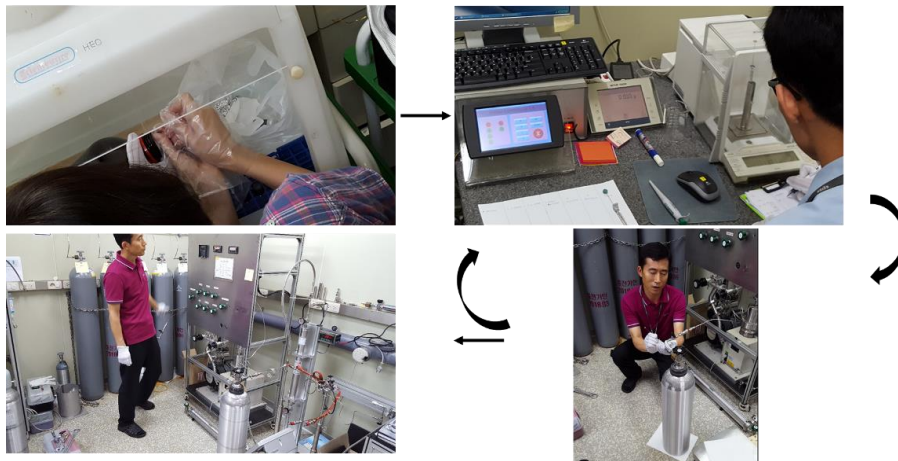
第一點之差異在於 VOCs 導入氣瓶內步驟多寡，因 KRISS 目前主要配製的 VOCs 以 6 種 VOCs (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene, Styrene, BTEX) 以及 12 種 PHAs 為主要物種。以 BTEX 配製而言，六種 VOCs 純物質可各別以氣密針 (Syringe) 取樣注入氣瓶內。而我方目前做法是將 BTEX 各別純物質事先預混於樣本瓶裡面，待配製時再以 syringe 取 BTEX 純物質混合溶液注入氣瓶內。依據 KRISS Mr. Yong Doo Kim 經驗，這兩種 VOCs 標準氣體配製模式所得最終 PRM 之不確定度沒有太多差異。KRISS 模式優點在於每次皆由純物質包裝取樣配製標準氣體，可避免預先混合之純物質溶液混合不均勻以及混合溶液產生變化之疑慮。而我方優點在於 BTEX 純物質混合溶液可一次

性預先混合大體積溶液，分裝成多份小體積包裝，省去每次配製皆須從純物質包裝取樣，但我方使用預先混合純物質的方法須定期確認分裝成小包裝之純物質混溶液穩定性，並於注射配製前確認溶液均勻性。



圖附 12-17：韓國標準與科學研究院·氣體分析中心之揮發性有機物標準氣體研製系統簡圖

KRISS BTEX VOCs PRM配製流程



圖附 12-18：韓國標準與科學研究院·氣體分析中心之揮發性有機物標準氣體研製流程



圖附 12-19：我國揮發性有機物標準氣體研製系統簡圖

第二點所述管路銜接方法之差異如圖附 12-18 所示，KRISS 於標準氣體配製與驗證分析過程，廣泛應用快速接頭於氣體管路銜接，此類快速接頭於安裝完整狀態下可以耐壓 200 kg/cm^2 ，於接頭卸除狀態下，兩端管路可耐壓 60 kg/cm^2 。此類高壓快速接頭主要優點有(1)可承受目前市售氣體氣瓶壓力；(2)兩條氣體管路卸離後仍可保有管內壓力，避免環境外氣污染管路；(3)減少管路銜接過程過度鎖緊或者不正確安裝造成螺紋損壞；(4)可依據管路大小與氣瓶接頭規格自行改裝。快速接頭這些優點可以在標準氣體配製或者驗證分析過程大大減少管路清洗與安裝時間，可讓實驗室人員更減省時間以及管路洩漏疑慮。

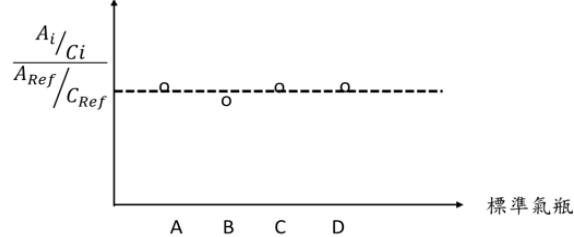
第三點主要是在於 VOCs 純物質純度分析與標準氣體濃度驗證分析儀器的挑選，對於 KRISS 所挑選之分析儀器為 GC-FID，其優點在於穩定性良好（依據 KRISS 經驗分析重複性與偵測器感度漂移可達 0.3 % 以下），並且因 FID 其偵測原理為偵測待測物所含帶正電碳離子數目，依據待測成分所含碳含量數目具有良好線性關係，且與不同待測成分間感度差異落於 10 % 內，可相對準確的區別純物質之純度。而我方目前選用的驗證分析儀器為 GC-MS，其優點在於可解析未知成分之物種以及於具有相同層析時間的待測物。因層析原理限制，假若有兩或多個待測物種與層析管柱具有相同作用力，這些成分就會於相同時間被偵測器偵測到，此現象即具有相同層析時間，於此一條件下使用 GC-FID 是無法解析重疊的這些待測物。相反的，GC-MS 可以藉由 MS 的原理針對各別物種具有特殊的離子碎片（Fragmentation patterns 或 fragment ion peak），實驗室人員即可針對這些離子碎片進行物種解析與濃度驗證。然而使用 GC-MS 進行驗證分析的缺點為此分析儀穩定性不佳，分析重複性與偵測器感度漂移於 5 % 左右，為改善此 GC-MS 引起的分析不確定度，我方參考環檢所公告之「空氣中揮發性有機化合物檢測方法—不銹鋼採樣筒／氣相層析質譜儀法」（NIEA A715.15B），於分析同時導入內標準品進行分析儀器感度修正，可大幅修正儀器分析重複性小於 2 %。

第四點差異主要是新配製標準氣體驗證與長期穩定度評估模式，KRISS 現行對於標準氣體驗證與穩定度評估模式如圖附 12-20 與圖附 12-21。另一方面，KRISS 對於 PRM 的長期穩定性評估模式如圖附 12-22，定期配製 2 瓶以上新的標準氣體，並與舊有 PRM 一併進行驗證分析，假使某瓶 PRM 之訊號濃度比值與其他 PRM 訊號濃度比值有明顯差異，或者差異大於容許值，即可判斷該 PRM 濃度產生變化，應淘汰此 PRM。

KRISS VOCs PRM標準氣體驗證

• 驗證公式:
$$\frac{A_i/C_i}{A_{Ref}/C_{Ref}}$$

- A_i : 樣品*i*的積分面積; A_{Ref} : 參考標準的積分面積
- C_i : 樣品*i*的配製濃度; C_{Ref} : 參考標準的配製濃度
- 假設氣瓶A為參考標準



圖附 12-20：KRISS 原級參考氣體濃度驗證模式

NML VOCs PRM標準氣體驗證

• 驗證公式:
$$|C_w - C_{anal}| \leq \sqrt{U_w^2 + U_{anal}^2}$$

- C_w : 配製PRM成分濃度; C_{anal} : 國外國家實驗室PRM成分濃度
- U_w : 配製濃度擴充不確定度; U_{anal} : 分析濃度擴充不確定度

圖附 12-21：我國原級參考氣體濃度驗證模式

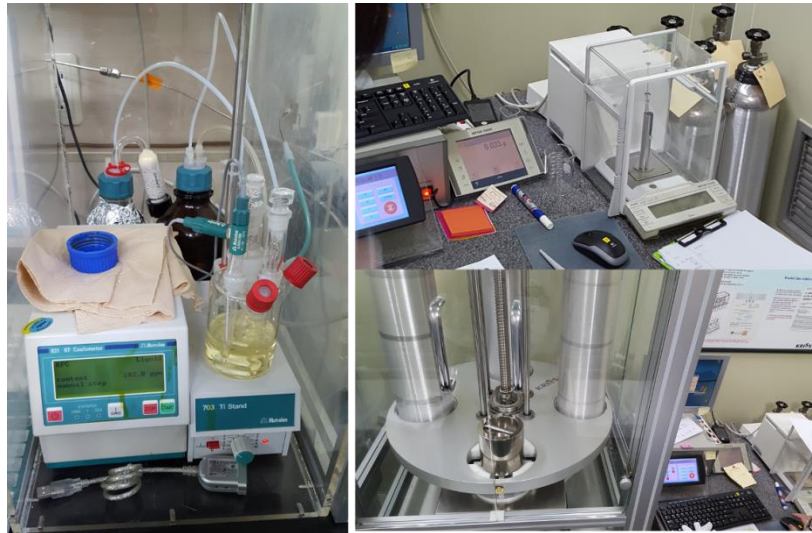
KRISS原級參考氣體之穩定度測試流程

• 公式:
$$\frac{A_i/C_i}{A_{Ref}/C_{Ref}}$$

- 首次配製至少4瓶 PRM (例如: 2016/05 初始配製)
- 3個月後配製新的2瓶同濃度PRM. (例如: 2016/08 第二次配製)
- ↓
- 6個月後配製新的2瓶同濃度PRM. (例如: 2016/011 第三次配製)
- ↓
- 12個月後配製新的2瓶同濃度PRM. (例如: 2017/5 第四次配製)
- 分析驗證程序:
 - 4 瓶PRM → (4+2) PRM → (4+2+2) PRM → (4+2+2+2) PRM →

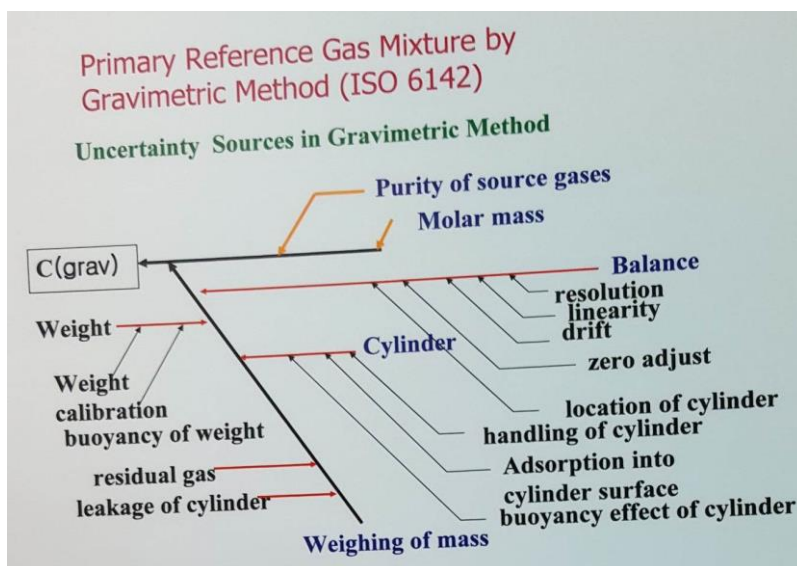
圖附 12-22：KRISS 原級參考氣體穩定度評估模式

上述為配製差異點比較，如圖附 12-23 所示，KRISS VOCs PRM 配製方法與我方共點有(1)純物質純度分析，包含以 GC-FID 或者 GC-MS 進行不純物分析，亦以水分分析儀 (Karl Fischer) 進行純物質水分含量分析。(2) Syringe 與氣瓶秤重模式皆使用 ABA 秤重模式，並使用空 (Tare) syringe 與氣瓶，用以消除秤重過程中天秤漂移以及浮力效應。



圖附 12-23：KRISS 純物質水分分析儀與液針及氣瓶秤重系統

如同上一章節所提及，於 VOCs 純物質導入氣瓶程序不同，因此量測方程式亦有些微差異，但是大致上仍然可以分為幾個重要的不確定度來源，分別為（一）VOCs 純物質與平衡氣之純度與不純物不確定度；（二）Syringe 注射與平衡氣之充填秤重不確定度，（三）VOCs、氮氣莫耳質量的不確定度，如圖附 12-24。第一點與第三點 KRISS 與我方使用相同評估模式，唯第二點之評估方式上雙方差異較大。



圖附 12-24：KRISS 標準氣體配製秤重法不確定度來源樹狀圖

在第二點 Syringe 注射與平衡氣之充填秤重不確定度的比較上，圖附 12-24 為 KRISS

針對質量法標準氣體配製序不確定度評估方法，秤重過程主要不確定度來源有(1)氣瓶本身造成不確定度；(2)質量量測過程不確定度；(3)天秤本身不確定度來源。第一項氣瓶本身不確定度來源造成之不確定度包含氣瓶把手、氣瓶表面吸附、浮力效應及氣瓶體積膨脹等主要因素。其中，氣瓶把手與表面吸附效應可透過氣瓶秤重前清潔以及穿戴防靜電防污手套去除這兩項不確定度來源。氣瓶浮力效應來源為氣體充填過後，氣瓶溫度上升造成氣瓶周遭空氣密度降低進而造成氣瓶秤重質量小於實際氣瓶質量，此效應可藉由將氣瓶置放於秤重實驗室恆溫至少 3 小時以上。氣瓶浮力效應另一來源為氣瓶充填後體積膨脹引起之浮力效應不確定度，依據 KRISS 氣體分析中心 Dr. Sang Hyub Oh 於 2013 年發表於文獻 (Metrologia 50, 2013, 318-324) 以及 ISO 6142 指引指出充填 150 百萬帕 (MPa) 之鋁製氣瓶體積膨脹量為 (15 至 20) 立方公分 (cm³)，其引起之不確定度介於 (9 至 14) mg 之間，而這體積膨脹引起的不確定度即須納入計算。

第二項之質量量測過程不確定度來源包含了質量不確定度、校正秤量浮力、殘氣不確定度以及洩漏引起不確定度。其中，質量不確定度是以量測所得質量與校正天平時始用法碼之 E2 等級砝碼容許最大誤差量最為此項不確定度來源。亦即假若秤量值量為 100 g，依據 OIML 指引 E2 等級之最大容許誤差 (Maximum permissible errors for weights) 為 0.16 mg，故此次量測之質量不確定度為 0.16 mg。另一方面天秤校正時之校正不確定度亦以校正使用之法碼規格之 E2 等級最大容許誤差為不確定度來源。至於校正秤量浮力之影響與不確定度之評估，因量測過程採用 Tare syringe 或 cylinder 與樣品 syringe 或 cylinder 一併量測模式，此模式可抵消秤量過程質量浮力影響。至於殘氣不確定度影響目前 KRISS 沒有進行評估，其考量影響綜合影響於如圖附 12-20 KRISS 原級參考氣體濃度驗證之結果，不確定度亦一併於驗證評估時計算。

第三項天秤本身不確定度來源有天秤解析度、天秤線性、天秤漂移、零點校正以及氣瓶放置位置 (偏載)。其中，因 KRISS 天秤線性校正模式是以天秤全幅法碼進行單點校正，故天秤線性不確定度評估模式乃以天秤校正時使用法碼之容許最大誤差量為天秤線性不確定度。天秤解析度與零點校正是以天秤最小顯示質為不確定度來源計算值。天秤漂移部分量測過程採用 Tare syringe 或 cylinder 與樣品 syringe 或 cylinder 一併量測模式，此模式可抵消秤量過程漂移的不確定度，可忽略這項不確定度。最後，氣瓶放置位置不確定度評估模式方面，因 KRISS 採用自動化秤量系統，且系統設計每次氣瓶量測位置皆相同，故忽略了此項不確定度來源。依據 KRISS 氣體中心經驗，除使用比較儀等級天秤外，定期以外部法碼校正天秤及量測範圍之天秤感度確認經符合 E2 等級最大容許誤差要求條件下，所得天秤量測不確定度落於 5 mg 內。

上述章節說明對於 VOCs PRM 配製作業程序，國際合作期間有一次機會執行 10

$\mu\text{mol/mol}$ Benzene in N_2 配製實作，完整檢視 VOCs PRM 從純度分析至濃度驗證分析。圖附 12-25 為 KRISS 針對 VOCs 純物質製備與純度分析，由 KRISS 氣體分析中心之副研究員 Mr. Ji Hwan Kang 操作示範。



圖附 12-25：VOCs 純物質製備與純度分析

表附 12-1 $10 \mu\text{mol/mol}$ Benzene in N_2 注射充填試算表單為 KRISS 配製 VOCs PRM 使用套表，我方執行配製前亦有類似套表。執行注射充填前須事先以 Excel 套表試算充填成分重量以及充填壓力，以利配製當下確認必須參數，減低誤操作發生機會。

表附 12-1： $10 \mu\text{mol/mol}$ Benzene in N_2 注射充填試算表

Benzene

Atomic Weight (IUPAC 2005)

C	H	N	O	Ar	Ne	S	Ne	He
12.0107	1.00794	14.0067	15.9994	39.948	20.1797	32.066	20.1797	4.002602

Preparation date: 16-8-26

Pure gas purity		10 L		Cylinder No.				A			
分子量	充填 A	mol	mol %	充填 B	mol	mol %		mol	mol %	mol ppm	
78.11184	C_6H_6	0.99981	99.981	C_6H_6	0	0		C_6H_6	1.06893E-05	0.0011	10.69
28.01340	N_2	0.00019	0.019	N_2	1	100		N_2	0.999989311	99.9989	999989
sample weight	0.035163 g			1179.6517 g			total weight	1179.686875	100.0000	1000000.0	
Pressure	0.016037231 psi			1500 psi			total pressure	1500.016037			

100 kg/cm²

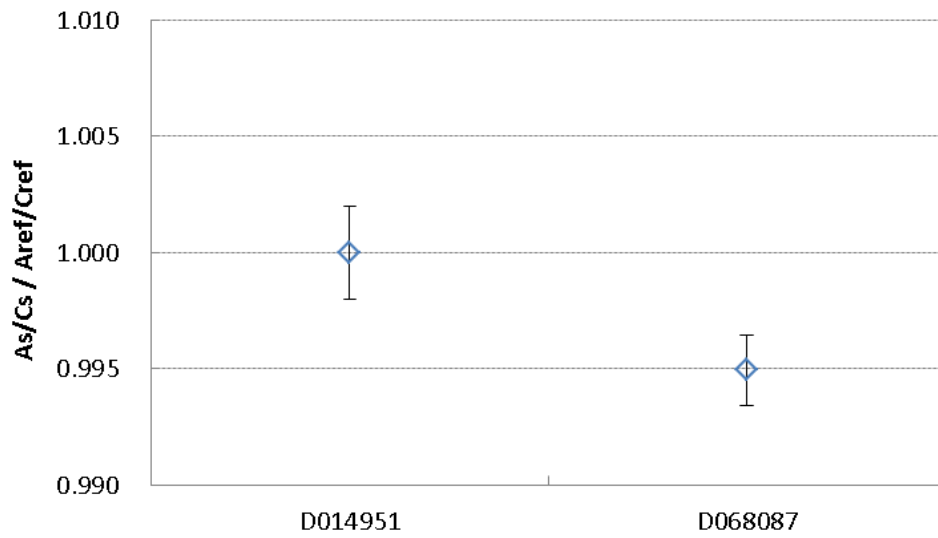
如表附 12-2 試算結果，實作第一瓶 VOC PRM 配製之濃度為 Benzene 11.141 $\mu\text{mol/mol}$ in N_2 。

表附 12-2：10 $\mu\text{mol/mol}$ Benzene in N_2 最終配製試算表

D014951															
	MW (g/mol)	Benzene	$\mu\text{ mol/mol}$	mol/mol	g/mol	mol	N_2	$\mu\text{ mol/mol}$	mol/mol	g/mol	mol	10 ppm	mol/mol	$\mu\text{mol/mol}$	g/mol
12.0107	1.00794	14.0067	15.9994	39.948	20.1797	32.066	20.1797	4.002602							
Benzene	78.11184	C6H6	999810.000	0.9998	78.0970	0.0005						C6H6	1.114058E-05	11.141	0.0009
unknow	78.11184	C8H10	190.000	0.0002	0.0148	8.55316E-08						C8H10	2.11711E-09	0.002	0.0000
	48.4242598	CH ₄					CH ₄	0.00050	0.0000	0.0000	2.01998E-08	CH ₄	4.999944E-10	0.000	0.0000
	28.0134	N₂					N₂	999997.2	1.0000	28.0133	40.3996	N ₂	9.999861E-01	999986.051	28.0130
	2.01588	H ₂					H ₂	0.25000	0.0000	0.0000	0.0000	H ₂	2.499972E-07	0.250	0.0000
	31.9988	O ₂					O ₂	0.35000	0.0000	0.0000	0.0000	O ₂	3.499961E-07	0.350	0.0000
	28.0101	CO					CO	0.00100	0.0000	0.0000	0.0000	CO	9.999889E-10	0.001	0.0000
	40.0208	CO ₂					CO ₂	0.00500	0.0000	0.0000	0.0000	CO ₂	4.999944E-09	0.005	0.0000
	18.01528	H ₂ O					H ₂ O	1.20000	0.0000	0.0000	0.0000	H ₂ O	1.199987E-06	1.200	0.0000
	39.948	Ar					Ar	0.50000	0.0000	0.0000	0.0000	Ar	4.999944E-07	C	H
	20.1797	Ne					Ne	0.50000	0.0000	0.0000	0.0000	Ne	4.999944E-07	0.500	0.0000
	injection (g)		0.03516	Total	78.11184	0.000450	injection (g)	1131.7	Total	28.01339	40.39969	injection (g)	1131.8	1000000	28.013943
k= 2															
Total mol 40.4001										Excel Benzene 11.141 $\mu\text{ mol/mol}$					

於 Benzene 注射與 N_2 充填實作過程，不如我方實驗室操作流程繁複，現場搭配效能較高之抽氣設備以及快速接頭搭配使用，使得管路清洗程序簡化許多亦節省時間。另一方面， N_2 充填過程除了一開始緩慢開啟氣瓶閥門慢慢導入 N_2 ，待充填順利開始後，即以每秒 0.5 g 至 1 g 速度充填， N_2 充填僅需花費 10 分鐘，總計從 VOCs 秤重至 N_2 充填完成僅需花費 1.5 至 2 小時，相較我方須花費 3 小時以上時間，著實有效率了許多，但並非我方浪費許多時間，除了剛剛提及 KRISS 配有相對有效率之硬體設備，於配製過程至少有一位副研究員或者學生搭配配製，也是可以有效節省時間與有效率配製的重要因素，這也是我方值得學習的地方。

最終，我於國際合作期間完成兩瓶 10 $\mu\text{mol/mol}$ Benzene in N_2 配製，並以 KRISS 模式進行濃度驗證，如圖附 12-26 所示。如圖附 12-22 說明，新研製標準品需配製 4 瓶比較優劣，淘汰不良，因時間與材料因素考量，僅配製 2 瓶相同濃度 VOC PRM。



圖附 12-26：10 umol/mol Benzene in N₂ 配製濃度驗證結果

配製兩瓶氣瓶分別為 D014951 與 D068087，兩瓶訊號濃度比值差異為 0.51%，依據 KRIS 經驗 10 umol/mol 濃度範圍之 PRM 驗證差異應落於 0.3% 內，造成差異較大原因可能是注射針取 Benzene 溶液至注射時間太長，改善此因素將可提升配製再現性。

附件十三、臭氧國際比對報告摘要

氣狀物分析儀的規格驗證是掌握監測效能的關鍵因素。量測參考標準為掌控性能驗證準確度與可信度的最關鍵因素。如環保署公告之空氣品質監測網品質品保作業規範第十點所說明[1]，有關氣體及標準品使用之計量追溯一級標準要求，儀器校正及查核使用氣體及標準品應依下列追溯方式依序採用，且查核使用之氣體及標準品應與校正使用之標準品不同：

1. 追溯至國家一級標準。
2. 追溯至中央主管機關認可之單位。
3. 追溯至國外一級標準或國外以證單位認可之單位。
4. 經主管機關核可之追溯方式。

其中有關各空氣污染物監測之追溯標準加強說明如表附 13-1

表附 13-1：空氣品質監測項目之追溯標準

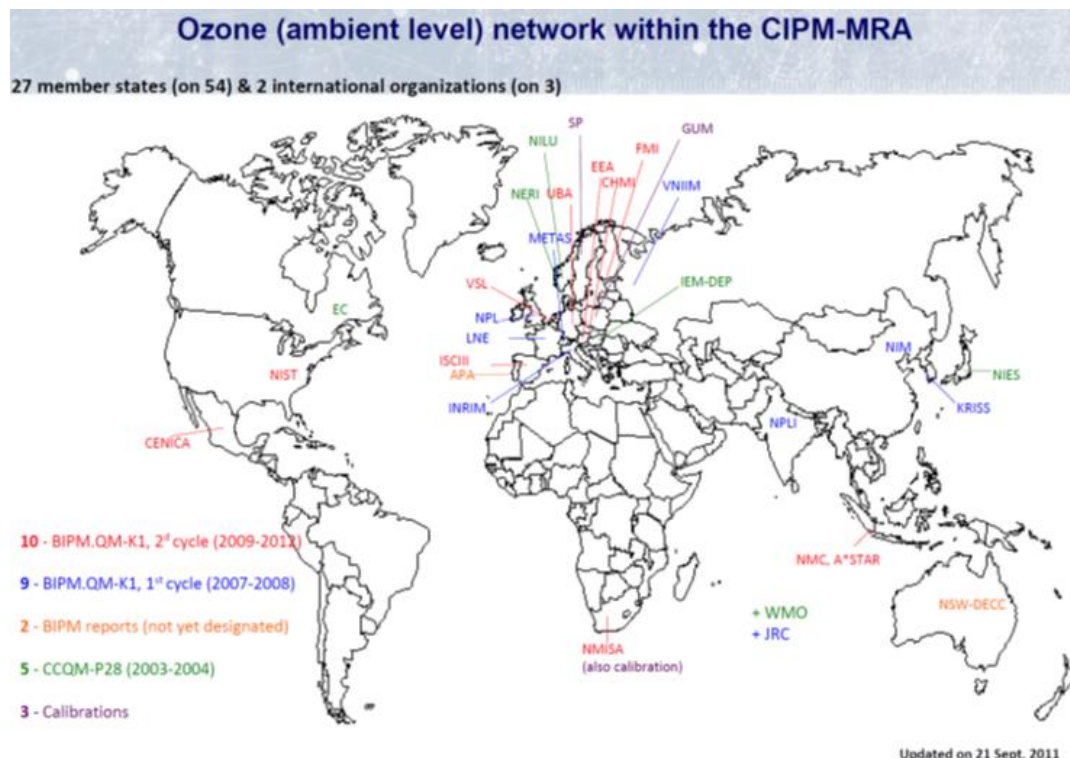
監測項目	計量追溯要求
1. SO ₂ 、NO ₂ 、CO	校正及查核所使用之氣體標準品須追溯至國家一級標準或中央主管機關認可之單位製造生產及認證之標準氣體，上述之追溯只直接追溯至依集標準或不超過一個中間標準；若國內尚無依集標準時，可沿用國外之一級標準，如 NIST-SRM 或 NTRM。
2. O ₃	臭氧傳輸標準須追溯至一級標準紫外光光度計
3. PM ₁₀ 、TSP	PM ₁₀ 流量查核使用之流量計須追溯至一級標準皂泡式流量計；TSP 流量查核使用之流量計須追溯至一級標準皂泡式流量計 Roots Meter。

由表附 13-1 說明我們可以理解到，不同類別之化學物種，其參考標準會以不同型式存在。一般高濃度的環境污染物其參考標準可以配製於高壓氣瓶的型式存在，若為高反應性氣體如甲醛或臭氧，因其容易與氣瓶材料產生反應，就得使用另一種型式的參考標準作為追溯源，目前國際規範所公告的作法一般為運用滲透管(permeation tube)或擴散腔(diffusion cell)的方式動態產生。

臭氧是揮發性有機物及氮氧化物排放於大氣中經光化反應所產生，乃是臺灣空氣品質不良的主要污染物之一。目前環保署的作法，乃是利用所建置之臭氧標準參考光度計(Standard Reference Photometer, SRP；以下簡稱 SRP)作為國內周界臭氧濃度監測儀器校正追溯的參考標準。國內亦僅環保署監資處品保室建置唯一的臭氧原級標準光度計(於 NIST 之國際編號為 SRP 30)，並無其他系統可進行國內定期比對；如此一來，若該系統在週期的國際校正期間或隨著使用年限產生量測偏差，將不易察覺。

目前國際上針對周界臭氧濃度的量測建構有國際相互認可與國際等同的技術計量追溯網絡，BIPM.QM-K1 為目前國際計量組織所公定，各國或各經濟體欲證明其臭氧量測結果之國際等同性時所必須參與的國際比對項目(圖附 13-1)。國際度量衡局 Bureau International des Poids et Mesures (簡稱 BIPM) 為運作此國際比對計畫的中心實驗室。

由於目前臺灣的臭氧 SRP 設備由環保署監資處的品保室維持，但因品保室非簽署於 CIPM MRA 的指定實驗室，因此雖有定期邀請美國國家標準與技術研究院前來臺灣進行系統評估，但僅能定位為校正或是系統確效，其評估結果報告不能登錄於國際度量衡局 BIPM 的關鍵比對資料庫(Key Comparison Databases)中，如何進行部會間之跨單位合作以使署內目前維持的臭氧標準系統 SRP 與 BIPM 所建立之關鍵比對資料庫相連結，即為相當重要的工作。



圖附 13-1：國際周界臭氧濃度標準相互認可網絡

■ 工作目標與方法

本計畫工作目標為促進政府跨部會之資源整合，依據國際度量衡局所公告之比對指引「Protocol for the Key Comparison BIPM.QM-K1, Ozone at ambient level」，向其申請參與 BIPM.QM-K1 比對，以強化臺灣臭氧標準技術能量之國際等同性。在執行方法上，以下分節說明，包含：比對執行程序、比對前各項儀器設施規格要求、及比對結果。

■ 臭氧量測標準-標準參考光度計建置歷史

SRP 最初於 1981 年由美國環保署（Environment Protection Agency, EPA）與 NIST 共同開發，以建立美國臭氧監測追溯體系的最高標準。臺灣環保署自 2002 年引進美國的參考標準光度計 SRP，作為我國空氣品質監測站網之臭氧量測儀器的一級追溯標準。圖附 13-2 為目前第二代系統的硬體設備圖以及早期開始發展的系統照片。SRP 之技術規格如下說明：

1. 量測範圍：0 至 1000 nmol/mol
2. 量測不確定度： ± 1 nmol/mol (0-100 nmol/mol)， $\pm 1\%$ (100-1000 nmol/mol)



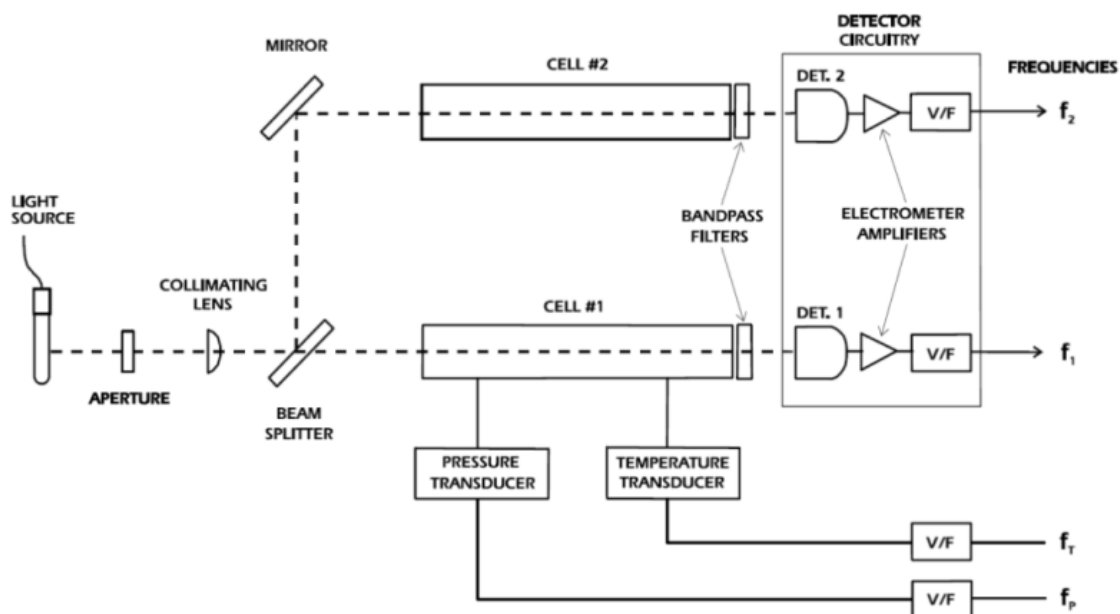
圖附 13-2：美國 NIST 發展 SRP 作為臭氧量測標準之歷史與系統示意圖

■ 標準參考光度 SRP 量測方法

SRP 對於氣體樣品紫外光穿透度之量測，是透過量測紫外光於兩個光徑相等的腔室之穿透度達成，即量測系統中有兩個光徑相等的氣體腔室（如圖附 13-3 中之 CELL #1 及 CELL #2），此兩光徑等長的腔室分別作為參考端（reference cell，量測不含臭氧之氣體）及樣品端（sample cell，量測含臭氧之氣體）。且於一個量測循環中，此兩腔室需交換身份一次，如其於前半循環作為參考端，後半循環則做樣品端，同一腔室分別作為參考端及樣品端量測一次後才結束一個循環。

參考端之氣體來源，一般為零級空氣產生機（zero air generator）產生的零氣體（zero air），且經過純化去除不純物。而樣品端氣體來源，則是將零級空氣中氧氣利用 185 nm

紫外光進行光解 (photolysis) 後產生之含臭氧氣體，臭氧的濃度可透過調整紫外光強度 (185 nm) 來調控。



圖附 13-3：SRP 系統光路中溫度梯度示意圖

■ 國際比對執行政程序說明 (BIPM.QM-K1 protocol)

BIPM.QM-K1 為目前國際計量組織所公定，各國或各經濟體欲證明其臭氧量測結果之國際等同性時所必須參與的國際比對項目，國際度量衡局 BIPM 為運作此國際比對計畫的中心實驗室。目前各國際計量機構所維持且運作的 SRP 系統多數來自於美國 NIST 的開發設備。以國際度量衡局 BIPM 而言，目前維持有 SRP 27，SRP 28 以及 SRP 31 等三套系統作為比對執行的參考標準。

除此之外，BIPM 並另外建置兩套 SRP 系統 (SRP 32 以及 SRP 33) 作為研究發展之用。透過這兩套系統，BIPM 與 NIST 共同合作執行 SRP 系統系統性誤差及量測不確定度評估研究。

比對模式可分兩種，一種為 member state 可以直接將臭氧標準 SRP 送至 BIPM 進行比對作業，Associates of the CGPM (如工研院量測技術發展中心所維持之國家度量衡標準實驗室) 則可尋找有參與 BIPM.QM-K1 的 member state (如 NIST) 協助比對，再由該 member state 向 BIPM 呈報比對結果及其報告。

BIPM 在公告的文件「Information for laboratories registering to participate in BIPM.QM-K1」中說明，唯有簽署 Appendix of the CIPM-MRA 中的機構可正式參與 BIPM.QM-K1，且根據國際度量衡委員會 CIPM 的解釋說明，若是簽署為仲會員

(Associates of the General Conference) 的機構，在該計量區域組織沒有舉辦類似區域比對的情況下，可直接參與 BIPM.QM-K1 比對。

目前簽署 Appendix A of CIPM-MRA 清單共計有 98 個代表機構，其中包含 53 個會員 (member states)，41 個仲會員 (Associates of the CGPM，臺灣即為其中之一)，以及 4 個國際組織。由於每個代表機構在其國內尚有其指定的合作機構 (DI; Designated Institutes)，因此目前全球共計有 152 個機構的量測技術可登錄於比對資料庫，確認其能力之國際等同。上述 4 參與 CIPM-MRA 之國際組織包含：國際原子能委員會 (International Atomic Energy Agency, IAEA)，歐洲參考物質與量測機構 (Institute for Reference Materials and Measurements, IRMM)，世界氣候組織 (World Meteorological Organization, WMO)，以及歐洲太空總署 (European Space Agency, ESA)。

以下針對其中最重要之步驟，即 SRP 系統參與國際比對 BIPM.QM-K1 之可行的執程序進行細節說明。比對可以兩種模式進行：Protocol A 及 Protocol B。Protocol A 的為各國家實驗室將國家臭氧標準 national ozone standard 直接送至 BIPM 進行比對；Protocol B 為各國家實驗室使用傳遞標準 (Transfer Standard, TS) 送至 BIPM 進行比對。

此外，實驗室亦可透過與各區域計量組織內國家實驗室 (linking laboratory) 進行比對的方式連結到 BIPM，此模式中，linking laboratory 的國家臭氧標準視為本次比對中的傳遞標準，因此申請比對的實驗室應依照 Protocol B 執行比對。上述模式即為本次邀請美國 NIST 來臺協助國際比對的執行方法。比對結果以線性迴歸結果” $x_A = a_{A,B} x_B + b_{A,B}$ “展現，其中 A 代表申請比對的實驗室，B 為參考標準。

本計畫依據 protocol B 執行 BIPM.QM-K1，共計有四套 SRP 系統參與此次的比對，包含：

- (1) SRP 0：NIST 所維持的比對傳遞標準 (TS)
- (2) SRP 2：NIST 所維持的臭氧量測國家標準 (National Standard, NS)
- (3) SRP 27：BIPM 所維持的臭氧量測參考標準 (Reference Standard, RS)
- (4) SRP 57：臺灣環保署所採購的臭氧標準，於本次比對工作中視為比對申請國之國家標準 (National Standard, NS)

比對執行前，擔任 linking laboratory 角色的 NIST 需執行用於比對之傳遞標準的穩定性測試，且確認其與 BIPM 參考標準比對結果的有效性。

比對完成後，NIST 需完成 BIPM.QM-K1-R3 檔案中相關資料的填寫，並將表格寄回 BIPM (以 CMS 為例，檔名應註記為 BIPM.QM-K1-R3-CMS-16.xls)。BIPM 在收到檔

案之後，即會開始進行比對實驗結果分析。

以下依 Protocol B 比對條件進行 NIST-SRP 0 與 EPA-SRP 57 比對模式說明。比對執行的定量極限為 2 nmol/mol，最高濃度至少需涵蓋 500 nmol/mol：

1. NIST-SRP 2 國家標準 vs. NIST-SRP 0 傳遞標準：
在寄送 NIST-SRP 0 至臺灣的 6 個星期以前，NIST 需執行 NIST-SRP 0 與 NIST-SRP 2 之比對測試，並完成 BIPM.QM-K1-R2-NIST-16.xls 數據填表，寄送至 BIPM。
 2. EPA-SRP 57 vs. NIST-SRP 0：NIST 在完成 NIST-SRP 0 與 EPA-SRP 57 的比對後，CMS-ITRI 需依比對結果完成報告，並將該檔案命名為 BIPM.QM-K1-R2-CMS-YY.xls 且寄發到 BIPM。
 3. NIST-SRP 0 vs. BIPM-SRP 27 at the BIPM：NIST 將 NIST-SRP 0 寄送至 BIPM 後，由 BIPM 人員進行比對工作，比對完成後，兩方需依比對結果完成並檢驗 BIPM.QM-K1-R2-NIST-YY.xls 報告內容的正確性。
- 進行比對前，需檢視相關系統條件：
 1. 儀器的穩定 (stabilisation of instruments)：比對前儀器應開機且穩定超過 8 個小時。
 2. 儀器量測系統的調整與測試 (test and adjustment of the instrument measurement system)：任何設定值的調整均應進行記錄。
 3. 純化空氣的來源 (sources of purified air)：所使用之純化空氣的不純物含量，如：ozone、nitrogen oxides，以及其他可能存在的干擾物質，其濃度應降低至避免干擾發生 (the source of air should be free of ozone, NO_x and any other interfering)。
 4. 臭氧產生器 (ozone generator)：可產生臭氧之最高濃度值至少為 500 nmol/mol。
 5. 氣體流量 (flow rates)：至少要大於 1 L/min 以提供足夠流量的 reference air 以及 ozonized air。
 - 比對程序注意事項：
 1. 光度計與相關空氣連通管的調節：
產生濃度高於 500 nmol/mol 之臭氧充滿於光度計以及相關空氣連通管至少 2 個小時，此步驟可於開機進行 8 小時機台穩定的期間執行。
 2. 臭氧標稱濃度 (ozone mole fraction nominal values)：
執行包含零點之 12 個濃度點的比對測試，包含 (0, 220, 80, 420, 120, 320, 30, 370, 170, 500, 270, 0) nmol/mol。基於臭氧產生濃度的特性，每一實際產生的臭氧濃度與上述濃度點的差異應控制在 ± 15 nmol/mol 以內。比對啟始與結束的濃度點

理論值均為 0 (以零級空氣進行測試)

3. 臭氧產生的穩定度 (ozone generator stability):

3.1 每一個濃度點需穩定取樣 10 分鐘, 且記錄至少 10 個濃度讀值並進行平均值計算。

3.2 每一個濃度點量測結果的標準差必須小於 2 nmol/mol 或是平均濃度值的 1.5 % (取其大者)。當標準差大於上述要求時, 表示量測儀器或臭氧產生濃度未達穩定, 應重新執行該濃度點的比對 (系統可設定於 5 分鐘再重新執行一次量測), 並將理由描述於比對報告中。

4. 重複比對 (comparison repeatability): 重複的比對工作必須在 3 天內完成, 且在批次的比對之間, 應使用濃度超過 500 nmol/mol 的臭氧進行系統調節, 或是連續執行比對測試。

• 量測不確定度評估

1. 國家標準 national standard 之不確定度 (\bar{x}_{NS})

由申請比對的實驗室完成 BIPM.QM-K1-R2 後提出。

2. 參考標準之不確定度 (\bar{x}_{SRP27})

由 BIPM 進行評估與計算。

3. 傳遞標準 transfer standard 之不確定度

計算時僅需考量重複性 (repeatability) 與再現性 (reproducibility), 重複性的時間定義 (time scale) 為單一濃度點的量測期間內的測試結果, 再現性的時間定義 (time scale) 為傳遞標準與國家標準的批次比對。

4. 吸收截面 Absorption cross section 之不確定度

臭氧光度計之臭氧量測波長為 253.7 nm。如果兩套光度計是使用相同的量測波長時, 其吸收截面的不確定度可假設為 0, 吸收截面係數統一設定為 $308.32 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (等同為 $1.1476 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{molecule}$)。

• 比對結果的等似性 (Degrees of Equivalence)

1. 比對的等似性以 80 nmol/mol 及 420 nmol/mol 兩個濃度點作為代表值。

2. 參與比對之國家標準 (SRP 57) 與參考標準 (BIPM-SRP 27) 之計算公式為

$$D = x_{SRP57} - \hat{x}_{SRP27}$$
$$u(D) = \sqrt{u^2(x_{SRP57}) + u^2(\hat{x}_{SRP27})}$$

3. 參考標準 SRP 27 預測值 (predicted values) 的計算及其不確定度

3.1 於 BIPM 所執行之 SRP 0 與 SRP 27 的比對主要的目的為傳遞標準件 SRP 0 的校正，建立如下量測公式及其不確定度

$$x_{SRP27} = a_{RS,TS} \cdot x_{SRP0} + b_{RS,TS}$$

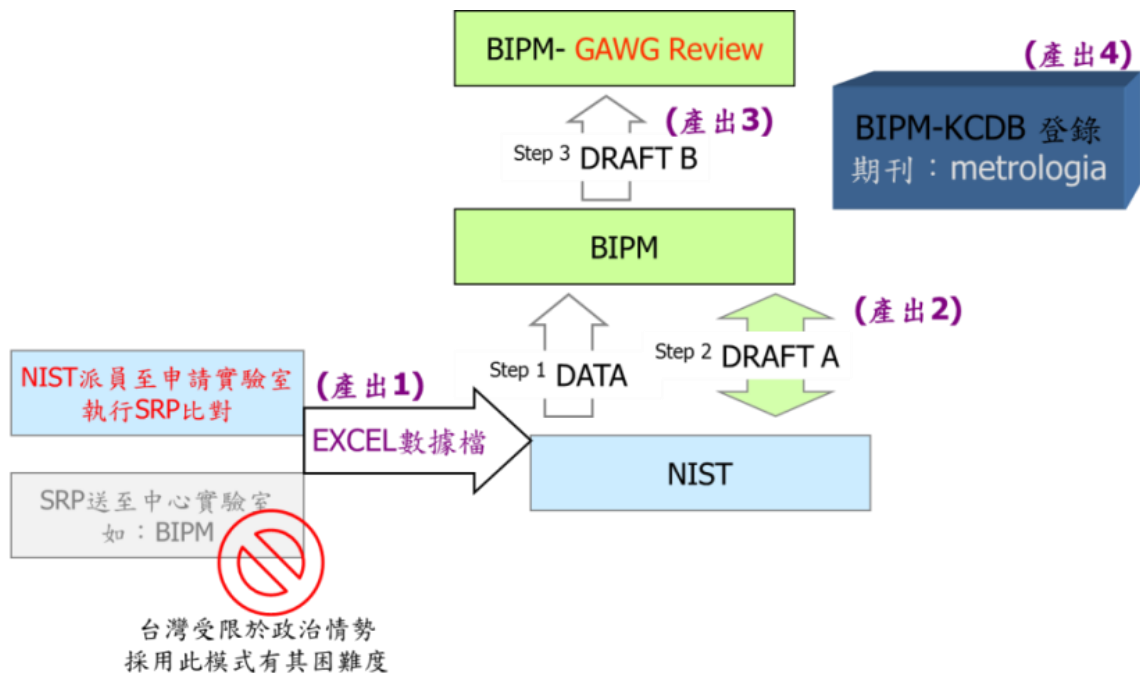
註：SRP 27 為本次比對的參考標準 (RS)，SRP 0 為本次比對的傳遞標準 (TS)

3.2 執行國家標準 NS 及 TS 的比對時，可建立出另一迴歸公式，藉此迴歸公式與 3.1 公式結合可推算出 SRP 27 參考標準 (RS) 的預測值及其不確定度

$$u(\hat{x}_{SRP27}) = \sqrt{u^2(b_{RS,TS}) + x_{SRP0}^2 \cdot u^2(a_{RS,TS}) + a_{RS,TS}^2 \cdot u^2(x_{SRP0}) + 2x_{SRP0} \cdot u^2(a_{RS,TS}, b_{RS,TS})}$$

- 比對完成後：(相關比對數據及報告的取得程序描述如下)
 1. 比對後，美國 NIST 及臺灣 CMS-ITRI 雙方保留比對數據 (制式 excel 檔)
 2. 由 NIST 與 CMS-ITRI 分別寄比對數據給 BIPM
 3. 由 BIPM 寄"報告初稿 A" 給 NIST 作確認
 4. BIPM 收到報告修訂版本後進行"報告初稿 B"的撰寫
 5. 待完成"報告初稿 B" 後，即會送交 CCQM-GAWG 氣體分析技術小組的指定 reviewer 進行審查
 6. 報告通過審查後，即會於 BIPM 網站 KCDB (key comparison database) 作報告登錄

相關作業流程與技術產出文件可依圖附 13-4 之流程進行。



圖附 13-4：臺灣 SRP 系統參與 BIPM 所舉辦國際比對之途徑說明

■ 比對結果說明

以下針對 BIPM 所維持之參考標準 SRP 27，臺灣參與國際比對所使用之國家標準 SRP 57，及 NIST 協助比對執行所使用之傳遞標準 SRP 0 之量測結果分別進行說明。各儀器資訊說明如表附 13-2。

表附 13-2：比對儀器資訊列表

	參考標準光度計 Reference Standard Photometer (RS)	比對實驗室國家標準 Participating Institute National Standard (NS)	連結實驗室國家標準 Linking Institute National Standard (TS)
儀器製造	NIST	NIST	NIST
儀器類型	SRP	SRP	SRP
儀器序號	SRP 27	SRP 57	SRP 0
Ozone cross-section value	308.32 atm ⁻¹ cm ⁻¹	308.32 atm ⁻¹ cm ⁻¹	308.32 atm ⁻¹ cm ⁻¹

各 SRP 系統之臭氧濃度量測公式為

$$x = \frac{-1}{2 \cdot \sigma \cdot L_{opt}} \cdot \frac{T}{P} \cdot \frac{R}{N_A} \cdot \ln(D)$$

x ：空氣中臭氧濃度莫耳分率

σ ：the absorption cross-section of ozone at 253.7 nm under standard conditions of temperature and pressure, $1.1476 \cdot 10^{-17}$ cm²/molecule

L_{opt} ：mean optical path length of the two cells

T ：the measured temperature of the cells

P ：the measured pressure of the cells

R ：the gas constant, 8.314472 J mol⁻¹ K⁻¹

N_A ：the Avogadro constant, $6.022142 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹

D ：the product of transmittances of two cells, with the transmittance (T_r) of one cell defined as

$$T_r = \frac{I_{ozone}}{I_{air}} ; I \text{ represents the UV radiation intensity}$$

比對結果以一次回歸方程式進行結果分析

$$x_{NS} = a_{NS,RS} \cdot x'_{RS} + b_{NS,RS}$$

臺灣國家標準 SRP 57 與 BIPM 參考標準 SRP 27 透過如下公式進行連結

$$x'_{RS} = a_{RS,TS} \cdot x_{TS} + b_{RS,TS}$$

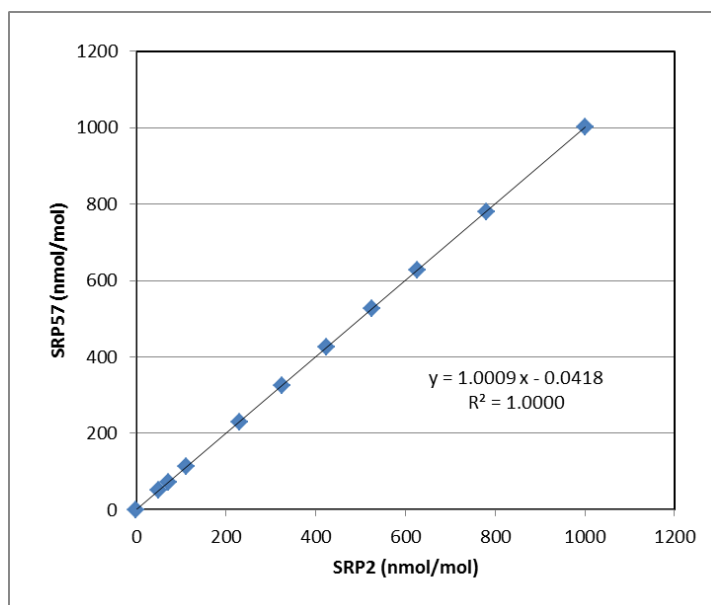
$$x_{NS} = a_{NS,TS} \cdot x_{TS} + b_{NS,TS}$$

本次使用的 SRP 57 為 NIST 於 2016 生產的硬體設備。一般 SRP 系統在量測濃度範圍的設定為 (0 至 1000) nmol/mol，但執行 BIPM.QM-K1 之比對時，濃度範圍限縮於 (0 至 500) nmol/mol。為確保 SRP 57 的濃度量測可達 1000 nmol/mol，在臺灣進行比對之前，NIST 先於實驗室進行 SRP 57 與 SRP 2 之濃度比對，目的為確認 SRP 57 的臭氧濃度量測能力符合要求。

量測結果之迴歸分析如表附 13-3 及圖附 13-5。量測結果的相對誤差最大值 (0.21%) 出現在濃度 50 nmol/mol。美國 NIST 目前維持 SRP 2 與 SRP 0 兩套標準，SRP 2 固定設置於實驗室不做移動，被視為國家標準 (NS)；SRP 0 則為美國與其他國家之 SRP 進行比對的傳遞標準 (TS)。兩套 SRP 會定時比對，確認量測結果一致性。

表附 13-3：SRP 2 與 SRP 57 量測結果列表

SRP 57		SRP 2		量測結果相對 誤差 (%)
量測濃度 (nmol/mol) C	標準差 (nmol/mol)	量測濃度 (nmol/mol) C ₀	標準差 (nmol/mol)	
0.0	0.1	0.1	0.2	
111.9	0.3	112.0	0.2	-0.01
50.2	0.2	50.1	0.2	0.21
1001.3	0.4	1002.2	0.5	-0.09
424.5	0.2	424.9	0.1	-0.08
525.5	0.3	525.9	0.1	-0.08
71.3	0.2	71.2	0.1	0.12
229.6	0.2	229.8	0.2	-0.08
627.1	0.3	627.6	0.4	-0.08
325.4	0.3	325.7	0.2	-0.07
779.9	0.2	780.6	0.3	-0.09
0.1	0.2	0.0	0.2	



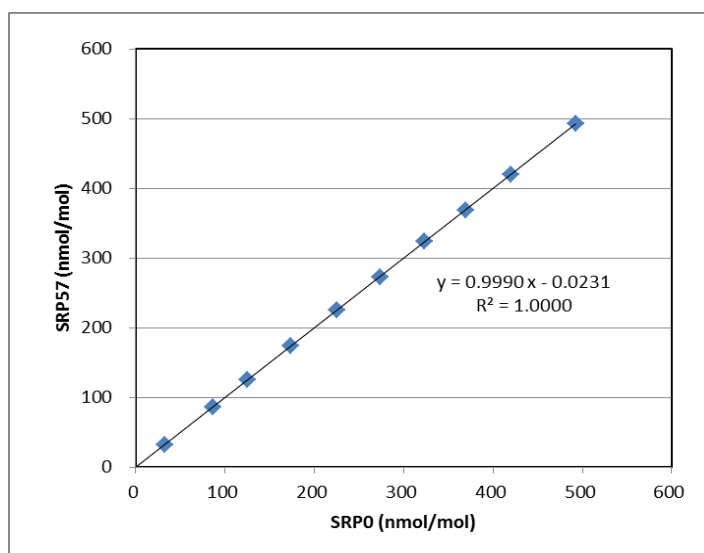
圖附 13-5：SRP 2 與 SRP 57 量測結果迴歸分析圖

■ 美國 NIST 標準傳遞件 SRP 0 與臺灣國家標準 SRP 57 比對數據

本次比對，硬體系統於 105 年 6 月 23 日至 6 月 25 日執行。依據比對作業指引之說明，取最後一批次的量測結果作為比對數據，量測結果數據如表附 13-4 及圖附 13-6 說明。比對過程所使用之儀器參數與環境條件紀錄如表附 13-5。

表附 13-4：SRP 0 與 SRP 57 比對量測結果

105/6/25	SRP 0 (傳遞標準)			SRP 57 (國家標準)		
標的濃度 (nmol/mol)	量測濃度 (nmol/mol) C	標準差 (nmol/mol)	標準不確定度 (nmol/mol)	量測濃度 (nmol/mol) C ₀	標準差 (nmol/mol)	標準不確定度 (nmol/mol)
0	0.01	0.14	0.28	-0.05	0.34	0.28
220	225.29	0.51	0.71	225.06	0.66	0.71
80	86.42	0.16	0.38	86.33	0.42	0.38
420	420.04	0.32	1.26	419.59	0.46	1.26
120	124.80	0.24	0.46	124.68	0.34	0.46
320	323.65	0.22	0.99	323.43	0.46	0.99
30	32.57	0.24	0.30	32.43	0.37	0.30
370	369.29	0.23	1.11	368.82	0.44	1.11
170	173.63	0.19	0.58	173.34	0.30	0.58
500	492.97	0.30	1.47	492.51	0.45	1.47
270	273.13	0.25	0.85	272.83	0.29	0.84
0	-0.09	0.15	0.28	0.01	0.39	0.28



圖附 13-6：SRP 0 與 SRP 57 量測結果迴歸分析圖

表附 13-5：比對儀器參數設定與環境條件紀錄表

Ozone generator manufacturer	SRP 57
Ozone generator type	Customised
Ozone generator serial number	1299979
Room temperature(min-max) / °C	23.4 - 24.8
Room pressure (average) / hpa	1007
Zero air source	UZAG-50/1
Reference air flow rate (L/min)	7
Sample flow rate (L/min)	7
Instruments stabilisation time	more than 24 hours
Instruments acquisition time /s (one measurement)	25 s
Instruments averaging time /s	25 s
Total time for ozone conditioning	30 min
Ozone mole fraction during conditioning (nmol/mol)	800 nmol/mol
Comparison repeated continuously (Yes/No)	Yes
If no, ozone mole fraction in between the comparison repeats	***
Total number of comparison repeats realised	20 comparisons repeats, the last one data file

■ SRP 57 之量測不確定度評估說明

本次參與比對的國家標準為 SRP 57，針對臭氧濃度 (0 至 500) nmol/mol 所建立的不確定度評估量表如表附 13-6 說明，依據其結果，建立不確定度評估公式如下：

$$u(x) = \sqrt{0.28^2 + (2.93 \cdot 10^{-3} x)^2}$$

表附 13-6：比對件 SRP 57 量測不確定度評估量表

Component (y)	Uncertainty u(y)				Sensitivity Coefficient $C_i = \frac{\partial x}{\partial y}$	Contribution to u(x) $ C_i \cdot u(y)$ nmol/mol
	Source	Distribution	Standard Uncertainty	Combined Standard Uncertainty u(y)		
Optical Path L_{opt}	Measurement	Retangular	0.004 cm	0.52 cm	$-\frac{x}{L_{opt}}$	$2.9 \cdot 10^{-3} x$
	Divergency	Retangular	0.52 cm			
Pressure P	Pressure gauge	Retangular	0.029 KPa	0.034 KPa	$\frac{x}{P}$	$3.37 \cdot 10^{-4} x$
	Difference between cells	Retangular	0.017 KPa			
Temperature T	Temperature probe	Retangular	0.03 K	0.07 K	$\frac{x}{T}$	$2.29 \cdot 10^{-4} x$
	Temperature gradient	Retangular	0.058 K			
Ratio of intensities D	Scaler resolution	Retangular	$8 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$\frac{x}{D \ln(D)}$	0.28
	Repeatibility	Triangular	$1.1 \cdot 10^{-5}$			
Absorption Cross section α	Hearn value		$1.22 \cdot 10^{-19}$ cm ² /molecule	$1.22 \cdot 10^{-19}$ cm ² /molecule	$-\frac{x}{\alpha}$	$1.06 \cdot 10^{-2} x$

■ 標準傳遞件 NIST-SRP 0 之量測不確定度評估說明

本次擔任標準傳遞件角色之設備為美國 NIST 所維持之 SRP 0，針對臭氧濃度 (0 至 500) nmol/mol 所建立的不確定度評估公式如下：

$$u(x) = \sqrt{0.28^2 + (2.92 \cdot 10^{-3} x)^2}$$

■ BIPM-SRP 27 之量測不確定度評估說明

由於 BIPM 執行此項比對為常年性業務，因此於公告之比對作業指引中，針對臭氧濃度 (0 至 500) nmol/mol 所建立的不確定度評估量表如表附 13-7 說明，不確定度評估公式如下：

$$u(x) = \sqrt{0.28^2 + (2.92 \cdot 10^{-3} x)^2}$$

表附 13-7：BIPM-SRP27 量測不確定度評估量表

Component (y)	Uncertainty u(y)				Sensitivity Coefficient $C_i = \frac{\partial x}{\partial y}$	Contribution to u(x) $ C_i \cdot u(y)$ nmol/mol
	Source	Distribution	Standard Uncertainty	Combined Standard Uncertainty u(y)		
Optical Path L_{opt}	Measurement Scale	Retangular	0.0006 cm	0.52 cm	$-\frac{x}{L_{opt}}$	$2.89 \cdot 10^{-3} x$
	Repeatability	Normal	0.01 cm			
	Correction factor	Retangular	0.52 cm			
Pressure P	Pressure gauge	Retangular	0.029 KPa	0.034 KPa	$\frac{x}{P}$	$3.37 \cdot 10^{-4} x$
	Difference between cells	Retangular	0.017 KPa			
Temperature T	Temperature probe	Retangular	0.03 K	0.07 K	$\frac{x}{T}$	$2.29 \cdot 10^{-4} x$
	Temperature gradient	Retangular	0.058 K			
Ratio of intensities D	Scaler resolution	Retangular	$8 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$\frac{x}{D \ln(D)}$	0.28
	Repeatability	Triangular	$1.1 \cdot 10^{-5}$			
Absorption Cross section α	Hearn value		$1.22 \cdot 10^{-19}$ cm ² /molecule	$1.22 \cdot 10^{-19}$ cm ² /molecule	$-\frac{x}{\alpha}$	$1.06 \cdot 10^{-2} x$

■ 標準傳遞件 NIST-SRP 0 與臺灣國家標準 SRP 57 比對結果等似性分析

臺灣與美國 NIST 已針對本次比對結果提交比對數據給 BIPM，目前等待 BIPM 提供 SRP27 數據，再由 BIPM 提供正式的比對結果給美國 NIST 與臺灣。

以下針對 SRP 57 與 SRP 0 的量測結果等似性先進行比較與說明，等似性 (Degrees of Equivalence) 的公式及其量測不確定度說明如下：

$$D = x_{NS} - x_{SRP0}$$

$$u(D) = \sqrt{u^2(x_{NS}) + u^2(x_{SRP0})}$$

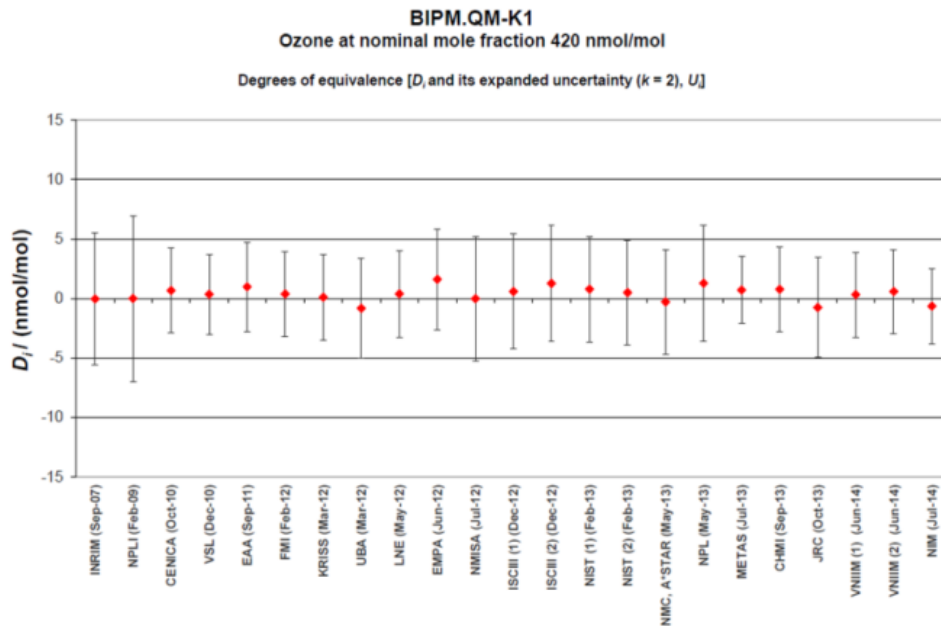
正式比對報告中，等似性的比較所使用的濃度點為 80 nmol/mol 及 420 nmol/mol。依據

本次提報之比對數據所評估之等似性結果如表附 13-8。由 D 值顯示，SRP 57 與 SRP 0 在各濃度點比對結果的差異值最大為 0.5 nmol/mol，小於比對作業指引中提到各 SRP 於各濃度的量測精密度要求（2 nmol/mol），將 D 值不確定度與圖十六及圖十七各國的結果進行比較可發現：

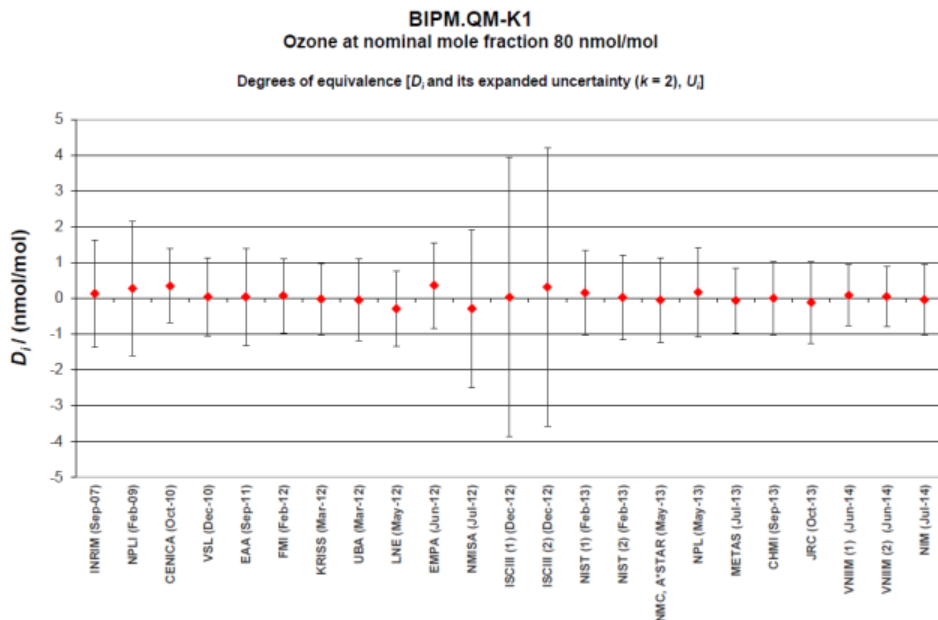
- 不確定度的最大值出現於 500 nmol/mol 之量測結果， $u(D_{500})$ 為 2.1 nmol/mol，擴充不確定度為 4.2 nmol/mol。相對擴充不確定度為 0.8 %。此結果與濃度等於 420 nmol/mol 之量測結果相同。若與圖附 13-7 各國的比對結果進行比較，可發現本次的比對結果與各國結果有相近的不確定度（多數小於 5 nmol/mol）。
- 相對不確定度的最大值出現於 30 nmol/mol 之量測結果， $u(D_{30})$ 為 0.4 nmol/mol， $U(D_{30})$ 擴充不確定度為 0.8 nmol/mol（涵蓋因子以 2 計算）。
- 標的濃度為 80 nmol/mol 之 $u(D_{80})$ 為 0.5 nmol/mol，擴充不確定度為 1.0 nmol/mol（涵蓋因子以 2 計算）。若與圖附 13-8 各國的比對結果進行比較，可發現本次的比對結果與各國結果有相近的不確定度（多數接近 1 nmol/mol）。

表附 13-8：SRP 0 與 SRP 57 等似性結果比較表

2016/6/25	Transfer standard (TS) SRP 0		National Standard (NS) SRP 57		Equivalence of degree	Uncertainty of D	
	Nominal value	x_{TS} nmol/mol	$u(x_{TS})$ nmol/mol	x_{NS} nmol/mol	$u(x_{NS})$ nmol/mol	D	$u(D)$
	0	0.01	0.28	-0.05	0.28	-0.06	0.4
	220	225.29	0.71	225.06	0.71	-0.22	1.0
	80	86.42	0.38	86.33	0.38	-0.09	0.5
	420	420.04	1.26	419.59	1.26	-0.45	1.8
	120	124.80	0.46	124.68	0.46	-0.11	0.6
	320	323.65	0.99	323.43	0.99	-0.22	1.4
	30	32.57	0.30	32.43	0.30	-0.14	0.4
	370	369.29	1.11	368.82	1.11	-0.47	1.6
	170	173.63	0.58	173.34	0.58	-0.29	0.8
	500	492.97	1.47	492.51	1.47	-0.46	2.1
	270	273.13	0.85	272.83	0.84	-0.30	1.2
	0	-0.09	0.28	0.01	0.28	0.10	0.4



圖附 13-7：BIPM.QM-K1 濃度為 420 nmol/mol 之比對結果說明



圖附 13-8：BIPM.QM-K1 濃度為 80 nmol/mol 之比對結果說明

■ 結論：

比對結果已提交 BIPM 進行後續的數據審核與比對分析，待 BIPM 透過 NIST 所提供之標準傳遞件 SRP 0 的校正數據後，提供 SRP 57 與 SRP 27 的比對評估結果，方能撰寫正式的比對報告，預計此報告將於 2017 年初由 BIPM 提供給臺灣及美國 NIST 進行確認。由目前 SRP 57 與標準傳遞件 SRP 0 的比對結果顯示，420 nmol/mol 之量測比對結果與各國的比對結果有相近的不確定度（多數小於 5 nmol/mol）。標的濃度為 80 nmol/mol 之 $u(D_{80})$ 為 0.5 nmol/mol，擴充不確定度為 1.0 nmol/mol，與各國的比對結果進行比較，有相近的不確定度（多數接近 1 nmol/mol）。由此結果可推論 SRP 57 之量測結果與目前各國所維持的標準有其等同性。

附件十四、客戶滿意度報告

民生化學計量標準計畫主要目標，為建置國家現有度量衡領域的最高量測標準，提供國內產業民生之量測追溯。建置後之國家量測標準系統轉由「國家度量衡標準實驗室運作與發展計畫」(NML)營運，系統校正服務滿意度由 NML 隨校正報告發送彙整。計畫發展計量技術扎根國內民生化學計量基礎的同時，針對累積之技術能量，亦藉由研討會的舉辦，廣宣民生化學計量追溯正確觀念與技術，並蒐集廠商需求以為研討會後續辦理與計畫規劃之參考。

本計畫研討會滿意度調查主要分四個面相進行資訊蒐集：

- (1) 活動內容規劃滿意度。包括課程安排滿意度、實用性滿意度、對參加者工作發展的協助、教材講義滿意度等。
- (2) 講師專業技能。包括講師授課滿意度、教材內容上課時段滿意度、專業學能與課程搭配滿意度、講授態度及敬業精神與教具輔助設施使用滿意度。
- (3) 培訓單位滿意度。包括培訓單位整體規劃及作業滿意度、服務人員態度滿意度及行政支援滿意度(場地、餐點、會場設施等)。
- (4) 綜合評價。包括訓練收穫滿意度及訓練的綜合評價。

本計畫 105 年度共舉辦 3 場研討會，及參與一場國家度量衡標準實驗室辦理之研討會擔任講師。三場研討會之內容與辦理日期分別為：

- 105 年 6 月 24 日...「周界臭氧濃度標準與空氣流量校驗技術」
- 105 年 9 月 6 日...「氣體原物料純度驗證分析」
- 105 年 9 月 8 日...「室內空氣品質監測與計量追溯」

在「周界臭氧濃度標準與空氣流量校驗技術」研習會部分，主要為本年度進行跨部會資源整合運用，針對環保署空氣品質監測相關工作之官員、研究員、技術運作人員進行計量知識的推廣與技術經驗的交流，緣由為環保署針對空氣品質監測站網的運作品質擬定了品質提升計畫，其中有關空氣品質監測儀器之校正與查核，有賴國家實驗室所建置之氣體濃度量測標準與空氣流量校驗標準予以支持。這在美國 NIST 及美國 EPA 已經有成熟的合作機制，透過本次研習會的辦理，希望可以促進相關部會更進一步合作。

「周界臭氧濃度標準與空氣流量校驗技術」研習會辦理的研習主題包含：美國國家標準與技術研究院 (National Institute of Standard and Technology) 研究員 James E. Norris 介紹臭氧參考標準光度計(Standard Reference Photometer, SRP)之全球應用；王文彬正工程師主講

空氣流量校驗系統；並安排學員實際進行技術系統的參觀以進行技術經驗交流。

其他兩場研討會另以問卷方式進行學員意見調查，其內容及參加者滿意度如下：

一、氣體原物料純度驗證分析技術研習會

臺灣半導體工業及石化產業發達，為提供產業與民生相關需求，本計畫建立超微量金屬分析技術，而微量物質含量鑑識技術的產業應用包含製程物料品質規格驗證，製程品質管控，及製程環境污染控制。本研討會針對亦針對相關議題進行深入討論。

本活動計有三福氣體、中興電工、天翔氣體、聯華氣體、晶元光電等產業界 24 家 47 位專業人士參與。

本研討會調查問卷總數 56 份，有效問卷 42 份，問卷回收百分比為 75%。在課程內容規劃滿意度如下附表 14-1，對課程安排滿意度與課程實用滿意度皆為 4.4 分，接近非常滿意；對工作發展協助、教材安排滿意度與時數安排滿意度為 4.3 分。

表附 14-1：活動內容規劃滿意度(氣體原物料純度驗證分析技術研習會)

項次 計分	1.課程安排滿意度	2.課程實用滿意度	3.對工作發展的協助	4.教材安排滿意度	5.時數安排滿意度	平均
平均數	4.4	4.4	4.3	4.3	4.3	4.3
有效數	42	42	42	42	42	
備註	非常滿意 5 分、滿意 4 分、尚稱滿意 3 分、不太滿意 2 分、很不滿意 1 分，以此準則及問卷有效數作為各項次平均計分標準。					

本活動學員對講師授課專業技能滿意度如表附 14-2，在講師授課態度敬業精神最為肯定，為此面相最高分 4.5 分，其次為專業學能、教具使用與授課方式為 4.4 分。學員對講師專業整體平均為 4.4 分。準備教材內容及上課時段則相對較低 4.3 分。本年度的研討會為首次以半天的時間作規劃辦理，做此設計的原因是氣體原物料純度鑑識的主要技術需求者為科技產業，而科技產業的從業人員很難有一整天的時間可以參與研習會，因此希望可以透過課程時間濃縮的方式讓可望參與相關研習的人員可撥空出席。也因此，與往例比較，本次與學員可討論互動的時間較短，後續針對學員此項建議，將再做調整，或可透過教材內容修編得更為淺顯易懂著手。

表附 14-2：講師授課專業技能滿意度(氣體原物料純度驗證分析技術研習會)

項次 計分	1.授課方式滿意度	2.準備教材內容及上課時段滿意度	3.專業學能與本課程搭配滿意度	4.講授態度及敬業精神	5.教具使用方法滿意度	平均
平均數	4.4	4.3	4.4	4.5	4.4	4.4
有效數	42	42	42	42	42	
備註	非常滿意 5 分、滿意 4 分、尚稱滿意 3 分、不太滿意 2 分、很不滿意 1 分，以此準則及問卷有效數作為各項次平均計分標準。					

本活動學員對培訓單位滿意度，服務人員的態度滿意度最高 4.5 分，其次為行政支援 4.5 分，整體平均為 4.5，高於滿意(見表附 14-3)。

表附 14-3：培訓單位滿意度(氣體原物料純度驗證分析技術研習會)

項次 計分	1.培訓單位整體規劃及作業的滿意度	2.服務人員服務態度的滿意度	3.行政支援滿意度(場地、餐點、設施等)	平均
平均數	4.5	4.5	4.5	4.5
有效數	42	42	42	
備註	非常滿意 5 分、滿意 4 分、尚稱滿意 3 分、不太滿意 2 分、很不滿意 1 分，以此準則及問卷有效數作為各項次平均計分標準。			

本研討會在綜合評價方面，學員訓練收穫為 4.4 分，綜合評價為 4.4 分，稍高於滿意。顯示研討會辦理的行政處理模式已相當成熟。

表附 14-4：綜合評價滿意度(氣體原物料純度驗證分析技術研習會)

項次 計分	1.訓練收穫的滿意	2.訓練的綜合評價	平均
平均數	4.4	4.4	4.4
有效數	42	42	
備註	非常滿意 5 分、滿意 4 分、尚稱滿意 3 分、不太滿意 2 分、很不滿意 1 分，以此準則及問卷有效數作為各項次平均計分標準。		

本次學員其它相關建議如下：增加 GC 技術介紹、增加實際例子解決方法。如上意見將列為計畫後續研討會規劃之參考。

二、「室內空氣品質監測與計量追溯」研習會

臺灣為國際上將室內品質管理以法規納管的先驅國家，在多達數十種的管制項目中，對應量測技術發展是確保執法能否落實的重要關鍵，因此舉辦此一研討會，提供產學研技術與經驗交流的平台；研討會主要內容包括：(1) 細懸浮微粒監測與儀器性能比對技術；(2) 揮發性有機化合物標準氣體配製與驗證分析技術；(3) 甲醛氣體計量追溯技術；(4) 微量水氣量測系統。本研討會共有來自台積電、清華科技檢驗、臺灣電力、環保署環檢所、中油、電檢中心等 23 家 32 名專

業人士共襄盛舉。

本研討會調查問卷總數 32 份，有效問卷 29 份，問卷回收百分比為 91%。在課程內容規劃滿意度如下附表 14-5，對整個活動規劃設計、課程實用、對工作協助、教材滿意度、時數安排學員滿意度稍高於「滿意」，在滿分為 5 分下，整體平均為 4.2 分。

表附 14-5：活動內容規劃滿意度(室內空氣品質監測與計量追溯研習會)

項次 計分	1.課程安排滿意度	2.課程實用滿意度	3.對工作發展的協助	4.教材安排滿意度	5.時數安排滿意度	平均
平均數	4.3	4.3	4.2	4.2	4	4.2
有效數	29	29	29	29	29	
備註	非常滿意 5 分、滿意 4 分、尚稱滿意 3 分、不太滿意 2 分、很不滿意 1 分，以此準則及問卷有效數作為各項次平均計分標準。					

在講師授課專業技能方面，學員對授課方式、教材使用、教材內容與教具的滿意度為 4.3 分(非常滿意為 5 分)，稍高於滿意分數，在此面相學員對講師專業學能、講授態度與敬業精神最為滿意，趨近於非常滿意 4.4 分(表附 14-6)。

表附 14-6：講師授課專業技能滿意度(室內空氣品質監測與計量追溯研習會)

項次 計分	1.授課方式滿意度	2.準備教材內容及上課時段滿意度	3.專業學能與本課程搭配滿意度	4.講授態度及敬業精神	5.教具使用方法滿意度	平均
平均數	4.3	4.3	4.4	4.4	4.3	4.3
有效數	29	29	29	29	29	
備註	非常滿意 5 分、滿意 4 分、尚稱滿意 3 分、不太滿意 2 分、很不滿意 1 分，以此準則及問卷有效數作為各項次平均計分標準。					

學員在培訓單位滿意度方面相對比較高，如表附 14-7 所示，在活動整體規劃、服務人員滿意度與行政支援，均給予 4.5 分，趨近於非常滿意。

表附 14-7：培訓單位滿意度(室內空氣品質監測與計量追溯研習會)

項次 計分	1.培訓單位整體規劃及作業的滿意度	2.服務人員服務態度的滿意度	3.行政支援滿意度 (場地、餐點、設施等)	平均
平均數	4.5	4.5	4.5	4.5
有效數	29	29	29	
備註	非常滿意 5 分、滿意 4 分、尚稱滿意 3 分、不太滿意 2 分、很不滿意 1 分，以此準則及問卷有效數作為各項次平均計分標準。			

在綜合評價方面，整體而言學員對訓練收穫為 4.3 分，整體綜合評價為 4.4 分。

表附 14-8：綜合評價滿意度(室內空氣品質監測與計量追溯研習會)

項次 計分	1.訓練收穫的滿意	2.訓練的綜合評價	平均
平均數	4.3	4.4	4.4
有效數	29	29	
備註	非常滿意 5 分、滿意 4 分、尚稱滿意 3 分、不太滿意 2 分、很不滿意 1 分，以此準則及問卷有效數作為各項次平均計分標準。		

問卷並針對活動整體請學員提供意見，以為後續研討會執行改進與規劃參考，並連結需求蒐集以為計畫後續規劃參考。本次學員相關建議如下：增加 Q&A 的時間與揮發性有機物質(Volatile Organic Compound, VOC)的應用。如上意見將列為計畫後續研討會規劃之參考。

整體而言，本計畫 105 年研討會學員對講師滿意度及培訓單位滿意度較高，主要原因分析如下：

- (1) 本研究團隊於四年計畫中已建立完整的技術能量，對於產業界的需求也能即時掌握，因此每位講師皆有完整且豐富的經驗與學員分享。
- (2) 工研院量測中心有專屬研討會辦理團隊，在行政支援、互動、各項安排等已形成一套既有運作體系，一旦系統啟動，即具備一定活動辦理品質；

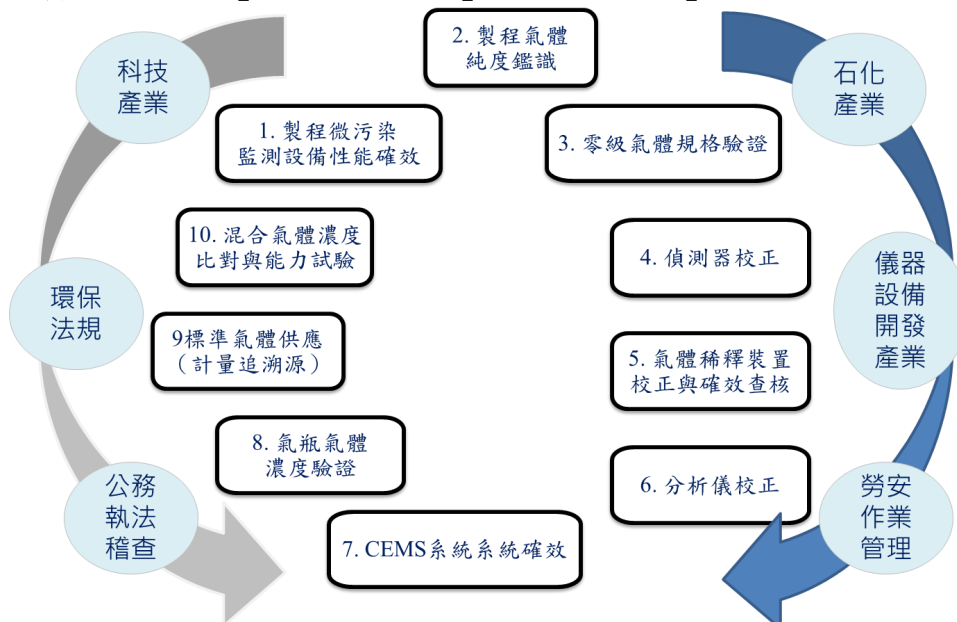
在培訓單位滿意度、講師專業技能，講師態度與敬業精神均給予該面相之最高評價，此評價在計畫後續活動，將持續維持。

附件十五、全程執行成效報告摘要

計畫名稱	民生化學計量標準計畫						
主持單位	經濟部標準檢驗局		執行單位		工研院量測技術發展中心		
計畫主持人	彭國勝	職稱	中心副主任	電話	03-5743773	電傳	-
全程計畫 年度經費 (仟元)	階段 年度	預算數(仟元)			決算數(仟元)		
	102 年度	31,064			30,600		
	103 年度	35,500			34,990		
	104 年度	46,194			45,530		
	105 年度	46,125			46,000		
	合 計	158,883			157,120		
計畫分類	<input checked="" type="checkbox"/> 研究發展類 <input type="checkbox"/> 技術推廣類 <input type="checkbox"/> 資訊服務類 <input type="checkbox"/> 行政配合類						

一、計畫緣起與背景

國家度量衡標準實驗室為連結我國與全球之「標準、檢測及認驗證」國際等同的首要單位，並維持國家現有度量衡領域的最高量測標準，提供國內產業民生之量測追溯。基於上述職責執行本項計畫，建置與國際接軌之國家民生化學計量標準體系，為民生化學計量基礎扎根，提供環境保護、民生食品、醫藥權責主管機關等相關標準量值傳遞，同時確保量測的一致性與準確性，協助政府落實「永續社會」、「永續環境」與「永續經濟」之經營方針。



圖附 15-1：國內氣體濃度量測需求彙整圖

二、目標及達成情形

依度量衡法，為確保交易公平、維護大眾安全健康及環境保護，度量衡專責機關得設國家度量衡標準實驗室，負責全國度量衡最高標準之研究實驗、建立、維持、保管、供應、校正及其他相關事宜。緣此，國家度量衡標準實驗室理應建置實體標準，作為國內檢測執行之量測追溯源。主要目標：

- 滿足國內科技產業與石化產業發展之氣體純度與濃度計量需求
- 提供標準混合氣體驗證參考物質，協助檢測結果達國際等同
- 提供民生產業所需化學參考物質，以確保產品品質維護民生公益

本期達成情形如下：

1. 氣體化學計量標準技術分項：

完成工業製程氣體或物料純度計量技術開發，並研製工業管制氣體濃度驗證參考物質 (Certified Reference Material, CRM)，提供氣瓶型式標準混合氣體以及線上產生型式之標準混合氣體供應源，以滿足國內科技/石化/醫用產業等領域之氣體計量需求。

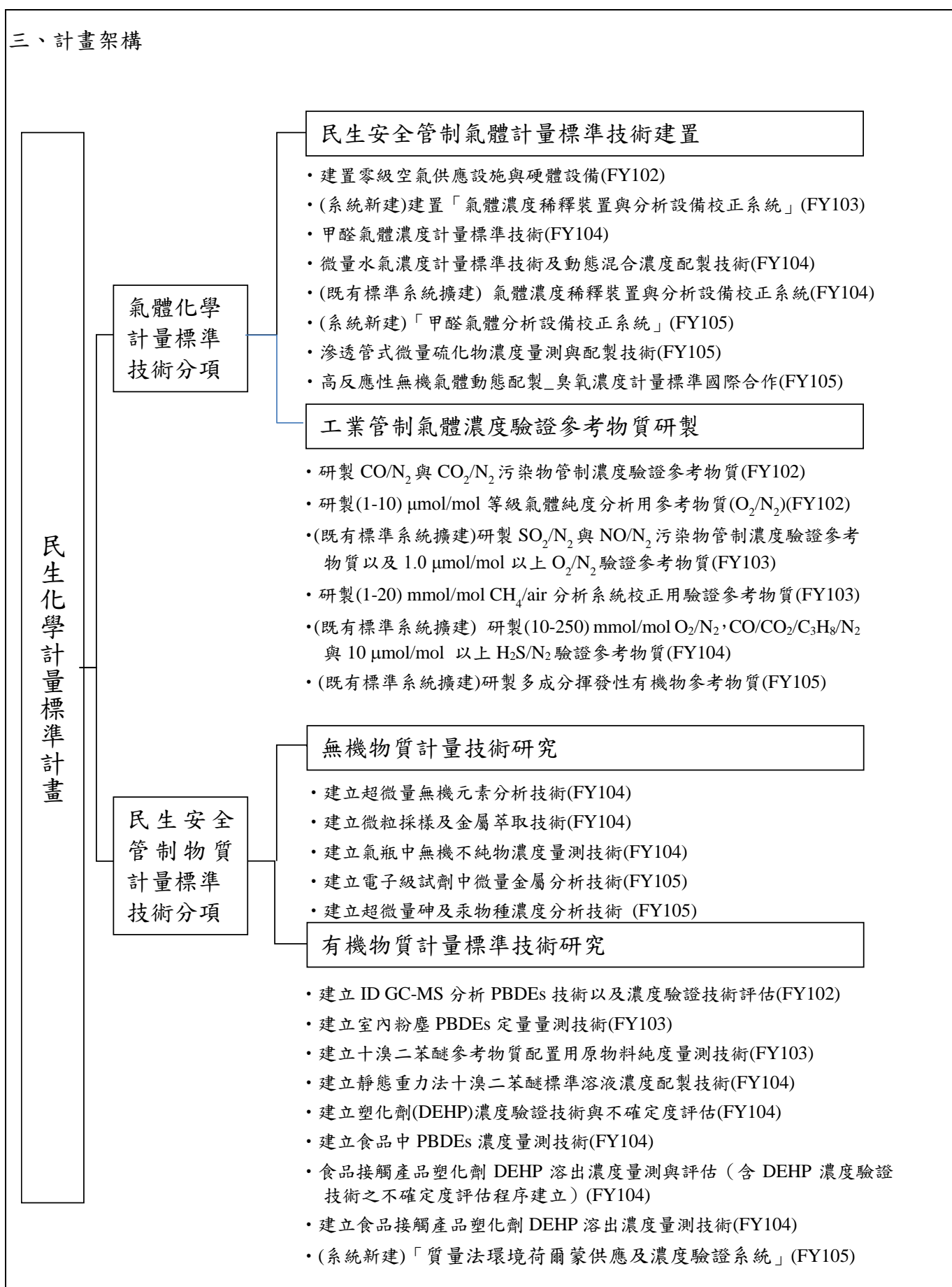
此外，針對空氣品質管理法的施行，建立國家甲醛氣體計量原級標準「甲醛氣體分析設備校正系統」及微量水氣量測技術，發展高反應性氣體濃度動態配製與量測方法，並進行國際比對。

最後整合四年度氣體計量技術發展成果，建構粒狀與氣狀污染物濃度/成分量測儀器性能評估技術，促進跨部會資源整合與合作，以協助產業進行製程排放管制，符合法規要求，促進民生空間空氣品質監測網絡成熟運作。

2. 民生安全管制物質計量標準技術分項：

完成民生安全管制氣體濃度計量標準技術建立，包括電子級氨水中金屬離子濃縮量測技術、超微量無機元素量測技術等。無機物質分析技術主在進行半導體製程使用的各類型化學品內無機污染物之純度分析，以及環境相關之微量重金屬物種量測技術，無機物質分析技術建立，可協助產業提升原物料純度管控能力，防堵微汙染來源進而提升產品良率及競爭力。此外，在有機物質方面則針對食安關注議題，評估塑化劑參考物質之生產管理機制建立，並建立國家標準系統「質量法還敬荷爾蒙供應及濃度驗證系統」，透過驗證參考物質生產技術的建立，搭配國內相關產學機構的既有各類有機物質質量測技術，除可提供二級檢測實驗室確認其發展之量測技術準確度，亦可供應相關主管機關，用以定期查核或進行國內能力試驗之用途，達成民生化學計量領域自我追溯之目標。

三、計畫架構



四、綜合效益說明

計畫研發成果及執行成效皆超出目標，重要成果如下：

- 完成 3 套化學計量標準系統的建置、增項擴建 2 套既有氣體化學計量標準系統之技術能量

表附 15-1：全程新擴建系統一覽表

類別	年度	系統名稱	系統範圍	相對擴充不確定度
CRM 供應	102	(擴建)質量法高壓混合氣體供應驗證系統	4. CO in N ₂ : (5 to 100) μmol/mol 5. CO ₂ in N ₂ : (100 to 1000) μmol/mol 6. O ₂ in N ₂ : (1 to 1000) μmol/mol	4. CO in N ₂ : (0.5 to 2.0) % 5. CO ₂ in N ₂ : (0.2 to 1.2) % 6. O ₂ in N ₂ : (1.5 to 3.0) %
	103	(擴建)質量法高壓混合氣體供應驗證系統	4. NO in N ₂ : (50 to 2000) μmol/mol 5. SO ₂ in N ₂ : (50 to 2000) μmol/mol 6. O ₂ in N ₂ : (1 to 10) μmol/mol	1. NO in N ₂ : (0.8 to 2.0) % 2. SO ₂ in N ₂ : (0.5 to 1.5) % 3. O ₂ in N ₂ : (1.5 to 3.0) %
	104	(擴建)質量法高壓混合氣體供應驗證系統	4. O ₂ in N ₂ : (> 10 to 250) mmol/mol 5. CO/CO ₂ /C ₃ H ₈ in N ₂ : CO : (5 to 40) mmol/mol ; CO ₂ : (50 to 160) mmol/mol ; C ₃ H ₈ : (100 to 1600) μmol/mol 6. H ₂ S in N ₂ : (10 to 100) μmol/mol	4. O ₂ in N ₂ : (0.3 to 1.0) % 5. CO/CO ₂ /C ₃ H ₈ in N ₂ : ≤ 2 % 6. H ₂ S in N ₂ : ≤ 5 %
	105	(擴建)質量法高壓混合氣體供應驗證系統	4. N ₂ O in N ₂ : (100 to 1000) μmol/mol 5. VOC in N ₂ : 1 μmol/mol 6. C ₂ H ₅ OH in N ₂ : 100-500 μmol/mol	4. N ₂ O in N ₂ : ≤ 2 % 5. VOC in N ₂ : ≤ 10% 6. C ₂ H ₅ OH in N ₂ : ≤ 2 %
	105	(新建)質量法環境荷爾蒙供應及濃度驗證系統	DEHP in Methanol: 50 mg/kg	<6 %
儀器校正 儀器校正	103	(新建)氣體濃度稀釋裝置與分析設備校正系統	4. CH ₄ in Air: (1 to 20) mmol/mol 5. CO ₂ in N ₂ : (50 to 5000) μmol/mol 6. CO in N ₂ : (1 to 100) μmol/mol	≤ 3 %
	104	(擴建)氣體濃度稀釋裝置與分析設備校正系統	3. SO ₂ in N ₂ : (1 to 2000) μmol/mol 4. NO in N ₂ : (1 to 2000) μmol/mol	≤ 5 %
	105	(新建)甲醛氣體分析設備校正系統	(1 to 10) μmol/mol HCHO in N ₂	≤ 2 %

•完成 13 項驗證參考物質開發

建置民生化學計量追溯體制，調和國內二級實驗室之檢測結果，促進法規制度與綠色貿易政策落實，確保交易公平性。

表附 15-2：全程驗證參考物質產出一覽表

編號	驗證參考物質	濃度範圍	相對擴充不確定度	完成年度
1	CO in N ₂	(1 to 100) μmol/mol (> 0.1 to 100) mmol/mol	(0.5 to 2.0) % (0.2 to 1.0) %	102
2	CO ₂ in N ₂	(100 to 1000) μmol/mol (> 1 to 160) mmol/mol	(0.2 to 1.2) % (0.1 to 0.8) %	102
3	NO in N ₂	(50 to 2000) μmol/mol	(0.8 to 2.0) %	103
4	SO ₂ in N ₂	(50 to 2000) μmol/mol	(0.5 to 1.5) %	103
5	O ₂ in N ₂	(1 to 10) μmol/mol (1 to 10) mmol/mol	(1.5 to 3.0) % (0.5 to 1.5) %	102
		(> 10 to 250) mmol/mol	(0.3 to 1.0) %	104
6	CH ₄ in air	(1 to 20) mmol/mol	(0.3 to 0.8) %	103
7	CO/CO ₂ /C ₃ H ₈ in N ₂	CO : (5 to 40) mmol/mol CO ₂ : (50 to 160) mmol/mol C ₃ H ₈ : (100 to 1600) μmol/mol	≤ 2 %	104
8	H ₂ S in N ₂	(10 to 100) μmol/mol	≤ 5 %	104
9	N ₂ O in N ₂	(100 to 1000) μmol/mol	≤ 2 %	105
10	C ₂ H ₅ OH in N ₂	(82 to 137) μmol/mol	≤ 5 %	105
11	VOC in N ₂ (含 BETX 物種)	1 μmol/mol	≤ 10 %	105
12	DEHP in Methanol	50 mg/kg	< 6 %	105

•完成 14 項關鍵量測技術與方法的研發

編號	完成年度	技術名稱	技術應用領域類別
1	102	氣體純度量測技術(含自動管路真空清洗取樣)	科技產業 特殊氣體純度分析
2	102	微量水氣量測技術	科技產業 特殊氣體純度分析
3	102	動態式微小質量量測模式設計	國家原級標準建置
4	102	同位素稀釋氣相層析質譜技術(多溴二苯醚)	環境保護 有機物質分析
5	103	動態式氣體濃度混合配製及其濃度不確定度評估技術	各類儀器校正
6	103	環保用零級氣體純度規格驗證技術	環保產業 各類儀器校正
7	103	室內粉塵中多溴二苯醚萃取及定量量測技術	環境保護 有機物質分析
8	104	超微量金屬元素量測技術	科技產業 環保產業
9	104	食品內多溴二苯醚濃度量測技術	食品安全
10	104	塑化劑 DEHP 濃度驗證技術與不確定度評估	食品安全 有機物質分析
11	104	食品接觸產品塑化劑 DEHP 溶出濃度量測	食品安全
12	105	高反應性氣體濃度量測技術	科技產業 環保產業
13	105	電子級氫水中金屬離子濃縮量測技術	科技產業
14	105	超微量物種量測技術	科技產業 環保產業

- 完成 8 項國際比對，透過國際同儕評鑑與國比對活動證明技術系統的品質與國際等同。
- 完成 334 件技術服務，幫助產業界解決相關技術需求。
- 發表論文計 67 篇，國際性論文發表 29 篇，國內論文發表 38 篇，技術報告產出 76 份。
- 完成 13 場研討會，參加人數為 407 人次，廠商 245 家次。
- 促進本土氣體廠商與外資投資臺灣建置氣體純度分析實驗室與研發中心。（新瑞僑氣體公司：投資金額 700 萬新台幣以上；德商林德集團：投資金額 500 萬歐元以上）
- 促進本土高值就業機會（外商投資臺灣2022聘用本土專業技術人力）

•國際活動重點成果

◇跨部會計量標準連結洽談（行政院環保署/美國 NIST）：在國內臭氧計量標準（SRP）與國際連結方針下，實務卻有諸多阻礙，例如目前臭氧計量標準的管理單位為環保署，而環保署卻非國家計量單位無法透過國際比對的參與使臭氧量測結果與國際接軌，加上國內亦只有一套臭氧計量標準，如果此套計量標準被用於國際比對的行程中，國內臭氧計量追溯將無法實施。

有鑑於此，計畫積極與行政院環保署以及臭氧計量標準開發單位-美國國家標準與技術研究院（National Institute of Standards and Technology, NIST）進行三方合作洽談，洽談內容包含自美國 NIST 購置一套新型臭氧計量標準參與國際比對，之後國內同時運作兩套臭氧計量標準的模式。此內容規劃主要考量為：

(1)彌補將來進行國際比對時國內的計量追溯空缺；

(2)為了臭氧量測的國際等同性與國際連結。(3)為了之後同時有兩套計量標準的臭氧計量追溯工作做安排。

◇本計畫投入 EMPIR 歐盟計量合作計畫（計畫名稱：Metrology to Underpin Future Regulation of Industrial Emissions，簡稱 IMPRISS），針對固定污染源進行標準方法開發、標準氣體研製以及法規面等各項合作。英國國家物理實驗室（National Physical Laboratory, NPL）為工業排放之歐盟計量研究計畫的主導單位，同時在環檢領域已耕耘不少時間，藉由與該單位的合作有助於計畫未來在污染物排放甚至懸浮微粒計量技術的提昇。計畫參與國家除臺灣外，尚包括荷蘭、英國、法國、挪威以及捷克等國家度量衡標準實驗室。本計畫為合作成員(Collaborator)之一，主要合作內容為：(1) 提供我國國內固定污染源的相關能力試驗比對結果。(2) 針對臺灣環保法規以及檢測方法大多依循美國環保署的屬性，計畫提供美國以及歐盟使用的標準法方比較資料或是數據。數個歐美國家標準實驗室均已針對固定污染源排放計量技術開展研究工作，同時不管是歐盟或美國的研究成果均會往標準方面推展，而後續標準也會進一步影響法規與產業，因此此議題的研究不單單是計量領域的重點項目之一，同時亦與空氣污染防治、人體健康息息相關。

- 本計畫利用技術衍生運用，提供分析設備校正、驗證參考物質供應、與化學濃度驗證等服務，4年共計技術/專利應用收入達新臺幣6,774仟元，輔助我國民生化學工業達到永續經濟與永續環境發展政策目標。以下為重點案例說明：

【案例一】分析儀校正追溯用參考標準供應...服務對象為香港商科電工程公司及香港標準與校正實驗室 (Standard and Calibration Laboratory, SCL)

近兩年，香港政府開始針對室內空氣品質設定建議規範，其中二氧化碳之8小時平均濃度值為小於800 ppmv (Excellent Class)或小於1000 ppmv (Good Class)，一氧化碳之8小時平均濃度值為1.7 ppmv (Excellent Class) 或小於8.7 ppmv(Good Class)。因應上述規範，香港標準及校正實驗室(Standard and Calibration Laboratory, SCL)積極展開氣體濃度偵測器校正實驗室的建置，並尋求臺灣國家度量衡標準實驗室的協助。

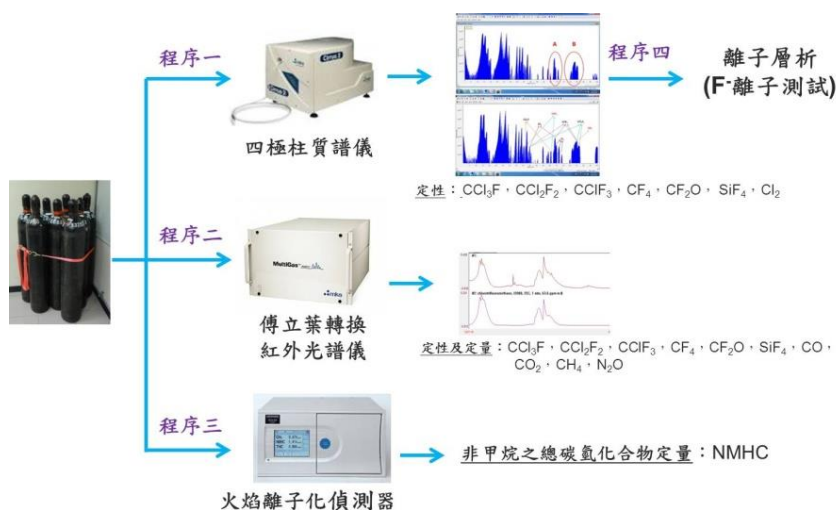
首先103年度委託協助建立一套二氧化碳去除系統(CO₂ Removal System)，該系統旨在去除零空氣產生機所生產空氣中之二氧化碳及水氣，SCL並希望其性能可藉由本計畫所建立之技術進行驗證，經純化後需驗證分析的空氣中不純物濃度，包含一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)、水氣(H₂O)、一氧化氮(NO)與二氧化硫(SO₂)等六物種。後續並針對二氧化碳及一氧化碳各建立一套偵測器濃度校正系統，藉由稀釋裝置的搭配，利用產生具濃度追溯之標準氣體進行偵測器之校正工作。

104年度1月SCL邀請本計畫協同計畫主持人林采吟博士前往香港進行國際同儕評鑑，並向國家度量衡標準實驗室採購了兩瓶標準氣體，分別為的二氧化碳(2000 ppm)及一氧化碳(100 ppm)。此外，因香港特區對於氧氣偵測器的校正詢問需求日漸增加，因此SCL亦規劃建立一套氧氣偵測器濃度校正系統，又為了避免氣體中雜質會影響分析結果，因此向國家實驗室採購了經純度分析驗證之氧氣(純度為5N7)及氮氣鋼瓶(純度為6N)。

以上技術運用成果顯示本計畫氣體計量技術團隊的實力與成果已成功推展至周邊經濟體，未來運用此推廣實例，將可進一步將相關技術整合於國內進行推廣運用。

【案例二】氧氣純度量測技術運用...服務對象為漢*航空工業股份有限公司

漢*航空工業股份有限公司近年承接國防部各空軍聯隊補給及維修業務，其中包含戰鬥機攜載鋼瓶之純氧氣體填充，該純氧氣體主要供應飛行員於高空（高於 1000 呎）氧氣稀薄區域訓練時使用。五月中旬飛行訓練過程發生數組機員反應面罩供應之氧氣具有刺鼻臭味，飛行過程產生暈眩之危險狀態，漢*公司隨即委託國家度量衡標準實驗室，並將充填氣源（採購自遠*氣體公司，共 16 支氧氣氣瓶）以及飛機攜載氣瓶（源自 4 架不同戰機，共 4 支）進行氧氣中不純物物種定性及濃度定量分析（圖附 15-2）。檢測結果顯示部分飛機攜載氣瓶內含有具刺激性之氣體成分及鹵素化合物，少數氣源（源自遠*公司）內含有鹵素化合物。



圖附 15-2：氧氣中不純物物種定性及濃度定量分析流程示意

將此次量測結果與軍用氧氣規格進行比較發現，讓機組人員呼吸不適且感覺有異味的氣瓶中確實發現了存在含量超出規格（如 CO_2 ）及不應存在的氣體成分（如 COF_2 ）（表附 15-3）。有鑑於本次技術團隊所協助進行的鑑定分析，未來將協助漢*公司進行氧氣中不純物量測技術及操作標準程序之建立規劃。

表附 15-3：軍用氧氣送測樣品成分分析結果與軍用氧氣規格濃度比較表

銅瓶編號	Sample A (氣源A)	Sample B (氣源B)	Sample C	Sample D	Sample E	Sample F	MIL-O-2721OF 飛行員呼吸用氧氣之 品質管制
物種 濃度 (ppm)							
CO (FTIR定量極限：0.89 ppm)	N.D.	1.0	9.4	N.D.	4.8	0.9	(≤ 4 ppm)
CO ₂ (FTIR定量極限：0.22 ppm)	0.8	3.5	60.7	3.6	25.6	14.5	≤ 10 ppm
COF ₂ (FTIR定量極限：0.36 ppm)	N.D.	N.D.	12.5	N.D.	0.5	N.D.	鹵素化合物 ≤ 2 ppm
SiF ₄ (FTIR定量極限：0.04 ppm)	N.D.	N.D.	0.6	N.D.	0.5	N.D.	
CF ₄ (FTIR定量極限：0.01 ppm)	N.D.	1.5	22.7	0.6	6.7	4.0	
CClF ₃ (FTIR定量極限：0.06 ppm)	N.D.	1.3	13.8	0.5	6.1	1.5	
CCl ₂ F ₂ (FTIR定量極限：0.11 ppm)	N.D.	0.9	9.3	0.3	4.0	0.9	
CCl ₃ F (FTIR定量極限：0.08 ppm)	N.D.	0.1	1.7	N.D.	0.7	0.2	

【案例三】環保用零級空氣 (Zero Air) 供應設施改造與零級空氣中水氣含量驗證...服務對象為行政院環保署及轄下空氣品質監測站網

環保署監資處負責臭氧標準校驗、空氣流量標準校驗與國內空氣品質監測站監測儀器之查核等相關業務。上列系統運作都以零級空氣作為氣源，參考 US EPA 600/R-12/531 文件中對於零級空氣之規範，且考量設備實際運作需求，希望零級空氣中不純物質 $\text{CH}_4 \leq 0.02 \text{ ppm}$ 、 $\text{H}_2\text{O} \leq 3 \text{ ppm}$ 、 $\text{CO} \leq 0.025 \text{ ppm}$ 、 $\text{CO}_2 \leq 5 \text{ ppm}$ 、其他物種如 SO_2 、 NO 、 NO_2 、 O_3 與 $\text{H}_2\text{S} \leq 0.5 \text{ ppb}$ 。本技術團隊協助環保署監資處品保室進行實驗室改造設計與規劃，並獲邀共同參與該實驗室重新開放運作之揭牌儀式（如下圖附 15-3）。此外，針對 H_2O 進行濃度量測，初步確認空氣經過純化器純化後之濃度約 1 ppm ，符合監資處的品保需求。

並於 105 年度與美國 NIST 進行臭氧標準參考光度計的計量追溯比對外，亦將本計畫所建立技術推廣應用至全臺近 80 個空氣品質監測站的儀器確效查核工作上。

(a) 改造前（原空間僅能設置一套臭氧標準參考光度計）



(b) 改造後（空間可同時設置兩套臭氧標準參考光度計，並增設一套加裝純



化裝置之零級空氣供應設施)

圖附 15-3、行政院環境保護署監資處品保室改造前後對照圖

【案例四】懸浮微粒監測儀器性能比對驗證平台.....服務對象為行政院環保署環境監測及資訊處品保實驗室

由於目前運作中的環保署空氣品質監測站計 76 站（及部分特殊類別測站），約於 91~94 年完成儀器汰換，迄至 103 年儀器壽齡將逾十年。臺灣空氣品質已逐年改善，空氣中多項污染物濃度持續降低，低濃度污染物監測需求大幅提升，這同時也反應出現階段相關儀器效能、準確度及精密度可能無法即時反應低濃度空氣污染物的變化。本計畫與環保署合作協力打造監測儀器比對作業平台（圖附 15-4），希望透過計量專業與檢測經驗的結合，與比對的執行，輔助環保署自 105 年起逐年汰換之所有新設監測儀器的性能驗證與實測驗收，並為後續監測站網建立一個常規比測平台。



圖附 15-4：工研院量測中心與環保署監資處合力打造之監測儀器比對作業平台

【案例五】微量氣體量測計量技術運用.....服務對象為德商氣體廠The Linde Group

2014 年 10 月，The Linde Group 亞洲區代表共計三位人員前來進行氣體計量實驗室參訪，並針對氣體純度鑑識技術的發展進行技術交流。我方並提供產業服務之經歷與技術能量資料供對方參考。其後，2015 年 8 月 Carl Jackson 來信表示 The Linde Group 將於台中成立氣體檢測實驗室，並希望與技術團隊展開正式的合作洽談(包含技術與人力)。緣此，2015 年 9 月雙方於 SEMICON Taiwan 2015 期間進行合作洽談。The Linde Group 所建置的氣體檢測實驗室主要標的產品為電子級特殊氣體(Electronic Specialty Gases, ESG)，此類氣體多半具高反應性與毒性。基於安全考量，於工研院內建立相關技術的可能性不高，因此雙方在合作模式上，做了技術區分：高反應性氣體的技术執行地點以 The Linde Group 台中場址為主，本院以過去四年所建立的技術及人力和 Linde 共同進行技術建立與研發。穩定性氣體的純度鑑識則以本院為主要執行場址。

2016 年 5 月，雙方建立具體的合作方案，共分三階段進行。

第一階段 人員技術培訓__Linde 與我方簽定 30 小時之技術訓練契約，我方協助進行新進人員的技術訓練(已完成契約簽定)。

第二階段 MoU 簽署__Linde 表示希望利用 9 月 1 日台中港區 RD 實驗大樓的落成儀式與我方完成 MoU 簽署，Linde 之簽署代表為德國總公司 CEO Dr. Wolfgang Büchele。

第三階段 MOEA 業科計畫合作爭取，合作內容包含：1) ESG production including inorganic synthesis, purification, transport, and blending; 2). forensic measuring techniques of gas purity.

【案例六】國內原級參考混合氣體供應__服務對象為儀器商與環檢顧問公司

連虹公司為一專業設計、生產精密儀表相關產品的廠商，產品包括濕度偵測器、紅外線測溫計、一氧化碳偵測器...等，多年來產品銷售歐、美、日、各地區，產品物美價廉深獲好評。由於該公司生產之一氧化碳偵測器，要求其品質須能追溯至國家標準，因此本年度向 NML 訂購一瓶 200 ppm CO in N₂ CRM，於一氧化碳偵測器生產製造過程中進行濃度準確度測試，確保偵測器之量測性能。另有山瑞科學有限公司為國內一家科學儀器設備代理商，除了販售相關量測儀器外，並可提供專業的業務諮詢、安裝、訓練、售後服務，以及客戶定期的校正服務，該公司為了擴增既有之業務服務能量與範圍，目前正在進行氧氣分析儀/偵測器 TAF 校正實驗室申請作業。山瑞公司因應此校正服務業務需求，本年度即向 NML 訂購一瓶 10 ppm O₂ in N₂ CRM，作為該實驗室進行微量氧氣分析儀校正所需之標準氣體濃度追溯來源，以確保未來執行校正業務時氧氣濃度量測之準確性。

南臺灣環境科技為行政院環境保護署以及財團法人全國認證基金會(TAF)認可之檢測實驗室，長期執行環境污染物檢測業務(如：空氣污染排放、室內空氣品質等)，因應空氣中二氧化碳自動檢測方法—紅外線法(環保署公告之 NIEA A448.10C 環境檢測標準方法)中，針對儀器校正用之二氧化碳標準氣體其品質須能追溯至國家或國際標準之要求，該公司目前向 NML 詢問有關 1000 ppm CO₂ in N₂ CRM 供應驗證問題，未來於執行相關檢測業務時將會有 NML 提供 CRM 供應服務之需求。

【案例七】氮氣純度評估委託計畫.....服務對象為龍定旺科技股份有限公司

目前半導體及發光二極體(LED)產業之電子級氮氣主要由外商供應，國內電子級氮氣之主要供應商包括臺灣巴斯夫股份有限公司(美商)、昭和特殊氣體股份有限公司(日商)、住友精化株式會社(日商)，至今尚無任何本土供應商。龍定旺科技股份有限公司規劃於 2016 年度開始投資電子級試劑相關純化設備，首要目標以電子級氮氣為主，預計生產純度達 99.99999% 等級之電子級氮氣，提供國內電子產業價美物廉之電子級試劑，減輕國內製造業對於原物料價格昂貴之困擾。由於高純度電子級氮氣的生產過程需要針對不同汙染物進行檢測分析，若能取得適當技術進一步了解汙染物之特質，即可快速反應追溯上游製造過程，相信可有效協助產品品質改善。目前電子級氮氣中的不純物物質可大致區分為兩類，包含了氣相不純物(主要包含 H₂、O₂、N₂、Ar、CO、CO₂、THC、以及 H₂O)及無機不純物(主要包含 Sb、Ca、Cd、Cr、Co、Cu、Ga、Ge、Fe、Pb、Li、Ni、K、Si、Na、Zn、As、以及 Bi)。為了滿足龍定旺公司對於電子級氮氣的品管監控技術需求，本中心將利用已建立之無機物質純度分析技術，針對龍定旺公司所生產之氮氣進行氣相及無機不純物進行濃度定量分析。

五、結論

本計畫透過建置國內第一套驗證參考物質技術品質系統，持續提供國內相關化學檢測與儀器校正物質之計量追溯服務，落實臺灣環保政策；並且建立技術完整的氣體純度鑑識團隊，讓氣體計量技術的發展晉身國際先驅。相關效益包括(A)研製驗證參考物質，建置民生化學計量追溯體制，調和國內二級實驗室之檢測結果，促進法規制度與綠色貿易政策落實，確保交易公平性，維護相關科技工業與民生產業經營權利，擴充國際競爭力。(B) 建置驗證參考物質技術品質系統，並透過技術移轉運用，扶植我國計量產業。國內因環境保護(空氣污染防制法)與民生安全維護(室內空氣品質管理法)等相關法令規章的施行，對於系統校正用標準混合氣體的需求，每年將超過 50,000 支，由此衍生每年新台幣數拾億標準氣體供應產值，以及數百億的氣體處理設備與氣體濃度監測設備供應產值。國家量測標準的建置將可協助此類氣體與設備供應國產化，提升物料與設備之供應品質，促進新興計量產業蓬勃發展。(C) 調和國際標準及促進相互認可，以減少國際貿易障礙，建立具完整計量追溯性之民生化學標準與計量技術，參與國際量測組織相關活動，確保研發技術規格為國際所認同，保障國內產品外銷，並對進口產品把關。未來在技術的發展上，為確保四年期所建構之工業基礎技術與技術團隊得以存續，將持續爭取政府資源與產業資源之整合投注。

附件十六、期中報告委員意見彙整表

委員審查意見彙整表

計畫名稱：民生化學計量標準計畫 (4/4)

105 年度 細部計畫審查 期中報告審查 期末報告

建議事項	說明
A 委員	
1. 計畫執行團隊執行進度大致符合委辦計畫需求，惟年度目標達成率部分項目仍需強化。	• 感謝委員的提醒，計畫部分目標為技術完成後方可進行的下游作業(如 CMC 登錄申請、研究報告等)，計畫將依委員建議強化年度目標的達成。
2. 計畫預算支用情形大致符合委辦計畫需求。	• 感謝委員對預算動支的正向意見。
3. 建議將期初審查報告委員意見及回應情形，列於附錄中。	• 感謝委員建議，已將期初審查報告委員意見及回應情形，列於附錄四中。
4. 本計畫採購二套設備，均預訂於 8 月進貨驗收，期中報告 62 頁「檢討及改善措施」建議應修正為「本採購進度提前」。	• 感謝委員指正，已修正期中報告內容。
5. 已完成一場次研討會，是否有進行成效評估及意見交流，以作為後續辦理參考，若有請說明。	• 感謝委員提問。因氣體計量之技術成果與環保署的法規應用為主要對象，因此本次研討會以環保署各處所為技術廣宣對象。透過此次研討會，環保署於 105 年 7 月 12 日邀請研究團隊前往監資處進行臭氧標準維持與監測站網儀器校正用標準氣體濃度驗證之技術交流，並請研究團隊進行相關技術之應用規劃。目前已開始進行規劃作業，並獲環保署邀請參與臺灣環境感測物聯網專案計畫規劃座談會，106 年起將有機會將相關計量技術應用於氣體感測元件開發之確效驗證，詳期中報告書修訂版增列之附錄五。
6. 進行酒精氣瓶吸附研究，氣瓶材質為何？是否有考慮及探討材質因素。	• 感謝委員提問。目前配製酒精所使用的氣瓶為鋁製氣瓶，氣瓶內壁有內拋光處理以增加其平整度，並利用飽和吸附的去活化(passivation)處理方式消除吸附效應。由於目前以鈍化處理程序進行酒精氣瓶配製，其擴充不確定度已符合計畫規格需求。考量後續供應驗證參考物質氣體予國內相關產業之價格競爭力，暫不考慮其它價格高昂之特殊處理之氣瓶進行評估。
7. 本計畫為連續型計畫最後一年，期中報告未看到近四年的整體成果整理，建議期末能彙整總計畫執行成效。	• 感謝委員建議，本計畫 105 年執行後，除將完成年度執行報告外，亦將完成全程計畫執行總報告，針對 102-105 年執行成果提出完整之說明。

建 議 事 項	說 明
B 委員	
<p>1. p60, 本年度預算經常門為 38,000 仟元, 實支數+暫付款+保留數亦達 15,903 仟元, 本案工作實質進度達 48%(符合進度), 但累計分配預算數卻只有 3,737 仟元, 預算執行率達 425%, 顯示當初預算編列之不合理。</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 感謝委員提問, 本計畫經費因: (1)計畫契約書要求 105.07.15 日前檢送工作進度達 48%之計畫執行進度報告, 方可請款, 本報告累計分配預算數是至 105.3.25 日, 若計畫預算數至 105.7.15 累計分配數即達 21,020 仟元, 預算執行率將由執行報告之 425%降至 114%; (2)為加速計畫之執行, 計畫兩項設備均提前於規劃時程購置, 故動支較原規劃超前。後續計畫將管控預算進度至計畫結束, 確保經費足夠。
<p>2. 本期中報告建議列出研究團隊之工作任務分配表。</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 感謝委員建議, 成員工作分配表將增列於期中報告附錄六中。
<p>3. p32, 圖十九, 氣瓶吸附效應評估圖, passive 及 no passive 均使用相同大小圓點表示, 閱讀上無法區分。</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 感謝委員指正。會以不同圖示標示有無鈍化處理之氣瓶濃度差異, 並重新繪製圖十九於期中報告修正版中, 以利閱讀。
<p>4. p36, PMMA ”具氨水雜質濃縮功能之板凹”, 譯成 ”晶片”, 是否恰當?</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 感謝委員建議, 目前此部分相關研究成果已投稿至 Journal of Visualized Experiments, 題目: Fabrication of a Dipole-assisted Solid Phase Extraction <u>Microchip</u> for Trace Metal Analysis in Water Samples, 目前亦已獲該期刊審核通過, 論文題目及內文中主要描述該具雜質濃縮功能之板凹, 皆是以 Microchip (微晶片), 也因此在此期中報告的內容中譯為晶片。
<p>5. p40, 表八各元素之 LOD 等, 整理得非常好, 但環境中常見之元素 Zn, 為何未列入雜質成分並分析?</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 感謝委員意見。 由於常見之元素種類多達數十餘種, 考量具追溯標準品的購置成本因素, 因此斟酌挑選作為方法開發的 10 餘種元素主要有三點考量: (1) 以均勻涵蓋質譜之量測範圍(7~220 amu)為主; (2) 環境濃度高, 容易於量測過程產生污染的元素為主; (3) 半導體製造過程使用之元素。 ◇ 低質量數元素: Na、Mg、Al、K、Ca ◇ 中質量數元素: Fe、Cu、As、Se ◇ 高質量數元素: Cd、Pb、Hg <p>同時, Zn 與 Cu 的質量數相近, 且環境中的濃度分布不如 Na、Mg、K、Ca 等元素來的高, 又 Cu 為半導體製程中常見使用之元素, 此外, 以本年度建立之分析方法而言, 由於 Cu 與 Zn 均為二價離子, 因此可預期本方法對於兩者的濃縮表現行為相近, 故本年度僅選擇 Cu 元素作</p>

建 議 事 項	說 明
	為量測方法開發之標的，至於目前尚未納入之元素，未來亦將逐步規劃採購納入。
6. p63, L9, 3. ... , 是指何國家之國際度量衡局長?	<ul style="list-style-type: none"> • 感謝委員意見，原文將修訂為：光腔衰盪光譜技術為氣體計量追溯體系之重要技術，亦被設置於巴黎之國際度量衡局（Bureau international des poids et mesures，縮寫：BIPM）局長 Dr. Martin Milton 於 2015 年來台演講時提到，此次項次 3 國際合作期間已協商 AIST-NMIJ 之氣體與濕度標準研究室研究員來台協助技術建立，望有後續資源投入。國際度量衡局建於 1875 年 5 月 20 日，由 17 個簽署《米制公約》國家所共同設立。
C 委員	
1. 該團隊每期計畫都有新技術、成果呈現，尤以氣體配置技術最為耀眼，值得高度肯定。	<ul style="list-style-type: none"> • 感謝委員肯定，技術團隊將持續努力。
2. 該計畫近兩年來似乎在甲醛物質投入不少資源，並有極佳的成績，惟是否現階段該工作主要的訴求對象仍為室內空品?室內空品對甲醛測量的準確度要求是否遠低於目前在標氣上所追求之高準確度?成本效益是否平衡?	<ul style="list-style-type: none"> • 感謝委員意見。此計畫內容所建立技術的範圍為 1 ppm ~ 10 ppm，目前室內空品所要求的濃度的確較低（數十至數百 ppb）。會有這中間的濃度落差實為技術困難度所造成，目前各先進計量組織（如國際度量衡局及日本）所建立之系統亦只能符合 1 ppm ~ 10 ppm 技術範圍。然而，在這幾年間，研究團隊積極測試更低濃度甲醛產生（數百 ppb），及嘗試變換稀釋氣體為零級空氣，以匹配未來室內空品甲醛偵測器之校正，這些都是其他先進計量組織所未及的。甲醛量測未來勢必走向直讀式技術，目前行政院環境保護署尚未公告直讀式甲醛濃度檢測方法，其主要原因之一即為國家尚未建立可執行直讀式甲醛分析儀的校正系統。本計畫所建立之甲醛原級標準可執行直讀式分析儀的校正，將有助於未來相關檢測方法的建立、修訂、與法規的落實。

建 議 事 項	說 明
3. 針對二氧化硫的分析設備為何?原理?	<ul style="list-style-type: none"> 感謝委員意見，滲透管式微量硫化物濃度量測使用二氧化硫分析儀，其原理為紫外光激發螢光法，光源波長為 200 ~ 240 nm，二氧化硫吸收此紫外光(UV)後形成激發態，處於激發態的二氧化硫分子回至基態時會放出波長為 300 ~ 400 nm 的螢光（請見下方反應式），而放出的螢光強度與二氧化硫濃度成正比，利用此特性可以進行二氧化硫的濃度分析與定量。 $\text{SO}_2 + \text{UV} \rightarrow \text{SO}_2^*$ $\text{SO}_2^* \rightarrow \text{SO}_2 + \text{h}\nu$
4. 製備 N ₂ O 的濃度範圍是 100 至 1000 ppm (p.28)，為當前大氣濃度僅約 300 ppb，是否應降低製備濃度以迎合使用端以不加稀釋方式直接使用或接受客製濃度。	<ul style="list-style-type: none"> 感謝委員提問。目前製備 N₂O 的濃度範圍是因應參與 2017 年之國際比對活動，未來將爭取經費進行系統設施改良，進行委員建議之低濃度範圍 N₂O 配製以迎合使用端需求。
D 委員	
1. 本計畫執行進度與原預期計畫無差異，皆達到預期目標。	<ul style="list-style-type: none"> 感謝委員對計畫上半年執行情形的肯定。
2. 唯所規劃的項目，應能貼近民生化工產業所需求較大及較具前瞻性之項目。過時的項目如甲醛微測量等，不需要去做再精細的量測。	<ul style="list-style-type: none"> 感謝委員意見。甲醛原級標準的建置為因應國內室內空氣品質管理法（2011 年頒布）之直讀式甲醛分析儀的校正所規劃。因甲醛原級標準的建置讓技術團隊對於運用滲透管或擴散腔等技術發展微量氣體配製技術有更深入的了解，該技術未來可應用於對民生極重要的微量硫化物量測元件與系統的開發上，主要運用於綠色能源產業（天然氣運用、太陽能板製造、燃料電池開發）及積體電路（製程微污染監測）等科技產業。
3. 計畫執行應以國際化的標準為計畫之查核點，及國際比對項目為工作內容。如此，所得結果才能有效的作國內、外產量的服務，包含技術擴散的服務量。	<ul style="list-style-type: none"> 感謝委員意見。研究團隊所建立之技術能量除透過國際比對與國際認證成果展現外，亦因此獲得國際技術合作與國際同儕評鑑的邀請。於國內則在近兩年內成功將技術應用於環保署空氣品質監測站網的運作上，主要執行線上監測儀器校正用標準氣體與分析儀的性能確效，詳期中報告修訂版所增列之附錄七。
4. 計畫預算支用與原計畫無差異。	<ul style="list-style-type: none"> 感謝委員對經費動支的肯定。

附件十七、期末報告委員意見彙整表

委員審查意見彙整表

計畫名稱：民生化學計量標準計畫 (4/4)

105 年度 細部計畫審查 期中報告審查 期末報告

建議事項	說明
A 委員	
1. 研究計畫架構清楚，衡量目標訂定良好，預算支用大致符合委辦計畫之需求，執行成效亦符合原計畫目標。	• 感謝委員對本計畫執行成效的肯定。
2. DEHP in Methanol (50mg/kg)，係採重量法，但相對擴充 uncertainty 近 6%，(p14、83)請補充說明。	• 感謝委員建議。此不確定度評估包含秤重、分析、批次與長時間不穩定性評估，由於 NIST 比對之分析標準不確定度為 0.12 mg/kg(相對標準不確定度為 2.4 %)，因此在納入計算時相對擴充不確定度則會接近 6%。
3. CDRS 原設計之 200L 緩衝槽，移除後大大改善平衡時間及氮氣耗損，但可有其他當初設計 200L 緩衝槽所預期之後遺症(p46)？	• 感謝委員建議。原設計緩衝槽的目的是為了穩定供應氣源壓力，且因院內工作安全無法設置巨型桶槽來不間斷供應氣源，故採用小型 200L 緩衝槽替代，避免在更換供應氣源時，對後端產生源的濃度造成影響。然而緩衝槽在更換氣源時拆換管線，會吸附大量水氣而大大增長平衡時間及徒增氮氣耗損量，目前將其移除可縮短平衡時間。但無法不間斷供應氣源，故在更換氣源時，仍需要一段時間將大氣滲入之水氣沖淡，這是目前仍未克服的問題。由於 200L 緩衝槽所需平衡時間，遠大於移除 200L 緩衝槽對後端產生源的影響所需之時間，兩害相權取其輕，故最終選擇將緩衝槽移除。
4. CDRS 之 Lab 是恆溫恆濕控制下，水分之零點測試(圖二十四)還會發生如此顯著之差異(23→50nmol/mol)？請補充說明。	• 感謝委員指教。實驗室並非於恆溫恆溼控制下，使得系統管線內壁之水氣脫附速率不定，最終反映在分析儀之讀值跳動。圖二十四紅色虛線前的緩升正是因為實驗室的空調系統異常，於夜間停擺；直至日間開啟空調，使溫度急遽變化，可參照圖二十五實驗 60 小時前。
5. 4 年之研究計畫雖暫告一段落，且成果豐碩，但仍應加強技術應用之後續性推廣。例如，和德商 The Linde Group 第三階段之合作計畫爭取等..。	• 感謝委員建議。在氣體純度鑑識技術的推廣上，目前與德商 The Linde Group 持續進行 NDA (non-disclosure agreement) 的內容討論，預計可於 106 年 1 月完成簽定後，持續進行經濟部 A+ 創新研發淬鍊計畫—全球研發創新夥伴計畫申請的內容討論與爭取。
B 委員	
1. 本年度跨部會(環保署)與國際合作(美國 NIST)結合之成功案例尤值	• 感謝委員肯定。本次臭氧標準的國際比對活動運用環保署設備，標準檢驗局簽署 CIPM-MRA

建 議 事 項	說 明
<p>得持續下去，可同時兼顧特定領域需求與國際先進技術經驗交流，進而協助 NML 之技術建立與符合社會需求，實為最有效率之執行模式。</p>	<p>之地位，以量測中心長期接受標準檢驗局委託運作國家度量衡標準實驗室之身份讓臺灣周界臭氧量測之技術品質可達國際等同。後續將持續運用跨部會資源，促使臭氧標準 SRP 系統可依據 ISO/IEC 17025 為技術品質運作規範做長期而穩定的運作，作為國內臭氧量測之計量追溯源。</p>
<p>2. 在 p.18 目標達成情形表中，請檢查是否有部分工作項目並未在 p.38 成果說明與檢討中詳細的做執行成果說明。</p>	<p>• 感謝委員提醒。p.18 目標達成情形表當中，7 月份以前完成之內容已在期中報告中詳細說明，在期末報告中主要針對整體完成之研究成果進行說明。</p>
<p>3. 在 p.39-41 甲醛氣體濃度計量標準技術，有關我方與日方之系統與設備比較，宜先確立目標與用途（應用與使用範圍），再討論優劣。例如，CRDS 與 FTIR 之精準度或穩定度何者為重，實涉及此系統之用途為何。另外，文中提及設計變更，但未見變更後之系統圖，請確認或補充說明。</p>	<p>• 感謝委員建議。變更後之系統圖於簡報中說明，並將於期末報告中增列。不同國家的硬體系統設置除了考量技術專業外，亦受既有專業人力及投資經費的影響。日本 NMIJ 在氣體計量領域的發展已有近 30 年的歷史，相關設備相對齊全，並且有充足的研發能力，因此在進行新研究議題的提案時，應會先考量運用既有專業，這應是選擇使用 FTIR 的主因。本計畫規劃此技術標準的建置時已評估幾個先進國家實驗室的技術經驗（如：英國 NPL，韓國 KRISS，國際度量衡局 BIPM），因此直接選擇使用 CRDS 為訊號紀錄器與傳遞標準件。</p>
<p>4. 在 p.50-55 滲透式微量 SO₂ 量測與配製技術，有關滲透管滲透率之穩定性宜做適當討論。另外，滲透法之 SO₂ 配製之相對誤差是否過於大，宜做適當討論。滲透法優於質量流量法之處為何？</p>	<p>• 感謝委員建議。期末報告修訂稿中將增列以下說明：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 滲透式微量 SO₂ 氣體估算濃度為 1 μmol/mol (烘箱設定溫度為 50 °C)，穩定時之分析結果平均值為 1.03 μmol/mol，相對標準差為 0.2%，與直接通入 1 μmol/mol 鋼瓶型式標準氣體其相對誤差為 0.1% 差異不大。 2. 質量流量法需要使用到高濃度的氣瓶型式標準氣體，因氣瓶容量有限導致在進行微量氣體濃度分析時，質量流量會有氣源不足的問題（需足夠且濃度穩定的氣源進行系統的穩定平衡消除吸附或反應等效應對量測結果造成影響），因此，滲透管具有作為穩定的 SO₂ 供應源的優勢。惟，滲透管之滲透率受環境條件影響甚鉅，如 NIEA A416.13C 所提及之校正法，滲透管所處恆溫環境之溫度變化需控制在 ±0.1 °C，也因此溫度成為影響滲透率穩定度的關鍵參數。本計畫後續將持續申請經費資源投注執行環境設施的改善或恆溫設施的補強，以提高滲透率的穩定性。此外，亦考慮使用本計畫所建置之磁浮天平系統進行 SO₂ 滲透管的滲透率評估。

建 議 事 項	說 明																																																																		
5. 有關報告中所使用儀器、設備、重要硬體/軟體元件之廠牌與型號，請討論是否宜做註記。	• 感謝委員建議。往年在細部計畫書中均會詳列本計畫執行所使用之儀器、設備、與相關重要硬體；期末報告修訂稿中將於各子項補充儀器使用列表，並註明廠牌型號。																																																																		
6. p.68 有部分參考文獻並未列於附件十中，請補上。	• 感謝委員提醒，已修正 p.68 參考文獻的部分。																																																																		
C 委員																																																																			
1. 本計畫研究成果相當豐碩，承襲前三年的研究成果，本年度的計畫中共發表 4 篇國內外研討會文章、辦理 3 場研討會，也參加 2 項國際比對工作，1 項國際合作及 1 場查驗會議，另也與德國林德集團簽訂合作備忘錄，同時與 7 家次廠商進行技術推廣，共有 2,038 仟元簽約金。	• 感謝委員對本計畫執行成果的肯定。																																																																		
2. 37-41 頁，在標準混合氣體濃度動態配製核心技術的開發，本年度前往日本計量研究院進行甲醛氣體的國際交流結果，文中雖指出國內與日本系統間的差異，惟並無差異性圖表比較分析。建議可利用表列方式進行雙方儀器上之差異性分析，同時比較兩造系統的優勢與使用範圍及限制。	• 感謝委員建議，將於期末報告中增列比較表進行說明。																																																																		
3. 52-53 頁，SO ₂ 標準氣體檢量線之製備，文中說明僅使用 5 次測值之標準偏差進行 MDL 及 QDL 之計算。此與相關文獻資料所列標準方法略有出入，建議使用 7 種不同濃度建立檢量性，並進行最低濃度之 7 重複分析後，以 3 倍及 10 倍標準偏差得 MDL 及 QDL。另圖 29 之圖形可能是由於相對標準差過小，圖中看不到 error bar，建議定稿時可利用彩色影印方式強調相對標準差值或於文中明確說明相對標準差值範圍。	<p>• 感謝委員建議。儀器之偵測極限是由最低濃度進行 7 次重複分析後的 3 倍標準差除以檢量線斜率得到此臺儀器之偵測極限，期末報告將修訂如下表。</p> <table border="1" data-bbox="746 1384 1412 1729"> <thead> <tr> <th>濃度^o (nmol/mol)^o</th> <th>0^o</th> <th>5.0^o</th> <th>9.9^o</th> <th>29.1^o</th> <th>47.6^o</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>分析次數^o</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>1^o</td> <td>0.0013^o</td> <td>0.0041^o</td> <td>0.0072^o</td> <td>0.0194^o</td> <td>0.0309^o</td> </tr> <tr> <td>2^o</td> <td>0.0011^o</td> <td>0.0040^o</td> <td>0.0072^o</td> <td>0.0194^o</td> <td>0.0308^o</td> </tr> <tr> <td>3^o</td> <td>0.0012^o</td> <td>0.0040^o</td> <td>0.0070^o</td> <td>0.0195^o</td> <td>0.0309^o</td> </tr> <tr> <td>4^o</td> <td>0.0013^o</td> <td>0.0040^o</td> <td>0.0070^o</td> <td>0.0196^o</td> <td>0.0310^o</td> </tr> <tr> <td>5^o</td> <td>0.0012^o</td> <td>0.0040^o</td> <td>0.0070^o</td> <td>0.0196^o</td> <td>0.0311^o</td> </tr> <tr> <td>6^o</td> <td>0.0012^o</td> <td>-^o</td> <td>-^o</td> <td>-^o</td> <td>-^o</td> </tr> <tr> <td>7^o</td> <td>0.0012^o</td> <td>-^o</td> <td>-^o</td> <td>-^o</td> <td>-^o</td> </tr> <tr> <td>訊號平均值^o</td> <td>0.0012^o</td> <td>0.0040^o</td> <td>0.0071^o</td> <td>0.0195^o</td> <td>0.0309^o</td> </tr> <tr> <td>相對標準差，%^o</td> <td>5.7^o</td> <td>1.1^o</td> <td>1.5^o</td> <td>0.5^o</td> <td>0.4^o</td> </tr> </tbody> </table> <p>此外，圖中使用標準差進行 error bar 的繪製，但數值過小較不易表現，將於文中說明標準差範圍為 0.00004 至 0.00011 之間。</p> <p>SO₂ 標準氣體檢量線之製備是參考 NIEA 公告之檢量線查核指引使用 5 種不同濃度建立檢量線（而 ISO 6143:2001 一次線性回歸建議使用 3 種不同濃度；The minimum number of calibration points recommended for the different types of functions</p>	濃度 ^o (nmol/mol) ^o	0 ^o	5.0 ^o	9.9 ^o	29.1 ^o	47.6 ^o	分析次數 ^o						1 ^o	0.0013 ^o	0.0041 ^o	0.0072 ^o	0.0194 ^o	0.0309 ^o	2 ^o	0.0011 ^o	0.0040 ^o	0.0072 ^o	0.0194 ^o	0.0308 ^o	3 ^o	0.0012 ^o	0.0040 ^o	0.0070 ^o	0.0195 ^o	0.0309 ^o	4 ^o	0.0013 ^o	0.0040 ^o	0.0070 ^o	0.0196 ^o	0.0310 ^o	5 ^o	0.0012 ^o	0.0040 ^o	0.0070 ^o	0.0196 ^o	0.0311 ^o	6 ^o	0.0012 ^o	- ^o	- ^o	- ^o	- ^o	7 ^o	0.0012 ^o	- ^o	- ^o	- ^o	- ^o	訊號平均值 ^o	0.0012 ^o	0.0040 ^o	0.0071 ^o	0.0195 ^o	0.0309 ^o	相對標準差，% ^o	5.7 ^o	1.1 ^o	1.5 ^o	0.5 ^o	0.4 ^o
濃度 ^o (nmol/mol) ^o	0 ^o	5.0 ^o	9.9 ^o	29.1 ^o	47.6 ^o																																																														
分析次數 ^o																																																																			
1 ^o	0.0013 ^o	0.0041 ^o	0.0072 ^o	0.0194 ^o	0.0309 ^o																																																														
2 ^o	0.0011 ^o	0.0040 ^o	0.0072 ^o	0.0194 ^o	0.0308 ^o																																																														
3 ^o	0.0012 ^o	0.0040 ^o	0.0070 ^o	0.0195 ^o	0.0309 ^o																																																														
4 ^o	0.0013 ^o	0.0040 ^o	0.0070 ^o	0.0196 ^o	0.0310 ^o																																																														
5 ^o	0.0012 ^o	0.0040 ^o	0.0070 ^o	0.0196 ^o	0.0311 ^o																																																														
6 ^o	0.0012 ^o	- ^o	- ^o	- ^o	- ^o																																																														
7 ^o	0.0012 ^o	- ^o	- ^o	- ^o	- ^o																																																														
訊號平均值 ^o	0.0012 ^o	0.0040 ^o	0.0071 ^o	0.0195 ^o	0.0309 ^o																																																														
相對標準差，% ^o	5.7 ^o	1.1 ^o	1.5 ^o	0.5 ^o	0.4 ^o																																																														

建 議 事 項	說 明
	<p>considered is 3 for a linear function) 。</p> <p>有關空氣品質監測儀器的偵測極限定義，彙整各國方法如下：</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ NIEA A411：儀器空白讀值的平均值+2 倍讀值標準偏差。 ■ 美國環保局 USEPA：接近偵測極限之標準濃度的儀器讀值與空白讀值的差值。 ■ 英國 BS-EN：零點讀值標準差的 3.3 倍除以檢量線斜率。 <p>上述規範建立檢量線之方法為包含零點共計 6 個不同濃度點。期末報告將以此進行修訂，並進行各國規範的方法比較。</p>
<p>4. 54-44 頁，質量流量法與滲透法進行 SO₂ 氣體配製有較大的誤差值，文中雖已說明造成誤差的可能原因，但如能建議改善方案，將會使研究內容更臻完善。</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 感謝委員建議。滲透管之滲透率受環境條件影響甚鉅，如 NIEA A416.13C 所提及之校正法，滲透管所處恆溫環境之溫度變化需控制在±0.1℃，也因此溫度成為影響滲透率穩定度的關鍵參數。本計畫後續將持續申請經費資源投注執行環境設施的改善或恆溫設施的補強，以提高滲透率的穩定性。此外，亦考慮使用本計畫所建置之磁浮天平系統進行 SO₂ 滲透管的滲透率評估。
<p>5. 61 頁，標準氣體品質查核活動有部分廠商品保品管結果不佳，是否有後續追蹤改善之措施，以提升國內氣體計量標準配製能力。</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 感謝委員建議。目前對於驗證參考物質生產的規範 ISO guide 34 已於今年底正式成為 ISO 17034 國際標準方法，財團法人全國認證基金會 (TAF) 亦規劃於 2017 年針對 ISO 17034 進行大力推廣，並預計於 2020 年規定國內相關認證實驗室之追溯來源均需有 ISO 17034 認可。因此未來國家實驗室將配合 TAF，針對 ISO 17034 認證廠商定期舉辦能力試驗活動，以提升國內氣體計量標準配製能力。
<p>6. 68 頁，圖 36 N₂O in N₂ 的檢量線雖有相當好的線性關係，但檢量線方程式 (y = 0.222301 X + 1.866475) 中，截距的數字遠大於斜率值，表示系統存在相當大的負偏差(此表示 N₂O 需要在 9 μmol/mol 以上，才會開始產生訊號)，可能的原因在報告中應加以討論說明。</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 感謝委員建議。計畫本年度所研製之 N₂O in N₂ 驗證參考物質氣體濃度範圍為 (100 至 1000) μmol/mol，分析所使用儀器為氣相層析儀搭配熱導偵測器(TCD)，在此濃度範圍的分析結果可獲得良好線性關係。但如同委員所述，TCD 偵測器之偵測極限較差，如未來欲將配製濃度範圍向下延伸時，將依委員意見規劃採購於低濃度範圍感度較佳之電子捕捉偵測器(ECD)以符合需求。

建 議 事 項	說 明
7. 75 頁,圖 41 各圖的 error bar 應標出,如因相對標準差太小無法於圖中顯示,可在文中說明或表 20 中列出。	• 感謝委員提醒。各元素之相對標準偏差將補充於圖 41 之各元素檢量線中。
8. 文中有部分文字上的小錯誤,定稿時應加以修正(e.g. 英文摘要中 9 industrial companies 應為 7 家; 計畫執行期間為 11 個月,但 16-17 頁執行績效為 12 個月; 39 頁,三大核心技術應為二大核心技術, 56 頁 HP-PLOT/Q 管柱膜厚單位有誤)。	• 感謝委員提醒。已修正英文摘要、計畫執行期間、p.39 及 p.56 之內容。
D 委員	
1. 由執行團隊期末報告及產出成果瞭解,計畫執行團隊執行計畫成果豐碩。	• 感謝委員對本計畫執行成果的肯定。
2. 本年度為總計畫執行最後一年建議彙整四年來執行成果並說明總計畫成效。	• 感謝委員建議。全程執行成效報告已摘要重點內容於執行報告之附件十五,此外於明年三月將會完成四年全程執行成果報告交予標準檢驗局。
3. 有關期末報告中第 34 頁設備購置與利用情形,請於期末報告中加強說明本年度設備購置與實際利用情形說明。	• 感謝委員建議。已將設備購置與利用情形加強說明於執行報告之附件一。多成分氣狀物濃度分析系統已於 8 月份完成收貨驗收,並應用於動態產生低濃度硫化物 (SO ₂ , (50 至 1000) ppb), 以及 N ₂ O/N ₂ 與多成分揮發性有機物配製技術建立。HPLC-UV/Vis- Fluorescence 已於 8 月份完成收貨驗收,並應用於懸浮微粒中之成分及物種分析,同時未來可應用於環境、食品、藥物及生物樣品中 Hg、As、Cr、及 Se 等物種之分析用途。
4. 衛福部已開發 DEHP 於飲料類、乳汁、奶粉類及油脂類檢測方法,請說明本年度塑化劑 DEHP 檢測方法開發與已開發方法之差異性。	• 感謝委員建議。此方法主要為建立原級標準品之配置與不確定度評估作業,而非在檢驗系統的開發,因此主要是評估樣品純度、秤重、分析等不確定度造成之影響,此外需長時間確認樣品穩定性與是否有降解問題,為實驗之主軸。