



經濟部標準檢驗局 102 年度執行報告

能源計量標準技術發展計畫(3/4)

(第三年度)

全程計畫：自 100 年 1 月至 103 年 12 月止

本年度計畫：自 102 年 2 月至 102 年 12 月止

委託單位：經濟部標準檢驗局

執行單位：工業技術研究院

中華民國 102 年 12 月

【期末報告摘要資料】

科資中心編號				
計畫中文名稱	能源計量標準技術發展計畫(3/4)			
主管機關	經濟部標準檢驗局	計畫編號	102-1403-05-05-04	
執行機構	財團法人工業技術研究院	審議編號		
年度	102	全程期間	10004-10312	
本期經費	8,950 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	75 %	75 %	0 %
經費支用		預定支用經費	實際支用經費	支用比率
	當年	8,950 仟元	8,945 仟元	99.94%
	全程	32,380 仟元	32,375 仟元	99.94%
中文關鍵詞	LED 標準模組、分光輻射通量、配光曲線儀、雜光修正、線光譜分散函數、雜光分佈函數、計量標準、計量追溯、溫室氣體、全氟化物、碳排放減量、傅立葉紅外光譜分析、氫能、氣體純度分析、天然氣、生命週期分析、靜態重力法			
英文關鍵詞	LED Measurement Standard Module、Spectral Radiant Flux、Goniophotometer、Stray Light Correction、Line Spread Function, LSF、Stray-light Distribution Function, SDF、Metrological Traceability、Metrology Standard、Greenhouse Gas, GHG、Perfluorinated Compounds, PFCs、Carbon Emission Reduction、FT-IR analysis、Hydrogen Energy、Purity Analysis、Natural Gas、Life Cycle Analysis, LCA、Static Gravimetric Method			
研究人員	中文姓名		英文姓名	
	林采吟		Tsai-Yin Lin	
	吳貴能		Kuei-Neng Wu	
	鄭瑞翔等		Jui-Hsiang Cheng etc.	
研究成果中文摘要	<p>1. 建置溫室氣體原級計量標準：</p> <ul style="list-style-type: none"> • 完成雙成分混合氣體充填配製技術建置。 • 完成雙成分混合氣體配製濃度之量測不確定度評估技術建置。 • 完成 100 μ mol/mol 以上 CH₄/N₂ 雙成分原級參考混合氣配製。 • 完成 100 μ mol/mol 以上 CF₄/N₂ 雙成分原級參考混合氣配製。 			

	<ul style="list-style-type: none"> • 完成 100 μ mol/mol 以上 SF₆/N₂ 雙成分原級參考混合氣配製。 <p>2. 建置低碳潔淨能源氣體濃度量測標準：</p> <ul style="list-style-type: none"> • 完成「低碳能源氣體濃度量測系統」並通過系統查驗。 • 完成多成分混合氣體充填配製技術建置。 • 完成多成分混合氣體配製濃度量測不確定度評估技術建置。 • 完成 cmol/mol 濃度等級 CO₂/C₂H₆/C₃H₈/CH₄ 多成分原級參考混合氣配製。 • 完成能源氣體中微量硫化物量測技術研發。
英文摘要	<p>The following items have been established/developed:</p> <p>1. Primary measurement standards of greenhouse gases</p> <ul style="list-style-type: none"> • preparation system for binary gas mixtures • method for evaluating measurement uncertainties in the analysis of the binary gas mixtures • primary reference gas mixtures of CH₄/N₂ above 100 μmol/mol • primary reference gas mixtures of CF₄/N₂ above 100 μmol/mol • primary reference gas mixtures of SF₆/N₂ above 100 μmol/mol <p>2. Primary measurement standards of low-carbon fuels</p> <ul style="list-style-type: none"> • low-carbon fuel gases measuring system, which has been verified • filling techniques for the preparation of multi-component gas mixtures • method for evaluating measurement uncertainties in the analysis of the multi-component gas mixtures • primary reference gas mixtures of CO₂/C₂H₆/C₃H₈/CH₄ at cmol/mol level • analytical technique for trace amount of sulfur components in fuel gases
報告頁數	121
使用語言	中文
全文處理方式	可對外提供參考

報 告 內 容

目 錄

壹、102 年度重要活動.....	1
貳、前 言.....	4
一、計畫緣起.....	4
二、2011-2014 計畫全程發展目標.....	6
三、全程計畫架構.....	8
參、計畫變更說明.....	9
肆、執行績效檢討.....	10
一、計畫達成情形.....	10
(一) 進度與計畫符合情形.....	10
(二) 目標達成情形.....	11
(三) 配合計畫與措施.....	14
二、資源運用情形.....	15
(一) 人力運用情形.....	15
(二) 經費運用情形.....	16
(三) 設備購置與利用情形.....	17
(四) 人力培訓情形.....	18
伍、成果說明與檢討.....	19
一、非量化執行成果說明.....	19
二、年度計畫量化成果說明.....	62
三、年度技術成果推廣.....	79
四、重要國際活動參與.....	83
五、量化產出成果一覽表.....	86
陸、結論與建議.....	87
柒、附件.....	89
一、新台幣 5 百萬元以上(含)之儀器設備清單.....	89
二、國外出差人員一覽表.....	89
三、專利成果統計一覽表.....	90
四、論文一覽表.....	90
五、研究報告一覽表.....	91
六、研討會/成果發表會/說明會一覽表.....	92
七、研究成果統計表.....	93

八、中英文對照表	94
九、參考文獻索引	95
十、執行報告委員意見彙整表	96
十一、計畫變更說明文件	102
十二、鋼瓶質量量測技術評估報告摘要	108

圖 目 錄

圖 1 2011-2014 能源計量標準技術發展計畫之定位與目標	5
圖 2 國家品質基磐體系	6
圖 3 國家度量衡實驗室標準系統技術品質運作流程	7
圖 4 驗證參考物質生產作業設施及其流程說明圖	19
圖 5 質量法高壓混合氣體供應驗證系統計量追溯圖	20
圖 6 靜態重力法高壓氣瓶氣體充填配製裝置	21
圖 7 高壓式氣瓶之氣體充填與氣瓶質量量測程序說明	21
圖 8 驗證參考物質配製與濃度確效驗證流程示意圖	29
圖 9 CH ₄ in N ₂ 生產配製混合氣體濃度檢驗迴歸分析圖	30
圖 10 CF ₄ in N ₂ 生產配製混合氣體濃度檢驗迴歸分析圖	31
圖 11 SF ₆ 定量量測之參考光譜圖	32
圖 12 SF ₆ in N ₂ 生產配製混合氣體濃度檢驗迴歸分析圖	32
圖 13 原級混合氣體生產程序工作流程規劃	34
圖 14 FTIR 氣體濃度檢驗系統示意圖	35
圖 15 100 μmol/mol SF ₆ /N ₂ 參考混合氣 D247837 之穩定度評估管制圖	43
圖 16 天然氣中 CO ₂ 以及 C ₂ ~ C ₆ 物種 GC/TCD 與 GC/FID 層析圖譜	45
圖 17 天然氣中 N ₂ 以及 CH ₄ 物種 GC/TCD 與 GC/FID 層析圖譜	46
圖 18 天然氣中 CH ₄ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積值線性關係	47
圖 19 天然氣成分中 C ₂ H ₆ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積線性關係	47
圖 20 天然氣成分中 C ₃ H ₈ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積線性關係	47
圖 21 天然氣成分中 iso-C ₄ H ₁₀ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積線性關係	48
圖 22 天然氣成分中 n-C ₄ H ₁₀ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積線性關係	48
圖 23 天然氣成分中 iso-C ₅ H ₁₂ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積線性關係	48
圖 24 天然氣成分中 n-C ₅ H ₁₂ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積線性關係	49
圖 25 天然氣成分中 n-C ₆ H ₁₄ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積線性關係	49
圖 26 天然氣成分中 CO ₂ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積線性關係	49
圖 27 天然氣成分中 N ₂ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積線性關係	50
圖 28 天然氣中 CH ₄ 物種 GC/FID 之濃度對積分面積值線性關係	50
圖 29 天然氣成分中 C ₂ H ₆ 物種 GC/FID 之濃度對積分面積線性關係	50
圖 30 天然氣成分中 C ₃ H ₈ 物種 GC/FID 之濃度對積分面積線性關係	51

圖 31 天然氣成分中 iso-C ₄ H ₁₀ 物種 GC/FID 之濃度對積分面積線性關係	51
圖 32 天然氣成分中 n-C ₄ H ₁₀ 物種 GC/FID 之濃度對積分面積線性關係.....	51
圖 33 天然氣成分中 iso-C ₅ H ₁₂ 物種 GC/FID 之濃度對積分面積線性關係	52
圖 34 天然氣成分中 n-C ₅ H ₁₂ 物種 GC/FID 之濃度對積分面積線性關係.....	52
圖 35 天然氣成分中 n-C ₆ H ₁₄ 物種 GC/FID 之濃度對積分面積線性關係.....	52
圖 36 天然氣成分中 CO ₂ 物種 GC/FID 之濃度對積分面積線性關係.....	53
圖 37 低碳能源氣體濃度量測系統計量追溯圖	53
圖 38 微量硫化物層析分析儀系統實體圖 (FY102 採購設備)	54
圖 39 GS-GASPro 管柱標準層析圖	56
圖 40 實際樣品之 GC/MS 層析圖	56
圖 41 採樣現場 FTIR 量測示意圖.....	58
圖 42 FTIR 自動化進樣分析裝置配管示意圖	59
圖 43 FTIR 自動化進樣分析裝置系統實體示意圖.....	59
圖 44 質量法高壓混合氣體供應驗證系統 (C08) TAF 增項認證.....	62
圖 45 RMP 認證證書	63
圖 46 驗證報告(Certificate)範本.....	63
圖 47 能源計量標準技術論壇活動照片.....	66
圖 48 低碳能源氣體濃度量測系統現場查驗執行狀況	67
圖 49 溫室氣體檢測處理設備性能測試及天然氣用量之節能驗證	80
圖 50 氣體濃度量測技術運用之產業服務實例與衍生價值說明	82
圖 51 產業輔導實例說明與未來技術輔導之推廣規劃	82
圖 52 GAS2013 國際研討會	83

表 目 錄

表 1 不同氣瓶質量量測模式之特點比較.....	22
表 2 不同氣瓶量測模式之模式 1 與模式 2 之量測結果比較.....	23
表 3 氣瓶秤重之量測不確定度分量表__模式 1.....	25
表 4 (100-1000) $\mu\text{mol/mol}$ 之 CH_4 in N_2 參考物質配製濃度一覽表.....	26
表 5 (100-1000) $\mu\text{mol/mol}$ 之 CF_4 in N_2 參考物質配製濃度一覽表.....	26
表 6 (70-1000) $\mu\text{mol/mol}$ 之 SF_6 in N_2 參考物質配製濃度一覽表.....	26
表 7 氣瓶秤重之量測不確定度分量表__模式 2.....	27
表 8 cmol/mol 濃度等級合成天然氣驗證參考物質配製濃度一覽表.....	28
表 9 CH_4 in N_2 分析參數設定.....	30
表 10 CF_4 in N_2 分析參數設定.....	31
表 11 SF_6 in N_2 分析參數設定.....	32
表 12 (70 – 1000) $\mu\text{mol/mol}$ SF_6/N_2 之 FTIR 分析訊號運算結果.....	36
表 13 (70 – 1000) $\mu\text{mol/mol}$ SF_6/N_2 之線性迴歸分析估算值.....	38
表 14 (70 – 1000) $\mu\text{mol/mol}$ SF_6/N_2 濃度檢驗評估分析表.....	38
表 15 100 $\mu\text{mol/mol}$ SF_6/N_2 標準氣體鋼瓶資訊.....	39
表 16 100 $\mu\text{mol/mol}$ SF_6/N_2 濃度穩定度查驗分析結果.....	42
表 17 天然氣中 CO_2 以及 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 物種之分析條件.....	44
表 18 天然氣中 CO_2 以及 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 物種之烘箱溫控條件.....	45
表 19 天然氣中 N_2 以及 CH_4 物種之分析條件.....	46
表 20 科技廠對於含氟溫室氣體處理設備之規格 DRE 驗收標準.....	57
表 21 L/S 燃料使用量最佳化實場評估結果.....	58
表 22 參與說明會廠商名單.....	64
表 23 技術論壇產、學、研專家背景及專業領域.....	65
表 24 合成天然氣濃度量測服務能量表.....	68
表 25 雙成分氣體濃度量測服務能量表.....	68
表 26 參與研討會廠商名單.....	69
表 27 能源化學產業廠商諮詢及技術需求表.....	79

壹、102 年度重要活動

日期	活動內容簡述												
102.02.07	簽約完成，本計畫開始執行。												
102.04.09	<p>國內技術推廣研討會辦理 I...</p> <p>於工研院光復院區舉辦「氣體濃度驗證與計量追溯之工業排放管理實務」研討會，會中針對氣體濃度計量追溯體制進行概念性的說明，並從法規面與實務面的角度切入，進行氣體計量的現況需求探討及分析；另外亦針對工廠的溫室氣體排放濃度與流量驗證技術進行實務分享。本次研討會共計有產學研 40 位學員，26 家廠商參與。（詳見報告書 P.69）</p>												
102.04.13	<p>國際計量工作研習活動參與...</p> <p>計畫主持人林采吟博士前往法國巴黎參加 CCQM-GAWG(Gas Analysis Working Group)年度技術討論會議，瞭解各國於過去一年的計量技術發展，並報告工研院運作國家度量衡標準實驗室，於未來四年針對國家化學計量標準的發展規劃，拓展台灣在氣體分析技術發展的知名度，提升國際地位。（詳見報告書 P.84）</p>												
102.04.24	<p>產官學研技術論壇活動舉辦...</p> <p>舉辦「能源計量標準技術論壇」邀請台灣科技大學、環科工程、英國標準學會、愛德華先進、衡準科技、工研院量測中心等產學研專家針對「溫室氣體計量標準厚植國家綠色經濟生產力」主題進行討論及交流，會中專家們針對會議議題進行了熱烈地探討與建言，並達成多項共識。</p> <table border="1" data-bbox="448 1420 1362 1984"> <thead> <tr> <th data-bbox="448 1420 748 1473">專家背景</th> <th data-bbox="751 1420 1362 1473">專業領域</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="448 1478 748 1570">台科大顧洋 教授</td> <td data-bbox="751 1478 1362 1570"> <ul style="list-style-type: none"> • 環保署溫室氣體減量指導委員會 • 台灣永續能源研究基金會執行長 </td> </tr> <tr> <td data-bbox="448 1574 748 1666">環科公司 許淑麗 資深協理</td> <td data-bbox="751 1574 1362 1666"> <ul style="list-style-type: none"> • 環保署溫室氣體盤查相關研究計畫執行單位 </td> </tr> <tr> <td data-bbox="448 1671 748 1798">英國標準協會 鄭仲凱 經理</td> <td data-bbox="751 1671 1362 1798"> <ul style="list-style-type: none"> • 歐盟與英國排放貿易方案 認可的查證機構 • 日本環保署自發性方案的執行機構 • 聯合國清潔發展機制 指定的第三者查證機構 </td> </tr> <tr> <td data-bbox="448 1803 748 1895">英商愛德華先進科技 張紹楨 經理</td> <td data-bbox="751 1803 1362 1895"> <ul style="list-style-type: none"> • 科技產業含氫溫室氣體排放處理設備供應商 </td> </tr> <tr> <td data-bbox="448 1899 748 1991">衡準科技 邱信夫 總經理</td> <td data-bbox="751 1899 1362 1991"> <ul style="list-style-type: none"> • 溫室氣體排放與環境檢測實驗室 </td> </tr> </tbody> </table>	專家背景	專業領域	台科大顧洋 教授	<ul style="list-style-type: none"> • 環保署溫室氣體減量指導委員會 • 台灣永續能源研究基金會執行長 	環科公司 許淑麗 資深協理	<ul style="list-style-type: none"> • 環保署溫室氣體盤查相關研究計畫執行單位 	英國標準協會 鄭仲凱 經理	<ul style="list-style-type: none"> • 歐盟與英國排放貿易方案 認可的查證機構 • 日本環保署自發性方案的執行機構 • 聯合國清潔發展機制 指定的第三者查證機構 	英商愛德華先進科技 張紹楨 經理	<ul style="list-style-type: none"> • 科技產業含氫溫室氣體排放處理設備供應商 	衡準科技 邱信夫 總經理	<ul style="list-style-type: none"> • 溫室氣體排放與環境檢測實驗室
專家背景	專業領域												
台科大顧洋 教授	<ul style="list-style-type: none"> • 環保署溫室氣體減量指導委員會 • 台灣永續能源研究基金會執行長 												
環科公司 許淑麗 資深協理	<ul style="list-style-type: none"> • 環保署溫室氣體盤查相關研究計畫執行單位 												
英國標準協會 鄭仲凱 經理	<ul style="list-style-type: none"> • 歐盟與英國排放貿易方案 認可的查證機構 • 日本環保署自發性方案的執行機構 • 聯合國清潔發展機制 指定的第三者查證機構 												
英商愛德華先進科技 張紹楨 經理	<ul style="list-style-type: none"> • 科技產業含氫溫室氣體排放處理設備供應商 												
衡準科技 邱信夫 總經理	<ul style="list-style-type: none"> • 溫室氣體排放與環境檢測實驗室 												

日期	活動內容簡述
102.04.25	<p>計畫新建標準系統對外公告服務...</p> <p>本計畫 FY100~101 新建之國家標準「分光輻射通量標準校正系統」，已於 102.04.25 完成公告作業，即日起可對外提供校正服務。該系統 FY102 納入國家度量衡標準實驗室運作計畫(NML)，績效亦歸屬於該計畫。截至 102.12.10 止，該系統 FY102 校正服務收入金額實際數為 140 仟元，已超出目標數 100 仟元。</p>
102.05.24	<p>計畫新建標準系統執行系統查驗...</p> <p>本計畫新建之國家標準「低碳能源氣體濃度量測系統」，於 102.05.24 舉行系統查驗會議，標檢局以經標四字第 10200055980 號文，同意「低碳能源氣體濃度量測系統」作為國家度量衡標準，並正式對外提供服務。</p>
102.06.03	<p>國際研討會論文發表...</p> <p>計畫成員鄭瑞翔研究員赴荷蘭參加 GAS2013(The 7th International Gas Analysis Symposium & Exhibition)國際研討會，針對台灣某家半導體廠之高潛勢溫室氣體 NF₃ 及 N₂O 的實場排放量測評估結果進行論文發表，並於會議中蒐集國際氣體化學最新發展趨勢，以及交換溫室氣體檢測評估經驗。（詳見報告書 P.83）</p>
102.06.03	<p>技術系統國際認證...</p> <p>本計畫研製生產之溫室氣體驗證參考物質 CF₄/N₂，已於 102.06.03 完成質量法高壓混合氣體供應驗證系統之 TAF RMP 增項認證（APLAC MRA），以及國際同儕評鑑（CIPM MRA）。（詳見報告書 P.62-P.64）</p>
102.09.12	<p>國內技術推廣研討會辦理 II...</p> <p>於工研院光復院區舉辦「標準氣體 CRM 生產技術認證」成果說明會，邀請學校/公務部門、氣體公司、設備/儀器商、檢測公司等向各界說明標準氣體 CRM 生產技術與其認證成果，並進行產業應用實務分享，藉此提供產業技術經驗交流平台，未來可扶植國內氣體廠商建置符合法規要求品質的標準氣體供應技術，輔導國內檢測實驗室建立氣體濃度排放檢測技術能量。本次說明會共計有產學研 32 人次，21 家廠商參與。並且接待與會廠商參觀本年度由計畫支持建立規劃完成的氣體計量實驗室（佔地約 160 m²）。</p>

日期	活動內容簡述
102.09.01 ~ 102.09.30	<p>產業技術運用衍生加值收入...</p> <p>協助香港商達思公司進行溫室氣體處理設備（Local Scrubber，L/S）性能測試及天然氣用量節能驗證之檢測服務。除了進行相關技術諮詢服務外，亦利用溫室氣體處理設備效能評估及天然氣節能最佳化驗證之技術運用，協助其驗證 L/S 對 NF₃ 等高潛勢溫室氣體的處理效能，以及針對天然氣燃料進行節能最佳化評估。結果顯示此驗證技術可協助製程降低 22 % 之天然氣使用量，節樽電子廠之營運成本，提升產業競爭力。該技術移轉金額 120 仟元，收入上繳國庫。</p>
102.09~102.11	<p>國際活動辦理協助...</p> <p>接待 APMP 亞洲計量組織各國技術代表共計 40 人以上參觀本年度由計畫支持建立規劃完成的氣體計量實驗室。</p>

貳、前 言

一、計畫緣起

台灣能源資源有限，98 %能源仰賴進口，近幾年國際能源價格持續高漲，致使台灣各產業面臨嚴峻之考驗。在世界各國積極發展綠色能源產業之際，綠色能源與節能減碳亦為政府近年來大力推動的政策。

綠能產業的發展起源於全球對能源安全以及溫室效應議題的重視；除了驗證綠能產品性能，如：LED 照明、太陽能電池、氫能與燃料電池，及該性能所衍生的減碳效益之外，未來趨勢將進一步導入產品生命週期分析(Life Cycle Analysis, LCA)及綠色製造(Green Manufacturing)的概念，加強重視產業上下游原物料供應與產品製程物料使用履歷，以整體評估可能被長期忽視，而隱藏於新興綠能產業供應鏈中的碳排放；這也是台灣各高科技產業協會，這十年來，在尚無法源要求下，自願投入千億以上營運成本，配合主管機關之溫室氣體盤查輔導，依據 ISO/CNS 14064 執行碳排放評估與登錄的主因。

2011 年 3 月日本強震促使各國反思能源運用的革新策略。歐盟自 2010 年 9 月開始展開為期 3 年的天然氣計量計畫(Joint Research Project on Metrology for LNG)。2011 年 5 月總統府召開「國家能源政策會議」後，經濟部研議訂出新版能源政策--特別聚焦電力政策。預期此政策基於環境基本法非核家園政策的推動，以及國家能源安全的考量，將確定核電廠除役後的替代方案；以低碳能源「天然氣發電」取代「核能發電」。

據此政策，本計畫提案於 2011-2014 年積極投入「能源國家量測標準」的技術建置，針對能源產品市場、能源/能源儀器/能源製程與測試設備產業、能源驗證測試服務業，以及能源產品測試驗(認)證實驗室，藉由引進國際組織機構之技術經驗、規範與實證系統，促進技術之相互認可，以建立完整的量測追溯體系，如圖 1 所示。本計畫條列所依循政策依據如下，並冀由相關計量標準的建立，於未來充分協助產業發展，政策推動與法規落實。其中有關溫室氣體與碳交易等議題所需之計量技術由本年度計畫執行建立，以利支援未來相關政策的推動。

1. 6KEIT-99010303030200，(2)建立 LED 照明國家計量標準，以為國內 LED 產業發展之基磐。
2. 6KEIT-99010303030101 (A1)、6KEIT-99010303030201 (A1)，建立國家級 LED 照明實驗室，並與國際比對認可及 LED 照明國家計量標準追溯體系及運作。

3. SRB-20070301010101, (1)建立標準化溫室氣體量測及監測方式。
4. NEM-00980101040300 (A1), (三)儘速建構國內碳交易市場,與國際碳交易平台接軌,建置符合國際查證規範之全國溫室氣體盤查登錄認證體系並推動專責查證人員之培訓與管理制度,發掘、創造碳價值,活化碳經濟機制。(經濟部)
5. NEM-00980401010100 (A1), (一)運用科技協助提昇國家能源安全與改善溫室氣體減量目標。(國科會)
6. NEM-00980201010200 (A1), (二)配合全球溫室氣體管制趨勢,優先建立低碳能源生產消費經濟模式及調整為高附加價值產業結構,建立碳額的市場價值,並建構國內溫室氣體交易制度,……。 (經濟部)
7. 【101年國際建設計畫】第五節 永續低碳環境,壹、因應氣候變遷 / 一、推動國家節能減碳總計畫 / (二)推動十大標竿方案, 1.健全法規體制:積極推動「溫室氣體減量法」立法,……,建構我國溫室氣體減量制度與策略架構,推動溫室氣體減量。貳、落實綠色生活與生產 / 四、落實潔淨生產 / (一)協助產業提高能源使用效率;建置清潔生產與環保技術知識庫……;協助產業朝向低耗能、低污染與高效率之綠色生產活動邁進。
8. NEM-00980201010200 (A1), (二)配合全球溫室氣體管制趨勢,優先建立低碳能源生產消費經濟模式及調整為高附加價值產業結構,建立碳額的市場價值,並建構國內溫室氣體交易制度,……。 (經濟部)

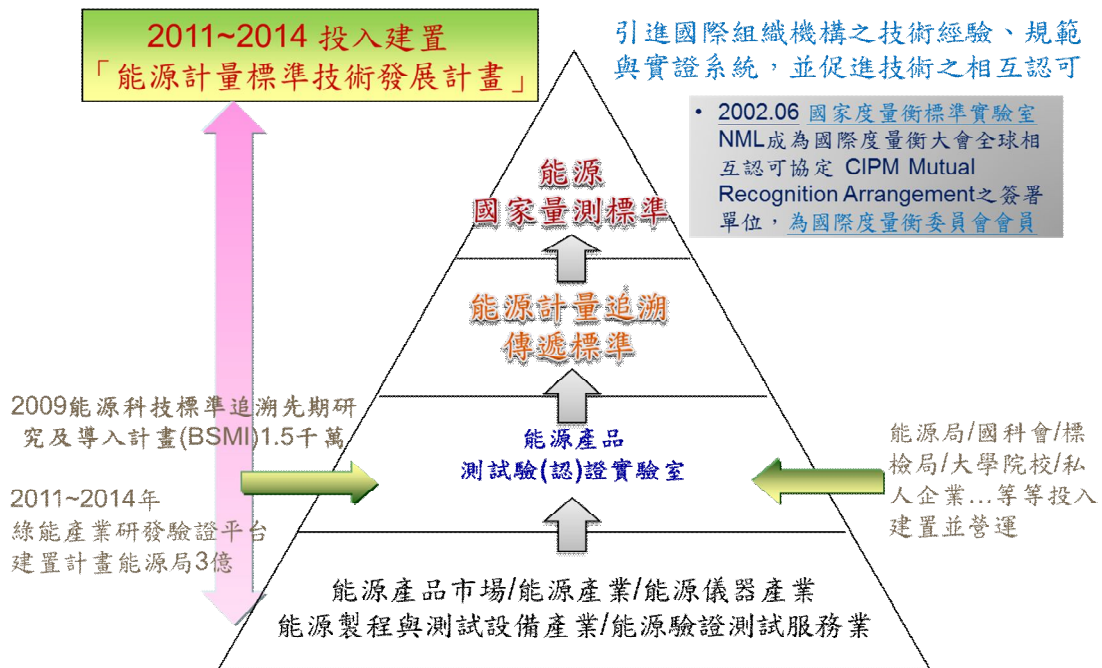


圖 1 「2011-2014 能源計量標準技術發展計畫」之定位與目標

二、2011-2014 計畫全程發展目標

依據以上所述政府政策及產業需求，本計畫全程分二個分項執行國家量測標準的建置，技術領域別為：

- LED 照明計量標準技術發展
- 能源化學計量標準技術發展

國家品質基磐(National Quality Infrastructure, NQI)體系內含認證、驗證、標準、檢測與計量等五大要素，如圖 2 所示。能源計量標準技術發展計畫配合國家能源政策，發展節約能源、再生能源、前瞻能源國家能源標準技術，旨在建立、維持、傳遞國家最高能源計量標準，確保產品研發/生產製造以及製程減碳節能評估量測結果的一致性與準確性，以滿足產業儀器校正與化學濃度檢測計量追溯需求為目標。於未來，由能源計量標準技術發展計畫所建置且通過查驗之量測系統將納入國家度量衡標準實驗室予以維持（圖 3），並對業界提供校正服務，以促進國家永續經濟發展，降低業界貿易技術障礙（如：WTO/TBT），擴增國際市場。

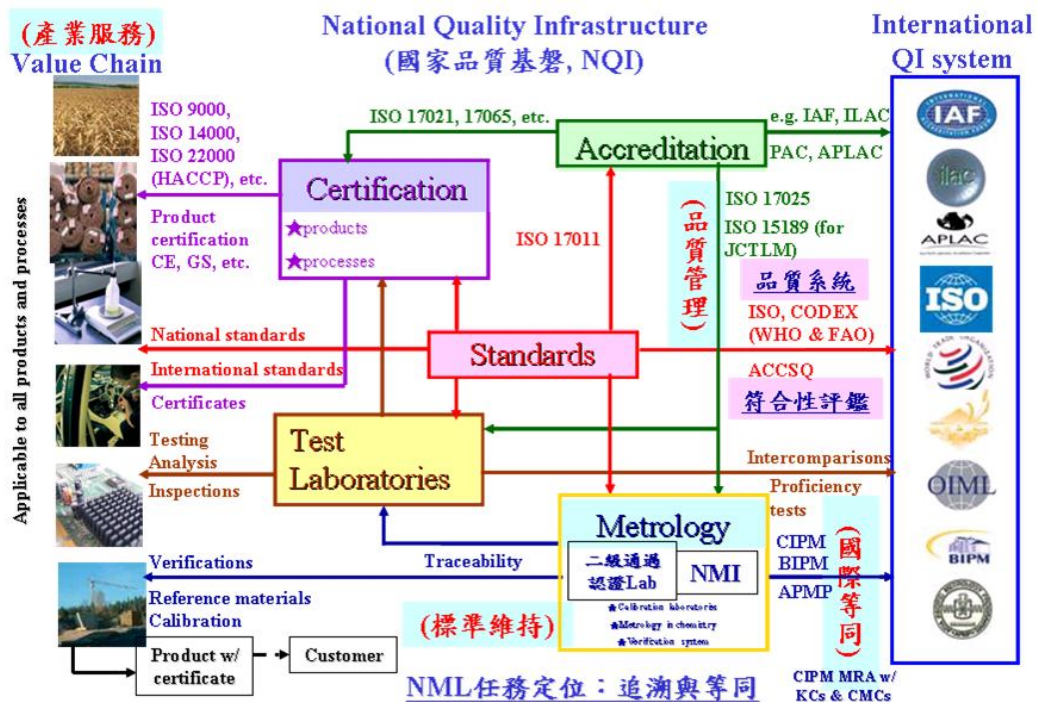


圖 2 國家品質基磐體系

分項技術之發展工作內容簡述如下：

1. LED 照明計量標準技術發展分項

針對 LED 照明產業應用所需之光輻射計量標準，建立 LED 量測追溯體制，以促進國內 LED 照明相關量測實驗室在分光輻射通量、輻射通量、全光通量之量測標準一致性及公信力。

- (1) 建立分光輻射通量標準校正系統及參考標準燈(FY100-101)
- (2) 研發 LED 分光輻射通量標準燈技術(FY100-101)

2. 能源化學計量標準技術發展分項

以建立我國低碳潔淨能源熱值交易、前瞻能源科技產業發展、溫室氣體減量評估為標的，投入如下兩項計量標準建置。

- (1) 建置溫室氣體原級計量標準(FY101-FY103)
- (2) 建置低碳潔淨能源氣體濃度計量標準(FY101-FY103)

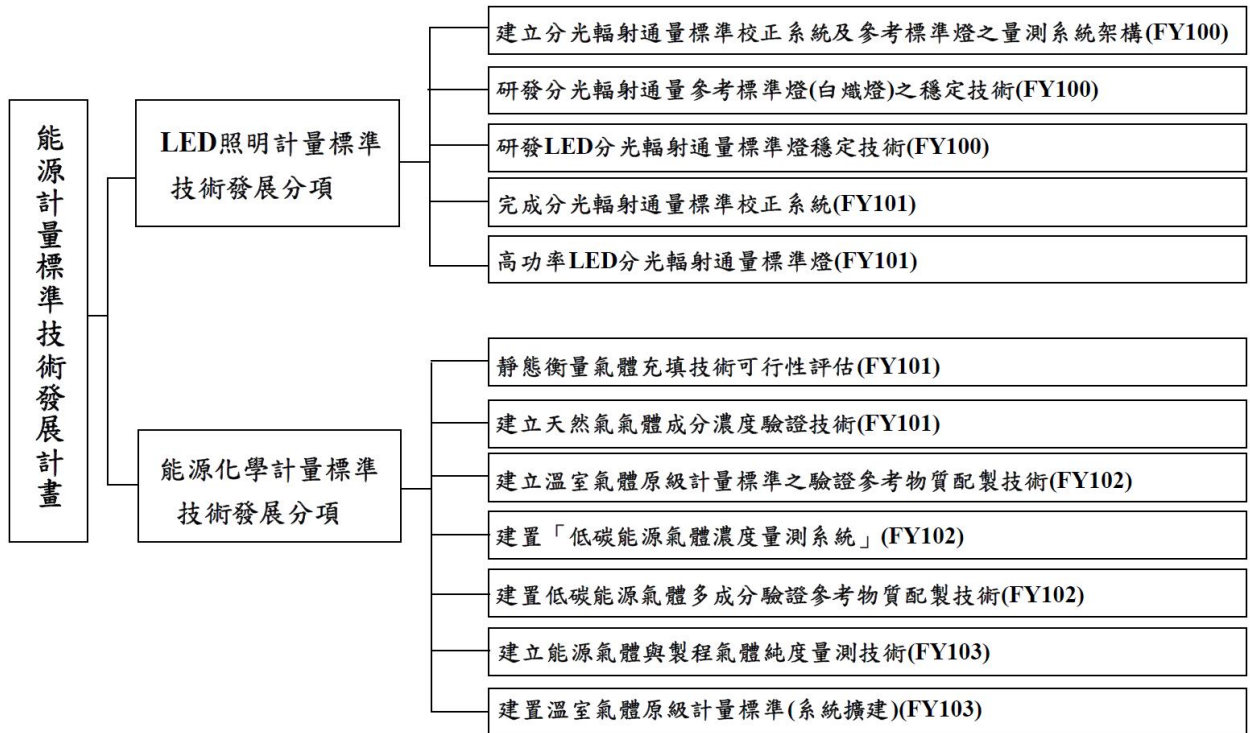
希冀透過本計畫之執行成果，健全國內氣體計量追溯體制，使二級檢測實驗室之檢測技術能力取得國際認同。

NML 技術系統品質保證作業程序



圖 3 國家度量衡實驗室標準系統技術品質運作流程

三、全程計畫架構



參、計畫變更說明

以 102.02.21 工研量字第 1020002430 號函，辦理因設備採購金額，超出計畫書原編列之資本門預算，擬由該分項經常門勻支，乃報局辦理計畫變更，並獲局以 102.02.25 經標四字第 10200505090 號函核定同意變更。

肆、執行績效檢討


一、計畫達成情形

(一) 進度與計畫符合情形

■ 預期進度 ■■■ 實際進度

進度 工作項目	月份	FY102											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
一、能源化學計量標準技術發展分項													
A. 溫室氣體原級計量標準													
• 雙成分混合氣體充填配製技術建置				(A1)									
• 雙成分混合氣體配製濃度之量測不確定度評估技術建置								(A2)					
• 100 μmol/mol 以上 CH ₄ /N ₂ 雙成分原級參考混合氣配製完成								(A3)					
• 100 μmol/mol 以上 CF ₄ /N ₂ 雙成分原級參考混合氣配製完成									(A4)				
• 100 μmol/mol 以上 SF ₆ /N ₂ 雙成分原級參考混合氣配製完成											(A5)		
B. 低碳潔淨能源氣體濃度計量標準													
• 完成「低碳能源氣體濃度量測系統」並進行查驗申請								(B1)					
• 多成分混合氣體充填配製技術建置									(B2)				
• 多成分混合氣體配製濃度之量測不確定度評估技術建置										(B3)			
• cmol/mol 濃度等級 CO ₂ /C ₂ H ₆ /C ₃ H ₈ /CH ₄ 多成分原級參考混合氣配製完成												(B4)	
• 能源氣體中微量硫化物量測技術研發													(B5)
進度百分比 % (依經費之比重計算)		25%			50%			75%			100%		

(二) 目標達成情形

目標項目	工作說明	實際執行內容	差異檢討
一、能源化學計量標準技術發展分項			
(一) 溫室氣體原級計量標準			
<ul style="list-style-type: none"> 雙成分混合氣體充填配製技術建置 	<ul style="list-style-type: none"> 完成氣體充填配製硬體設施改良與雙成分混合氣體充填配製技術建置(實驗室建置)。 	<ul style="list-style-type: none"> 完成氣體充填配製硬體設施改良及雙成分混合氣體充填配製技術建置(實驗室已建置完成)。  <p style="text-align: center;">氣體充填配製系統</p>	<ul style="list-style-type: none"> 無差異
<ul style="list-style-type: none"> 雙成分混合氣體配製濃度之量測不確定度評估技術建置 	<ul style="list-style-type: none"> 完成雙成分混合氣體濃度量測不確定度評估技術建置。 	<ul style="list-style-type: none"> 完成雙成分混合氣體濃度量測不確定度評估技術建置，並產出「原級標準物質濃度檢驗評估報告(CF₄/N₂)」技術報告1份。 產出國外研討會論文1篇... Measurement of NF₃ and N₂O Emissions Using FTIR Technique。 	<ul style="list-style-type: none"> 無差異
<ul style="list-style-type: none"> 100 μmol/mol 以上 CH₄/N₂ 雙成分原級參考混合氣配製完成 	<ul style="list-style-type: none"> 完成100 μmol/mol以上 CH₄/N₂ 雙成分原級參考混合氣體配製與濃度檢驗(技術運用：GC/FID)，產出驗證參考物質1項，技術報告1份。 	<ul style="list-style-type: none"> 完成100 μmol/mol 以上 CH₄/N₂ 雙成分原級參考混合氣體配製與濃度檢驗工作，量測相對擴充不確定度<0.5%。 產出 CH₄/N₂ 驗證參考物質1項，並完成「原級標準物質濃度檢驗評估報告(CH₄/N₂)」技術報告1份。 	<ul style="list-style-type: none"> 無差異
<ul style="list-style-type: none"> 100 μmol/mol 以上 CF₄/N₂ 雙成分原級參考混合氣配製完成 	<ul style="list-style-type: none"> 完成100 μmol/mol以上 CF₄/N₂ 雙成分原級參考混合氣體配製與濃度檢驗(技術運用：FTIR)，產出驗證參考物質1項。 	<ul style="list-style-type: none"> 完成100 μmol/mol 以上 CF₄/N₂ 雙成分原級參考混合氣體配製與濃度檢驗工作，量測相對擴充不確定度<0.5%。 針對(300-3000) μmol/mol 之 CF₄/N₂ 雙成分驗證參考物質，於102.06.03 進行質量法高壓混合 	<ul style="list-style-type: none"> 無差異

目標項目	工作說明	實際執行內容	差異檢討
		氣體供應驗證 (C08) 系統 TAF RMP 增項認證，以及國際同儕評鑑 (CIPM MRA)，量測相對擴充不確定度 < 0.3 %。 • 產出 CF ₄ /N ₂ 驗證參考物質 1 項，並完成「鋼瓶氣體充填質量與混合氣濃度校正程序-秤重法」、「參考混合氣濃度穩定度查驗報告 (含氟溫室氣體)」技術報告 2 份。 • 產出國外研討會論文 1 篇... Preparation and Verification of CF ₄ /N ₂ Primary Reference Gas Mixtures。	
• 100 μmol/mol 以上 SF ₆ /N ₂ 雙成分原級參考混合氣配製完成	• 完成 100 μmol/mol 以上 SF ₆ /N ₂ 雙成分原級參考混合氣體配製與濃度檢驗 (技術運用：FTIR)，產出驗證參考物質 1 項，及參考物質穩定度/均質性評估技術報告 1 份。	• 完成 70 μmol/mol 以上 SF ₆ /N ₂ 雙成分原級參考混合氣體配製與濃度檢驗工作，量測相對擴充不確定度 < 0.7 %。 • 產出 SF ₆ /N ₂ 驗證參考物質 1 項，並完成「參考混合氣濃度穩定度/均質性評估報告(SF ₆ /N ₂)」技術報告 1 份。	• 無差異
(二) 低碳潔淨能源氣體濃度量標準			
• 完成「低碳能源氣體濃度量測系統」並進行查驗申請	• 完成「低碳能源氣體濃度量測系統」，技術文件 1 份，並進行查驗申請。	• 完成建置「低碳能源氣體濃度量測系統」，C ₁ ~C ₆ 天然氣氣體成分濃度量測相對擴充不確定度 0.3 % ~ 1.2 %，並產出「天然氣成分濃度校正程序」、「雙成分混合氣體濃度校正程序」、「雙成分混合氣體濃度校正評估報告」技術報告 3 份。	• 無差異
• 多成分混合氣體充填配製技術建置	• 完成多成分混合氣體充填配製技術建置，產出技術報告 1 份。	• 102.06.10~06.11 至荷蘭標準計量研究院 (VSL) 進行實驗室參訪，針對 cmol/mol 濃度等級 CO ₂ /C ₂ H ₆ /C ₃ H ₈ /CH ₄ 等低碳能源多成分原級參考混合氣體之充填配製技術，向 Dr. Jianrong Li	• 無差異

目標項目	工作說明	實際執行內容	差異檢討
		請教相關研製經驗，並於7月份完成多成分混合氣體充填配製技術建立。 • 產出「多成分混合氣體充填配製技術建立規劃研究報告」技術報告1份。	
• 多成分混合氣體配製濃度量測不確定度評估技術建置	• 完成多成分混合氣體配製濃度量測不確定度評估技術。	• 完成多成分混合氣體配製濃度量測不確定度評估技術建立。	• 無差異
• cmol/mol 濃度等級 CO ₂ /C ₂ H ₆ /C ₃ H ₈ /CH ₄ 多成分原級參考混合氣配製完成	• 完成 cmol/mol 濃度等級 CO ₂ /C ₂ H ₆ /C ₃ H ₈ /CH ₄ 多成分原級參考混合氣配製，產出驗證參考物質1項，國外研討會論文1篇。	• 完成 cmol/mol 濃度等級 CO ₂ /C ₂ H ₆ /C ₃ H ₈ /CH ₄ 多成分原級參考混合氣配製，並產出驗證參考物質1項。 • 完成國外研討會論文1篇... Natural gas analysis: system validation of on-line GCs using certified gas mixtures。	• 無差異
• 能源氣體中微量硫化物量測技術研發	• 進行微量硫化物量測技術先期研究，並產出技術報告1份。發表國內研討會論文2篇，國內期刊論文1篇。	• 完成微量硫化物分析方法開發，並產出「微量硫化物量測技術先期研究評估報告」技術報告1份。 • 完成國內研討會論文2篇... 「多成分混合氣體濃度驗證及其不確定度評估程序」、「高潛勢溫室氣體 NF ₃ 與 N ₂ O 之實場排放量測評估」 • 國內期刊論文1篇... 硫化物分析技術於產業發展與應用。	• 無差異
其他： • 本計畫新建之國家標準「低碳能源氣體濃度量測系統」，於102.05.24舉行系統查驗會議，標檢局以經標四字第10200055980號文，同意「低碳能源氣體濃度量測系統」作為國家度量衡標準，並正式對外提供服務。 • 本計畫FY100~101新建之國家標準「分光輻射通量標準校正系統」，已於102.04.25完成公告作業，即日起可對外提供校正服務。			

目標項目	工作說明	實際執行內容	差異檢討
<ul style="list-style-type: none"> • 於工研院光復院區舉辦「氣體濃度驗證與計量追溯之工業排放管理實務」研討會，會中針對氣體濃度計量追溯體制進行概念性的說明，並從法規面與實務面的角度切入，進行氣體計量的現況需求探討及分析；另外亦針對工廠的溫室氣體排放濃度與流量驗證技術進行實務分享。本次研討會共計有產學研 40 位學員，26 家廠商參與。 • 舉辦「能源計量標準技術論壇」邀請台灣科技大學、環科工程、英國標準學會、愛德華先進、衡準科技、工研院量測中心等產學研專家針對「溫室氣體計量標準厚植國家綠色經濟生產力」主題進行討論及交流，會中專家們針對會議議題進行了熱烈地探討與建言，並達成多項共識。 • 計畫主持人林采吟博士前往法國巴黎參加 CCQM-GAWG(Gas Analysis Working Group)年度技術討論會議，瞭解各國於過去一年的計量技術發展，並報告工研院運作國家度量衡標準實驗室，於未來四年針對國家化學計量標準的發展規劃，拓展台灣在氣體分析技術發展的知名度，提升國際地位。 • 計畫成員鄭瑞翔研究員赴荷蘭參加 GAS2013(The 7th International Gas Analysis Symposium & Exhibition)國際研討會，針對台灣某家半導體廠之高潛勢溫室氣體 NF₃ 及 N₂O 的實場排放量測評估結果進行論文發表，並於會議中蒐集國際氣體化學最新發展趨勢，以及交換溫室氣體檢測評估經驗。 • 於工研院光復院區舉辦「標準氣體 CRM 生產技術認證」成果說明會，邀請學校/公務部門、氣體公司、設備/儀器商、檢測公司等向各界說明標準氣體 CRM 生產技術與其認證成果，並進行產業應用實務分享，藉此提供產業技術經驗交流平台，未來可扶植國內氣體廠商建置符合法規要求品質的標準氣體供應技術，輔導國內檢測實驗室建立氣體濃度排放檢測技術能量。本次說明會共計有產學研 32 人次，21 家廠商參與。 • 本計畫研製生產之溫室氣體驗證參考物質 CF₄/N₂，已於 102.06.03 完成質量法高壓混合氣體供應驗證(C08)系統之參考物質生產機構 RMP 增項認證，以及國際同儕評鑑(CIPM MRA)。 			

(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					

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：林采吟	(1) 能源化學計量標準技術發展分項(鄭瑞翔)	2.05	2.53
	合 計	2.05	2.53

2. 計畫人力

單位：人年

分類	狀況	職 稱					學 歷					合計
		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	
102	預計	1.55	0.5	0	0	0	0.56	1.21	0.28	0	0	2.05
	實際	1.48	1.05	0	0	0	0.62	1.65	0.26	0	0	2.53

註：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：新台幣千元

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					
1.直接費用	5,713	63.84%	5,713	63.87%	
(1)直接薪資	2,876	32.13%	2,876	32.15%	
(2)管理費	719	8.04%	719	8.04%	
(3)其他直接費用	2,118	23.67%	2,118	23.68%	
2.公費	37	0.41%	37	0.41%	
經常支出小計	5,750	64.25%	5,750	64.28%	
(二)資本支出					
1.土地					
2.房屋建築及設備					
3.機械設備	3,200	35.75%	3,195	35.72%	
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					
合計	8,950	100.00%	8,945	100%	

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"> • 本計畫溫室氣體處理設備效能評估及天然氣節能最佳化驗證技術運用服務業界，技術移轉收入數 120 千元。 • 繳庫數 72 千元，計算如下： 120 千元 x 60 % = 72 千元。
不動產租金			
動產租金			
廢舊物資售價			
技術移轉		72,000	
權利金			
技術授權		72,000	
製程使用			
其他—專戶利息收入			
罰金罰鍰收入			
罰金罰鍰			
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		72,000	

註：本表為技轉簽約並實際收款後，上繳國庫金額。

(三) 設備購置與利用情形

本計畫 FY102 購置之「微量硫化物層析分析儀」，102.8 驗收完成後，即著手進行微量硫化物分析方法技術開發，並於 102.12 產出「微量硫化物量測技術先期研究評估報告」技術報告 1 份。

(四) 人力培訓情形

1. 國外出差或客座研究

- (1) 計畫主持人林采吟博士前往法國巴黎參加 CCQM-GAWG(Gas Analysis Working Group)年度技術討論會議，瞭解各國於過去一年的計量技術發展成果，並報告工研院運作國家度量衡標準實驗室，於未來四年針對國家化學計量標準的發展規劃，拓展氣體分析技術發展的知名度。
- (2) 計畫成員鄭瑞翔研究員赴荷蘭參加 GAS2013(The 7th International Gas Analysis Symposium & Exhibition)國際研討會，針對台灣某家半導體廠之高潛勢溫室氣體 NF_3 及 N_2O 的實場排放量測評估結果進行論文發表，並於會議中蒐集國際氣體化學最新發展趨勢。

2. 國際技術交流

- (1) 計畫成員鄭瑞翔研究員赴荷蘭，除了參加 GAS2013 國際研討會蒐集國際溫室氣體計量標準最新發展趨勢及相關檢測評估經驗，探訪技術合作之可行性建立合作機制外，並至荷蘭國家實驗室 VSL，進行低碳能源 cmol/mol 濃度等級之 $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{CH}_4$ 多成分原級參考混合氣充填配製的技術參訪及經驗交流，藉此加速本計畫國家低碳潔淨能源氣體濃度計量標準的建立。
- (2) 計畫主持人林采吟博士前往法國巴黎參加 CCQM-GAWG(Gas Analysis Working Group)年度技術討論會議，除了瞭解各國於過去一年的計量技術發展以外，亦向新任主席 Dr. Jin Seog Kim 報告 11th APMP/TCQM GAWG Workshop 於台灣舉辦的議題內容。
- (3) 11th APMP/TCQM GAWG (Gas Analysis Working Group) workshop 於 9/11-9/13 在台北舉辦，計畫成員鄭瑞翔研究員與黃烱坤副研究員分別於此研討會中，進行 2 篇論文發表：「 CF_4/N_2 原級參考混合氣配製與濃度驗證(Preparation and Verification of CF_4/N_2 Primary Reference Gas Mixtures)」，及「天然氣分析:以驗證混合氣進行線上 GC 之系統確認(Natural gas analysis: system validation of on-line GCs using certified gas mixtures)」，會中並與日、韓等國代表針對參考混合氣配製與濃度分析方法進行技術交流與經驗分享，並瞭解亞太地區各國氣體量測技術之發展現況。

伍、成果說明與檢討

一、非量化執行成果說明

1. 主要技術成果

依據本計畫之全程（FY101~FY103）發展目標，於兩工作子項「溫室氣體原級計量標準」與「低碳潔淨能源氣體濃度計量標準」之主要成果與績效說明於下。所謂原級計量標準係採用與 NIST，NMIJ，VSL 等先進國家之國家實驗室運作模式，依據 ISO Guide 34: 2009^[1]、ISO 6142: 2001^[2]、ISO 6143: 2001^[3]等系列品質管理規範與技術規範完成驗證參考物質配製及其濃度檢驗確效。其中，含氟溫室氣體原級計量標準可運用於進行商業傅立葉紅外光譜資料庫及其硬體系統校正準確度的評估，以提高產業運用此技術進行溫室氣體減量評估的效益與品質。

為達成此目標，打造國內一流氣體濃度驗證實驗室，年度計畫搭配相關專案資源以及執行團隊所屬工業技術研究院之資源配合，於本年度建置完成佔地約 160 m² 之氣體計量研究室（圖 4），其空間配製依據驗證參考物質生產與濃度檢驗之流程規劃，最後並參考美國 EPA 於 2010 年所公告之「含氟溫室氣體去除效能評估技術規範 EPA 430-R-10-003」^[4]建立可直接進行產業服務的溫室氣體檢測計量服務團隊（產業服務成效詳見 P.79 年度技術推廣成果）。

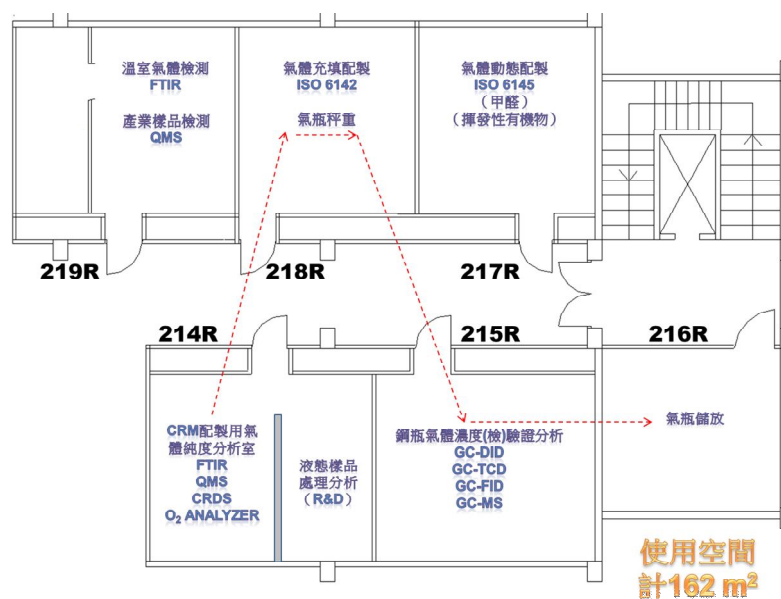


圖 4 驗證參考物質生產作業設施及其流程說明圖

(1) 靜態重力法(Static Gravimetric)原級混合氣體充填配製技術建立

本計畫針對驗證參考物質的生產程序，係依據 ISO Guide 34: 2009、ISO 6142: 2001、ISO 6143: 2001 等系列品質管理規範與技術規範，建置國家溫室氣體濃度計量標準，並於計畫中完成 100 μmol/mol 以上 CH₄/N₂、CF₄/N₂ 及 SF₆/N₂ 雙成分原級參考混合氣配製；以及多成分原級混合氣體包含 cmol/mol 濃度等級以上之 C₃H₈/C₂H₆/CO₂/N₂/CH₄ 等成分之合成天然氣配製。系統之計量追溯圖如圖 5 所示。

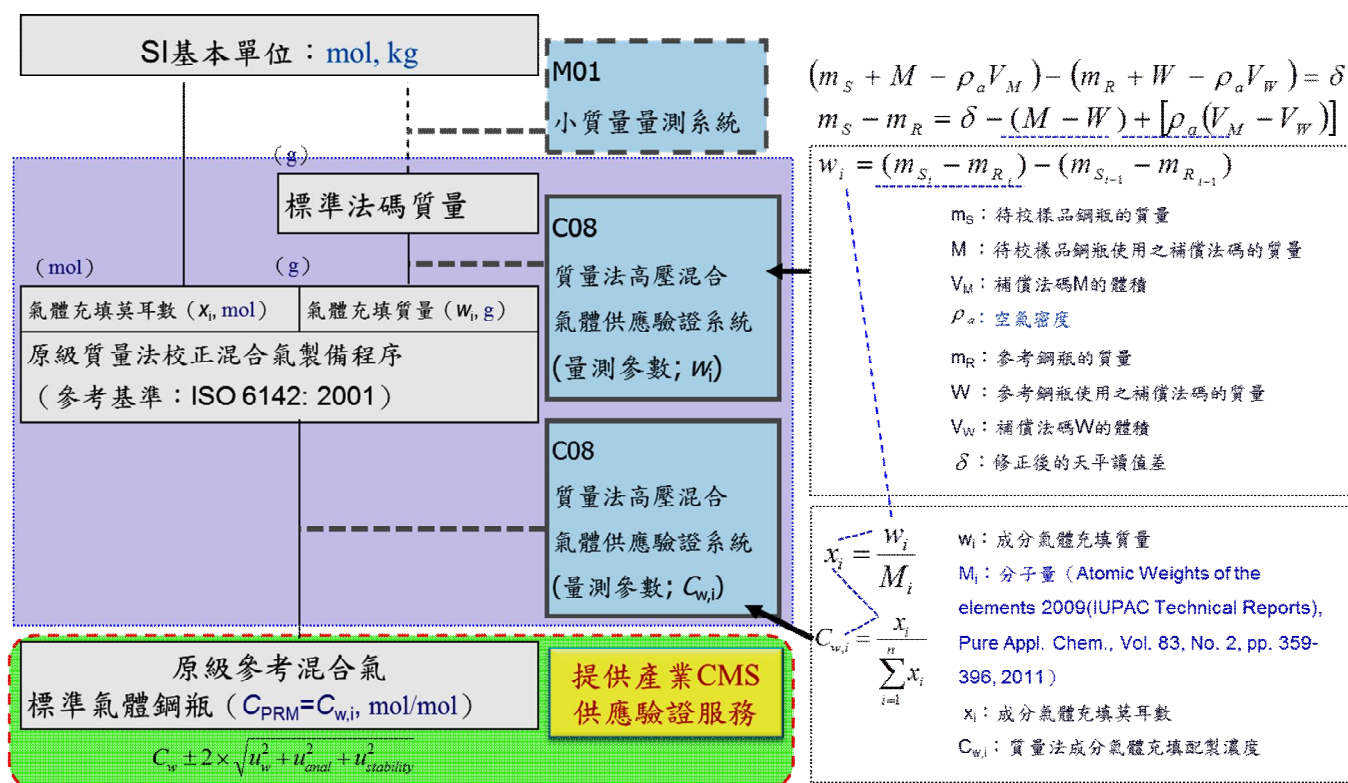


圖 5 「質量法高壓混合氣體供應驗證系統」計量追溯圖

配製技術及其系統裝置如圖 6 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 (如圖 7)
- 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。



圖 6 靜態重力法高壓氣瓶氣體充填配製裝置

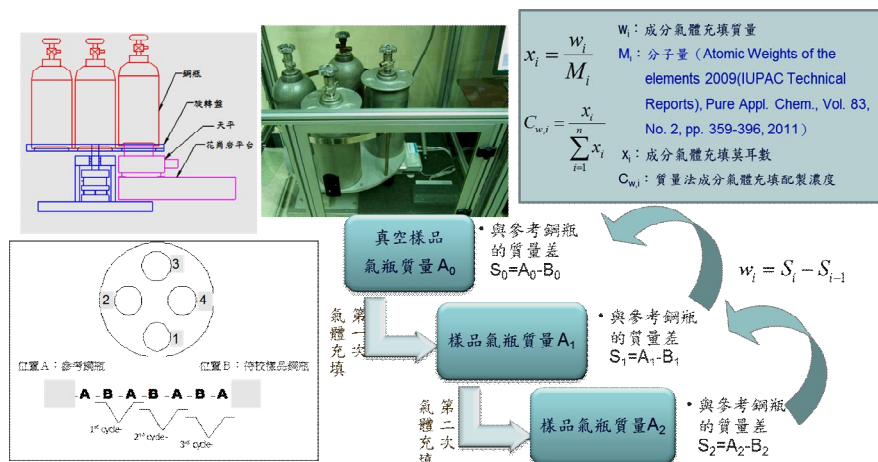


圖 7 高壓式氣瓶之氣體充填與氣瓶質量量測程序說明

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。

本計畫於FY101已參考ISO 6142: 2001, 利用重力法(gravimetric method)執行高壓氣瓶氣體充填, 以及使用上皿式天平進行氣瓶氣體充填質量量測技術研究 (FY101 技術研究報告「靜態衡量配製技術可行性評估」, 工研院技資編號: 07-3-A1-0172-01; 附件十二 鋼瓶質量量測技術評估報告)。執行質量量測時, 係利用 ABA 替換模式由天平讀出參考氣瓶與樣品氣瓶質量, 進而推算出樣品氣瓶於氣體充填前後之質量差值。所運用之氣瓶質量量測模式有二:

模式 1: 使用補償法碼將參考氣瓶與樣品氣瓶的質量控制在 1 g 的差異內, 此方法需執行法碼的定期校正, 且在每次質量量測程序中, 需利用 1 g 法碼進行天平的感量測試。

模式 2: 使用已校正天平執行氣瓶質量的直接量測, 量測過程不使用補償法碼, 因此量測模式較為簡化。

上述兩種量測模式之技術特點如表 1 所示。實例評估結果如表 2 所示:

表 1 不同氣瓶質量量測模式之特點比較

	質量量測模式 1	質量量測模式 2
操作特點... 法碼的使用	<ul style="list-style-type: none"> ● 添加補償法碼 (tare mass) 使樣品氣瓶與參考氣瓶的質量差異控制在 1 g 以內 ● 所使用的法碼必須定期送校並建立管制圖等記錄 	<ul style="list-style-type: none"> ● 無須使用補償法碼
	<ul style="list-style-type: none"> ● 每次質量量測時, 系統均須以 1 g 的已校正法碼進行質量量測差值的修正 	
操作特點... 校正需求	<ul style="list-style-type: none"> ● 所使用的法碼必須進行定期校正 ● 天平必須建立使用管制圖等記錄 	<ul style="list-style-type: none"> ● 天平必須進行定期校正 (以 NML 校正追溯之法碼執行), 且建立使用的管制圖等記錄
	<ul style="list-style-type: none"> ● 需利用系統環境條件的監控結果進行每一次質量量測的空氣密度計算, 以便執行空氣浮力修正項評估 	<ul style="list-style-type: none"> ● 需進行系統環境條件的監控以確保實驗室環境符合天平使用規格需求

表 2 不同氣瓶量測模式之模式 1 與模式 2 之量測結果比較

	氣體充填質量	量測組合不確定度
模式 1	542.517 g	0.063 g
模式 2	542.549 g	0.088 g

並以實驗室比對之常用結果判定公式(如下)進行兩種量測模式之結果比較：

$$E_n = \frac{w_1 - w_2}{\sqrt{U_1^2 + U_2^2}} < 1 \quad (1)$$

其中， w_1 與 w_2 代表模式 1 與模式 2 之氣體充填質量量測值， U_1 與 U_2 代表模式 1 與模式 2 之氣體充填質量量測擴充不確定度。由上表的結果顯示，模式 2 之量測組合不確定度略大於模式 1，但計算得到之 E_n 絕對值可小於 1，表示兩個量測模式的結果具一致性。

本計畫於今年度執行之 100 $\mu\text{mol/mol}$ 以上 CH_4/N_2 、 CF_4/N_2 及 SF_6/N_2 雙成分原級參考混合氣配製，由於配製濃度較低，因此採用量測不確定度較佳之模式 1 進行；而針對多成分原級混合氣體 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_2\text{H}_6/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{CH}_4$ 等成分之合成天然氣配製，因充填配製程序花費時間較長，且配製濃度較高(cmol/mol 等級)，因此採用流程簡化之模式 2 進行配製。

本年度 4 項驗證參考物質生產配製結果分述如下：

— CH₄ in N₂、CF₄/N₂ 及 SF₆/N₂ 等 3 項驗證參考物質生產配製（計畫指標：濃度為 100 μmol/mol 以上）

本計畫於今年度以質量量測模式 1 完成 100 μmol/mol 以上 CH₄/N₂、CF₄/N₂ 及 SF₆/N₂ 雙成分原級參考混合氣配製。整個量測的基本模式如下所述（運用 ABA 量測模式，參考氣瓶與樣品氣瓶體積造成的空氣浮力可忽略不計），樣品氣瓶質量與參考氣瓶質量差異之運算公式如下所示：

$$(m_S + M - \rho_a V_M) - (m_R + W - \rho_a V_W) = \delta \quad (2)$$

$$\delta = (m_S + M) - (m_R + W) - [\rho_a (V_M - V_W)] \quad (3)$$

當以 1 g 之感量法碼確認 $(m_S + M)$ 與 $(m_R + W)$ 量測區間的線性靈敏度，則公式應修改為

$$\delta = \frac{(m_S + M) - (m_R + W)}{a} - [\rho_a (V_M - V_W)] \quad (4)$$

其中

ρ_a 空氣密度 $(V_M - V_W)$ 為空氣浮力修正項

m_S ：樣品氣瓶的質量

m_R ：參考氣瓶的質量

M ：樣品氣瓶使用之補償法碼的質量

V_M ：補償法碼 M 的體積

W ：參考氣瓶使用之補償法碼的質量

V_W ：補償法碼 W 的體積

ρ_a ：空氣密度

δ ：修正後的天平讀值差

a ：1 g 感量法碼之天平測試讀值與校正值的比值

由上式可知，氣瓶秤重量測系統之不確定度來源為：

- 天平量測之不確定度
- 法碼本身之不確定度
- 空氣浮力造成的不確定度

量測不確定度分量表摘要如表 3 所示

表 3 氣瓶秤重之量測不確定度分量表__模式 1

不確定度源	不確定度 評估模式	靈敏係數	標準不確定度 u
A. 量測過程 ◎ $u(\delta)$ _量測重複性	A	a	$a \times u(\delta)$
◎ u_1 _天平讀值	B	1	參考天平校正研究報告
◎ $u(a)$ _1 g 感量法碼讀值	A	$(1 + \rho_a \times (V_M - V_W))$	$(1 + \rho_a \times (V_M - V_W)) \times u(a)$
B. $u(M)$ _樣品氣瓶補償法碼	A	1	$u(M)$
C. $u(W)$ _參考氣瓶補償法碼	A	1	$u(W)$
D. 浮力效應 ◎ $u(\rho_a)$ _空氣密度	A	$(a \times (V_M - V_W))$	$(a \times (V_M - V_W)) \times u(\rho_a)$
◎ $u(V_M), u(V_W)$ _法碼體積	B	$(a \times \rho_a)$	$(a \times \rho_a) \times \sqrt{u^2(V_M) + u^2(V_W)}$

由表 4 ~ 表 6 之驗證參考物質配製濃度一覽表結果顯示，本計畫充填配製之 100 $\mu\text{mol/mol}$ 以上 CH_4/N_2 、 CF_4/N_2 、 SF_6/N_2 雙成分原級參考混合氣，最低配製濃度點 100 $\mu\text{mol/mol}$ 的配製濃度相對擴充不確定度皆 $< 0.5\%$ ，超越原設定之配製濃度相對擴充不確定度 $\leq 1.5\%$ 的計畫目標。在 SF_6/N_2 部分，並將配製濃度範圍擴充至 70 $\mu\text{mol/mol}$ ，其配製濃度相對擴充不確定度亦可達 $< 0.7\%$ 。

表 4 (100-1000) $\mu\text{mol/mol}$ 之 CH_4 in N_2 參考物質配製濃度一覽表

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 (%)
FF3745	999.90	0.86	0.09
FF6721	900.13	0.51	0.06
FF19441	700.26	0.51	0.07
FF8879	500.04	0.50	0.10
FF10430	300.01	0.50	0.17
FF7620	100.07	0.46	0.46

表 5 (100-1000) $\mu\text{mol/mol}$ 之 CF_4 in N_2 參考物質配製濃度一覽表

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 (%)
D247961	1000.10	0.58	0.06
CAL013029	999.79	0.57	0.06
FF6752	800.09	0.56	0.07
D247787	499.82	0.54	0.11
FF1837	399.94	0.53	0.13
D248092	299.91	0.52	0.17
FF10445	299.90	0.52	0.17
FF1846	299.43	0.52	0.17
FF6169	199.99	0.48	0.24
FF1838	99.89	0.46	0.46

表 6 (70-1000) $\mu\text{mol/mol}$ 之 SF_6 in N_2 參考物質配製濃度一覽表

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 (%)
CAL013005	1000.59	0.65	0.065
CAL014979	700.21	0.65	0.093
D248106	500.18	0.51	0.10
D247797	300.22	0.51	0.17
D247837	100.00	0.46	0.46
CAL013013	100.03	0.46	0.46
D247901	70.04	0.47	0.67

— 多成分原級混合氣體 C₃H₈/C₂H₆/CO₂/N₂/CH₄ 等成分之合成天然氣驗證參考物質生產配製 (計畫指標：濃度為 cmol/mol 等級)

本計畫於今年度選擇以質量量測模式 2 進行 cmol/mol 濃度等級 C₃H₈/C₂H₆/CO₂/N₂/CH₄ 等成分之合成天然氣驗證參考物質生產配製。量測模式 2 不使用補償法碼，因此樣品氣瓶質量與參考氣瓶質量差異的運算如公式 (5) 所示：

$$\bar{\delta} = \frac{\sum_{i=1}^3 \delta_i}{3}$$

$$\delta_i = \frac{2 \times (m_{S_i} + m_{c,S_i}) - (m_{R_i} + m_{R_{i+1}} + 2 \times m_{c,R_i})}{2} \quad (5)$$

上式中

m_S ：樣品氣瓶的質量讀值

m_R ：參考氣瓶的質量讀值

$m_{c,S}$ ：樣品氣瓶的質量讀值修正量

$m_{c,R}$ ：參考氣瓶的質量讀值修正量

δ ：待測樣品氣瓶與參考氣瓶質量差

由公式可知，量測模式所需考量之氣瓶秤重量測系統之不確定度主要來源為：天平量測之不確定度。其不確定度分量來源如表 7 所示：

表 7 氣瓶秤重之量測不確定度分量表... 模式 2

不確定度源	不確定度評估模式	靈敏係數	標準不確定度 u
◎參考氣瓶量測重複性	A	1	$u(m_R)$
◎樣品氣瓶量測重複性	A	1	$u(m_S)$
◎讀值修正量	B	1	參考天平校正研究報告 $u(\delta_{c,S}), u(\delta_{c,R})$

由表 8 之 cmol/mol 濃度等級多成分 C₃H₈/C₂H₆/CO₂/N₂/CH₄ 驗證參考物質配製濃度一覽表結果顯示，各成分之配製濃度相對擴充不確定度介於 0.002 % ~ 0.094 % 之間。

表 8 cmol/mol 濃度等級 C₃H₈/C₂H₆/CO₂/N₂/CH₄ 合成天然氣驗證參考物質配製濃度一覽表(鋼瓶編號：GSM00098)

氣體成分	濃度 (C _w) (× 10 ⁻² mol/mol)	擴充不確定度 (× 10 ⁻² mol/mol)	配製濃度 相對擴充不確定度 (U _{w, rel} %)
CH ₄	90.5	0.0018	0.002
C ₂ H ₆	4.0	0.00099	0.025
C ₃ H ₈	1.5	0.00060	0.040
N ₂	1.0	0.00094	0.094
CO ₂	3.0	0.00066	0.022

(2) 原級混合氣體配製濃度檢驗分析技術建立... 雙成分混合氣體

在依據 ISO 6142: 2001 Gas analysis -- Preparation of calibration gas mixtures -- Gravimetric method 完成 100 μmol/mol 以上之 CH₄/N₂、CF₄/N₂ 及 SF₆/N₂ 雙成分原級參考混合氣濃度配製後，為了進行所配製濃度的確效檢驗（圖 8），技術團隊執行各混合氣體濃度量測方法的建立，包括：

- _ GC-FID 進行(100-1000) μmol/mol CH₄/N₂ 的濃度檢測驗證
- _ GC-TCD 進行(100-3000) μmol/mol CF₄/N₂ 的濃度檢測驗證
- _ FTIR 進行(70-1000) μmol/mol SF₆/N₂ 的濃度檢測驗證

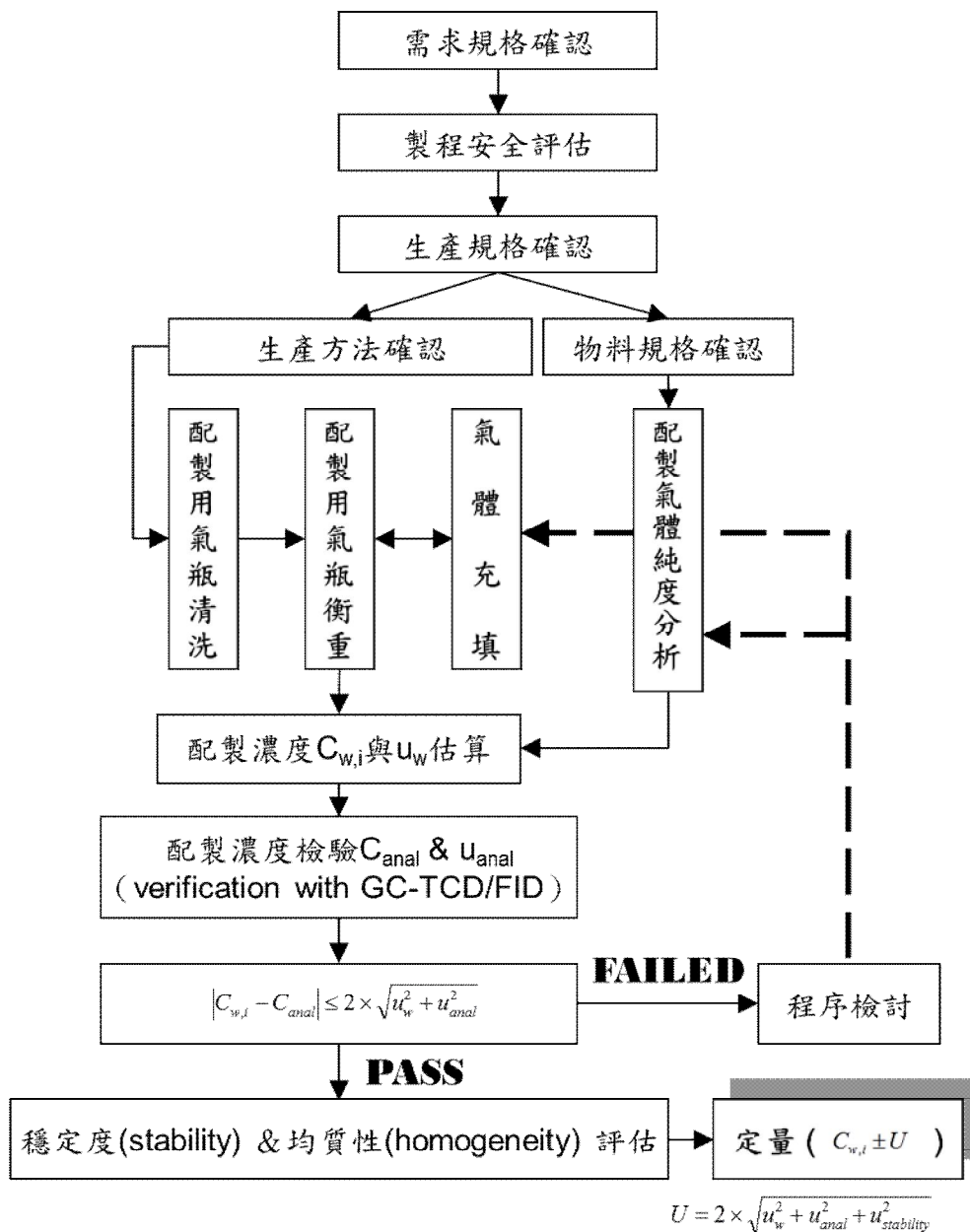


圖 8 驗證參考物質配製與濃度確效驗證流程示意圖

■ 以 GC-FID 進行(100-1000) $\mu\text{mol/mol}$ CH_4/N_2 濃度檢測驗證的分析系統參數設定如表 9 所示,所建立之迴歸檢量線如圖 9 所示,其線性迴歸係數(R^2)可達 0.999999。

表 9 CH_4 in N_2 分析參數設定

氣體成分	層析管柱	濃度檢驗條件
CH_4/N_2	1. HP-PLOT/Q $30\text{ m} \times 0.530\text{ mm} \times 40.0\text{ }\mu\text{m}$ 載流氣體 He : 15 psi 2. HP-molesieve $30\text{ m} \times 0.530\text{ mm} \times 25.0\text{ }\mu\text{m}$ 載流氣體 He : 15 psi	FID 1. 進氣口溫度 : $100\text{ }^\circ\text{C}$ 2. Sample loop : 0.5 mL 3. 烘箱溫度 : $30\text{ }^\circ\text{C}$ 4. 偵測器溫度 : $400\text{ }^\circ\text{C}$ 5. H_2 flow : 40 mL/min 6. Air flow : 450 mL/min 7. Makeup flow N_2 : 2 mL/min

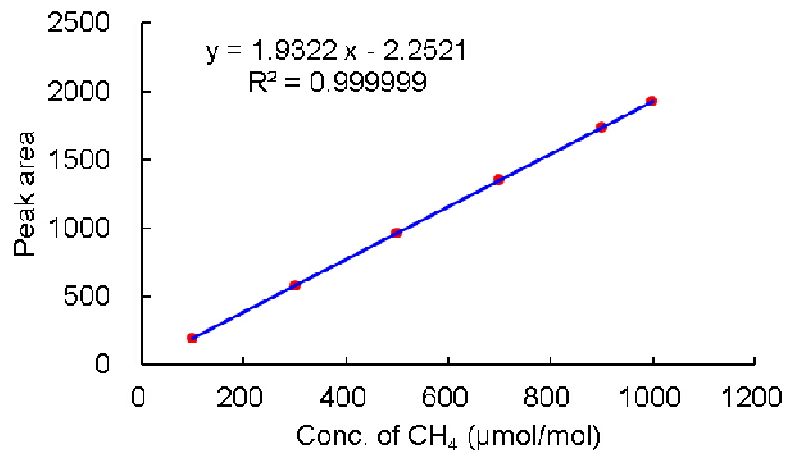


圖 9 CH_4 in N_2 生產配製混合氣體濃度檢驗迴歸分析圖 (100-1000 $\mu\text{mol/mol}$)

■ 以 GC-TCD 進行(100-3000) $\mu\text{mol/mol}$ 之 CF_4/N_2 的濃度檢驗證，分析系統的參數設定如表 10 所示，所建立之迴歸檢量線如圖 10 所示，其線性迴歸係數(R^2)可達 0.999999。

表 10 CF_4 in N_2 分析參數設定

氣體成分	層析管柱	偵測器型式	濃度檢驗條件
CF_4/N_2	1. HayeSep D 6 ft \times 1/8 in (80/100 mesh) 2. 載流氣體 He : 20 psi	TCD	1. 進氣口溫度 : 37 $^\circ\text{C}$ 2. Sample loop : 2 mL 3. 烘箱溫度 : 30 $^\circ\text{C}$ 4. 偵測器溫度 : 250 $^\circ\text{C}$ 5. Reference flow : 30 mL/min 6. Makeup flow He : 2 mL/min

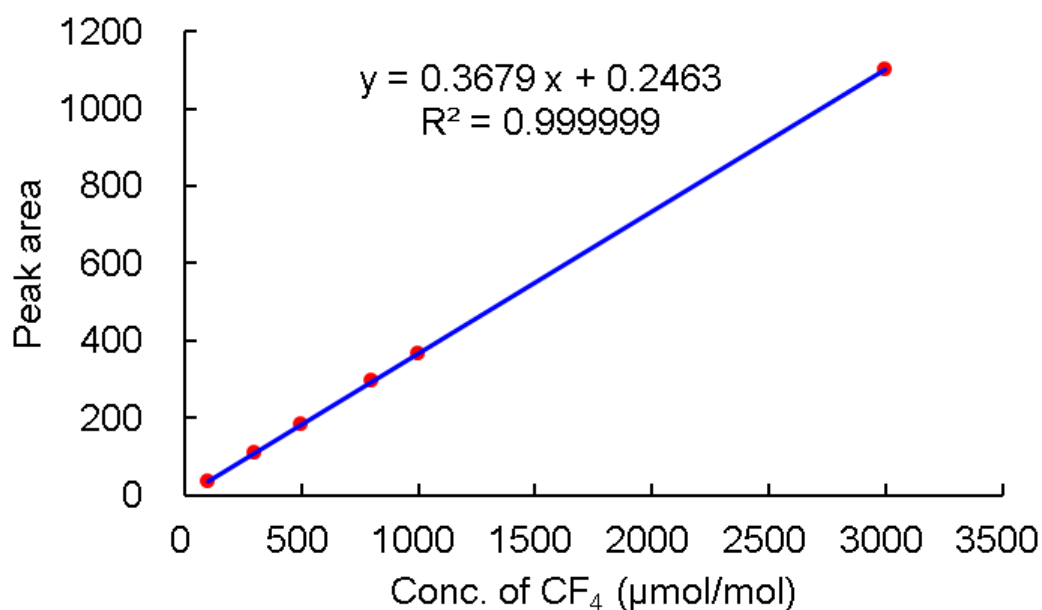


圖 10 CF_4 in N_2 生產配製混合氣體濃度檢驗迴歸分析圖 (100-3000 $\mu\text{mol/mol}$)

- 以 FTIR 進行(70-1000) $\mu\text{mol/mol}$ SF_6/N_2 濃度檢測驗證，分析系統的參數設定如表 11 所示，FTIR 定量 SF_6 之參考光譜圖如圖 11 所示，所建立之迴歸檢量線如圖 12 所示，其線性迴歸係數(R^2)可達 0.999999。

表 11 SF_6 in N_2 分析參數設定

氣體成分	偵測器型式	濃度檢驗條件
SF_6/N_2	MCT	1. Gas Cell : 1 cm 2. 進樣溫度：(25 ± 5) °C，偵測結果須修正至 25 °C。 3. 進樣壓力：(760 ± 10) torr，偵測結果須修正至 760 torr。 4. 進樣流量：400 mL/min 5. 系統平衡時間：3 min

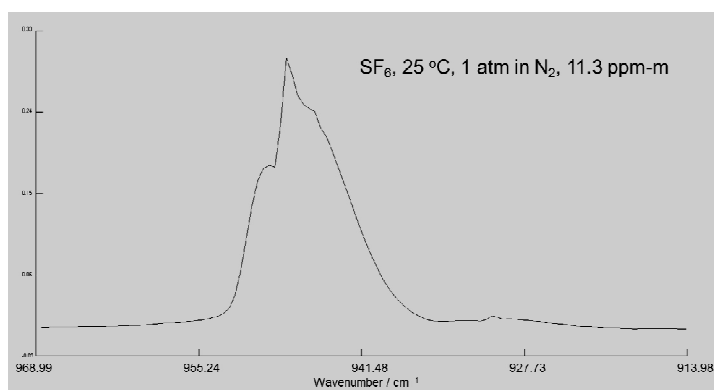


圖 11 SF_6 定量量測之參考光譜圖

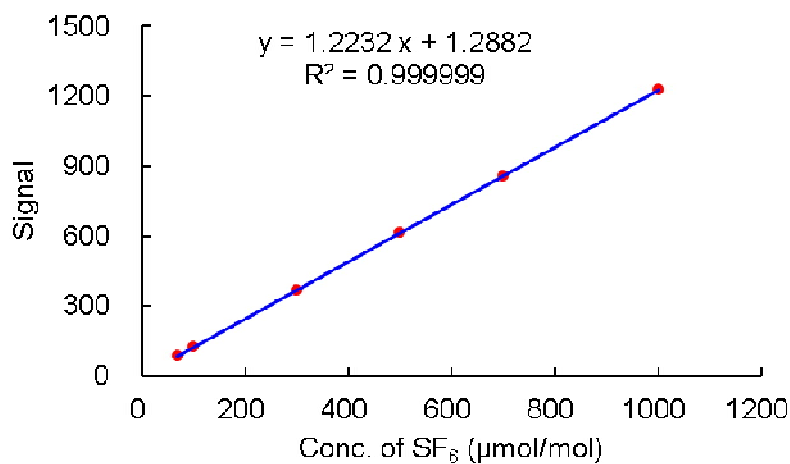


圖 12 SF_6 in N_2 生產配製混合氣體濃度檢驗迴歸分析圖 (70-1000 $\mu\text{mol/mol}$)

(3) IR吸收光譜應用之準確度評估

由於科技廠對於高壓氣體的進出管制甚嚴，因此一般於實驗室利用標準氣體執行系統校正的程序往往無法適用於科技廠的實場濃度驗證作業。針對含氟溫室氣體的排放濃度量測，美國 EPA 於 2010 年公告第一版含氟溫室氣體去除設備效能評估之量測技術規範 (Protocol for Measuring Destruction or Removal Efficiency of Fluorinated Greenhouse Gas Abatement Equipment in Electronics Manufacturing, EPA 430-R-10-003)，其中針對量測濃度之準確度設定了 5% 的相對容許誤差 (relative error)，而一般 FTIR 的計量量測又多數仰賴內建之吸收光譜，因此，實有必要建立原級標準以驗證商業化吸收參考光譜的計量追溯性與準確度。

有鑑於此，本計畫運用本年度已研製完成之 CF_4 、 SF_6 驗證參考物質，與商業 FTIR 內建光譜進行濃度分析比對。

以 SF_6 為例，運用本計畫配製完成的驗證參考混合氣體 SF_6 in N_2 作為樣品 A (其濃度與擴充不確定度為 500.18 ± 0.51 ppm)，以內建 SF_6 IR 光譜 (光譜條件為：5.64 ppm-m, 25°C , in 1atm N_2) 之 FTIR 進行樣品 A 的分析。結果顯示：以單一 IR 光譜進行樣品 A 之濃度單點比對分析，其分析濃度約為 518.7 ppm，量測相對誤差約為 3.7%。

以 CF_4 為例，運用本計畫配製完成的驗證參考混合氣體 CF_4 in N_2 作為樣品 B (其濃度與擴充不確定度為 299.91 ± 0.52 ppm)，以內建 CF_4 IR 光譜 (光譜條件為：3.8 ppm-m, 25°C , in 1atm N_2) 之 FTIR 進行樣品 B 的分析。結果顯示：以單一 IR 光譜進行樣品 B 之濃度單點比對分析，其分析濃度約為 287.3 ppm，量測相對誤差約為 4.2%。

由此比對結果來看，當使用單一光譜進行濃度量測時，所選擇之吸收光譜必須與真實樣品的吸收值很接近，而即使如果，由目前實驗結果亦可發現比對的相對誤差接近 5%。當現場量測等其他因素加入以後，要使量測結果的準確度控制在 5% 的相對誤差範圍內，確有其難度。利用不同量測光譜建立系統定量的非線性迴歸方程式是降低用單點比對方式所衍生之量測誤差的重要技術，而要達成此目標，具有不同濃度驗證參考物質配製能力即為建置 IR 吸收光譜資料庫的必要技術，為此計畫執行的重要目標。

(4) 氣體配製濃度擴充不確定度評估技術

本計畫延續FY101年度計畫成果所建立驗證參考物質生產程序與作業指引進行驗證參考物質的配製與濃度檢驗工作後，搭配參考物質穩定度評估的持續執行（圖8），即可完整建立原級混合氣體配製濃度之量測不確定度評估技術。

混合氣體穩定度與濃度不確定度評估可參考 ISO Guide 35: 2006 Reference materials- General and statistical principles for certification^[5]設計評估程序與方法，作為驗證參考物質有效期限訂定之參考依據。評估方法可有兩種方式：

- 使用具計量追溯且已知有效期限之驗證參考物質定期進行所生產配製之混合氣體的濃度檢驗評估；
- 於定期（如：一個月或三個月或生產者自訂）執行穩定度評估前，重新配製一瓶參考混合氣體，以新配製之混合氣體進行既有混合氣體的濃度驗證（圖13）。

以 C_a 代表既有混合氣體的驗證分析濃度， C_w 代表既有混合氣體由配製充填質量量測所計算的濃度，觀察 C_a 隨時間的改變趨勢、以及 C_a 與 C_w 的差異程度，即可確認參考物質的有效使用期限及最低可使用壓力。

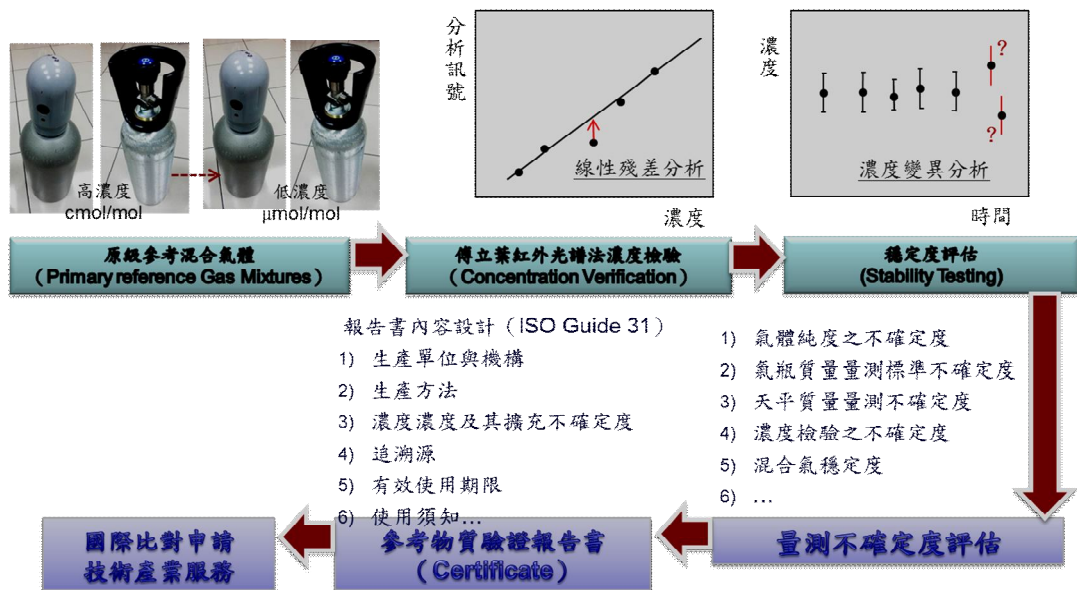


圖 13 原級混合氣體生產程序工作流程規劃

本節以 SF₆/N₂ 參考混合氣體為例，進行氣體配製濃度擴充不確定度評估程序說明。濃度檢驗確效以如圖 14 所示之系統圖執行。待檢驗鋼瓶以 FTIR 進行濃度分析，利用程控設計進行 10 次以上的重複分析，分析順序為(A1, B1, C1, ..., A2, B2, C2,..., B10, C10, ..., A11)；而後計算求得濃度訊號值之平均值及其標準差，此為系統量測精密度 (Precision) 及 FTIR 系統穩定度的初步判斷依據。而後依據下列所述之檢驗濃度估算及量測不確定度評估程序進行數據分析，並根據 ISO 6143: 2001、ISO/IEC Guide 98-3: 2008^[6]及 ISO Guide 35: 2006 完成量測不確定度評估。

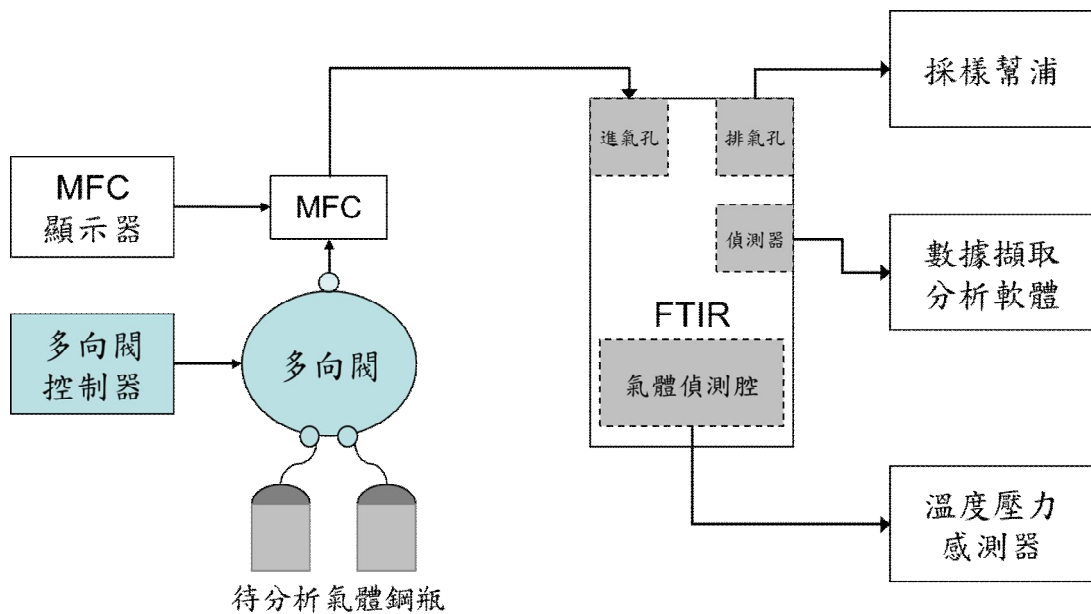


圖 14 FTIR 氣體濃度檢驗系統示意圖

本系統採用線性迴歸分析法 ($C_{anal} = a \cdot X + b$)，依據 ISO 6143: 2001 之評估方式建立，數據處理分析模式如下所述。

- (1) 利用各參考混合氣體稱重法濃度 (C_w) 與 FTIR 訊號數值比進行線性迴歸分析。
- (2) 由迴歸方程式估算每一支參考混合氣體的檢驗濃度 (C_{anal})。

完整的演算程序如下所示。

$$C_{anal} = a \cdot \overline{X_{PSM,i}} + b \dots\dots\dots (6)$$

式 (6) 中的 $(\overline{X_{PSM,i}})$ 為各 FTIR 訊號數值的平均值，計算公式如式(7)。

$$\overline{X_{PSM,i}} = \frac{\sum_{j=1}^n X_{PSM,ij}}{n} \dots\dots\dots (7)$$

式 (7) 中的 $(X_{PSM,ij})$ 為各 FTIR 訊號數值。

本計畫以 ABA 循環模式重複量測不同之參考混合氣體共 10 次以上，可得到各氣體訊號值之平均值，其標準不確定度估算採用 A 類評估模式得

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

以下以(70 – 1000) $\mu\text{mol/mol}$ SF₆/N₂ 之參考混合氣體濃度檢驗結果為範例，陳述檢驗濃度及其組合標準不確定度估算模式，此後相關濃度檢驗程序依此為方法依據。FTIR 分析訊號運算結果如表12 所示。

表 12 (70 – 1000) $\mu\text{mol/mol}$ SF₆/N₂ 之 FTIR 分析訊號運算結果

分析 編碼	鋼瓶編號	原級秤重估算值 ($\mu\text{mol/mol}$)		FTIR 分析訊號估算 (運算值)		
		C_w	U	$(\overline{X_{PSM,i}})$	$u(\overline{X_{PSM,i}})$	$u/(\overline{X_{PSM,i}})$ (%)
1	CAL014979	700.21	0.65	857.06	0.17	0.019
2	D247901	70.04	0.47	86.89	0.09	0.103
3	D248106	500.18	0.51	613.58	0.15	0.025
4	CAL013005	1000.59	0.65	1225.49	0.17	0.014
5	D247797	300.22	0.51	369.04	0.09	0.024
6	D247837	100.00	0.46	123.32	0.08	0.063
7	CAL013013	100.03	0.46	123.39	0.13	0.107

其中，鋼瓶 CAL013013 為迴歸函數確效點，因此不用以作為線性迴歸校正點。依據公式 (6)，將分析編碼 1、2、3、4、5、6 等 6 個 PSM 的訊號值平均與原級秤重估算值進行線性迴歸分析，所得結果如下所列。

摘要輸出

迴歸統計	
R 的倍數	0.999999395
R 平方	0.999998791
調整的 R 平方	0.999998488
標準誤	0.4458579
觀察值個數	6

ANOVA

	自由度	SS	MS	F	顯著值
迴歸	1	657437.42	657437.423	3307207.847	5.48564E-13
殘差	4	0.7951571	0.19878927		
總和	5	657438.22			

	係數	標準誤	t 統計	P-值	下限 95%	上限 95%	下限 95.0%	上限 95.0%
截距	-1.05257367	0.3055285	-3.4450911	0.026171599	-1.900856899	-0.2042904	-1.9009	-0.20429
X 變數 1	0.817479544	0.0004495	1818.57302	5.48564E-13	0.816231484	0.8187276	0.81623	0.818728

由公式 (6)： $C_{anal} = a \cdot \overline{X_{PSM,i}} + b$ 及上表，可得

$$C_{anal} = 0.8175 \cdot \overline{X_{PSM,i}} - 1.0526$$

此迴歸函數準確度之標準不確定度為

$$u_e = \sqrt{\frac{SSE}{n-2}} = \sqrt{MSE}$$

用以進行迴歸分析之 PSM 的迴歸分析值標準不確定度 ($u_{cal,i}$) 為

$$u_{cal,i} = u_e \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(\overline{X_{PSM,i}} - \overline{\overline{X_{PSM,i}}})^2}{\sum (\overline{X_{PSM,i}} - \overline{\overline{X_{PSM,i}}})^2}} = u_e \cdot \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{(\overline{X_{PSM,i}} - \overline{\overline{X_{PSM,i}}})^2}{(n-1) \cdot s_{X_i}^2}}$$

用以進行迴歸分析確效之 PSM 的分析值標準不確定度 ($u_{val,i}$) 為

$$u_{val,i} = u_e \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(\overline{X_{PSM,i}} - \overline{\overline{X_{PSM,i}}})^2}{\sum (\overline{X_{PSM,i}} - \overline{\overline{X_{PSM,i}}})^2}} = u_e \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{6} + \frac{(\overline{X_{PSM,i}} - \overline{\overline{X_{PSM,i}}})^2}{(n-1) \cdot s_{X_i}^2}}$$

建立線性迴歸函數後，本研究利用 CAL013013 標準氣體鋼瓶進行迴歸函數確效分析，所得結果如表 13 所示。

表 13 (70 – 1000) $\mu\text{mol/mol}$ SF₆/N₂ 之線性迴歸分析估算值

分析 編碼	鋼瓶 編號	原級秤重計算值 ($\mu\text{mol/mol}$)		線性迴歸分析估算值		
		C_w	U	C_{anal} ($\mu\text{mol/mol}$)	$u(C_{anal})$ ($\mu\text{mol/mol}$)	$u_r(C_{anal})$ (%)
1	CAL014979	700.21	0.65	699.57	0.23	0.03
2	D247901	70.04	0.47	69.98	0.28	0.40
3	D248106	500.18	0.51	500.54	0.19	0.04
4	CAL013005	1000.59	0.65	1000.76	0.36	0.04
5	D247797	300.22	0.51	300.63	0.20	0.07
6	D247837	100.00	0.46	99.76	0.27	0.27
$C_{anal} = 0.8175 \cdot \overline{X}_{PSM,i} - 1.0526$						
7	CAL013013	100.03	0.46	99.81	0.27	0.27

如表 13 所述，由線性迴歸所推估的分析濃度，70 $\mu\text{mol/mol}$ 至 1000 $\mu\text{mol/mol}$ 之相對標準不確定度在 0.4 % 內。確效分析用之鋼瓶 CAL013013 的相對標準不確定度亦在 0.3 % 內。參考混合氣體秤重法的估算濃度值與迴歸分析結果之預測值的絕對差異值詳列於下表 14。

表 14 (70 – 1000) $\mu\text{mol/mol}$ SF₆/N₂ 濃度檢驗評估分析表

分析 編碼	鋼瓶 編號	原級秤重計算值 ($\mu\text{mol/mol}$)		分析 編碼		$ C_w - C_{anal} $ ($\mu\text{mol/mol}$)	$2\sqrt{u_w^2 + u_{anal}^2}$ (代號 A) ($\mu\text{mol/mol}$)	A/C_w (%)
		C_w	U	C_{anal}	$u(C_{anal})$			
1	CAL014979	700.21	0.65	699.57	0.23	0.64	0.80	0.11
2	D247901	70.04	0.47	69.98	0.28	0.06	0.73	1.04
3	D248106	500.18	0.51	500.54	0.19	0.36	0.63	0.13
4	CAL013005	1000.59	0.65	1000.76	0.36	0.17	0.97	0.10
5	D247797	300.22	0.51	300.63	0.20	0.41	0.65	0.22
6	D247837	100.00	0.46	99.76	0.27	0.24	0.70	0.70
$C_{anal} = 0.8175 \cdot \overline{X}_{PSM,i} - 1.0526$								
7	CAL013013	100.03	0.46	99.81	0.27	0.22	0.70	0.70

根據 ISO 6142: 2001 之說明，此絕對差值若小於二者之標準不確定平方和開根號的兩倍乘積 ($2\sqrt{u_w^2 + u_{anal}^2}$)，則可達到檢驗確效之目標。

$$|C_w - C_{anal}| \leq 2\sqrt{u_w^2 + u_{anal}^2}$$

當質量量測之計算濃度與檢驗分析濃度的絕對值差異大於 ($2\sqrt{u_w^2 + u_{anal}^2}$) 時，則應重新檢視參考混合氣體的所有配製程序、配製紀錄及濃度估算評估紀錄是否有誤，必要時應進行參考混合氣體之重新配製與評估。

完成初步的濃度檢驗確效後，後續需要進行長期濃度穩定度及均質性評估，以確認參考物質的有效使用期限及最低可使用壓力。本計畫以新配製之 100.0 $\mu\text{mol/mol}$ SF₆/N₂ 參考混合氣進行既有參考混合氣體的穩定度查驗(標準氣體鋼瓶資訊如表 15 所示)，由於分析程序採取 ABA 模式進行，因此可忽略 FTIR 訊號隨時間漂移所造成的效應。

表 15 100 $\mu\text{mol/mol}$ SF₆/N₂ 標準氣體鋼瓶資訊

氣體成分	濃度 ($\mu\text{mol/mol}$)	擴充不確定度 ($\mu\text{mol/mol}$)	擴充係數	鋼瓶編號	來源	配製日期
SF ₆ /N ₂	100.03	0.46	2	CAL013013	NML	2013.11.14
SF ₆ /N ₂	100.00	0.46	2	D247837	NML	2013.10.26

穩定度評估模式則是採用單點濃度比對分析法。首先以新配製參考混合氣體 CAL013013 (A) 與既有混合氣體 D247837 (B) 在儀器分析後之積分值，計算出比值 (\bar{r})，再以 A 的濃度值 (C_A) 乘以 \bar{r} ，即可得到既有混合氣體 B 之檢驗濃度值 (C_B)。C_B 的量測方程式為

$$C_B = \bar{r} \times C_A \dots\dots\dots(8)$$

式 (1) 中的 \bar{r} 為積分值比 (ratio) 的平均值，

$$\bar{r} = \frac{\sum_{i=1}^{10} r_i}{10}; \quad r_i = \frac{S_i}{\frac{R_i + R_{i+1}}{2}} = \frac{2S_i}{R_i + R_{i+1}} \dots\dots\dots(9)$$

其中

R_i : 第 i 次 A 氣體分析積分值

S_i : 第 i 次 B 氣體分析積分值

C_B 之組合標準不確定度 u_c 為

$$u_c^2 = \left(\frac{\partial C_B}{\partial C_A} \right)^2 u^2(C_A) + \left(\frac{\partial C_B}{\partial r} \right)^2 u^2(\bar{r}) \dots\dots\dots(10)$$

其中

$$\frac{\partial C_B}{\partial C_A} = \bar{r}; \quad \frac{\partial C_B}{\partial r} = C_A = 100.03 \mu\text{mol/mol}$$

由表 14 的資訊，可計算得

$$u(C_A) = 0.46 \mu\text{mol/mol} / 2 = 0.23 \mu\text{mol/mol}$$

將上述結果代入式 (10) 可得

$$\begin{aligned} u_c^2 &= (\bar{r})^2 \times u^2(C_A) + (C_A)^2 \times u^2(\bar{r}) \dots\dots\dots(11) \\ &= (0.23 \mu\text{mol/mol})^2 \times (\bar{r})^2 + u^2(\bar{r}) \times (100.03 \mu\text{mol/mol})^2 \end{aligned}$$

此外，考量分析結果的再現性對於整體量測不確定度的影響，本研究針對新配製混合氣體 A 及既有混合氣體 B 進行三次比對分析，並將三次量測結果中檢驗濃度差異的最大值定義為再現性誤差 $u(\varepsilon)$ ，納入組合標準不確定度的估算中。因此公式(11) 可修正為

$$\begin{aligned} u_c^2 &= (\bar{r})^2 \times u^2(C_A) + (C_A)^2 \times u^2(\bar{r}) + u^2(\varepsilon) \dots\dots\dots(12) \\ &= (0.23 \mu\text{mol/mol})^2 \times (\bar{r})^2 + u^2(\bar{r}) \times (100.03 \mu\text{mol/mol})^2 + u^2(\varepsilon) \end{aligned}$$

以 ABA 循環模式重複量測共 10 次，可得到 A 氣體之積分值 (R_i) 及 B 氣體積分值 (S_i)，先計算其積分數值比 (r_i)，再計算其積分數值比的平均值 (\bar{r}) 及平均值標準不確定度 $u(\bar{r})$ 如下所示。

$$\bar{r} = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} r_i$$

$$u^2(\bar{r}) = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} u^2(r_i)$$

$$r_i = \frac{2S_i}{R_i + R_{i+1}}$$

$$u^2(r_i) = \left(\frac{\partial r_i}{\partial S_i} \right)^2 u^2(S_i) + \left(\frac{\partial r_i}{\partial R_i} \right)^2 u^2(R_i) + \left(\frac{\partial r_i}{\partial R_{i+1}} \right)^2 u^2(R_{i+1})$$

因 $\frac{\partial r_i}{\partial R_{i+1}} \approx \frac{\partial r_i}{\partial R_i}$ 及 $u(R_{i+1}) \approx u(R_i)$ ，可得

$$u^2(r_i) = \left(\frac{\partial r_i}{\partial S_i} \right)^2 u^2(S_i) + 2 \left(\frac{\partial r_i}{\partial R_i} \right)^2 u^2(R_i)$$

其中

$$\frac{\partial r_i}{\partial S_i} = \frac{2}{R_1 + R_2}$$

$$\frac{\partial r_i}{\partial R_i} = \frac{-2S_1}{(R_1 + R_2)^2}$$

因新配製混合氣 A 及既有混合氣 B 的積分比值 R_i 及 S_i 係取多次量測，屬統計方法，故其標準不確定度估算採用 A 類評估模式。取其 10 次分析結果，分別求其標準不確定度，再計算出積分值平均值的標準不確定度，可得

$$u(S_i) = \frac{s_s}{\sqrt{10}} ; u(R_i) = \frac{s_R}{\sqrt{11}}$$

本計畫於 2013 年 11 月所進行的三次再現性分析結果，所得濃度分別為 100.01 $\mu\text{mol/mol}$ 、99.96 $\mu\text{mol/mol}$ 、99.82 $\mu\text{mol/mol}$ 。濃度值的最大誤差為 0.8 $\mu\text{mol/mol}$ ，估算為矩形分佈，則可得

$$u(\varepsilon) = \frac{0.19 \mu\text{mol/mol}}{2\sqrt{3}}$$

將此誤差代入公式 (12)，可得

$$u_c^2 = (0.23 \mu\text{mol/mol})^2 \times (\bar{r})^2 + u^2(\bar{r}) \times (100.03 \mu\text{mol/mol})^2 + (0.05485 \mu\text{mol/mol})^2$$

選定信賴水準接近 95 %，依據 ISO 6143：2001 則取涵蓋因子 $k=2$ 。擴充不確定度 (U) 表達為涵蓋因子與組合標準不確定度之乘積，即

$$U = k \times u_c$$

則相對擴充不確定度計算公式為

$$U_r = \frac{U}{C} \times 100 \%$$

最後計算之分析濃度，組合標準不確定度、擴充不確定度及相對擴充不確定度之結果如表 16 所示 (涵蓋因子 $k=2$)。

表 16 100 $\mu\text{mol/mol}$ SF₆/N₂ 濃度穩定度查驗分析結果

查驗序次	C_a ($\mu\text{mol/mol}$)	u_c	U ($\mu\text{mol/mol}$)	U_r (%)
第一次查驗 2013.11.17 (FTIR)	100.01	0.26	0.52	0.52
第二次查驗 (再現性) 2013.11.18 (FTIR)	99.96	0.28	0.56	0.56
第三次查驗 (再現性) 2013.11.19 (FTIR)	99.82	0.26	0.52	0.52

技術團隊針對 100 $\mu\text{mol/mol}$ 之 SF₆/N₂ 參考混合氣 D247837，於 2013 年 11 月已利用新配製之參考物質 CAL013013 進行三次穩定度查驗(包含再現性評估)，於後每 3 個月將再以新配製之參考混合氣重複進行濃度比對分析，可用以查驗濃度高於 100 $\mu\text{mol/mol}$ 之 SF₆/N₂ 參考混合氣體的有效使用期限。

此外，進行第三次再現性查驗測試時，標準氣體 D247837 可使用壓力已降至 80 bars，因此，本次穩定度測試結果亦包含了氣體的均質性測試(確認標準氣體 D247837 在 80 bars 以上使用壓力時之氣體均質性)。後續亦將配合定期之穩定度評估，進行氣體均質性測試至使用壓力低於 10 bars 為止。

使用新配製之參考物質進行穩定度查驗的判斷準則為：

$$\frac{|C_w - C_a|}{2\sqrt{u^2(C_w) + u^2(C_a)}} \leq 1.0$$

本技術針對配製之參考物質，目前之評估結果如下（圖 15）：

$$|C_w - C_a| = |100.00 - 100.01| = 0.01 \leq 2\sqrt{u^2(C_w) + u^2(C_a)} = 0.7 \text{ } \mu\text{mol/mol} \text{ (第一次查驗)}$$

$$|C_w - C_a| = |100.00 - 99.96| = 0.04 \leq 2\sqrt{u^2(C_w) + u^2(C_a)} = 0.8 \text{ } \mu\text{mol/mol} \text{ (第二次查驗)}$$

$$|C_w - C_a| = |100.00 - 99.82| = 0.18 \leq 2\sqrt{u^2(C_w) + u^2(C_a)} = 0.7 \text{ } \mu\text{mol/mol} \text{ (第三次查驗)}$$

註： $2\sqrt{u^2(C_w) + u^2(C_a)}$ 之計算結果係取無條件進位至小數點以下 1 位。

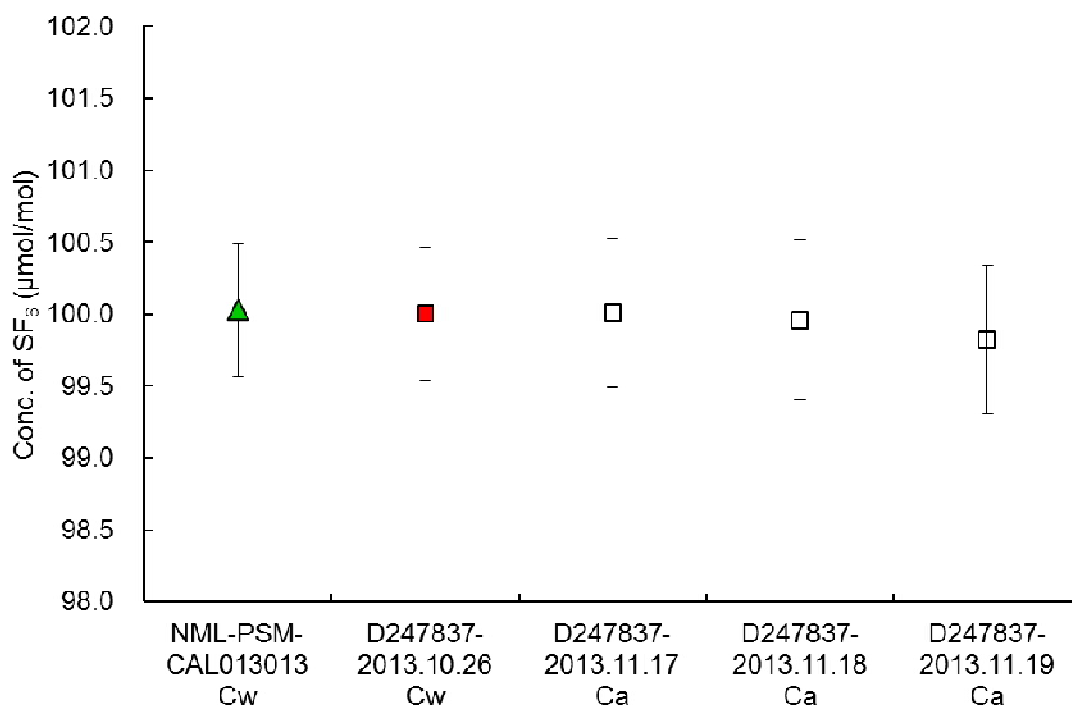


圖 15 100 µmol/mol SF₆/N₂ 參考混合氣 D247837 之穩定度評估管制圖

(5) 「低碳能源氣體濃度量測系統」建置與系統查驗

本計畫今年度已參考 ASTM 1945-03: 2010^[7]以及 CNS 13275^[8]完成建置「低碳能源氣體濃度量測系統」，量測系統使用氣相層析儀搭配熱導偵測器串連火焰離子偵測器 (GC/TCD、GC/FID) 建立天然氣氣體成分濃度量測技術。其中，天然氣中 CO₂ 以及 C₂~C₆ 物種之分析條件如表 17 與表 18 所述，系統量測結果如圖 16；天然氣中 N₂ 以及 CH₄ 物種之分析條件如表 19 所述，系統量測結果圖 17 所示。其中天然氣成分濃度在 % 等級以上的高濃度成分，如 C₁~C₃、CO₂ 以及 N₂，為使用 TCD 的分析結果；而在 % 等級以下的較低濃度成分，如 C₄~C₆，則使用 FID 的分析結果。

天然氣各成分分析之檢量線結果如圖 18 ~圖 36 所示，檢量線建立程序係以一瓶天然氣標準鋼瓶氣體搭配低壓進樣系統，以不同分壓方式使用固定體積之 sample loop 進樣，依序控制 sample loop 壓力為 760 torr、700 torr、600 torr、500 torr、400 torr、300 torr、200 torr、100 torr，以產生可代表各天然氣成分不同濃度之訊號，依此建立 GC/TCD 與 GC/FID 之各成分濃度對積分面積值的線性關係，此方法乃依據 CNS 13275 所執行。完成濃度量測程序以及各不確定度來源後，評估結果所得到之 C₁~C₆ 天然氣氣體成分濃度量測相對擴充不確定度為 0.3 % ~ 1.2 %，量測系統之計量追溯圖如圖 37 所示。

表 17 天然氣中 CO₂ 以及 C₂~C₆ 物種之分析條件

氣體成分	層析管柱	偵測器型式	濃度檢驗條件	進樣閥控制
天然氣	1. Spelco-HayeSpe Q 6 ft*1/16 in.*0.04 in. 載流氣體 He : 30 psi	FID (C ₄ ~C ₆)	1. 進氣口溫度 : 120 °C 2. 偵測器溫度 : 400 °C 3. H ₂ flow : 40 mL/min 4. Air flow : 450 mL/min 5. Makeup flow He : 2 mL/min 6. Methalizer 溫度 : 350 °C	30 min/run Valve 1 : on at 0 min off at 19.4 min Valve 2 : on
	2. HP-PLOT/Q 60 m*0.530 mm*40.0 μm 載流氣體 He : 30 psi	TCD	1. 進氣口溫度 : 120 °C 2. 偵測器溫度 : 250 °C 3. He flow : 25 mL/min 4. Makeup flow He : 2 mL/min	30 min/run Valve 1 : on at 0 min off at 19.4 min Valve 2 : on

表 18 天然氣中 CO₂ 以及 C₂ ~ C₆ 物種之烘箱溫控條件

升溫速率 (°C/min)	烘箱溫度 (°C)	溫度維持時間 (min)	系統運作時間 (min)
-	60	2.5	2.5
30	180	3.5	10
10	200	3	15
20	250	4.5	22
100	60	6.1	30

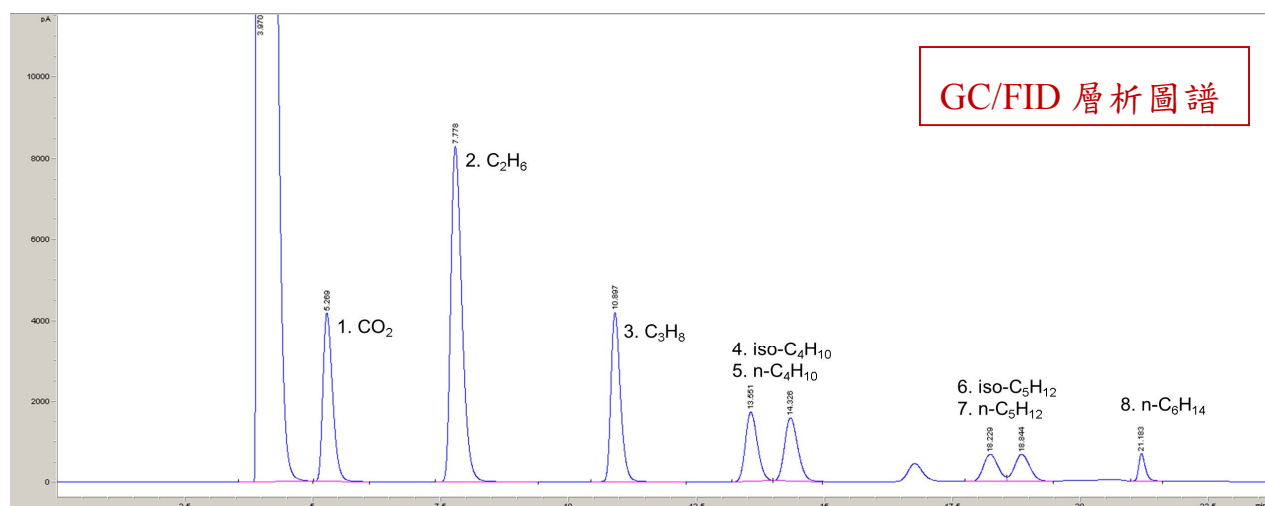
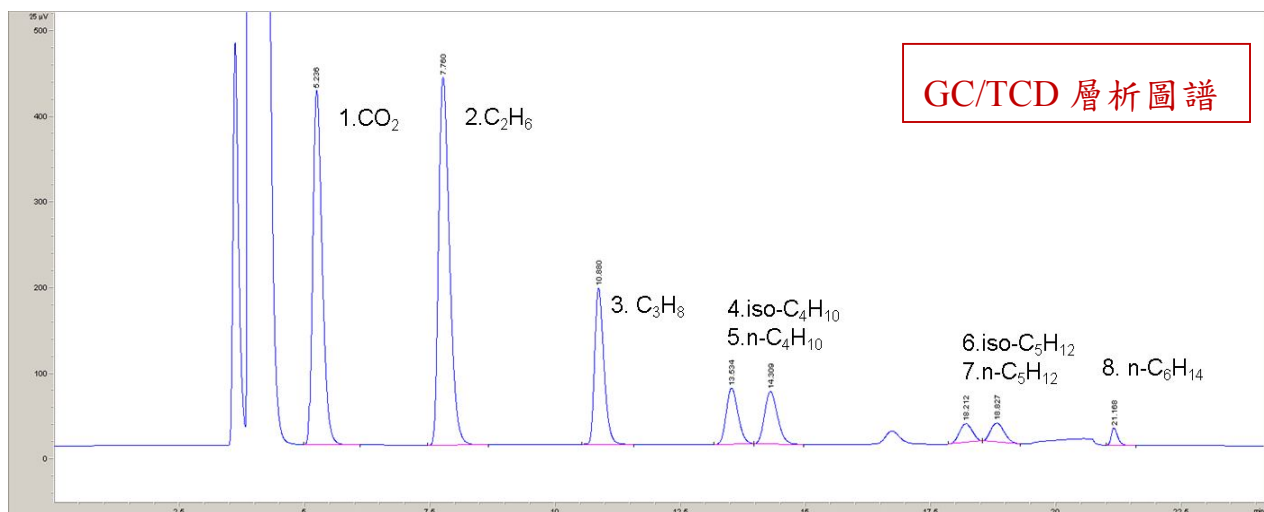


圖 16 天然氣中 CO₂ 以及 C₂ ~ C₆ 物種 GC/TCD 與 GC/FID 層析圖譜

表 19 天然氣中 N₂ 以及 CH₄ 物種之分析條件

氣體成分	層析管柱	偵測器型式	濃度檢驗條件	進樣閥控制
天然氣	1. Spelco-HayeSpe Q 6 ft*1/16 in.*0.04 in. 載流氣體 He : 30 psi 2. HP-PLOT/Q 60 m*0.530 mm*40.0 μm 載流氣體 He : 30 psi	FID	1. 進氣口溫度 : 120 °C 2. 偵測器溫度 : 400 °C 3. H ₂ flow : 40 mL/min 4. Air flow : 450 mL/min 5. Makeup flow He : 2 mL/min 6. Methalizer 溫度 : 350 °C	8 min/run Valve 1 : on at 0 min off at 3 min Valve 2 : on
		TCD	1. 進氣口溫度 : 120 °C 2. 偵測器溫度 : 250 °C 3. He flow: 25 mL/min 4. Makeup flow He: 0.5 mL/min 5. Oven: 30 °C	

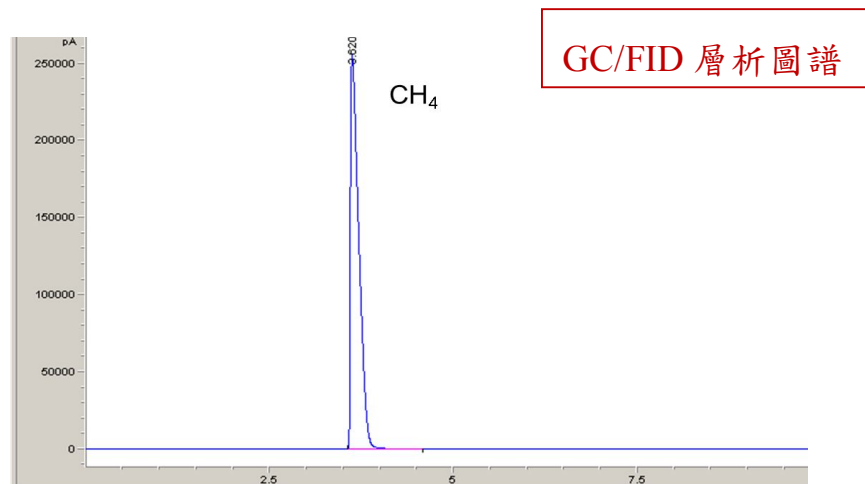
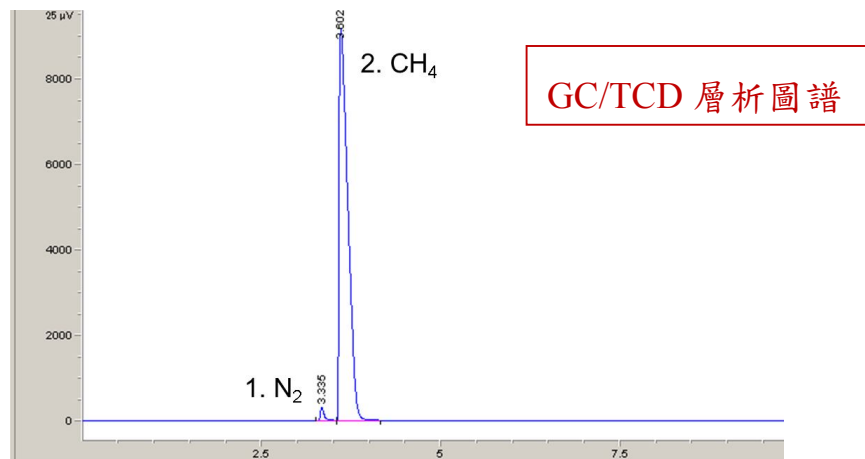


圖 17 天然氣中 N₂ 以及 CH₄ 物種 GC/TCD 與 GC/FID 層析圖譜

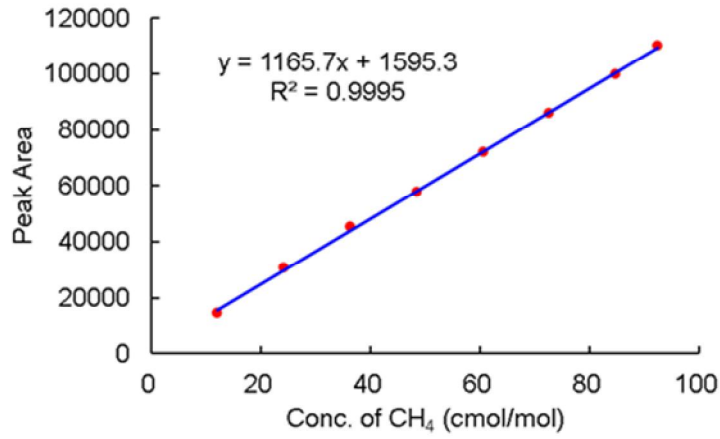


圖 18 天然氣中 CH₄ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積值線性關係

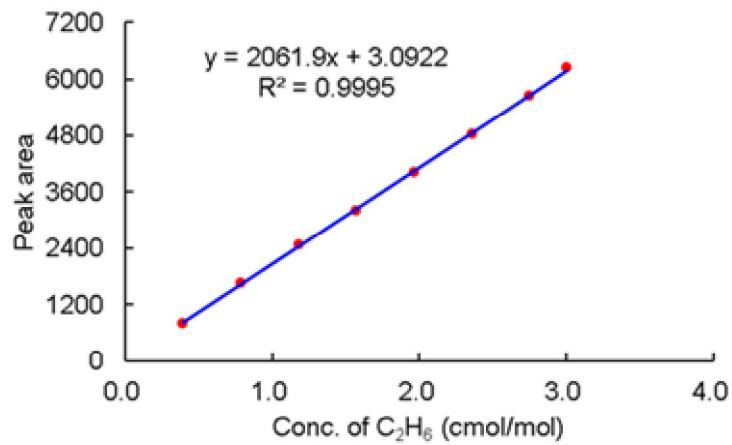


圖 19 天然氣成分中 C₂H₆ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積線性關係

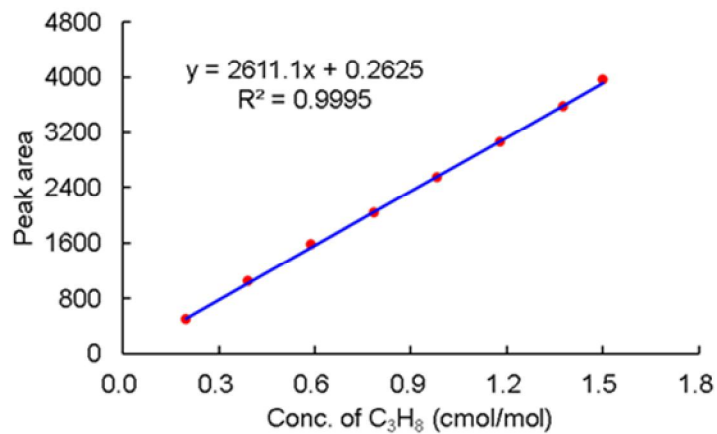


圖 20 天然氣成分中 C₃H₈ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積線性關係

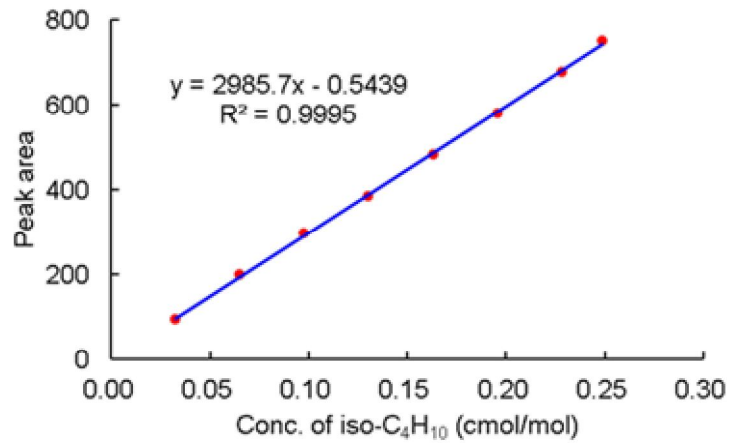


圖 21 天然氣成分中 iso-C₄H₁₀ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積線性關係

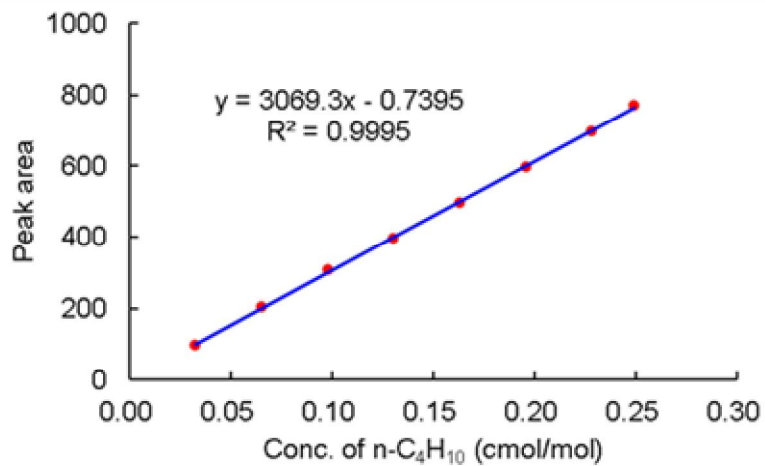


圖 22 天然氣成分中 n-C₄H₁₀ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積線性關係

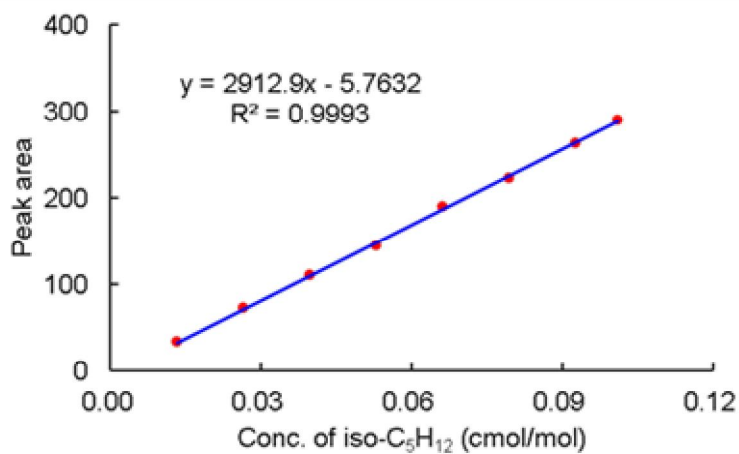


圖 23 天然氣成分中 iso-C₅H₁₂ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積線性關係

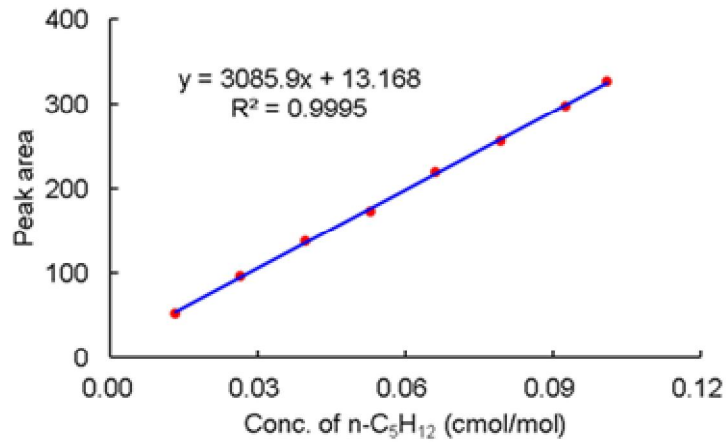


圖 24 天然氣成分中 n-C₅H₁₂ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積線性關係

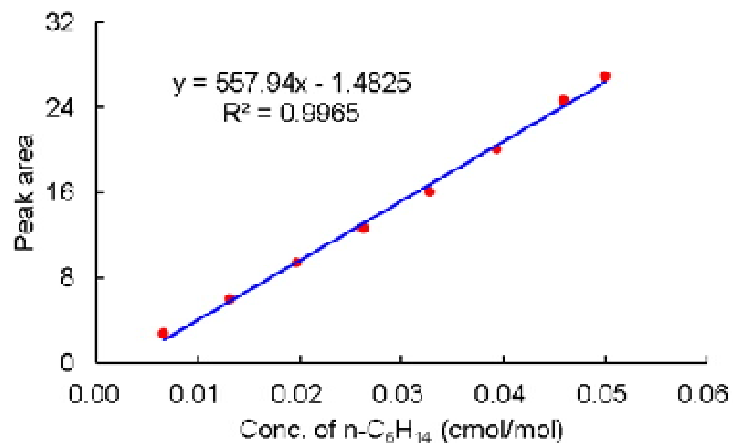


圖 25 天然氣成分中 n-C₆H₁₄ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積線性關係

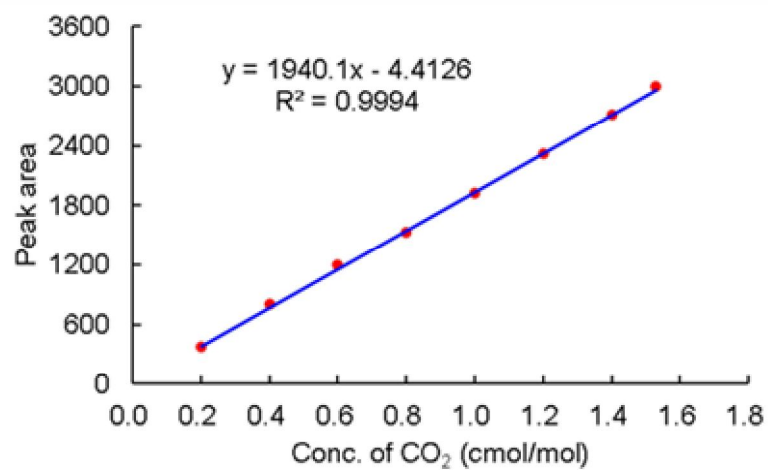


圖 26 天然氣成分中 CO₂ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積線性關係

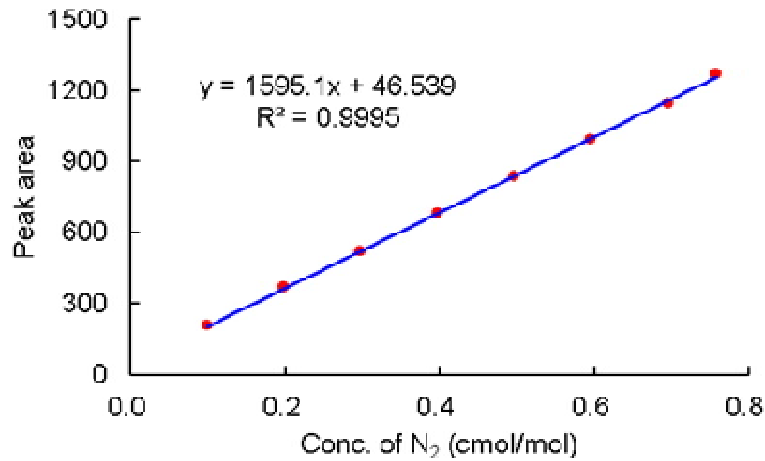


圖 27 天然氣成分中 N₂ 物種 GC/TCD 之濃度對積分面積線性關係

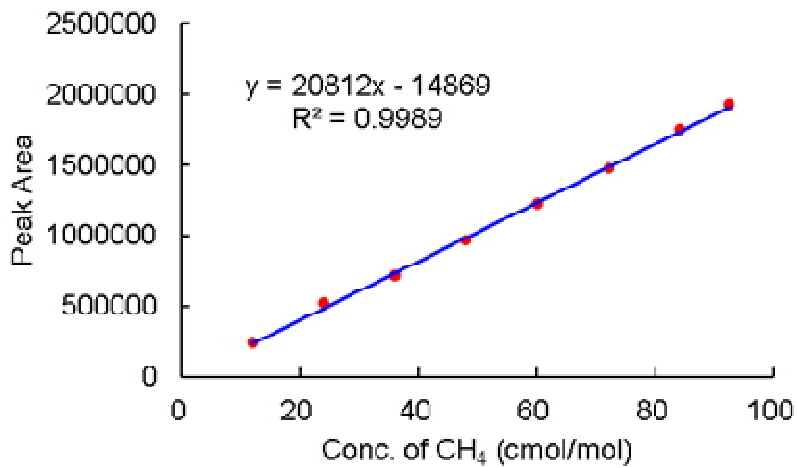


圖 28 天然氣中 CH₄ 物種 GC/FID 之濃度對積分面積值線性關係

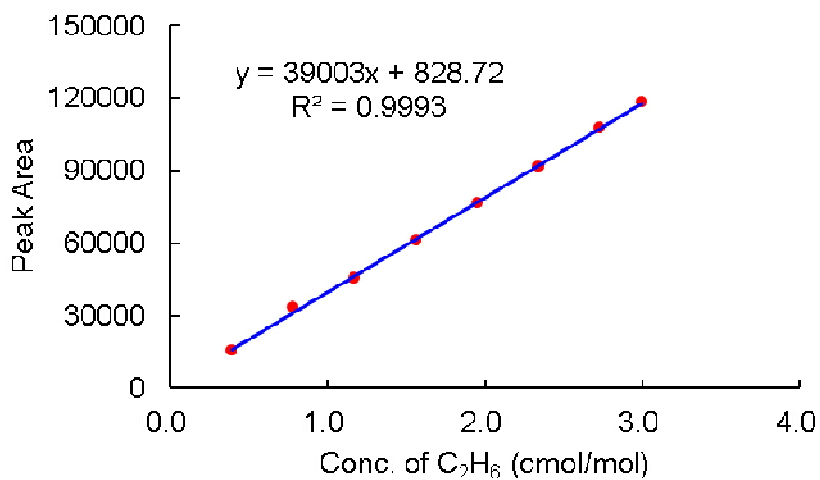


圖 29 天然氣成分中 C₂H₆ 物種 GC/FID 之濃度對積分面積線性關係

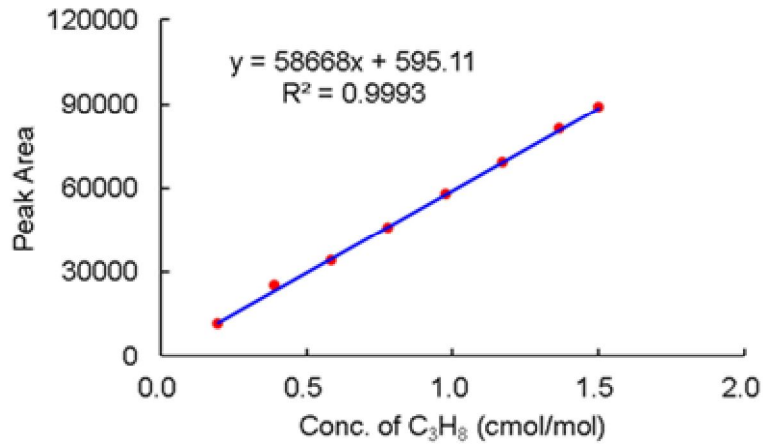


圖 30 天然氣成分中 C₃H₈ 物種 GC/FID 之濃度對積分面積線性關係

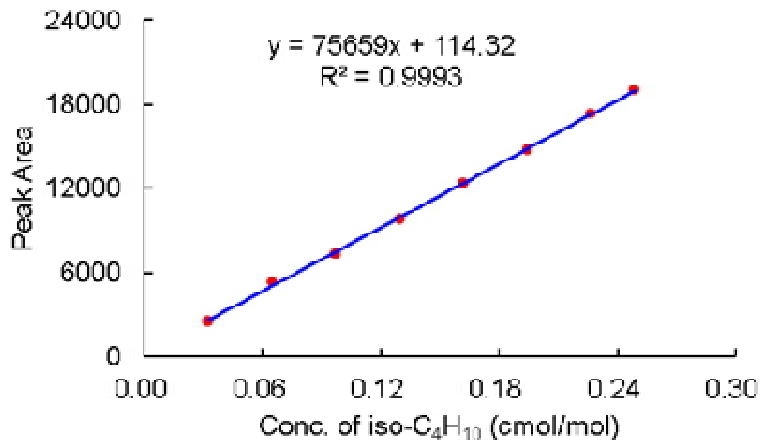


圖 31 天然氣成分中 iso-C₄H₁₀ 物種 GC/FID 之濃度對積分面積線性關係

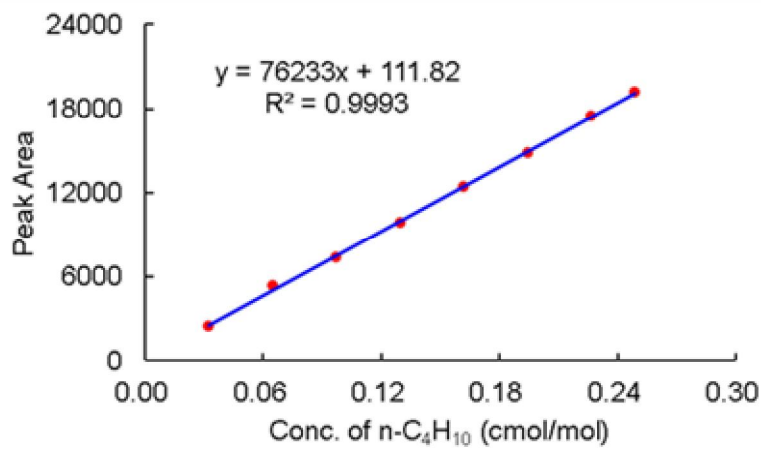


圖 32 天然氣成分中 n-C₄H₁₀ 物種 GC/FID 之濃度對積分面積線性關係

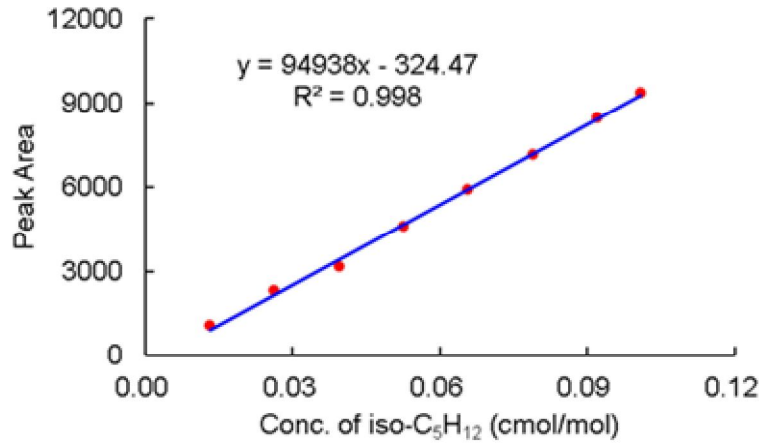


圖 33 天然氣成分中 iso-C₅H₁₂ 物種 GC/FID 之濃度對積分面積線性關係

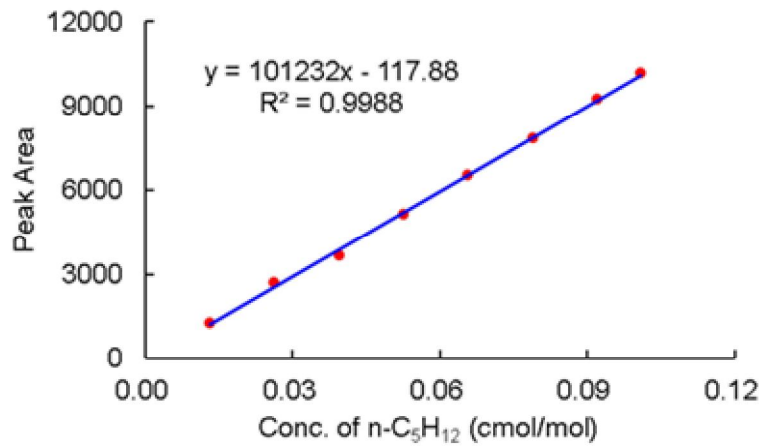


圖 34 天然氣成分中 n-C₅H₁₂ 物種 GC/FID 之濃度對積分面積線性關係

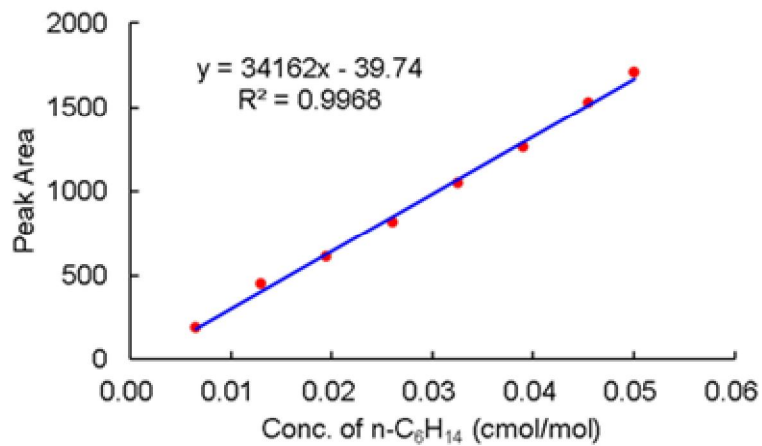


圖 35 天然氣成分中 n-C₆H₁₄ 物種 GC/FID 之濃度對積分面積線性關係

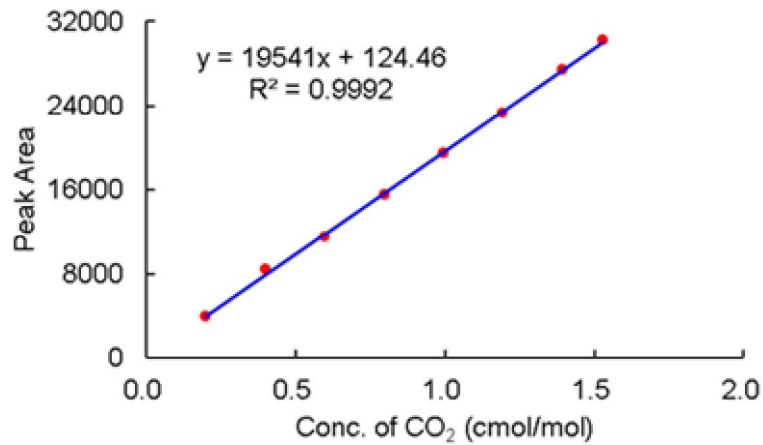


圖 36 天然氣成分中 CO₂ 物種 GC/FID 之濃度對積分面積線性關係

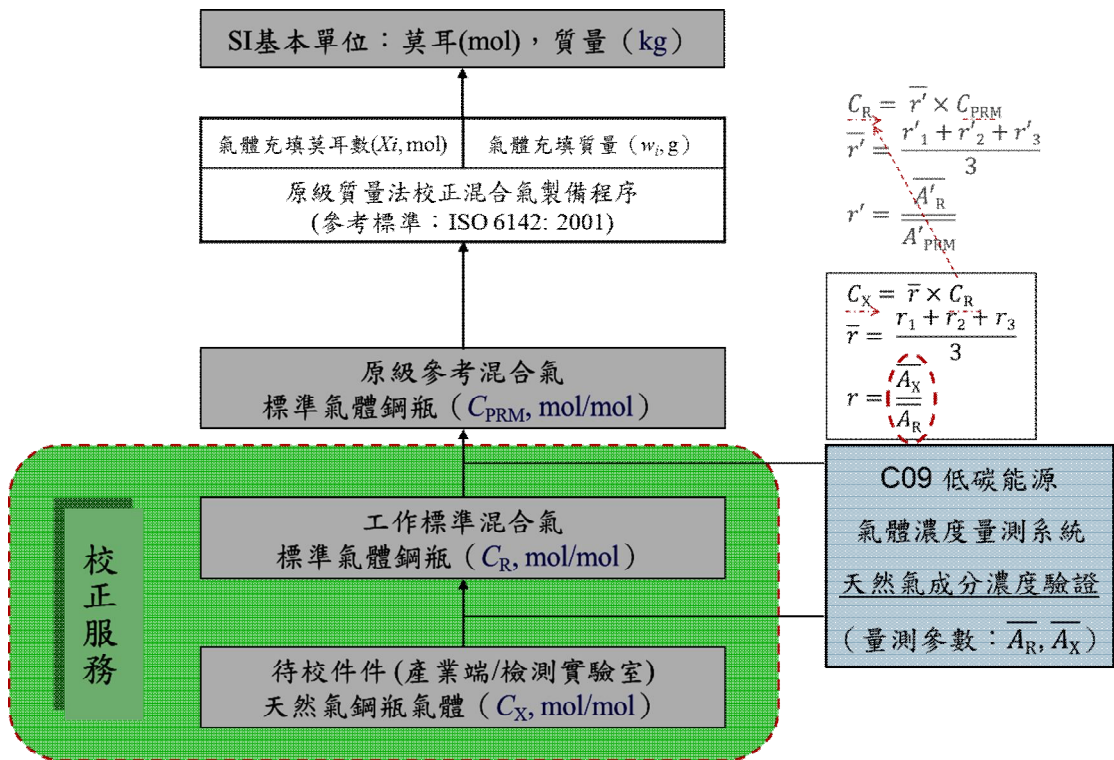


圖 37 「低碳能源氣體濃度量測系統」計量追溯圖

(6) 微量硫化物氣體濃度量測技術硬體建置

根據行政院環保署的統計資料顯示，空氣污染與臭氣問題佔所有陳情案件的百分之三十以上，可見該問題已對民眾生活品質造嚴重影響，甚至會影響到工業產品的正常生產。一般來說，臭氣的來源包括幾種物質，硫化物、氮化物與一些環狀化和，這些物質共同的特點是揮發性高、蒸汽壓大且嗅閾值低，在很低濃度（ppb 級）下就會引起人體不適，其中又以含硫化合物最引人注意，其具有高吸附性、高反應性、高揮發性與低嗅覺閾值之特質，向來有著難以收集、儲存與分析感度不足的問題。

此外，水氣與二氧化碳等基質之干擾，亦是分析上另一需克服之問題。有鑑於此，本計畫於今年度購置「微量硫化物層析分析儀」，完成微量硫化物氣體濃度量測技術硬體建置(如圖 38 所示)，並著手進行微量硫化物分析方法技術開發，進行能源氣體中含硫成份之濃度量測技術先期研究與方法彙整，蒐集文獻中應用於微量硫化物分析之不同偵測器與前處理等分析方式，用以測試建立一方法來進行氣體樣品中硫化碳醯(COS)、二氧化硫(SO₂)、硫化氫(H₂S)等含硫化合物的分析。

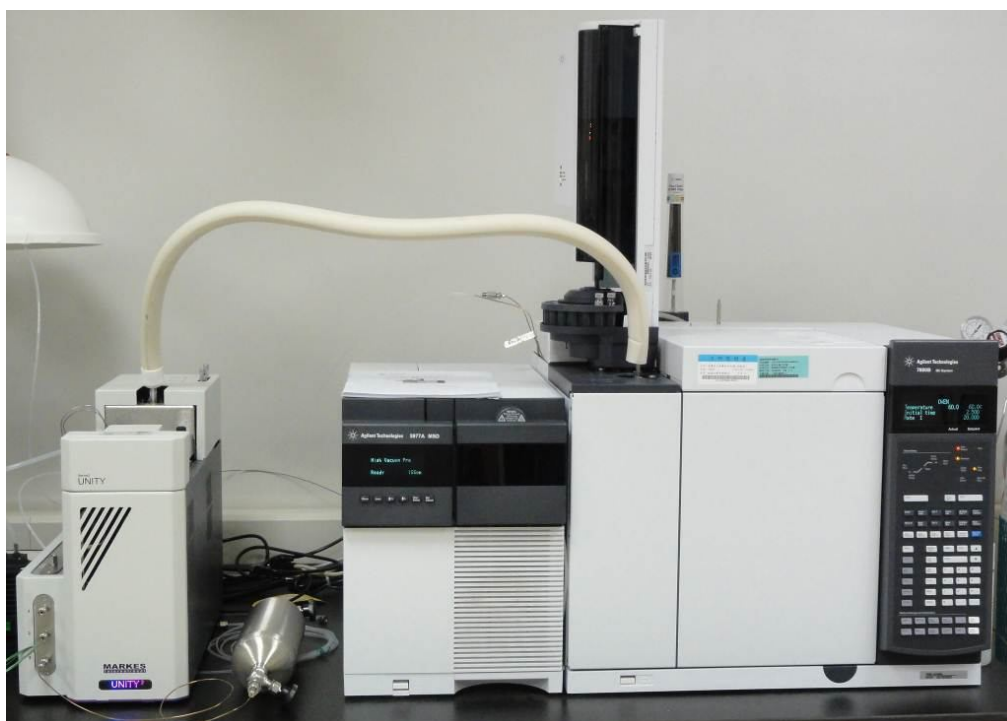


圖 38 微量硫化物層析分析儀系統實體圖（FY102 採購設備）

參考行政院環境保護署環境檢驗所公告之 NIEA A701.11C^[9]、NIEA A715.14B^[10]環境樣品檢測標準方法及相關文獻，本計畫選用以冷凍捕集方式濃縮一定量的空氣樣品再經熱脫附至氣相層析注入口前端再次冷凍聚焦，最後注入氣相層析質譜儀（GC/MS）中測定樣品中含硫化合物的種類，本計畫使用之儀器設備與操作參數如下：

— 氣相層析質譜儀：Agilent 7890B/5977A GC/MS

— 分離管柱：GS-GasPro（60 m × 0.32 mm I.D., J&W Scientific, Agilent, USA）

— 前濃縮裝置：MARKES UNITY 2 with U-T14H2S-2S cold trap

— 管柱設定參數：

	°C/min	維持溫度°C	維持時間 min
初始溫度	-	30	4
第一段升溫	10	200	5

— 載流氣體（氦氣）流率：2 mL/min

— 電子能量：70 電子伏特

— 質譜範圍：全質譜掃描（full scan，29 至 365 amu）

— 離子源溫度：230°C

本計畫使用之管柱，於文獻資料中顯示可利用升溫梯度的方式，有效分離樣品中的含硫化合物，例如 COS、SO₂、H₂S、SF₆ 等成分，以及一些低碳數之碳氫化合物，如圖 39 所示。本計畫使用長度為 60 公尺相同靜相填充物之管柱，遇到更複雜成分樣品時，可預期有更佳的分離效果。此外，本計畫使用氣相層析質譜儀（GC-MS）中測定樣品中含硫化合物的種類與含量，相較於以熱導分析儀（TCD）作為偵測器，除可有效提高系統偵測極限外，並可利用質譜儀對於未知樣品進行定性分析。圖 40 則為廠商委託進行樣品定性分析之層析圖譜，滯留時間 4.0 分鐘經由質譜資料庫比對為 CO₂ 之波峰，滯留時間 10.2 分鐘經資料庫比對為 SO₂ 之波峰，結果顯示該樣品中主要成分為 SO₂。未來此系統應用於分析多成分含硫化物之混合氣體時，將更有利於分析工作之進行。

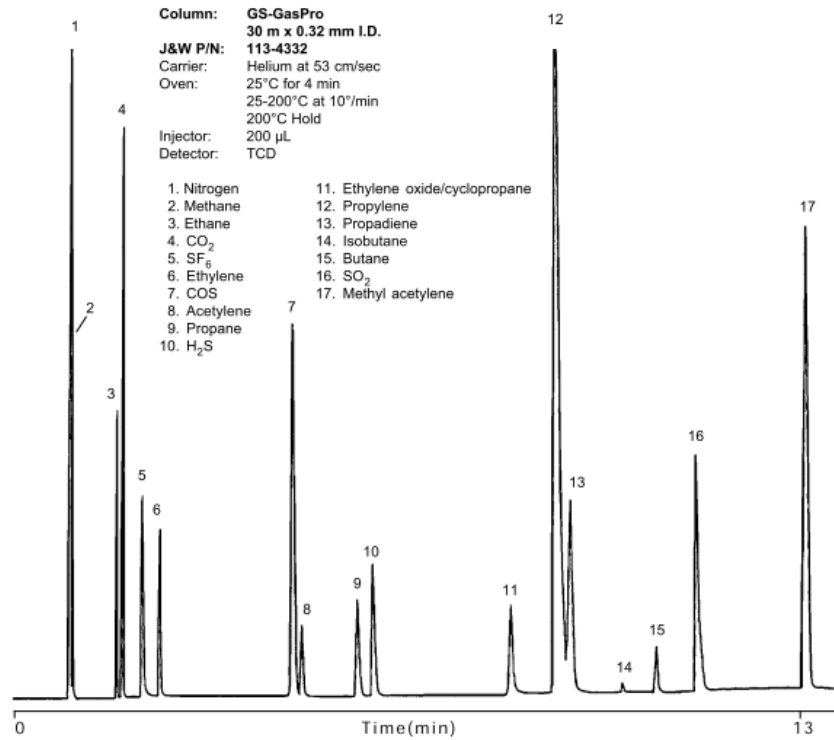


圖 39 GS-GASPro 管柱標準層析圖

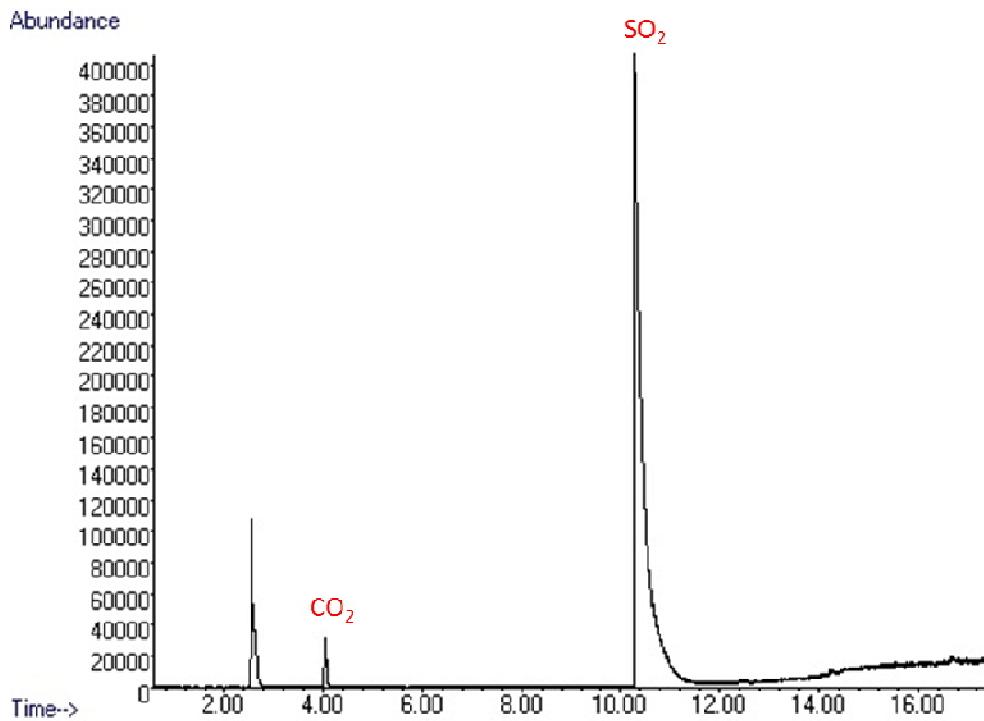


圖 40 實際樣品之 GC/MS 層析圖

2. 溫室氣體量測技術之產業應用實證評估

針對全球溫室效應議題，我國政府相關單位目前已積極推動溫室氣體減量的立法，標準檢驗局針對溫室氣體亦已於 2006-2007 年間公告 CNS 14064 系列排放量化之指引規範^[11~15]，環保署並於 2012 年 5 月公告「二氧化碳、甲烷、氧化亞氮、氫氟碳化物、六氟化硫、全氟化碳等溫室氣體為空氣污染物」，並於同年 12 月正式公告「溫室氣體排放量申報管理辦法」。

有鑑於此，國際高科技產業界如世界半導體協會(World Semiconductor Council, WSC)、台日韓 LCD 聯合會(World LCD Industry Corporation Committee, WLICC)等產業協會亦配合相關政策的推動，主動將產業特殊的含氟化物(Perfluorinated Compounds, PFCs)等高全球暖化潛勢(Global Warming Potential, GWP)溫室氣體列為首要減量對象，自願參與溫室氣體減量工作，並於 2006 年至 2010 年間投入新台幣數百億元，於製程後段安裝含氟碳化物排放處理設備，此類設備對於不同種類溫室氣體均應具備一定的去除效率方能符合規格進行驗收，如表 20 所示。

表 20 科技廠對於含氟溫室氣體處理設備之規格 DRE 驗收標準

DRE (Destruction or Removal Efficiency) 驗收準則							
含氟溫室氣體種類	CF ₄	C ₂ F ₆	CHF ₃	C ₃ F ₈	C ₄ F ₈	NF ₃	SF ₆
DRE (%)	≥ 90	≥ 95	≥ 95	≥ 95	≥ 95	≥ 95	≥ 95

科技產業目前所使用的製程廢氣處理設備(Local Scrubber, 簡稱 L/S)，大致上可分為電熱觸媒式、電熱式、電漿式及燃燒式，其中以燃燒式最為被廣泛應用，原因為其具有可處理大量製程尾氣，以及極佳的 PFCs 處理效率等特性，但缺點為在使用過程中往往會耗用大量的天然氣燃料，以目前全球天然資源匱乏，油、電、天然氣等民生工業必要燃料持續上漲的情況下，為樽節營運支出，科技產業均已開始正視該如何降低廢氣操作處理成本，但仍可維持有效的廢氣處理效能。因此，於本年度計畫中，科技廠與設備商分別合作，進行溫室氣體量測技術及天然氣節能最佳化之產業實證評估。

本計畫使用兩台 FTIR，在不同的處理設備操作條件下，進行處理效率測試及燃料使用量最佳化評估，現場量測方式如圖 41 所示，藉由此量測可以決定兩項重要的溫室氣體排放係數，包括製程機台對 PFCs 的利用率(U_i 值)、L/S 對 PFCs 的處理效率(DRE 或 d_i 值)。另一方面，亦藉由執行 L/S 效率測試之同時，利用 FTIR 量測技術的物種線上濃度監測功能，進行 L/S 運作參數之一：燃料(天然氣)使用量的調整。

本技術執行成果成功地協助旺宏電子與香港商達思公司在減少(20-22)%天然氣使用量的狀況下，仍可維持 L/S 對 C_3F_8 及 NF_3 的高處理效能，如表 21 所示。此燃料使用節能驗證技術可全面應用在各高科技廠，協助其降低營運成本，提升產業競爭力。

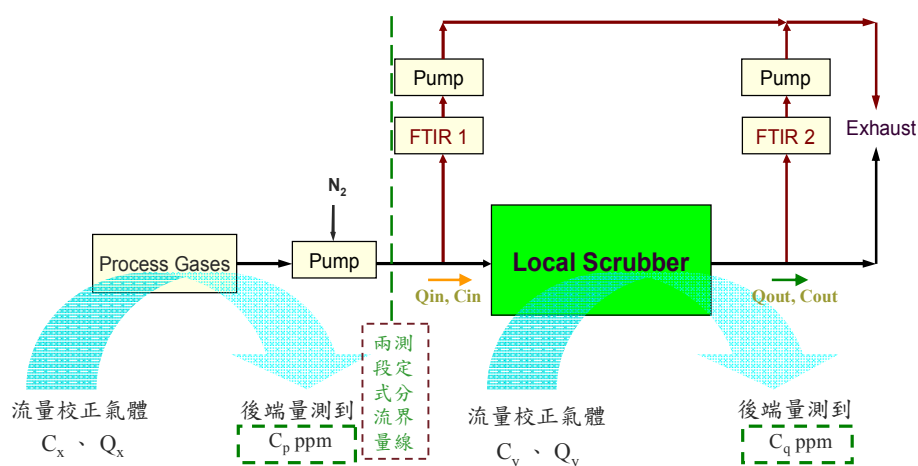


圖 41 採樣現場 FTIR 量測示意圖

表 21 L/S 燃料使用量最佳化實場評估結果

案例 1	L/S 操作條件	DRE (C_3F_8)	天然氣使用量 (lpm)	天然氣減量率
	O_2 : 30 lpm	98.8 %	15	20 %
O_2 : 24 lpm	96.8 %	12		
案例 2	L/S 操作條件	DRE (NF_3)	天然氣使用量 (lpm)	天然氣減量率
	O_2 : 25.6 lpm	99.9 %	12.8	22 %
	O_2 : 20 lpm	99.6 %	10	

3. 技術創新突破點

本年度除建立 FTIR 溫室氣體濃度量測技術外，亦進行 FTIR 自動化溫室氣體進樣分析裝置設計，如圖 42 所示，將原有應用於氣相層析儀分析技術之自動化進樣裝置，成功地搭配 FTIR 應用於本年度之溫室氣體驗證參考物質之濃度檢驗分析中，其系統實體示意圖如圖 43 所示：

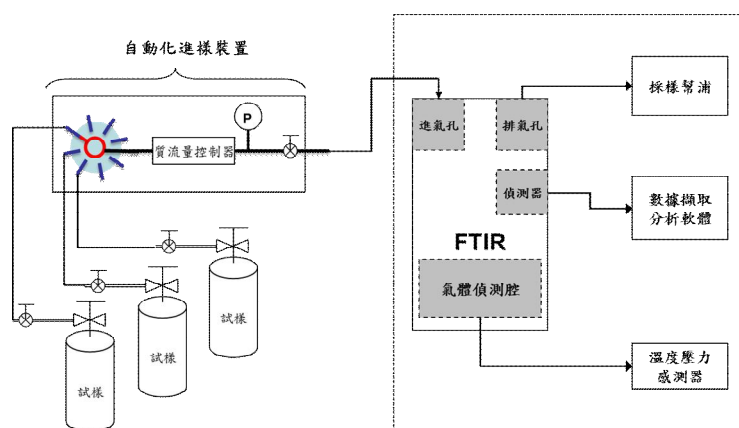


圖 42 FTIR 自動化進樣分析裝置配管示意圖



圖 43 FTIR 自動化進樣分析裝置系統實體示意圖

自動化進樣分析裝置具備之特點：

- (1) 試樣以持續進流方式通入試樣閥件區，進行管路清洗，減低人員操作時間，並可減低管路清洗期間外氣進入試樣管路的機會。
- (2) 進樣裝置具備試樣進樣流量控制與可程控之自動化試樣切換動作，用以控制試樣分析順序，可使試樣穩定通入，最多可同時進行16個試樣之連續重複分析，大幅減少傳統上人員手動操作所需耗費之時間。

4. 後續工作構想及重點

延續 102 年度之技術成果，本計畫將在 FY103 完成溫室氣體原級計量標準的建置與質量法高壓混合氣體供應驗證(C08)系統擴建查驗；內容包含：

A. 建置溫室氣體原級計量標準 1 套

質量法高壓混合氣體供應驗證系統擴建：

100 $\mu\text{mol/mol}$ 以上 CH_4 、 CF_4 、 SF_6 等 3 種驗證參考物質

B. 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 以上 SF_6 溫室氣體原級標準及其量測技術：

系統之相對量測不確定度為(1.0 ~ 1.5) %

(10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 之量測不確定度為 1.5 %)

C. 100 $\mu\text{mol/mol}$ 以上 NF_3 溫室氣體原級標準及其量測技術：

系統之相對量測不確定度為 ≤ 1.5 %

產業技術服務方面，規劃重點如下：

(1) 溫室氣體處理設備性能測試及天然氣用量節能驗證服務：

依據本年度溫室氣體量測技術產業應用之實證評估經驗，本計畫將持續運用 FTIR 氣體分析技術，搭配計畫成功研製之溫室氣體參考混合氣，提供科技產業實場溫室氣體處理設備性能測試及天然氣用量節能驗證服務需求。FY103 預計將透過與 L/S 製造商 DAS 公司的合作，目前預計服務廠家次為 10 家次，於國內各科技廠中進行實場技術服務，規劃項目如下：

- 協助國內高科技廠進行 L/S 去除效率規格驗收之驗證，藉由 L/S 的效能評估驗證服務，可協助產業有效減少危害物質及碳的排放。
- 以具追溯性之溫室氣體參考混合氣進行製程氣體濃度驗證以及市售 FTIR 內建吸收光譜的準確度評估，以協助國內產業所稱之碳排減量具一致性及國際等同性。
- 進行燃燒式 L/S 的天然氣用量節能最佳化調機驗證服務，協助各科技廠在降低 L/S 操作成本(減少燃燒式 L/S 的天然氣使用量)的狀況下，仍可維持一定的處理效能(如 PFCs 的去除效率達 95 % 以上、爆炸性氣體 H_2 的排放濃度低於 1/4 爆炸下限...等廠內工安環保要求)。

(2) 天然氣濃度量測服務：

本年度已完成「低碳能源氣體濃度量測系統」之建置，並已提報經濟部標準檢驗局完成系統查驗以及校正服務之公告。此系統已納入國家度量衡標準實驗室運作計畫中，預計於 FY103 年度開始，將可在天然氣濃度驗證服務上，提供包含台灣中油公司以及台灣電力公司轄下線上氣相層析分析儀校正用標準氣體的定期濃度驗證服務，以建立其天然氣熱值監測設備的計量追溯性，確保量測結果的準確度 (Accuracy) 與可比較性 (Comparability)。而雙成分混合氣體濃度的驗證服務則可以協助國內混合氣體供應配製廠、偵測器廠商、以及檢測實驗室完成工業排放管制氣體濃度的計量追溯。後續將持續推廣低碳能源氣體濃度量測服務，協助國內需要之廠商，能獲得包含在系統能量及功能上充分之服務資訊。目前已與台灣中油公司規劃完成統包式校正服務，預計於 FY103 執行，校正件數 22 件 (依財政部核定費用，預估校正收入為 49 萬繳交國庫)。

(3) FTIR 市售光譜準確度評估：

由於科技廠對於高壓氣體的進出管制甚嚴，因而一般於實驗室執行的系統校正程序往往無法適用於科技廠的實場濃度驗證作業中。因此，溫室氣體排放處理設備之實場效能評估需仰賴具計量追溯之 IR 吸收參考光譜，確保量測準確度。但由於目前市售商業化的 FTIR，其內建之參考光譜一般都不具計量追溯性，因此無法確保其在實場量測過程中所得量測數值的準確度。有鑑於此，本計畫後續將以本年度已研製完成之 CF_4 、 SF_6 等科技廠大量使用高潛勢溫室氣體驗證參考物質，與市售 FTIR 光譜進行比對分析，評估其準確度，未來亦將藉此結果進行產業應用推廣服務，協助 FTIR 設備供應商運用本計畫開發之驗證參考物質進行具計量追溯性之 IR 吸收參考光譜資料庫建置，以確保產業於碳排放量測過程中獲得具公信力及國際等同性的碳排放量，落實國家碳排放管理法規與制度。

二、年度計畫量化成果說明

1. 技術成果認證發表（國際同儕評鑑）

此技術能量於 2013.06.03 針對(300-3000) $\mu\text{mol/mol}$ CF_4/N_2 雙成分原級參考混合氣體，已完成全國認證基金會參考物質生產機構 (Reference Material Producer; RMP) 增項認證 (APLAC MRA)，以及國際同儕評鑑 (CIPM MRA)，亦同步擴充 NML 既有之「質量法高壓混合氣體供應驗證系統」之能量 (圖 44)。國際評鑑工作完成以後，並取得認證證書 (圖 45)。認證完成後，針對認證技術內容，未來在產業服務端，將透過國家度量衡標準實驗室運作計畫提供如圖 46 所示驗證報告，以作為所提供之驗證參考物質品質的佐證依據。



圖 44 「質量法高壓混合氣體供應驗證系統 (C08) TAF 增項認證」現場評鑑執行狀況

由於這是國內首度在標準氣體驗證參考物質的生產配製技術上建立完成程序，以提供國內產業需求之氣體濃度計量自主追溯源。本計畫於 102.09.12 假工研院光復院區舉辦「標準氣體 CRM 生產技術認證」成果說明會，邀請學校/公務部門、氣體公司、設備/儀器商、檢測公司等，向產學研各界說明本計畫之標準氣體 CRM 生產技術與其認證成果，並進行產業應用實務分享，

及引導參觀新建之國家氣體計量標準實驗室，藉此提供產業技術經驗交流平台，未來可扶植國內氣體廠商建置符合法規要求品質的標準氣體供應技術，輔導國內檢測實驗室建立氣體濃度排放檢測技術能量。本次說明會共計有產學研 32 人次，21 家廠商參與（表 22）。




圖 45 RMP 認證證書(R001-130822)



圖 46 驗證報告 (Certificate) 範本

表 22 參與說明會廠商名單



經濟部標準檢驗局	愛德華先進科技股份有限公司
三福氣體股份有限公司	遠東氣體工業股份有限公司
台灣檢驗科技股份有限公司	遠榮氣體工業股份有限公司
名洋科技股份有限公司	聯華氣體林園工廠
國立成功大學永續環境實驗所	聯銓氣體工業股份有限公司
行政院環境保護署	汶萊商宜析亞洲(股)公司台灣分公司
聯華氣體觀音一廠	台灣中油天然氣事業部台中液化天然氣廠
沃亞科技股份有限公司	國立中央大學
亞東工業氣體	工研院量測中心
達思系統股份有限公司台灣分公司	志尚儀器
聯華氣體股份有限公司桃園工廠	

2. 產官學研技術論壇活動 1 場

本計畫於 102.04.24 協助標檢局召開「能源計量標準技術論壇」，邀請台灣科技大學 顧洋教授、環科工程顧問公司 許淑麗資深協理、英國標準協會 鄭仲凱經理、愛德華先進科技公司 張紹楨經理、衡準科技公司 邱信夫總經理、工研院量測中心 彭國勝組長等產、學、研專家針對「溫室氣體計量標準厚植國家綠色經濟生產力」主題進行討論及交流，會中各位專家針對下列各項議題進行熱烈探討並提供具體建言。參與專家之背景及專業領域如表 23 與圖 47 所示。

表 23 技術論壇產、學、研專家背景及專業領域

專家背景	專業領域
台科大 顧洋 教授	<ul style="list-style-type: none"> • 環保署溫室氣體減量指導委員會 • 台灣永續能源研究基金會執行長
環科公司 許淑麗 資深協理	<ul style="list-style-type: none"> • 環保署溫室氣體盤查相關研究計畫執行單位
英國標準協會 鄭仲凱 經理	<ul style="list-style-type: none"> • 歐盟與英國排放貿易方案 認可的查證機構 • 日本環保署自發性方案的執行機構 • 聯合國清潔發展機制 指定的第三者查證機構
英商愛德華先進科技 張紹楨 經理	<ul style="list-style-type: none"> • 科技產業含氟溫室氣體排放處理設備供應商
衡準科技 邱信夫 總經理	<ul style="list-style-type: none"> • 溫室氣體排放與環境檢測實驗室
工研院量測中心 彭國勝 組長	<ul style="list-style-type: none"> • 國家度量衡標準實驗室

針對活動內容，各界代表所發表之主題如下所列：

1. 溫室氣體計量標準於落實國家碳排放管理制度之重要性(台灣科技大學)
2. 淺談溫室氣體計量標準化對碳管理的影響(環科工程公司)
3. 標準氣體於半導體PFC溫室氣體量化數據品質提升之應用(英國標準協會)
4. 科技產業減碳成效驗證之氣體計量需求(愛德華先進科技)
5. 溫室氣體計量標準於科技產業之量測應用需求(衡準科技)
6. 建置溫室氣體計量標準追溯體系促進國家綠色經貿發展



圖 47 能源計量標準技術論壇活動照片

全球氣候溫暖化的問題，已是各國共同面臨的重要環境課題，因此溫室氣體排放管制的實施，應該具體落實在國家、產業和企業等不同層次，而溫室氣體減量相關工作，則包括管理與技術部分，兩者相輔相成。溫室氣體計量技術的運用涉及盤查量化數據的品質，產業執行減碳措施的成效驗證，以及影響國家碳排放的管理制度，台灣產業未來面對溫室氣體排放管理政策的推動，急需國家建置相對應之氣體計量標準予以技術支援。因此，站在提升我國產業及經濟發展的角度，經濟部標準檢驗局應擔任協助產業快速發展進步的推動力。

有鑑於產業的現況需求，將於今年標檢局所執行之「能源計量標準技術發展計畫」中，進行溫室氣體實體計量標準的建立工作，預計於 FY103 起將可協助國內溫室氣體排放檢測品質的提升，落實台灣減碳政策，取得國際認同，厚植台灣綠色經濟生產力。

3. 技術標準系統查驗（成果於 FY103 起歸屬 NML 運作計畫執行）

能源氣體濃度量測系統於 102.05.24 執行系統查驗（圖 48），查驗委員為黃炳照 教授（台科大，兼任查驗主席）、楊末雄 教授（清華大學）、王家麟 教授（中央大學）、孫元平 科長（標檢局四組）、王藜樺 技士（標檢局四組）、方承彥 經理（量測中心品質部）。審查結果為全數建議通過。同時本系統已完成公告並獲標檢局同意「低碳能源氣體濃度量測系統」作為國家度量衡標準，可正式對外提供服務。未來將可提供校正用標準氣體之濃度驗證計量追溯服務，使校正或測試實驗室（包含各天然氣供應配氣站與工業用戶所建置之熱值監測設備）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。本系統量測服務能量如表 24 及表 25 所述。



圖 48 「低碳能源氣體濃度量測系統」現場查驗執行狀況

表 24 合成天然氣濃度量測服務能量表

氣體成分	濃度 ($\times 10^{-2}$ mol/mol)	相對擴充 不確定度 (%)
CH ₄	60 至 99.9	0.3
C ₂ H ₆	1.5 至 10	0.5
C ₃ H ₈	0.25 至 4	0.6
iso-C ₄ H ₁₀	0.2 至 0.7	0.6
n-C ₄ H ₁₀	0.2 至 0.7	0.6
iso-C ₅ H ₁₂	0.05 至 0.2	0.9
n-C ₅ H ₁₂	0.05 至 0.2	0.9
n-C ₆ H ₁₄	0.03 至 0.1	1.2
N ₂	0.2 至 0.8	0.4
CO ₂	0.25 至 17	0.5

表 25 雙成分氣體濃度量測服務能量表

氣體成分	濃度 ($\times 10^{-2}$ mol/mol)	相對擴充 不確定度 (%)
CO ₂ in N ₂	CO ₂ : 0.1 至 16	1.0
CH ₄ in N ₂	CH ₄ : 0.1 至 10.0	1.0
C ₃ H ₈ in N ₂	C ₃ H ₈ : 0.1 至 5.0	1.0

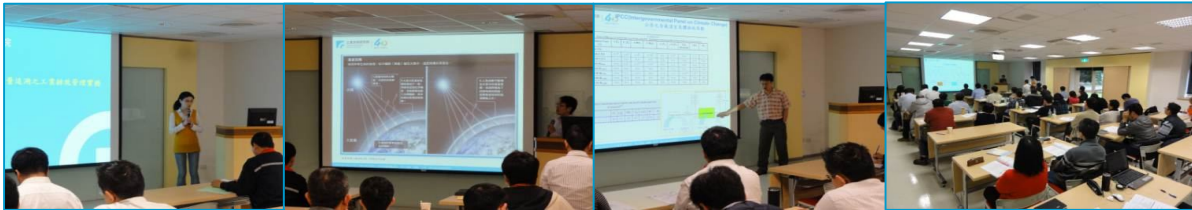
4. 技術推廣研習活動（舉辦 1 場次）

本計畫於 102.04.09 假工研院舉辦「氣體濃度驗證與計量追溯之工業排放管理實務」研討會，由工研院量測中心醫學與化學研究室講師群，主講

- 「氣體濃度計量追溯體制概念介紹」
- 「氣體濃度量測之法規需求面分析」
- 「產業溫室氣體排放濃度檢測技術介紹」
- 「產業溫室氣體排放流量檢測技術介紹」

會中針對氣體濃度計量追溯體制進行概念性的說明，並從法規面與實務面的角度切入，進行氣體計量的現況需求探討及分析；另外亦針對工廠的溫室氣體排放濃度與流量驗證技術進行實務分享。冀望藉由此研討會的辦理可提供產學研各界技術與經驗的交流平台，以推廣氣體分析技術服務於各大相關產業，尋求未來可能的合作機會。本次研討會共計有產學研 40 位學員，26 家廠商參與（表 26）。

表 26 參與研討會廠商名單



行政院環境保護署環境檢驗所	台旭環境科技中心股份有限公司
國立中央大學 化學所	台耀科技股份有限公司
台灣大電力研究室試驗中心	吉偉儀器股份有限公司
台灣電子檢驗中心	南亞科技股份有限公司
塑膠工業技術發展中心	昱山環境技術服務顧問有限公司
精密機械研究發展中心	萬在工業股份有限公司
工業技術研究院	鼎江科技有限公司
三福氣體股份有限公司	榮工大發環保股份有限公司
大陽日酸氣體股份有限公司	漢唐科技股份有限公司
聯宙科技股份有限公司	遠榮氣體工業股份有限公司
力勝科技有限公司	衡準科技股份有限公司
中華汽車工業(股)公司楊梅廠	聯銓氣體工業股份有限公司
中興電工機械股份有限公司	雙毅企業

5. 國內研討會論文（預定產出 2 篇，實際成果產出 2 篇）

研討會 名稱	論文 發表題目	論文發表內容
2013 年 第 27 屆環 境分析化學 研討會	高潛勢溫室氣體 NF ₃ 與 N ₂ O 之實 場排放量測評估 (口頭發表)	<p>目前國際上對溫室氣體之管制多以 CO₂ 為主，但因其它非 CO₂ 溫室氣體之全球溫暖化潛勢值 (GWP) 往往為 CO₂ 的數十倍甚至數萬倍，例如廣泛使用於半導體及薄膜液晶顯示器 (TFT-LCD) 產業中之特殊製程氣體含氟碳化物 FCs (FCs 為通稱，包括 CF₄、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₈、CHF₃、CH₂F₂、SF₆、NF₃...) 及 N₂O，因此近年來國際上已開始關切非 CO₂ 之高潛勢溫室氣體的排放，著手推動相關管理政策並致力於排放減量活動。在本研究中，選擇台灣某家半導體廠，並參考美國環保署公告之量測規範 (EPA 430-R-10-003)，以兩台傅立葉轉換紅外光譜儀 (FTIR) 進行廢氣處理設備 (point-of-use abatement system) 對 NF₃、N₂O 的破壞去除效率 (DRE 或 di 值) 量測評估；除此之外，亦針對製程機台的 NF₃ 使用率 (Ui 值) 進行測試。測試結果顯示，NF₃ 的 Ui 值及最佳 di 值分別為 94.3 % 及 > 99.4 %，若以此實場量測值取代聯合國 IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) 公告係數值進行該廠該製程之 NF₃ 排放量計算，估計減少的 NF₃ 排放量可達 81.6 %。此外，由於目前 IPCC 並未公告半導體廠使用之 N₂O 排放係數，因此本次實場測試所得到的 N₂O 最佳 di 值 93.4 %，除了可做為半導體產業估算 N₂O 排放量的參考依據外，未來可做為 IPCC 增訂 PFCs 外高潛勢溫室氣體公告排放係數依據。</p>

研討會 名 稱	論文 發表題目	論文發表內容
2013 年 第 27 屆環 境分析化學 研討會	多成分混合氣體 濃度驗證及其不 確定度評估程序 (書面發表)	<p>現行主管機關公告的檢測方法中，大部分針對校正用標準品要求「其品質須能追溯至國家或國際標準」。於國內建置標準氣體研製以及標準氣體濃度驗證系統，除可解決採購時效問題、降低採購成本、維持校正品質、協助調和污染物檢測結果達一致外，尚可支援產業所使用之工作標準達計量追溯要求。</p> <p>本研究敘述如何使用非射散紅外光分析儀(Nondispersive Infrared Analyzer, NDIR)進行多成分混合(CO₂、CO、C₃H₈/N₂)鋼瓶氣體成分濃度之驗證服務。本實驗室參考ISO6143: 2001以及美國EPA於2012年發行之氣態校正標準品計量追溯議定書(EPA/600/R-12/531)，利用非射散紅外光分析儀進行待測鋼瓶氣體的濃度驗證。驗證模式為利用五支不同濃度的校正標準品進行分析儀檢量線的建立以及待測氣體濃度的初步確認，再選擇與待測氣體濃度鄰近之兩支濃度點標準氣體，以線性內差(bracket method)的方式進行待測氣體的濃度分析，並以此結果評估待測氣體濃度之量測擴充不確定度。</p>

6. 國外研討會論文（預定產出 1 篇，實際成果產出 3 篇）

研討會 名稱	論文 發表題目	論文發表內容
11 th APMP/ TCQM Gas Analysis Working Group Workshop	CF ₄ /N ₂ 原級 參考混合氣 配製與濃度 驗證 (口頭發表)	工研院量測中心目前正在發展高潛勢溫室氣體原級參考混合氣，例如 CF ₄ 、SF ₆ ，以及 NF ₃ 。在本年度，量測中心已根據 ISO Guide 34: 2009 以及 ISO 6142:2001，完成 (300–3000) μmol/mol 的 CF ₄ in N ₂ 原級參考混合氣之研製，並且利用氣相層析儀－熱傳導偵測器進行濃度驗證。驗證結果顯示，(300–3000) μmol/mol 的 CF ₄ /N ₂ 原級參考混合氣之相對擴充不確定度為 < 0.3 %。
GAS2013 (The 7 th Inter- national Gas Analysis Symposium & Exhibition)	FTIR 檢測 技術於 NF ₃ 與 N ₂ O 之排 放量測應用 (書面發表)	在本研究中，選擇台灣高科技廠，以兩台傅立葉轉換紅外光譜儀(FTIRs)量測兩項重要的排放係數:包括尾氣處理設備的處理效率(DRE 或 di 值)，以及製程機台的利用率(Ui 值)。其中用以進行 FTIR 系統光徑校正之標準氣體，為工研院量測中心依據 ISO 6142: 2001 技術標準以及 ISO Guide 34: 2009 品質系統製造的 C ₂ H ₄ in N ₂ 原級參考標準物質(Primary Reference Material, PRM)。針對 NF ₃ 與 N ₂ O 之 di 值量測結果進行不確定度評估之結果顯示，di(NF ₃)及 di(N ₂ O)的量測擴充不確定度分別為 33-34 % 及 25 %，其中不確定度的最主要貢獻來源為使用不同標準光譜進行濃度校正所造成之量測不確定度。
11 th APMP/ TCQM Gas Analysis Working Group Workshop	天然氣分 析:以驗證 混合氣進行 線上 GC 之 系統確認 (書面發表)	台灣中油公司與工業技術研究院的合作計畫開始於 2010 年，計畫主要目的為建立天然氣分析之計量可追溯性。依循美國材料與試驗協會 ASTM D7164-10 規範之概念，參考標準的組成必須能夠代表被偵測之氣體；其中主要成分的濃度通常選定於被偵測氣體中該成分預期濃度之一半到兩倍的範圍內。我們製備了一品保樣品以確認線上氣體層析設備的性能，結果顯示若品保樣品不遵循前述於紅色部分之 ASTM 規範，則量測結果將可能會錯誤地遠超出可容許誤差之外。

7. 技術推廣期刊論文（預定產出 1 篇，實際成果產出 1 篇）

研討會 名 稱	論文 發表題目	論文發表內容
量測資訊雙月 刊 151 期	硫化物分析技 術於產業發展 與應用	本文針對能源相關產業、環境檢測產業、高科技產業以及食品產業對於硫化物分析技術之需求與應用進行說明，並整理國內外組織已公告關於硫化物分析之標準方法供讀者參考。

8. 技術/研究報告 ((預定產出 4 篇 , 實際成果產出 12 篇)

(1) 題目：鋼瓶氣體充填質量與混合氣濃度校正程序-秤重法

摘要：本文件針對使用 Mettler 上皿式天平進行鋼瓶氣體充填質量之量測說明，以為本量室實行鋼瓶氣體充填質量校正之操作程序及其注意事項。量測時，可利用 ABA 替換模式 (ABA substitution method) 由天平讀出鋼瓶質量，並以相關儀器蒐集空氣密度參數，進而推算出鋼瓶於氣體充填前後之質量差值。本文件屬於質量法高壓混合氣體供應驗證系統 (C08)。由校正程序所產出之原級標準物質經濃度檢驗評估後，以原級參考物質模式提供鋼瓶氣體濃度量測系統 (C03)、及氣體量測系統 (C07) 之量測追溯源。

(2) 題目：天然氣成分濃度校正程序

摘要：本程序敘述如何使用氣相層析儀搭配熱導偵測器與火焰離子偵測器 (GC/TCD、GC/FID) 進行天然氣成分濃度校正服務。本實驗室執行天然氣成分濃度校正採標準件與待校件比對方式進行，此文件將針對儀器設備需求、校正步驟、資料分析和報告格式逐一說明。本程序隸屬於低碳能源氣體濃度量測系統，系統代碼為 C09。

(3) 題目：天然氣成分濃度校正系統評估報告

摘要：本評估報告提供本實驗室校正天然氣濃度之準確度評估說明，以作為本實驗室對外執行校正服務時不確定度估算的依據。本實驗室執行天然氣成分濃度校正程序採標準件與待校件比對方式進行。量測時依序導入標準件與待校件進入氣相層析儀進行分析，以積分軟體計算出各成分訊號之積分面積，分別讀出欲校正成分於標準件與待校件中之積分面積值 B_R 、 B_S ，並求其比值 ($r = B_S/B_R$)。依固定次序重複 3 次後，計算積分面積比值之平均偏差 (mean deviation) 及標準差 (standard deviation)，再參考校正件各成分濃度值即可求得待校正氣體各成分濃度及不確定度。

(4)題目：雙成分混合氣體濃度校正程序

摘要：本程序敘述如何使用氣相層析儀搭配熱導偵測器或火焰離子偵測器(GC/TCD、GC/FID)進行雙成分混合 (CO₂/N₂、CH₄/N₂、C₃H₈/N₂) 鋼瓶氣體成分濃度校正之服務。本實驗室依據 ISO 6143: 2001，利用氣相層析儀分析標準鋼瓶氣體與待校鋼瓶氣體之成分濃度訊號，並以線性迴歸分析方法建立標準氣體的訊號與濃度之關係，再將待校氣體之分析訊號代入迴歸方程式，即可對待校氣體成分濃度進行校正。本文件針對儀器設備需求、校正步驟、資料分析和報告格式逐一說明。

(5)題目：雙成分混合氣體濃度校正評估報告

摘要：本評估報告針對雙成分混合氣體濃度校正之準確度評估程序進行說明，以作為本實驗室對外執行校正服務時不確定度估算的依據。執行雙成分混合氣體濃度的定值校正程序時，採兩點夾差 (bracket method) 比對方式進行。量測時依序導入標準件與待校件進入氣相層析儀進行分析，以積分軟體計算出各成分訊號之積分面積，分別讀出欲校正成分於標準件與待校件中之積分面積值。依固定次序重複 5 次後，計算積分面積比值之平均偏差 (mean deviation) 及標準差 (standard deviation)，再參考標準件之各成分濃度值及其擴充不確定度，即可求得待校正氣體成分濃度及其濃度擴充不確定度。

(6)題目：原級標準物質濃度檢驗評估報告 (CF₄/N₂)

摘要：本報告以氣相層析—熱傳導偵測器進行不同濃度之原級標準物質 (Primary Standard Material, PSM) 濃度檢驗 (Verification)。由檢驗分析結果與秤重法估算濃度值的比對，進而確認及查核秤重法估算濃度 (C_w) 的準確性。本系統隸屬於“質量法高壓混合氣體供應驗證系統”(C08)。秤重法濃度值與分析檢驗濃度值的差值符合 ISO 6142: 2001 及 ISO 6143: 2001 濃度檢驗準則 $|C_w - C_{anal}| \leq 2\sqrt{u_w^2 + u_{anal}^2}$ 。本系統的 PSM 經檢驗通過後，可提供校正/測試實驗室原級參考物質 (PRM) 服務。PRM 濃度值以秤重法評估所得濃度表示之，擴充不確定度則以 $U = 2\sqrt{u_w^2 + u_{anal}^2}$ 表示之。

成份	濃度範圍	相對擴充不確定度
CF ₄ /N ₂	300 μmol/mol ≤ C _w ≤ 3000 μmol/mol	< 0.3 %

(7)題目：參考混合氣濃度穩定度查驗報告（含氟溫室氣體）

摘要：本研究報告之主要目的，乃藉由氣相層析－熱傳導偵測器系統之檢驗能力，和檢驗所得的 300 μmol/mol CF₄/N₂ 鋼瓶氣體驗證值及其不確定度結果，進行所配製之參考混合氣體的濃度穩定度查驗，藉以評估其有效使用期限。本報告內容隸屬於“質量法高壓混合氣體供應驗證系統(C08)”的能量範圍，透過 CF₄/N₂ PSM，與購自國外國家計量機構（NMI）之原級參考物質（Primary Reference Material, PRM）的濃度比例法分析，進而估算 PSM 的濃度驗證值及其量測不確定度。此後藉由每三個月一次的重複分析測試，長期監控及查驗 PSM 的濃度穩定度。

(8)題目：原級標準物質濃度檢驗評估報告(CH₄/N₂)

摘要：本報告以氣相層析－熱傳導偵測器／火焰離子偵測器進行不同濃度之原級標準物質（Primary Standard Material, PSM）濃度檢驗（Verification）。由檢驗分析結果與秤重法估算濃度值的比對，進而確認及查核秤重法估算濃度（C_w）的準確性。本系統隸屬於“質量法高壓混合氣體供應驗證系統”（C08），所提供的服務成份與濃度範圍如下表所示。秤重法濃度值與分析檢驗濃度值的差值符合 ISO 6142:2001 及 ISO 6143:2001 濃度檢驗準則 $|C_w - C_{anal}| \leq 2\sqrt{u_w^2 + u_{anal}^2}$ 。本系統的 PSM 經檢驗通過後，可提供校正／測試實驗室原級參考物質（PRM）服務。PRM 濃度值以秤重法評估所得濃度表示之，擴充不確定度則以 $U = 2\sqrt{u_w^2 + u_{anal}^2}$ 表示之。

成份	濃度範圍	相對擴充不確定度
CH ₄ /N ₂	1.0 mmol/mol < C _w ≤ 100 mmol/mol	< 0.6 %
	100 μmol/mol ≤ C _w ≤ 1000 μmol/mol	< 0.7 %

(9)題目：多成分混合氣體充填配製技術建立規劃研究報告

摘要：本研究參考 ISO 6142: 2001 利用靜態重力法(Gravimetric method) 執行高壓氣瓶氣體充填技術研究，技術內容包含：氣瓶使用前清洗，使用 Mettler 上皿式天平進行氣瓶質量量測，氣瓶之氣體質量充填及其充填後質量量測，以作為國家實驗室未來實行多成分氣體充填質量量測之操作程序參考。執行質量量測時，利用 ABA 替換模式 (ABA substitution method) 由天平讀出參考氣瓶與樣品氣瓶質量，運用於氣體充填配製技術的建置時，可進而推算出樣品氣瓶於氣體充填前後之質量差值。所運用之質量量測模式為使用經穩定度查核確認之天平執行氣瓶質量的直接量測，並進行氣體充填質量的估算與量測不確定的評估分析。

(10)題目：APMP.QM-S4：氮氣中的二氧化碳(CO₂ in N₂)於濃度 2000 μmol/mol 之量測國際比對報告

摘要：本報告敘述 APMP.QM-S4：氮氣中的二氧化碳(CO₂ in N₂)之量測比對結果，本次國際比對活動由韓國國家標準與科學研究院 (Korea Research Institute of Standards and Science, KRISS) 主辦，工研院量測中心(CMS/ITRI)為參與實驗室。本次比對活動期間自 2012 年 7 月始至 2013 年 10 月止，共計歷時 13 個月。本實驗室在這次國際比對中所送出的 CO₂ in N₂ 量測值為 2000.7 μmol/mol，組合標準不確定度 (Combined standard uncertainty, u_c) 為 0.93 μmol/mol， k (Coverage factor) 為 2。與比對報告中的補充比對參考值 (supplementary comparison reference value, SCR_V; $x_{i,ref}$) 作比較，濃度之差異為 -1.26 μmol/mol，而其 En 值為 0.57，即 En 值少於 1，顯示本中心的量測結果在這次比對活動中的表現達一致性。

(11)題目：參考混合氣濃度穩定度/均質性評估報告(SF₆/N₂)

摘要：本研究報告之主要目的，乃藉由傅立葉紅外光譜儀分析系統之檢驗能力，和檢驗所得的 100 μmol/mol SF₆/N₂ 鋼瓶氣體驗證值及其不確定度結果，進行所配製之參考混合氣體的濃度穩定度查驗，藉以評估其有效使用期限。本報告內容隸屬於“質量法高壓混合氣體供應驗證系統 (C08)” 的能量範圍，此後藉由

每三個月一次的重複分析測試，長期監控及查驗 PSM 的濃度穩定度與均質性。

(12)題目：微量硫化物量測技術先期研究評估報告

摘要：本研究報告整理蒐集文獻中應用於微量硫化物分析之不同偵測器與前處理等分析方式，用以測試建立一方法來進行氣體樣品中硫化碳醯(COS)、二氧化硫(SO₂)、硫化氫(H₂S)等含硫化合物的分析。

三、年度技術成果推廣

本計畫能源化學計量標準技術發展分項，FY102 針對國內能源化學相關產業提供技術服務計 15 件次，服務內容包括：標準氣體濃度驗證與供應、溫室氣體排放檢測技術、低碳能源氣體濃度量測、天然氣節能驗證等，並衍生相關之技術服務收入，重要技術諮詢內容說明如下，技術諮詢廠商詳如表 27。

表 27 能源化學產業廠商諮詢及技術需求表

諮詢內容	需求廠商
標準氣體濃度驗證（包含雙成分混合氣體與低碳能源氣體）與標準氣體供應	三福氣體、亞東氣體、中普氣體、新瑞僑氣體、錦德氣體、科榮、利基、台灣中油、新瑞僑氣體
溫室氣體排放檢測技術	旺宏電子、香港商達思公司、恆鑫科機、台灣耶拿、衡準科技、兆盈奈米科技、英國標準協會
天然氣使用量之節能驗證	香港商達思公司、恆鑫科機、兆盈奈米科技

1. 三福氣體：該公司有標準氣體濃度驗證之需求，包括低碳能源氣體中高濃度 $5 \text{ cmol/mol C}_3\text{H}_8$ ，因此本計畫於「低碳能源氣體濃度量測系統」中增加了 $1000 \text{ } \mu\text{mol/mol} \sim 5 \text{ cmol/mol C}_3\text{H}_8/\text{N}_2$ 雙成分氣體濃度量測之服務能量，並於 102.05.24 完成系統查驗。此外，於 102.06.03 進行之質量法高壓混合氣體供應驗證系統（C08）TAF RMP 增項認證（APLAC MRA）以及國際同儕評鑑（CIPM MRA）中，將 C08 系統原有 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2$ 雙成分驗證參考物質原級計量標準濃度服務能量擴充至 5 cmol/mol ，並提供三福氣體 4 cmol/mol 及 5 cmol/mol 之 $\text{C}_3\text{H}_8 \text{ in N}_2$ 參考物質濃度驗證服務（NML 校正收入 NT\$ 22,000 元）。同時亦針對氣體濃度/純度分析、氣體配製及濃度驗證、氣體濃度驗證之計量追溯、NML 目前可提供之驗證參考物質供應服務項目等議題提供相關之技術諮詢服務。

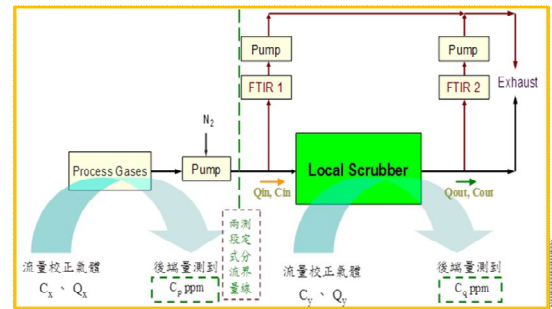
2. 旺宏電子/香港商達思公司：旺宏電子及達思公司有溫室氣體處理設備（Local Scrubber, L/S）性能測試及天然氣用量節能驗證之檢測服務需求，因此本計畫除了進行相關技術諮詢服務外，亦利用溫室氣體處理設備效能評估及天然氣節能最佳化驗證之技術運用，協助其驗證L/S對C₃F₈、NF₃等高潛勢溫室氣體的處理效能，以及針對天然氣燃料進行節能最佳化評估，結果顯示此驗證技術可協助製程降低20%~22%之天然氣使用量，節樽電子廠之營運成本，提升產業競爭力。同時，於實場測試服務過程中，由測試數據得知目前科技產業現況：舊有L/S已運作10餘年，無法針對先進製程產生之溫室氣體（如：CF₄）進行有效處理，因此，目前產業針對含氟溫室氣體處理設備已進入換機潮，估計未來檢測市場將有大量L/S效能驗證及燃料使用最佳化評估需求（圖49）。該技術移轉金額120仟元，收入上繳國庫。

新聞稿提報：產業減碳節能需驗證，國家計量標準來佐證

為有效降低碳排放，科技廠對於含氟溫室氣體處理設備之規格驗收，大多會增設DRE驗收標準：

DRE (Destruction or Removal Efficiency) 驗收準則							
含氟溫室氣體種類	CF ₄	C ₂ F ₆	CHF ₃	C ₃ F ₈	C ₄ F ₈	NF ₃	SF ₆
DRE (%)	≥ 90	≥ 95	≥ 95	≥ 95	≥ 95	≥ 95	≥ 95

但，處理設備多半使用天然氣燃料，而燃料使用流量牽涉產業之營運成本與節能政策：



計量技術之產業服務價值：

- 協助產業針對處理設備(L/S)燃料使用進行節能驗證，節樽營運成本，提升產業競爭力。（年度執行案例如右表所示...旺宏電子/香港商DAS公司）
- 科技產業現況：舊有L/S已運作10餘年，無法針對先進製程產生之溫室氣體(如CF₄)進行有效處理。因此，產業進入換機潮，目前有大量的L/S效能驗證及最佳化評估之市場需求。

L/S操作條件	DRE (C ₃ F ₈)	DRE (CF ₄)	天然氣使用量 (lpm)	天然氣減量率
O ₂ :30 lpm	98.8 % pass	63.3 % fail	15	20 %
O ₂ :24 lpm	96.8 % pass	58.0 % fail	12	

L/S操作條件	DRE (NF ₃)	天然氣使用量 (lpm)	天然氣減量率
O ₂ :25.6 lpm	99.9 % pass	12.8	22 %
O ₂ :20 lpm	99.6 % pass	10	

圖 49 溫室氣體檢測處理設備性能測試及天然氣用量之節能驗證

3. 台灣中油股份有限公司：該公司中平配氣站來電表示，中油TAF認證實驗室固定2個月進行一次配氣站線上管路天然氣之取樣分析，並與線上GC分析管路天然氣所得結果進行比較，假使比較結果差異大，並經判定為GC使用之天然氣標準氣體濃度異常，此時將會有委外執行標準氣體濃度驗證的需求。因此本計畫首先提供台灣中油相關之技術諮詢服務，並告知NML目前已通過「低碳能源氣體濃度量測系統」查驗且完成公告，後續可將異常或過期之天然氣標準氣體送樣，由NML進行C₁~C₆等11種天然氣成分之標準氣體濃度驗證測試服務。
4. 科榮公司：該公司表示有進行ISO/IEC 17025校正實驗室認證申請的需求，其中包括CH₄、CO₂等溫室氣體偵測器之濃度校正。因此，本計畫首先針對該公司之技術及品質文件建立、實驗室建置、氣體量測追溯、認證申請流程、工安設施改善等項目提供相關技術諮詢服務。該公司經過本計畫之建議，規劃於FY103進行資本投資以進行相關實驗室之建置。
5. 衡準科技：該公司經過本計畫建議，目前已進行產業投資，於工研院南創園區建立溫室氣體量測技術實驗室，並規劃申請為ISO/IEC 17025: 2005認證實驗室。本計畫協助其至科技廠進行現場溫室氣體排放濃度量測之計量技術指導及諮詢服務。由於該公司對於科技廠溫室氣體排放處理設備之現場運作有多年的檢測經驗，因此本年度技術論壇活動亦邀請該公司總經理出席與會，與國內溫室氣體盤查稽核單位以及法規制定之專家委員共同進行技術交流。
6. 台灣耶拿：該公司來訪告知有科技廠溫室氣體處理設備驗證評估之服務需求，因此本計畫先提供相關量測技術諮詢服務，後續將與該公司持續洽談實場量測服務之技術合作模式。
7. 利基公司：該公司代理之CH₄、C₄H₁₀偵測器產品有購買驗證參考物質進行校正的需求，因此本計畫協助該公司首先就正確之氣體量測追溯的概念進行說明，並針對氣體配製及濃度驗證等議題進行技術諮詢服務。
8. 新瑞僑氣體公司：該公司已具備混合氣體配製技術與能力，但在濃度驗證與分析上，缺乏政府協助進行技術人員培訓以及實驗室建置規劃。因此，透過本計畫的協助，目前該公司已投資750萬展開氣體分析實驗室建置。

全期技術產業運用推廣案例 (FY101~FY103)

由高價檢測執行至促進產業投資

2011_ Helium purity for process GC : Helium 中的N₂與O₂分析 (10萬/件)

2012_ CF₄ purity for DRAM industry : Unknown分析 (43萬/件)

2013_ Xenon purity for lighting industry : Xenon 中的N₂, O₂與Kr分析 (10萬/件)

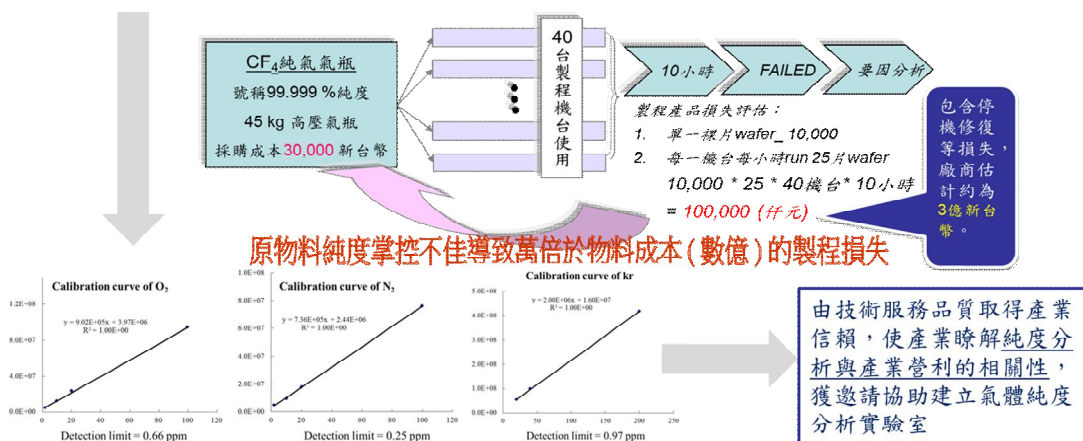


圖 50 氣體濃度量測技術運用之產業服務實例與衍生價值說明

全期技術產業運用推廣案例 (FY101~FY103)

■ 促進產業投資：氣體純度分析實驗室建置與人才進用 (750萬)



FY103氣體實驗室建置輔導縱貫線：

北/三鶯，新瑞僑；中/良欣氣體，彰師大；南/良欣實業；一冠實業

圖 51 產業輔導實例說明與未來技術輔導之推廣規劃

四、重要國際活動參與

1. 國際活動參與

(1) 國際研討會：參加GAS2013(The 7th International Gas Analysis Symposium & Exhibition)國際研討會（圖52）



圖 52 GAS2013 國際研討會

GAS2013為荷蘭標準化研究所(the Netherlands Standardization Institute, NEN)與國際標準化組織氣體分析技術委員會(ISO / TC 158 “Analysis of gases”)共同舉辦的第七屆國際氣體分析研討會暨展覽會議。每年都會吸引超過30個國家和地區的氣體領域百位以上專家共同參與為期3天的研討會議。本次研討會共分為4個主題進行，分別為(1)天然氣與液化天然氣(Natural Gas & LNG)；(2)計量與標準化(Metrology and standardization)；(3)分析化學(Analytical chemistry)；(4)健康與環境量測(Health and environmental measurements)。各國國家實驗室及相關產學研界專家於各議題中共發表94篇技術論文，針對最新氣體分析與計量研究及發展進行技術說明與探討。

目前國際上對溫室氣體之管制多以CO₂為主，但因其它非CO₂溫室氣體之全球溫暖化潛勢值（Global Warming Potential, GWP）往往為CO₂的數十倍甚至數萬倍，例如廣泛使用於半導體及薄膜液晶顯示器（TFT-LCD）產業中之特殊製程氣體含氟碳化物FCs（FCs為通稱，包括CF₄、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₈、CHF₃、CH₂F₂、SF₆、NF₃...）及N₂O，因此近年來國際上已開始關切非CO₂之高潛勢溫室氣體的排放，著手推動相關管理政策並致力於排放減量活動。本次參與GAS2013研討會，則針對台灣某家半導體廠之高潛勢溫

室氣體NF₃及N₂O的實場排放量測評估結果進行論文發表，題目為：「Measurement of NF₃ and N₂O Emissions Using FTIR Technique」，並於會議中蒐集國際氣體化學最新發展趨勢，以及交換溫室氣體檢測評估經驗。

(2)年度國際技術討論會議：參加CCQM-GAWG (Gas Analysis Working Group) 年度技術討論會議

化學物質量委員會，簡稱CCQM，於1993年成立，此名稱於2001年由國際度量衡委員會正式命名之。在2001年之前該組織名稱為the Consultative Committee for Amount of Substance。此國際化學計量技術委員會關注於化學物質量量測原級方法的發展，以及國際比對活動的推動，以協助各國家實驗室確保化學量測技術能量的國際等同性，並且透過經年舉辦的各類化學分析工作小組會議，建議國際度量衡委員會於化學計量 (Chemistry in Metrology) 的推展方向。

工研院量測中心自2007年起長期參與CCQM/GAWG氣體分析工作小組 (Gas Analysis Working Group) 年度工作會議，不僅於會議中瞭解各國於氣體分析計量技術的發展現況，也由與會經驗以及國內產業需求的調查，規劃出我國在化學計量上應有的發展方向，並於本專案計畫支持下，於101年度起開始推動建立我國溫室氣體與能源氣體之國家量測標準。此外，於2011年成功爭取到亞太地區氣體計量研討會APMP/TCQM GAWG Workshop至台灣舉辦的機會，此研討會將於2013年9月11~15日舉行。本次前往法國巴黎參加會議的目的除了瞭解各國於過去一年的計量技術發展以外，亦向新任主席Dr. Jin Seog Kim報告技術團隊於本年度以工研院身份籌辦APMP/TCQM GAWG Workshop的規劃進度以及討論Dr. Kim於此研討會之專題演講內容。同時，也在會議中報告工研院運作國家度量衡標準實驗室，於未來四年針對國家化學計量標準的發展規劃，拓展台灣在氣體分析技術發展的知名度，提升國際地位。

(3)國際研討會：參加11th APMP/TCQM GAWG workshop

APMP/TCQM GAWG workshop為亞太地區各國國家實驗室(如：日本NMIJ/AIST，韓國KRISS，中國NIM...)組成之氣體分析工作小組，於每年定期舉辦之技術研討會，各國國家實驗室人員及相關領域之產學研界，將針對最新的氣體分析與計量相關研究及發展進行論文發表與技術探討。本

年度第11屆由台灣主辦，於9/11~9/13期間在台北舉行，研討會主題為「新興產業所需之氣體分析技術」，議程提供計量人員、研究人員及工程師最新的計量技術發展訊息，包含：各國氣體標準運用現況，氣體濃度計量國際比對執行現況，以及根據新興工業所發展的最新科學和技術信息交流。

本次亦針對計畫執行之溫室氣體原級參考混合氣配製與濃度驗證以及天然氣量測分析技術，於此研討會中發表2篇論文：「Preparation and Verification of CF₄/N₂ Primary Reference Gas Mixtures」，及「Natural gas analysis: system validation of on-line GCs using certified gas mixtures」，並於會中與日、韓等國代表針對參考混合氣配製與濃度分析方法進行技術交流與經驗分享，並瞭解亞太地區各國氣體量測技術之發展現況。

(4) 國際比對活動申請

今年度已註冊參與由韓國KRISS主辦的2000 μmol/mol的CH₄ in N₂ (APMP.QM-S7) 參考物質配製與分析能力之國際比對活動，參與比對之國家實驗室有CMS/ITRI (台灣)、NMC (新加坡)、UME (土耳其)，以及NMISA (南非)。比對之規劃時程表如下：

2013/11：KRISS將比對用參考氣體鋼瓶寄送至各參與比對單位(本計畫已收到KRISS之比對用參考氣體鋼瓶，目前分析中)。

2013/12：將分析比對結果回傳至KRISS。

2013/12：將比對用參考鋼瓶回寄至KRISS。

2014/01：KRISS針對比對用參考鋼瓶進行第二次濃度分析驗證。

2014/02：KRISS公布比對結果 (Draft A report)。

五、量化產出成果一覽表

成果項目		分項計畫		合計		備註
		能源化學		目標	實際	
		目標	實際	目標	實際	
論文	國內期刊	1	1	1	1	符合計畫指標
	國外期刊					
	國內研討會(口頭)	1	1	1	1	符合計畫指標
	國內研討會(書面)	1	1	1	1	符合計畫指標
	國外研討會(口頭)	1	1	1	1	符合計畫指標
	國外研討會(書面)		2		2	超出計畫指標
研究報告	技術	4	12	4	12	超出計畫指標
	調查					
	訓練					
研討會	場次	1	2	1	2	超出計畫指標
	人數(人次)	25	72	25	72	超出計畫指標
技術論壇		1	1	1	1	符合計畫指標
技術服務/可移轉技術		10件	15件	10件	15件	超出計畫指標... 1件120仟元技術移轉服務收入。

附註：

1. 本年度查驗申請目標 1 套。查驗系統「低碳能源氣體濃度量測系統」已於 102.04.29 發文標檢局，提報新建量測系統之查驗計畫等相關資料(工研量字第 1020005975 號)，並於 102.05.24 完成查驗。
2. 目標完成 4 項驗證參考物質配製生產活動，實際完成 4 項 (CH₄/N₂、CF₄/N₂、SF₆/N₂、C₃H₈/C₂H₆/CO₂/N₂/CH₄)，其中 CF₄/N₂ 驗證參考物質已於 102.06.03 完成質量法高壓混合氣體供應驗證 (C08) 系統 TAF RMP 增項認證 (APLAC MRA)，以及國際同儕評鑑 (CIPM MRA)。
3. 本計畫 FY100-101 完成之「分光輻射通量標準校正系統」，FY102 納入國家度量衡標準實驗室運作計畫(NML)，績效亦歸屬於該計畫。截至 102.12.10 止，該系統 FY102 校正服務收入實際數為 140 仟元，已超出目標數 100 仟元。
4. C08 系統原有雙成分驗證參考物質原級計量標準濃度服務能量透過本年度計畫執行的系統查驗擴充，並提供三福氣體參考物質濃度驗證服務(NML 校正收入 NT\$ 22,000 元)。

陸、結論與建議

- 一、本計畫延續今年度溫室氣體參考物質研製及濃度量測技術的建立，將於 FY103 年度納入國家度量衡標準實驗室計畫產業計量技術發展分項中持續運作，完成溫室氣體原級計量標準的建置與質量法高壓混合氣體供應驗證系統(C08)擴建查驗(內容包含：100 $\mu\text{mol/mol}$ 以上 CH_4 、 CF_4 、 SF_6 等 3 種驗證參考物質)。此外將針對 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 以上之 SF_6 ，以及 100 $\mu\text{mol/mol}$ 以上之 NF_3 ，進行溫室氣體原級標準及其量測技術的建立，如此將可滿足台灣高科技產業、廢氣處理設備製造商、氣體配製供應廠、氣體檢測實驗室在溫室氣體量測之計量追溯需求。
- 二、本年度已完成「低碳能源氣體濃度量測系統(C09)」之建置查驗以及校正服務之公告，並納入國家度量衡標準實驗室運作計畫中，於 FY103 年度開始，將可在天然氣濃度驗證服務上，提供包含台灣中油公司以及台灣電力公司等能源產業轄下標準氣體的定期濃度驗證服務(包括標準氣體異常或超過使用期限的濃度再驗證)，以建立其天然氣熱值監測設備的計量追溯性，可確保量測結果的準確度 (Accuracy) 與可比較性 (Comparability)。

附 件

柒、附件

一、新台幣 5 百萬元以上(含)之儀器設備清單

無

二、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	在本計畫 擔任之工作	對本計畫之助益	出國 項次
參加會議	參加 GAS2013(The 7 th International Gas Analysis Symposium & Exhibition)國際研討會，蒐集國際氣體化學最新發展趨勢，交換溫室氣體檢測評估經驗。	NEN, VSL/ 荷蘭	102.06.03 ~ 102.06.14	鄭瑞翔	能源化學分項計畫主持人，計畫管理、系統評估、氣體配製系統運作維持	(1)蒐集國際溫室氣體計量標準最新發展趨勢及相關檢測評估經驗，探訪技術合作之可行性，並建立合作機制。 (2)至荷蘭國家實驗室 VSL 進行低碳能源 cmol/mol 濃度等級之 CO ₂ /C ₂ H ₆ /C ₃ H ₈ /CH ₄ 多成分原級參考混合氣充填配製的技術參訪及經驗交流，冀望能夠藉此加速國家低碳潔淨能源氣體濃度計量標準的建立。	1
參加會議	參加 CCQM-GAWG (Gas Analysis Working Group)會議，拜訪相關機構，蒐集國際氣體計量技術發展趨勢，以為計畫規劃參考。	BIPM/法國	102.04.12 ~ 102.04.19	林采吟	能源化學總項計畫主持人，負責計畫規劃、監督與管理	(1)瞭解各國於過去一年的計量技術發展，亦於會議中向新任主席 Dr. Jin Seog Kim 報告 APMP/TCQM GAWG Workshop 的籌辦進度以及討論 Dr. Kim 於此研討會之專題演講內容。 (2)報告工研院運作國家度量衡標準實驗室，於未來四年針對國家化學計量標準的發展規劃，拓展台灣在氣體分析技術發展的知名度，提升國際地位。	2

長期訓練

無

三、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						

四、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	多成分混合氣體濃度驗證及其不確定度評估程序	102.05.03	07-5-A2-0082	2013年(第27屆環境分析化學研討會)	張君綾 林采吟	台灣	10
2	高潛勢溫室氣體 NF ₃ 與 N ₂ O 之實場排放量測評估	102.05.04	07-5-A2-0083	2013年(第27屆環境分析化學研討會)	鄭瑞翔	台灣	22
3	FTIR 檢測技術於 NF ₃ 與 N ₂ O 之排放量測應用	102.06.05	07-5-A2-0086	GAS2013 (the 7 th international Gas Analysis Symposium & Exhibition)	鄭瑞翔	荷蘭	1
4	CF ₄ /N ₂ 原級參考混合氣配製與濃度驗證	102.09.11	07-5-A2-0229	11 th APMP/TCQM Gas Analysis Working Group Workshop	鄭瑞翔 黃焜坤	台灣	17
5	天然氣分析：以驗證混合氣進行線上 GC 之系統確認	102.09.11	07-5-A2-0230	11 th APMP/TCQM Gas Analysis Working Group Workshop	黃焜坤 鄭瑞翔 林采吟	台灣	1

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	硫化物分析技術於產業發展與應用	102.05.31	07-5-A2-0096	量測資訊雙月刊 151 期	劉信旺	台灣	5

五、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	機密等級	作者	頁數
1	天然氣成分濃度校正程序	102.05.06	07-3-A1-0028-01	中文	非機密	段靜芬 黃炯坤 林采吟	27
2	天然氣成分濃度校正系統評估報告	102.05.06	07-3-A1-0034-01	中文	非機密	段靜芬 黃炯坤 林采吟	38
3	雙成分混合氣體濃度校正程序	102.05.14	07-3-A2-0031-01	中文	非機密	林承翰 林采吟	24
4	雙成分混合氣體濃度校正評估報告	102.05.14	07-3-A2-0060-01	中文	非機密	林承翰 林采吟	20
5	原級標準物質濃度檢驗評估報告 (CF ₄ /N ₂)	102.05.22	07-3-A2-0034-01	中文	非機密	鄭瑞翔 黃炯坤	10
6	參考混合氣濃度穩定度查驗報告 (含氟溫室氣體)	102.05.22	07-3-A2-0036-01	中文	非機密	鄭瑞翔 黃炯坤	11
7	原級標準物質濃度檢驗評估報告 (CH ₄ /N ₂)	102.10.18	07-3-99-0717-01	中文	非機密	鄭瑞翔 黃炯坤 林采吟	13
8	APMP.QM-S4：氮氣中的二氧化碳(CO ₂ in N ₂)於濃度 2000 μmol/mol之量測國際比對報告	102.11.26	07-3-A2-0172-01	中文	非機密	黃炯坤 鄭瑞翔 林采吟	9
9	鋼瓶氣體充填質量與混合氣濃度校正程序-秤重法	102.12.02	07-3-97-1410-01	中文	非機密	鄭瑞翔 黃炯坤	27
10	參考混合氣濃度穩定度/均質性評估報告 (SF ₆ /N ₂)	102.12.02	07-3-A2-0250-01	中文	非機密	鄭瑞翔	12
11	微量硫化物量測技術先期研究評估報告	102.12.02	07-3-A2-0256-01	中文	非機密	劉信旺	13
12	多成分混合氣體充填配製技術建立規劃研究報告	102.12.05	07-3-A2-0252-01	中文	非機密	林采吟 黃炯坤	24

六、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	「氣體濃度驗證與計量追溯之工業排放管理實務」研討會	102.04.09	新竹	主辦	26	40	
2	「標準氣體 CRM 生產技術認證」成果說明會	102.09.12	新竹	主辦	21	32	

技術論壇

項次	論壇名稱	日期	舉辦地點	主/協辦	參與廠家數	參加人數	備註
1	能源計量標準技術論壇	102.04.24	台北	主辦	8	16	

七、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	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	引進 (項數)	項數	廠家	項數	廠家	場次	人數	日數
能源化學計量標準技術發展分項計畫				1	5	12			4			2				15	15	2	72	2
合計				1	5	12			4			2				15	15	2	72	2

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、成果發表會及說明會。

八、中英文對照表

簡稱	全名	中文譯名
APMP	Asia Pacific Metrology Programme	亞太計量組織
AAPMP/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
ASTM International	American Society for Testing and Materials International	美國材料和試驗協會
CIPM	Comité international des poids et mesures 《International Committee for Weights and Measures》	國際度量衡委員會
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
CIPM-MRA	The CIPM Mutual Recognition Arrangement	國際度量衡委員會相互認 可協定
CMC	Calibration and Measurement Capabilities	校正與量測能力
CRM	Certified Reference Material	驗證參考物質
FID	Flame Ionization Detector	火焰離子偵測器
IEC	International Electrotechnical Commission	國際電工委員會
ILAC-MRA	International Laboratory Accreditation Cooperation-Mutual Recognition Arrangement	國際實驗室認證聯盟相互 承認協議
KCDB	Key Comparison Database	國際比對資料庫
LCA	Life Cycle Analysis	生命週期評估
LED	Light-Emitting Diode	發光二極體
LNG	Liquefied Natural Gas	液化天然氣
NIST	National Institute of Standards and Technology	美國國家標準與技術研究 院
NMIJ	National Metrology Institute of Japan	日本計量標準總和中心
PFCs	Perfluorinated Compounds	全氟化物
RMP	Reference Materials Producer	參考物質生產機構
TCD	Thermal Conductivity Detector	熱導偵測器
VSL	Van Swinden Laboratory	荷蘭國家計量院
WTO	World Trade Organization	世界貿易組織

九、參考文獻索引

編號	資 料 出 處
1	ISO Guide 34: 2009 General requirements for the competence of reference material producers.
2	ISO 6142: 2001 Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures _ Gravimetric method.
3	ISO 6143:2001 Gas analysis -- Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures.
4	Protocol for measuring destruction or removal efficiency (DRE) of fluorinated greenhouse gas abatement equipment in electronics manufacturing, EPA 430-R-10-003, March 2010.
5	ISO Guide 35: 2006 Reference materials — General and statistical principles for certification.
6	Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement, JCGM 100: 2008.
7	ASTM D1945 – 03(2010) Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography
8	CNS 13275 CNS 13275-2009 天然氣成分試驗法（氣相層析法）。
9	NIEA A701.11C 空氣中硫化氫、甲硫醇、二硫化碳、硫化甲基、及二硫化甲基檢驗方法—氣相層析／火焰光度偵測法。
10	NIEA A715.14B 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，2012。
11	CNS14064 產品標準含環境考量面之指引。
12	CNS14064-1 溫室氣體—第 1 部：組織層級溫室氣體排放與移除之量化及報告附指引之規範。
13	CNS14064-2 溫室氣體—第 2 部：計畫層級溫室氣體排放減量或移除增量之量化，監督及報告附指引之規範。
14	CNS14064-3 溫室氣體—第 3 部：溫室氣體主張之確證與查證附指引之規範。
15	推動台灣參與國際氣候變遷綱要公約...政策措施 - 能源部門政策措施， http://unfccc.epa.gov.tw/unfccc/chinese/04_efforts/013_strategy.html 。
16	ISO Guide 30: 1992 Terms and definitions used in connection with reference materials.
17	ISO Guide 31: 2000 Reference materials — Contents of certificates and labels.
18	ISO 14111: 1997 Natural gas – Guidelines to traceability in analysis.
19	ISO 10723: 1995 Natural gas – Performance evaluation for on-line analytical systems.

十、執行報告委員意見彙整表

審查意見彙整表

計畫名稱：能源計量標準技術發展計畫(3/4)

102 年度 細部計畫審查 期中報告 期末報告

建議事項	回覆說明
A 委員：	
1. 針對 p.11~13(二)「達成目標情形」中最後一欄“無差異”應說明在何信心水準(confidence level)下所作的結論，例如 95%。	<p>• 感謝委員的意見。針對 p.11~13(二)「達成目標情形」中最後一欄“無差異”為本計畫自評技術工作執行進度的掌控狀況。整體計畫目標或 KPI 達成狀況於執行報告進行內容說明。其中，針對本計畫建立之量測技術，其整體試驗數據在數理統計處理方面屬於「t 分配或接近常態分配」，故其在信心水準(confidence level) 95 %下，k 值(涵蓋因子)為取 2，進行擴充不確定度之計算，因此本計畫建立之技術系統，其系統量測不確定度為在 95 %信心水準下之評估結果。</p>
2. 圖 16(p.45)，天然氣分析以兩支管柱完成，均獲致良好的效果，應說明報告數據使用何者之分析結果。	<p>• 感謝委員的肯定。本計畫天然氣分析使用之 GC，其偵測器為 TCD 與 FID 串聯之系統，其中天然氣成分濃度在 % 等級以上的高濃度成分，如 C₁~C₃、CO₂ 以及 N₂，為使用 TCD 的分析結果；而在 % 等級以下的較低濃度成分，如 C₄~C₆，則使用 FID 的分析結果。上述說明將補充於期末執行報告修正版 p.44 中。</p>
3. 以 FTIR 分析溫室氣體時若為兩種以上成分相互干擾的問題是否會出現，是否也應建立層析方法以供驗證？是否以層析法會有較佳之線性結果？	<p>• 感謝委員的意見，以下針對內容進行說明。</p> <p>(1) 針對本計畫研製之 CH₄/N₂、CF₄/N₂、SF₆/N₂ 等 3 種溫室氣體參考混合氣體，其中 CH₄/N₂ 為使用 GC-FID 進行濃度驗證分析，如期末執行報告 p.30 內文所述，其線性迴歸係數(R²)可達 0.999999；CF₄/N₂ 由於使用 FTIR 在線性評估上的結果較差，因此本計畫選用 GC-TCD 建立分析方法，確實獲得較佳之線性結果，如期末執行報告 p.31 內文所述，其線性迴歸係數</p>

建議事項	回覆說明
	<p>(R^2)可達 0.999999；在 SF₆/N₂ 部分，則使用 FTIR 建立分析方法，如期末執行報告 p.32 內文所述，其線性迴歸係數(R^2)亦可達 0.999999。</p> <p>(2) 本計畫針對 SF₆/N₂ 等雙成分含氟溫室氣體參考混合氣的分析驗證，由於成分單純，以 FTIR 進行分析時並無各成分相互干擾的問題。後續也將參考委員意見，建立層析方法進行 SF₆/N₂ 混合氣體的濃度驗證。</p>
B 委員：	
<p>1. p.12 目標為「100 μmol/mol 以上 SF₆/N₂ 雙成分原級參考混合氣配製完成」，實際執行內容為「完成 70 μmol/mol 以上 SF₆/N₂ 雙成分原級參考混合氣體配製與濃度檢驗工作，量測相對擴充不確定度 < 0.7 %。」；第 60 頁 4.後續工作構想及重點「B. 10.0 μmol/mol 以上 SF₆ 溫室氣體原級標準及其量測技術：系統之相對量測不確定度為(1.0~1.5) % (10.0 μmol/mol 之量測不確定度為 1.5 %)」。請說明全程計畫完成後，可提供 SF₆/N₂ 溫室氣體原級標準之濃度範圍及不確定度為何？</p>	<p>• 感謝委員的意見。本計畫全程計畫完成後，可提供 10.0 μmol/mol 以上之 SF₆/N₂ 溫室氣體原級標準，系統之相對量測不確定度為 ≤ 1.5 %。基本上濃度越低，其濃度的相對量測不確定度會越大。</p>
<p>2. p.14 「本計畫研製生產之溫室氣體驗證參考物質 CF₄/N₂，已於 102.06.03 完成質量法高壓混合氣體供應驗證 (C08) 系統之參考物質生產機構 RMP 增項認證，以及國際同儕評鑑(CIPM MRA)。」在 p.60 頁 4.後續工作構想及重點「A. 建置溫室氣體原級計量標準 1 套，質量法高壓混合氣體供應驗證系統擴建：100 μmol/mol 以上 CH₄、CF₄、SF₆ 等 3 種驗證參考物質」針對 100 μmol/mol 以上 CF₄，請說明</p>	<p>• 感謝委員的意見。本計畫研製生產之溫室氣體驗證參考物質 100 μmol/mol 以上 CF₄/N₂，雖已於 102.06.03 完成質量法高壓混合氣體供應驗證 (C08) 系統之參考物質生產機構 RMP 增項認證，以及國際同儕評鑑 (CIPM MRA)。但依據國家度量衡標準實驗室(NML)之運作規定，仍須於計畫執行後規劃進行系統查驗工作，待完成查驗並公告後，方能將技術服務能量登錄於 NML 國家標準系統中對外提供校正或驗證服務。</p>

建議事項	回覆說明
兩年之工作有何不同?	
3. 有關溫室氣體原級計量標準，請說明 102 年目標為完成三種氣體(100 $\mu\text{mol/mol}$ 以上之 CH_4/N_2 、 CF_4/N_2 、 SF_6/N_2)之配製與 103 年之目標(p.60 之 A)之差異?	<ul style="list-style-type: none"> • 感謝委員的意見。本計畫於 102 年完成三種溫室氣體(100 $\mu\text{mol/mol}$ 以上之 CH_4/N_2、CF_4/N_2、SF_6/N_2)之研製技術工作後，並規劃將於 103 年度申請進行系統查驗，於現有質量法高壓混合氣體供應驗證系統中擴建 100 $\mu\text{mol/mol}$ 以上 CH_4、CF_4、SF_6 等 3 種驗證參考物質，建置溫室氣體原級計量標準 1 套。完成查驗並公告後，方能將技術服務能量登錄於 NML 國家標準系統中對外提供校正或驗證服務。
4. p.23 兩種模式之比較判定公式，為何採用 En 值?量測組合不確定度指的是 expanded uncertainty 或 combined standard uncertainty?	<ul style="list-style-type: none"> • 感謝委員的意見。 (1) 由於 En 值為實驗室比對常用之結果判定公式，因此採用其做為進行兩種氣瓶充填質量秤重模式之比較判定公式。 (2) 內文所述之量測組合不確定度係指 combined standard uncertainty。
5. p.63 「...未來可扶植國內氣體廠商建置符合法規要求品質的標準氣體供應技術，輔導國內檢測實驗室建立氣體濃度排放檢測技術能量。...」p.81 顯示實驗室可能有意願，請說明是否有氣體廠商表達意願?	<ul style="list-style-type: none"> • 感謝委員的意見。藉由本計畫之執行，已有多家廠商，如科榮、衡準、新瑞僑氣體公司、新益利氣體公司等皆表達合作意願，並已規劃或正在進行實驗室建置之產業投資。本計畫將於期末審查會議中，以促進產業投資服務之實際案例進行詳細說明，並補充於期末執行報告修正版 p.79 以及 p.82 中。
6. p.80 「...亦利用溫室氣體處理設備效能評估及天然氣節能最佳化驗證之技術運用...」，請問此驗證技術是否為本計畫所開發?	<ul style="list-style-type: none"> • 感謝委員的意見。針對 p.80 「...亦利用溫室氣體處理設備效能評估及天然氣節能最佳化驗證之技術運用...」，為利用本計畫研製之 CF_4/N_2 驗證參考物質實際應用於產業之溫室氣體處理設備效能評估，並進一步運用此技術協助產業進行設備之天然氣節能最佳化調機驗證服務。
7. p.2 技術系統國際認證，「本計畫研製生產之溫室氣體驗證參考物質 CF_4/N_2 」，已於 102.06.03 完成質量法高壓混合氣體	<ul style="list-style-type: none"> • 感謝委員的指正。已依委員建議修正於期末執行報告修正版中。

建議事項	回覆說明
<p>供應驗證系統之 TAF RMP 增項認證 (ILAC MRA), ...」其中 ILAC MRA 請修正為 APLAC MRA, 其他多處亦同。</p>	
<p>8. 103 年將提供天然氣濃度量測服務, 是否有提供國內天然氣標準氣體之規劃? 「低碳能源氣體濃度量測系統」, 是否代表日後會開發天然氣之外的其他氣體?</p>	<p>• 感謝委員的意見。本計畫於本年度完成之「低碳能源氣體濃度量測系統」, 已完成公告可對外提供服務, 將於 103 年提供相關能源產業進行系統校正用合成天然氣濃度量測服務, 目前已與台灣中油公司規劃完成統包式校正服務, 預計於 FY103 執行 (依財政部核定費用, 預估校正收入為 49 萬繳交國庫)。後續也將於 NML 運作計畫中尋求資源持續規劃進行天然氣標準氣體的開發研製, 並持續瞭解產業需求, 發展其它的低碳能源氣體。</p>
<p>C 委員:</p>	
<p>1. 相關計畫之執行內容頗能符合原始規劃內容之期待產出, 大致而言, 已有具體成果, 值得後續配合努力。</p>	<p>• 感謝委員的支持與肯定。</p>
<p>2. 經費運用情況合乎進度, 亦未超支或落後, 顯示規劃面合理。</p>	<p>• 感謝委員的支持與肯定。</p>
<p>3. 國外交流及研討之行程有具體成果及資訊提供, 是良好契機, 國內之推廣及交流本資訊傳達, 希望能仍有更具體之表現及成果呈現。</p>	<p>• 感謝委員的支持與肯定。本計畫於本年度因應國內之技術交流推廣, 於 4 月份分別完成 1 場產官學研技術論壇活動及 1 場技術推廣研習活動, 於 9 月份舉辦 1 場「標準氣體 CRM 生產技術認證」成果發表會(以上請參考期末執行報告 p.62~p.66 及 p.69 內容說明), 並因此衍生 15 件次的產業技術服務(請參考期末報告 p.79~p.82 內容說明)。後續也將於每年度配合相關計畫之運作, 持續舉辦相關的技術研習活動, 進行產業推廣擴大計畫成效。</p>

建議事項	回覆說明
<p>4. 對於產業面之實質效益評估及未來影響之經濟面成就及趨勢，可在報告中多加強表達呈現，以利施政之配合。</p>	<p>• 感謝委員的意見。將於期末審查時，針對本計畫目前對產業面之實質效益評估及未來影響之經濟面成就及趨勢，以促進產業投資及工業服務之實際案例進行詳細說明，並將此部分說明補充於期末執行報告修正版 p.81 至 p.82 中。</p>
<p>D 委員：</p>	
<p>1. 本計畫設備採購金額，超出計畫書原編列之資本門預算，請檢附相關文件以供查核。本年度提供旺宏電子與香港商達思公司技術服務，然於歲入繳庫表中並未列出相關服務收入，請補充說明。</p>	<p>• 感謝委員的意見，以下針對內容進行說明。</p> <p>(1) 本計畫因設備採購金額超出原編列之資本門金額，已於 102.02.21 以工研量字第 1020002430 號函，報局辦理計畫變更，並獲局以 102.02.25 經標四字第 10200505090 號函核定同意變更。相關證明文件將補充於期末執行報告修正版附件十一。</p> <p>(2) 本計畫協助香港商達思公司與旺宏科技進行溫室氣體處理設備效能評估及天然氣節能最佳化驗證技術運用服務，該技術移轉收入數共計為 120 千元，繳庫數為 72 千元。(以上內容請參考期末報告 p.17 內容說明)</p>
<p>2. 本計畫利用 ABA 替換模式由天平讀出參考氣瓶與樣品氣瓶質量，進而推算出樣品氣瓶於氣體充填前後之質量差值，然如何抑制天平量測、砝碼本身造成的不確定度，使混合氣體配製濃度具有原級計量的追溯性與準確度，建議宜深入探討與說明。</p>	<p>• 感謝委員意見，有關氣瓶質量量測技術部分，天平與法碼對於量測結果準確度與計量追溯性的影響，已摘錄研究報告（工研院技資編號：07-3-97-2298）於期末報告中，詳見附件十二。</p>
<p>3. 本年度在建立溫室氣體原級計量標準中，原定目標完成 CH₄/N₂、CF₄/N₂ 以及 SF₆/N₂ 雙成分原級參考混合氣配製，然本年度僅完成 CF₄/N₂ 質量法高壓混合氣體供應系統之 TAF RMP 與 CIPM MRA 驗證，請補充說明 CH₄/N₂</p>	<p>• 感謝委員意見。本年度各雙成分混合氣體配製皆依計畫查核點執行，其中 TAF RMP 與 CIPM MRA 驗證工作並非本年度計畫內之工作項目。CF₄/N₂ 於計畫中優先執行技術工作，並且在 TAF 申請 APLAC 之 RMP 查驗機構的規劃中，獲 TAF 邀請擔任參考實驗室角色，因此</p>

建議事項	回覆說明
與 SF ₆ /N ₂ 尚未完成相關 TAF RMP 與 CIPM MRA 驗證之原由以供查核。	運用本計畫成果於本年度 6 月份申請 TAF RMP 認證與 CIPM MRA 國際同儕評鑑。在該時間點 CH ₄ /N ₂ 與 SF ₆ /N ₂ 仍為年度計畫之待完成工作事項。
4. 本計畫業已建立相關溫室氣體原級計量與低碳潔淨能源氣體濃度計量標準，後續工作構想及重點宜強化產業技術服務，建議增列提供服務廠商數，以供查核本計畫在科技產業實場溫室氣體處理設備性能測試及天然氣用量節能驗證服務之執行成效。	• 感謝委員意見。本計畫在 FY103 將納入國際度量衡標準實驗室運作計畫中，因此後續工作成效，與服務廠商數，將納入該計畫各階段進度報告中進行說明。
E 委員：	
1. 在 p.57 頁提及 FTIR 檢測在針對 PFCs 處理時可了解其 DRE 之效能，但一般是對於製程 recipe 而做，若其中 clean gas 例如 SF ₆ 改變加大時，如何確保其依舊保有原來好的 DRE？	• 感謝委員的意見。當製程氣體改變加大時，則可利用本計畫在科技產業實場溫室氣體處理設備性能測試及天然氣用量節能驗證之技術，進行實場 L/S 的操作參數最佳化調機測試，藉以協助設備商及科技廠確保 L/S 可保有原來良好之 DRE。
2. 在高科技產業中有多款不同廢氣處理設備，包括水洗、電熱、吸附電漿或燃燒式的 local scrubber，在未來有足夠的 data base 情況下，可否將不同型式的 L/S 做區分，將其對不同的製程氣體的處理能力(DRE performance)做統計，以利業界參考。	• 感謝委員的意見。本計畫在未來若有足夠的 data base，在不違反機密資訊洩漏的情況下，將會依據不同型式 L/S，針對不同製程氣體的 DRE 做統計，以利業界參考。

十一、計畫變更說明文件

(一)工研量字第 1020002430 號函

財團法人工業技術研究院 函

地址：31040新竹縣竹東鎮中興路4段195號

承辦人：林姿儀

電話：03-5732190

電子信箱：sandrarin@itri.org.tw

受文者：如正副本行文單位

發文日期：中華民國102年02月21日

發文字號：工研量字第1020002430號

速別：速件

密等及解密條件或保密期限：

附件：如文 (0002430A00_ATTACH1.doc)

主旨：檢送102年度「能源計量標準技術發展計畫」計畫變更申請資料，如說明，請核備。

說明：

一、依據102年度「能源計量標準技術發展計畫契約書」第三條第五款規定辦理。

二、辦理經資本門變更，經常門流出200,000元至資本門，總經費不變，詳如附件說明。

正本：經濟部標準檢驗局

副本：

院長 徐爵民

依權責劃分規定授權業務主管決行

(二)計畫變更申請表

能源計量標準技術發展計畫 102 年度計畫變更申請表

製表日：102 年 2 月 20 日

計畫名稱：能源計量標準技術發展計畫(3/4)			執行機構：工研院量測技術發展中心	
原訂計畫內容	變更後內容	變更理由	效益增減說明	經費增減說明
能源化學計量標準技術發展分項 經常門：5,950,000元 資本門：3,000,000元 小計：8,950,000元	能源化學計量標準技術發展分項 經常門：5,750,000元 資本門：3,200,000元 小計：8,950,000元	設備採購金額，超出原計畫書之資本門預算，擬由該分項經常門勻支。	可增加不同樣品中微量硫化物之分析能力，提高未來可推廣應用之機會。	該分項經常門其他直接費用流出200,000元，至分項資本門之機械設備項下，以支應採購設備費用之支出。

能源計量標準技術發展計畫 102 年度計畫變更明細表

分項計畫名稱：能源化學計量標準技術發展分項

單位：元

預算科目	原預算金額	增加	減少	變更後預算金額	備註
經常門：	5,950,000		- 200,000	5,750,000	
資本門：	3,000,000	200,000		3,200,000	
機械設備費用	3,000,000	200,000	-	3,200,000	
資訊設備費用	0	-	-	0	
其他權利費用	0	-	-	0	

能源化學計量標準技術發展分項計畫經費變更後需求彙總表

單位：仟元

會計科目	合計	佔總計%
一、經常支出		
1.直接費用		
(1) 直接薪資	2,876	32.13
(2) 管理費	719	8.03
(3) 其它直接費用	2,118	23.66
2.公費	37	0.41
經常支出小計	5,750	64.25
二、資本支出		
1.土地	-	
2.房屋建築及設備	-	
3.機械設備	3,200	35.75
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	3,200	35.75
總計	8,950	100

議定預算最高限額計算表（變更後）

表一 總經費需求表：

單位：仟元

科目/金額 (仟元)	能源化學	合計	佔總計 %	備註
經常門				
一、直接費用				
1.直接薪資(a)	2,876	2,876	32.13	
2.管理費用(b)	719	719	8.03	
3.其他直接費用 (c1+c2)	2,118	2,118	23.66	
二、公費(d)	37	37	0.41	
三、營業稅(e)	0	0	0.0	
經常門小計	5,750	5,750	64.25	
資本門				
3.機械設備	3,200	3,200	35.75	
資本門小計	3,200	3,200	35.75	
總計	8,950	8,950	100.00	
分項佔總經費%	100.00	100.00		

備註：

1. 管理費用佔/直接薪資比例=b/a：（請計算比例）

說明：依採購法規定管理費用不得超過直接薪資百分之一百，如超過直接薪資百分之五十以上者，請以文字說明整體編列情形。

2. 公費佔/（直接薪資+管理費用比例）= d/（a+b）（請計算比例），

說明：依採購法規定全部公費不得超過直接薪資及管理費用合計金額之百分之三十。

3. 其他直接費用總額 c=c1+c2+c3（請計算經費）。

4. 公費佔全部經費= d/（a+b+c+d+e）（請計算比例）

說明：公費佔全部經費比例如超過百分之十五以上者，請以文字說明整體編列情形。

其他直接費用明細表

單位：仟元

經常門

自行履約部分 (項目請自行依計畫執行內容增減)			
項次	項目	經費	計算公式及說明
1	差旅費	356	差旅費詳表4.1,表4.2
2	材料費	497	詳表4.3
3	維護費	135	詳表4.4
4	業務費	793	詳表4.5
5	設備使用費	337	詳表4.8
小計c1		2,118	
非自行履約部分 (項目請自行依計畫執行內容增減)			
1		0	
2			
3			
4			
小計c2		0	
合計c1+c2		2,118	

資本門

項次	項目	經費	計算公式及說明
1	土地及改良物	-	
2	房屋及建築	-	
3	機器儀器設備	3,200	詳表4.6
4	資訊設備	-	
4-1	軟體購置	-	
4-2	系統開發	-	
5	交通及運輸設備	-	
6	雜項設備	-	
7	其他權利	-	
小計c3		3,200	
總計c=c1+c2+c3		5,318	

說明：

- 其他直接費用包括所需直接薪資以外之各項直接費用。如差旅費、加班費、資料收集費、專利費、外聘顧問之報酬、電腦軟體費、圖表報告之複製印刷費及有關之各項稅捐、會計師簽證費用等。
- 依據「中央政府第一級至第三級用途別科目分類」規定：
 - 軟體購置費：指獨立購租市場現貨之電腦作業系統、資料庫系統、套裝軟體（含版本升級）等費用屬之。
 - 系統開發費：指委託廠商整體規劃、開發維護應用系統等相關費用屬之。

(三)經標四字第 10200505090

檔 號：
保存年限：

經濟部標準檢驗局 函

地址：100臺北市中正區濟南路1段4號
聯絡人：王藜樺
聯絡電話：(02)23963360#731
傳真：(02)23970715
電子信箱：kg0070531.wang@bsmi.gov.tw

受文者：財團法人工業技術研究院

發文日期：中華民國102年2月25日
發文字號：經標四字第10200505090號
速別：普通件
密等及解密條件或保密期限：
附件：

主旨：同意102 年度「能源計量標準技術發展計畫」計畫變更事宜，請 查照。

說明：

- 一、復 貴院102年2月21日工研量字第1020002430號函。
- 二、旨揭計畫變更，請於原核定計畫經費額度內調整支應。

正本：財團法人工業技術研究院

副本：

十二、鋼瓶質量量測技術評估報告摘要

1. 前言

本量測系統提供本實驗室校正鋼瓶氣體充填質量時之參考。由量測評估結果所得之查核參數與查核標準差，據此初步訂出查核參數之上下限與查核標準差之上限，藉以管制鋼瓶質量及氣體充填質量量測過程。不確定度之分析與評估則依據 ISO 6142:2001 Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures-Gravimetric method [5.1]。

2. 系統簡介

2.1 系統設備

本系統所使用之相關設備及工具清單如表 1 所列。

表 1 相關設備及工具清單（需依最新校正報告修改擴充不確定度）

儀器名稱	廠牌/型號	使用規格	備註
法碼 (標準件)	廠牌：Sartorius 序號：YCW01-0045	範圍：(100~1) g 擴充不確定度： (0.010~0.0013) mg	標準件追溯至 NML，校正追溯 週期為 1 年
法碼 (標準件)	廠牌 Mettler 序號 158390	範圍：1 g (點記號) 擴充不確定度：0.0013 mg	標準件追溯至 NML，校正追溯 週期為 1 年
法碼 (標準件)	廠牌 Mettler 序號 158456	範圍：100 g 擴充不確定度：0.010 mg	標準件追溯至 NML，校正追溯 週期為 1 年
法碼 (標準件)	廠牌 Mettler 序號 158460	範圍：200 g 擴充不確定度：0.013 mg	標準件追溯至 NML，校正追溯 週期為 1 年
法碼 (標準件)	廠牌 Mettler 序號 158460	範圍：200 g (點記號) 擴充不確定度：0.017 mg	標準件追溯至 NML，校正追溯 週期為 1 年
法碼 (標準件)	廠牌 Mettler 序號 158470	範圍：500 g (點記號) 擴充不確定度：0.025 mg	標準件追溯至 NML，校正追溯 週期為 1 年
環境監控器 (溫濕壓量測器)	廠牌為 VAISALA Model 為 PTU200	溫度：(20~23) °C 壓力：(95~105) kPa 相對濕度：(30~60) %	環境監控用 標準件追溯至 NML，校正追溯 週期為 1 年
鋼瓶粗秤天平	廠牌：Mettler 型號：Toledo- SB12001	最大稱重範圍：12100 g 可讀性：0.1 g	質量量測用
鋼瓶精秤天平	廠牌：Mettler 型號：Toledo- PR10003	最大稱重範圍：10100 g 可讀性：0.001 g	質量量測用

2.2 系統示意圖

本量測系統由荷重元件、鋼瓶及法碼轉送裝置、控制器及數位顯示器等四大部分組成。系統示意圖如圖 1 所示。

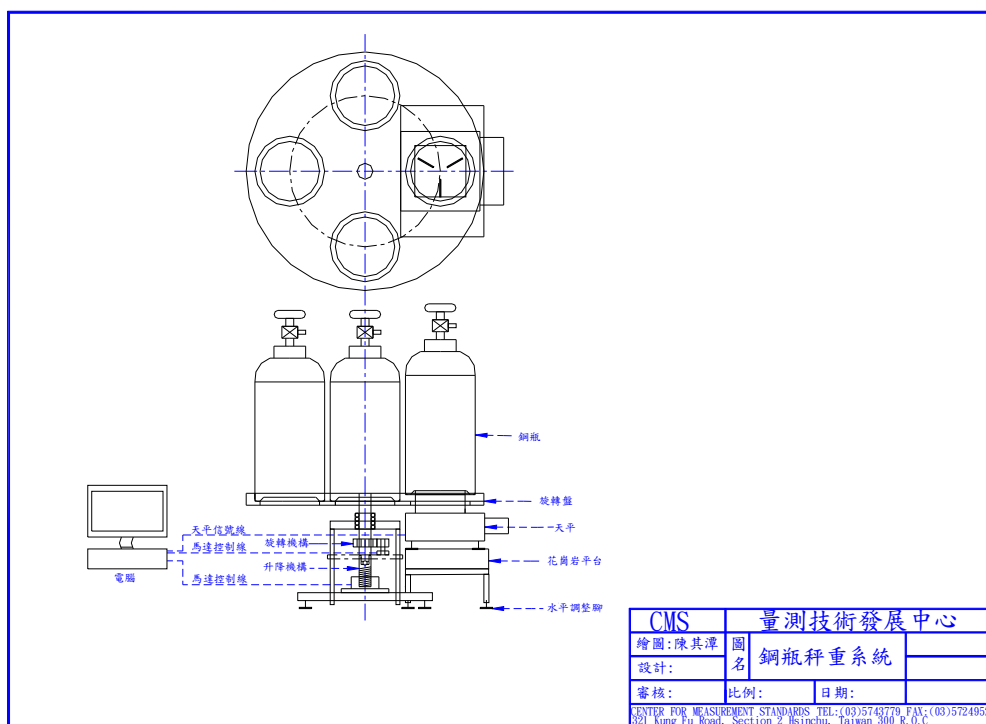


圖 1 鋼瓶與法碼轉送裝置示意圖



圖 2 鋼瓶承載轉盤架構圖

2.3 氣體充填及鋼瓶秤重原理簡介

2.3.1 氣體濃度配製原理簡介

質量法是原級標準氣體製造方法中追溯至 SI unit，具高準確度的方法。它是經由天平的秤重程序，計算混合高壓氣體填充成分的莫耳分率 (mol/mol)。其計算公式如式 (1) 所示：

$$C_1 = \frac{(m_1 / M_1)}{\sum_{i=1}^n (m_i / M_i)} \quad (1)$$

其中

C_1 ：成份 1 的莫耳分率；

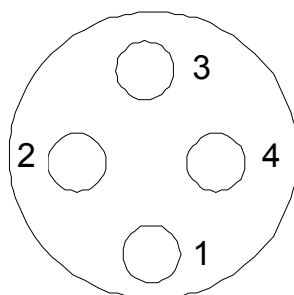
m_1 ：成份 1 的質量； m_i ：成份 i 的質量

M_1 ：成份 1 的分子量； M_i ：成份 i 的分子量

當完成欲配製之氣體濃度與成份氣體質量計算之後，依序將氣體充填於待校樣品鋼瓶中；待校樣品鋼瓶在進行氣體充填步驟之前，必須利用真空系統進行內部清洗（真空度需 $< 3.0 \times 10^{-6}$ mbar）。完成真空清洗之待校樣品鋼瓶必須利用 2.3.2 節所述步驟完成鋼瓶秤重，以得到待校樣品鋼瓶與參考鋼瓶之間的質量差。完成每一次的氣體充填後，待校樣品鋼瓶均需進行同樣的秤重程序。藉由氣體充填前後所得之質量估算差值，即可估算氣體充填質量。

2.3.2 鋼瓶秤重程序及原理簡介

鋼瓶秤重程序及模式（圖 3）如下所述。



位置 1：參考鋼瓶

位置 2：待校樣品鋼瓶

為配合程序及軟體計算，皆由參考鋼瓶開始依序秤重。以 ABA 之校正方法進行校正，並重複 3 次。

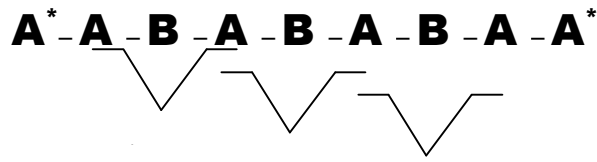


圖 3 ABA 量測模式 (A*為添加 1 g 法碼作為系統感度分析)

- 2.3.2.1 開啟鋼瓶秤重系統之玻璃門，先將已套上法碼置放盤的待校樣品鋼瓶與參考鋼瓶分別擺入轉盤，再將質量補償用不銹鋼標準法碼分別放入法碼置放盤。建議於校正執行的前一天，即將待校樣品鋼瓶及參考鋼瓶放置於天平轉盤內使達 24 小時以上恆溫。
- 2.3.2.2 關上鋼瓶秤重系統之玻璃門，以控制開關控制轉盤旋轉，同時也讓「1」、「2」位置之鋼瓶與法碼下移至鋼瓶精秤天平秤盤上，如此來回數次，確認鋼瓶能平穩放在秤盤之上，最後將天平之轉盤位置「1」，控制在秤盤位置之上。
- 2.3.2.3 執行電腦控制器上之「氣體秤重」程式，以進行待校樣品鋼瓶與參考鋼瓶的質量比對，程式並將最後之量測結果存入硬碟中。系統亦可進行手動秤重，可於電腦控制器中的「氣體秤重程式」出現故障時方便系統執行校正工作而不受影響。校正者可使用秤盤轉動控制器依步驟 2.3.2.2 進行手動秤重。
- 2.3.2.4 由校正數據結果可進行待校樣品鋼瓶與參考鋼瓶之質量差；由氣體充填前後待校樣品鋼瓶與參考鋼瓶之間的質量差，可準確估算待校樣品鋼瓶的氣體充填質量（請參照第 3 章節說明）。

2.4 量測系統追溯圖

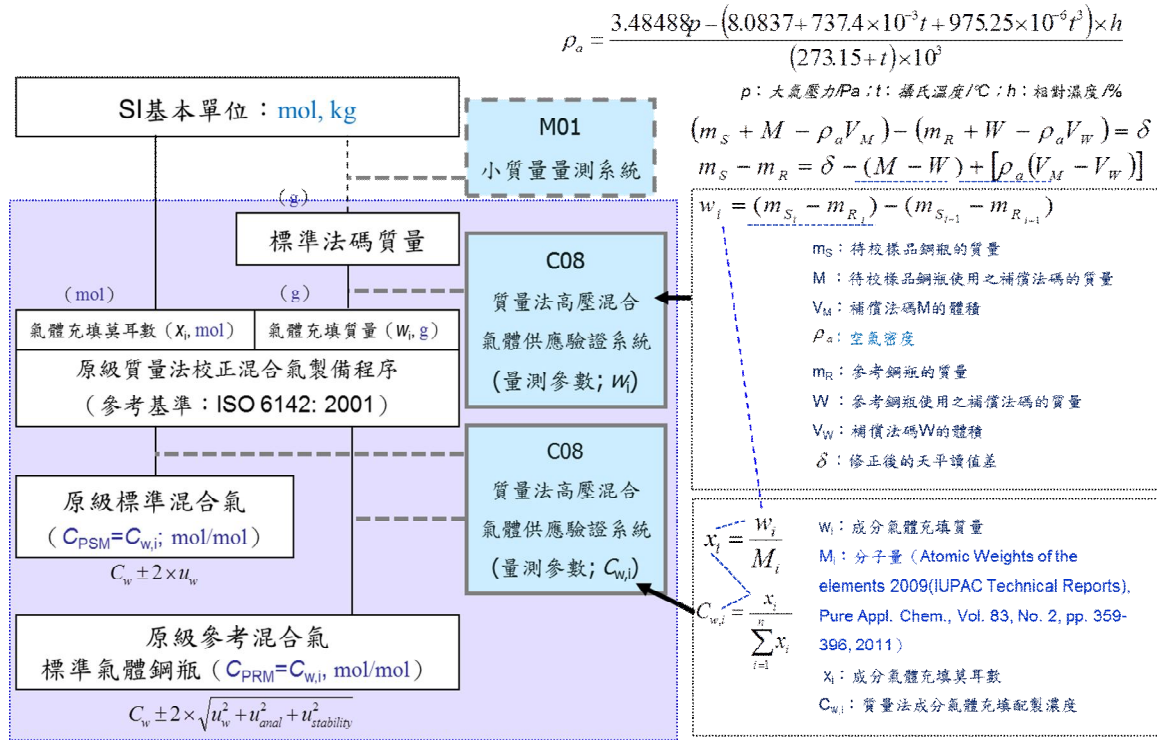


圖 4 量測系統追溯圖

3. 氣體充填質量量測方程式及不確定度分析程序

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鋼瓶質量差量測模式之設計來達到充填質量之準確估算、並降低量測系統的不確定度，此模式稱之為替換法 (Substitution weighing method)。

替換法 (Substitution weighing method) 可用以避免線性誤差 (Linearity errors)，調整誤差 (Adjustment errors) 與天平讀值漂移效應，運作程序與模式如 2.3.2 所述。藉由額外添加補償法碼的輔助，可以將待校樣品鋼瓶與參考鋼瓶之間的質量差降到最小，本系統設定參考鋼瓶與待校樣品鋼瓶在量測過程之質量差在 1.0 g 以內。

本文依據 ISO 6142:2001 [5.1] 所陳述之方法，逐項探討鋼瓶秤重的不確定度來源，以建立氣體充填質量之不確定度評估方程式。待校樣品鋼瓶質量與參考鋼瓶質量之差異之運算公式如下所示：

$$\begin{aligned}(m_S + M - \rho_a V_M) - (m_R + W - \rho_a V_W) &= \delta \\ m_S - m_R &= \delta - (M - W) + [\rho_a (V_M - V_W)]\end{aligned}\quad (2)$$

其中

m_S ：待校樣品鋼瓶的質量

m_R ：參考鋼瓶的質量

M ：待校樣品鋼瓶使用之補償法碼的質量

V_M ：補償法碼 M 的體積

W ：參考鋼瓶使用之補償法碼的質量

V_W ：補償法碼 W 的體積

ρ_a ：空氣密度

δ ：修正後的天平讀值差

$\rho_a (V_M - V_W)$ ：空氣浮力修正項

由上式可知，鋼瓶秤重量測系統之不確定度來源為：

- _ 天平量測之不確定度
- _ 法碼本身之不確定度
- _ 空氣浮力造成的不確定度

依據 ISO 6142 附錄 E 之說明，鋼瓶秤重的不確定度來源可細分如下：

來自於天平與法碼的不確定度

- 天平的讀值 (Readability)
- 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
- 鋼瓶在天平秤盤上的位置 (偏載)
- 所使用的法碼標準件
- 所使用之法碼的浮力效應

來自於氣體鋼瓶的不確定度 (ISO 6142 附錄 E.3)

- 浮力影響
 - 環境氣體與鋼瓶之間的溫度差
 - 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

3.1 天平量測不確定度

鋼瓶秤重的不確定度可藉由重複的鋼瓶質量量測進行估算，所包含的影響因子有：天平解析度，漂移 (Drift)，不正確的零點歸零，鋼瓶在秤盤上的偏載，法碼質量的改變 (在固定溫度下因人為操作，與鋼瓶的連結，以及吸附現象所造成)。本研究根據 ISO 6142 A5.2.1 節之說明，以系統進行鋁製 6 L 鋼瓶的重複量測結果來看，其量測的標準不確定度 (亦即 Pooled experimental standard deviation, s_p) 估算為 3.4 mg，因此

其標準不確定度為 $u = \frac{s_p}{\sqrt{n}} = \frac{s_p}{\sqrt{3}} = \frac{3.4 \text{ mg}}{\sqrt{3}} = 2.0 \text{ mg}$ 。

3.2 標準法碼之不確定度

質量的校正報告通常以約定質量 (Conventional mass) 的方式表示法碼質量與其質量的擴充不確定度，所代表意涵為：此法碼質量等同於在空氣密度為 1.2 kg/m^3 、參考法碼之密度為 8000 kg/m^3 時的質量 [5.2]。在本系統中所使用之法碼為不鏽鋼材，並根據 OIML class E2 之國家標準級法碼進行校正 [5.3]。

一般而言，經過一級校正，其不確定度都很小，但仍需定期追溯校正，本系統因頻繁使用標準法碼，規劃所使用法碼之校正週期為一年。而待校樣品鋼瓶與參考鋼瓶各自所添加之補償法碼的擴充不確定度以每一法碼之擴充不確定度的平方和開根號進行估算。本系統設定參考鋼瓶與待校樣品鋼瓶在量測過程之質量差在 1.0 g 以內。因此，系統進行 ABA 量測模式前後，均使用 1 g 標準法碼添加於參考鋼瓶，其目的為進行天平的線性修正。此外亦針對 1 g 法碼於系統的長期使用紀錄進行彙整，作為系統量測穩定度之品保佐證資料之一。

3.3 空氣浮力造成之不確定度

空氣浮力效應為量測過程中，「實驗室環境條件的差異」以及「被測物的體積差異 (在本系統中意指額外添加之質量輔助標準法碼)」的互相影響下所造成之多重效應。基於大氣密度在批次秤重間會有所改變，必須計算待校樣品鋼瓶與參考鋼瓶之間鋼瓶體積差異的浮力效應修正量。由於鋼瓶體積之量測困難，為避免此差異產生之唯一方法為採用與待校樣品鋼瓶相同型式之鋼瓶作為參考鋼瓶，並保持空氣密度的恆定，較準確的估計方式在秤重過程中進行大氣之溫度、壓力及相對濕度的量測與記錄。

根據 ISO 6142 A5.2.3 節及相關文獻 [5.3]、[5.4] 所述，當溫度介於 $(0 \sim 27)^\circ\text{C}$ 之間，空氣密度可以下列公式進行計算 (其不確定度為 $1 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^3$)：

$$\rho = \frac{3.48488 p - (8.0837 + 737.4 \times 10^{-3} t + 975.25 \times 10^{-6} t^3) \times h}{(273.15 + t) \times 10^3} \quad (3)$$

其中 ρ = 空氣密度 [kg/m^3]

p = 大氣壓力 [Pa]

t = 攝氏溫度 [$^\circ\text{C}$]

h = 相對濕度 [%]

在本系統評估過程中，實驗室溫度介於 $(20 \sim 23)^\circ\text{C}$ ，大氣壓力介於

(1000 ~ 1020) hPa，相對濕度介於 (40 ~ 60) %，根據上述公式計算可得，本系統之空氣密度變化小於 0.0392 kg/m³。在氣體充填質量為 10 g ~ 700 g 的情況下，空氣浮力效應所衍生之量測不確定度約為 4.0 mg，對於運算結果並無顯著影響。

環境條件極端值 (°C, hPa, %RH)	空氣密度 (kg/m ³)
23 °C, 1000 hPa, 60 %RH	1.1692
20 °C, 1020 hPa, 40 %RH	1.2084

根據 ISO 6142:2001 A.5.2.3 節，充填之氣體質量的推估方式是以氣體填充前、後，待校樣品鋼瓶與參考鋼瓶之間的質量差進行計算，充填氣體的質量為氣體填充後的兩鋼瓶質量差 (S₁ - R) 扣除氣體填充前的鋼瓶質量差 (S₀ - R)。每一次量測結果的計算都已將鋼瓶的體積差異納入作考量，所以鋼瓶體積差異所產生的效應可以「相對秤重模式 (Relative weighing)」(使用同一支參考鋼瓶) 抵消。針對氣體充填前後之鋼瓶秤重，系統會藉由添加不同質量法碼，進以控制待校樣品鋼瓶與參考鋼瓶之間的質量差在一定範圍內。因此，在本系統中，總體積的差異主要來自於所使用的法碼，空氣浮力效應對於待校樣品鋼瓶與參考鋼瓶之質量差所造成的影響，可利用公式 (2) 進行量測結果的修正：

$$m_S - m_R = \delta - (M - W) + [\rho_a (V_M - V_W)] \quad (2)$$

其中

m_S ：待校樣品鋼瓶的質量

m_R ：參考鋼瓶的質量

M ：待校樣品鋼瓶使用之補償法碼的質量

V_M ：補償法碼 M 的體積

W ：參考鋼瓶使用之補償法碼的質量

V_W ：補償法碼 W 的體積

ρ_a ：空氣密度

δ ：修正後的天平讀值差

$\rho_a (V_M - V_W)$ ：空氣浮力修正項

依據 ISO 6142:2001 公式 A.4，空氣浮力不確定度公式簡化如下：

$$u_B^2 = \rho_a^2 (dV_M^2 + dV_W^2) + (V_M - V_W)^2 d\rho_a^2 \quad (4)$$

$$dV_i^2 = \left(\frac{m_i}{\rho^2}\right)^2 d\rho^2 + \left(\frac{1}{\rho}\right)^2 dm_i^2 \quad (5)$$

其中 i 為 S_0 、 S_1 、 S_2 、 R

根據上述不確定度來源的評估，以及 ISO 6142:2001 附錄 E 所述之量測系統誤差來源分析，本系統進行不確定度估算之各分項如下表所示：

表 2 鋼瓶質量差之量測不確定度來源

誤 差 來 源	估 算 法
量測過程之整體貢獻 (3.1)	$u_w = \frac{s_p}{\sqrt{n}}$
天平	
- 準確度	以最小解析度之矩形分佈計算 = $u_a = \frac{0.001 \text{ g}}{2\sqrt{3}}$
- 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	自動轉盤防風罩設計，可忽略
- 鋼瓶偏載	自動轉盤鋼瓶定位設計，可忽略
標準法碼 (3.2) 最新版之校正報告	
- 質量不確定度 $u(m_r)$	(以 1 g 法碼校正報告值作計算)
浮力效應引發來源 (3.3)	
- 鋼瓶體積	ABA 量測循環模式，可忽略 (ISO 6142:2001)
- 環境氣體與鋼瓶之溫度差	可忽略 (恆溫後再進行秤重)
- 補償法碼體積差	$u_B^2 = \rho_a^2 (dV_M^2 + dV_W^2) + (V_M - V_W)^2 d\rho_a^2$

3.4 鋼瓶質量差之量測不確定度運算程式建立

$$m_S - m_R = \delta - (M - W) + [\rho_a (V_M - V_W)]$$

組合標準不確定度為：

$$u_c = \sqrt{[c_w \cdot u_w]^2 + [c_a \cdot u_a]^2 + [c(m_r)u(m_r)]^2 + [c_B \cdot u_B]^2} \quad (6)$$

上述各項不確定度可視為獨立不相關，因此靈敏度係數 $c_w = 1$ 、 $c_a = 1$ 、 $c(m_r) = 1$ 及 $c_B = 1$ 。信賴水準 95 % 下之擴充不確定度為 $U = k u_c$ ，其中 k 為信賴水準 95 % 下之涵蓋因子。針對 k 值的選用，ISO 6142:2001 5.1.7 節具體說明如下。除非有特別的因素需選擇不同的 k 值，依據 ISO TC 158，可選用 $k = 2$ 進行擴充不確定度之運算，在常態分佈的假設下，其代表信賴水準達 95 %。以待校樣品鋼瓶 A (鋼瓶編號 FF6199) 充填 70.528 g 2.462 %mol/mol 之 CO₂ in N₂ 混合氣體為例。

操作人員 鄭瑞翔

Target 5000 mol/ mol CO₂ in N₂ 5000 ppm

Calculated Value		Experimental, g	Pressure, bar
T	22 °C		
P	50 bar	R1-R0	pi
Parent A	70.528 g(10.02 bar)		
Parent B	272.92 g		

CO₂ MW 44.0095

N₂ MW 28.0134

A: 2.462% CO₂, 34-31-C-NIST

B: 0.999999 N₂, AL03394

	鋼瓶編號	鋼瓶質量	質量差(R-S)	質量補償法碼, g
Reference	FF8882	7848.5		5+2*2
S ₀	FF6199	7507.3	341.2	200+100+50

		鋼瓶質量	質量差	法碼
Reference	FF8882	7848.5		0
S ₁	FF6199	7577.7	270.8	200+50+20+2

其不確定度分量如表 3 所示。

表 3 鋼瓶氣體秤重之量測不確定度分量表

不確定度源	標準不確定度 u
A. 量測過程	$u_w = \frac{s_p}{\sqrt{n}} = \frac{3.4 \text{ mg}}{\sqrt{3}} = 2.0 \text{ mg}$
B. 天平準確度	$u_a = \frac{0.001 \text{ g}}{2\sqrt{3}} = 0.29 \text{ mg}$
C. 標準法碼	0.0032 mg (for 2.0000032 g)
	0.0032 mg (for 2.0000001 g)
	0.0020 mg (for 5.0000148 g)
	$u^2(m_R) = 2.448 \times 10^{-5} \text{ mg}^2$; $u(m_R) = 0.005 \text{ mg}$
	0.003 mg (for 50.000012 g)
	0.005 mg (for 100.000070 g)
	0.012 mg (for 200.000264 g)
	$u^2(m_S) = 1.780 \times 10^{-4} \text{ mg}^2$; $u(m_S) = 0.014 \text{ mg}$
D. 法碼體積差所造成之浮力效應	$u_B^2 = \rho_a^2 (dV_M^2 + dV_W^2) + (V_M - V_W)^2 d\rho_a^2$ $= 2.7 \times 10^{-2} \text{ mg}^2$ $u_B = 0.165 \text{ mg}$
組合標準不確定度 (u_c) (mg)	3.22 mg
擴充不確定度 U (mg)	6.44 mg

分量表中之不確定度來源 C 與 D 之運算如下所示。

不確定度來源 C：進行真空態之待校樣品鋼瓶的秤重時以 9 g (5 g + 2 g + 2 g) 及 350 g (50 g + 100 g + 200 g) 之質量元件分別修正參考鋼瓶與待校樣品鋼瓶之間的質量差異。秤重過程中， $T = (22.8 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ ， $RH = (51 \pm 1) \%$ ， $P = (1013 \pm 1) \text{ hPa}$ ；以公式進行空氣密度計算可得：1.1861 g/L。341 g 之元件的體積為 $341.0003279 \text{ L} / 8000 = 0.0426 \text{ L}$ 。

空氣浮力項之計算值為 $\rho_a (V_M - V_W) = 1.1861 \times 0.0426 = 0.0506 \text{ g}$

其不確定度為

$$u^2(m_S) = (0.000003^2 + 0.000005^2 + 0.000012^2) \text{ g}^2 = 1.780 \times 10^{-10} \text{ g}^2$$

$$u^2(m_R) = (0.0000032^2 + 0.0000032^2 + 0.000002^2) = 2.448 \times 10^{-11} \text{ g}^2$$

$$dV_S^2 = \left(\frac{350.000346}{8000^2} \right) (0.002)^2 + \left(\frac{1}{8000} \right)^2 (1.780 \times 10^{-10}) = 7.657 \times 10^{-9} \text{ L}^2$$

$$dV_R^2 = \left(\frac{9.0000180}{8000^2} \right) (0.002)^2 + \left(\frac{1}{8000} \right)^2 (2.448 \times 10^{-11}) = 5.063 \times 10^{-12} \text{ L}^2$$

$$d\rho_a = 0.003 \text{ g/L}$$

浮力項之總不確定度：

$$\begin{aligned} u_B^2 &= \rho_a^2 (dV_m^2 + dV_w^2) + (V_M - V_W)^2 d\rho_a^2 \\ &= 1.1861^2 \times (7.657 \times 10^{-9} + 5.063 \times 10^{-12}) + (0.0426)^2 \times 0.003^2 = 2.7 \times 10^{-8} \text{ g}^2 \end{aligned}$$

真空態待校樣品空鋼瓶秤重後與參考鋼瓶的重量差以及其不確定度如下：

算術平均	$(m_{S0} - m_{R0}) = \delta - (M_0 - W_0) + [\rho_a (V_{M0} - V_{W0})]$	-341.20 g
標準不確定度	$u_c =$	3.22 mg

樣品鋼瓶進行 CO₂ in N₂ 氣體充填後，以上述方法進行後續秤重以及量測

不確定度評估，其結果為：

算術平均	$(m_{S1} - m_{R1}) = \delta - (M_1 - W_1) + [\rho_a (V_{M1} - V_{W1})]$	-270.85 g
標準不確定度	$u_c =$	7.02 mg

2.462 % CO₂ in N₂ 所添加之質量為：

$$[-270.86 (\pm 0.00000322)] - [-341.20 (\pm 0.00000702)] = (70.34 \pm 0.0073) \text{ g}$$

4. 量測品保

4.1 品保設計

選定適當的查核標準後，由查核標準在量測系統中的量測結果來判斷量測過程是否在控制之下 (In Control)，以觀察系統的穩定性、及量測過程的不確定度。

4.1.1 量測過程之監控

為瞭解量測過程是否在受控制的情況下進行，分別對 1 g 感量標準法碼每次量測的平均值、及鋼瓶質量量測過程的標準差 (3 次重複的 ABA 模式量測)，長時間觀察所收集實驗數據之 3 倍標準差為管制範圍，進行監控。以 1 g 感量標準法碼質量長時間觀察所收集數據的平均值 A_C 為監控參數，平均值的標準差為 S_C 。

$$\text{管制上限 (UCL)} = A_C + 3S_C$$

$$\text{管制下限 (LCL)} = A_C - 3S_C$$

當單次實驗及量測結果落於管制上下限內，即表此次量測之查核結果在管制界限內。另外，以鋼瓶質量量測過程的標準差 S_w 為監控參數。

$$\text{則管制參數 } S_p = \sqrt{\frac{(v_1 S_{w1}^2 + v_2 S_{w2}^2 + \cdots + v_j S_{wj}^2)}{\sum_{i=1}^j v_i}}$$

$$\text{管制上限 (UCL)} = 3S_p$$

當 $S_w < 3S_p$ 時，即表此次量測之監控參數 S_w 在管制界限內。

4.1.2 監控結果

每次量測，當上述兩監控參數皆落於管制界限內，且無顯著之非隨機性因素之影響，則稱此量測過程為 “In Control”，否則即為 “Out of Control”。

4.2 管制圖

我們將每個校正點獨立做分析、管制，當判斷為 “In Control” 時，本次實驗才屬有效數據。若為 “Out of Control” 時，檢查系統、法碼及環境是否異常並加以改善處理，待各項因素確認無誤後則重做校正。使用之查核標準件：Sartorius，OIML E₂ 級法碼（型號、序號如表 1 所示）。在經過校正值的持續觀測與紀錄之後，系統每年年底進行管制圖的重建與繪製，並以紀錄方式保存於管制紀錄中。

5. 參考資料

5.1 ISO 6142:2001 Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures-Gravimetric method.

5.2 Weights of Classes E1, E2, F1, F2, M1, M1-2, M2, M2-3 and M3, OIML R 111-1, 2004。

5.3 Sartorius C1000 質量比較儀校正法碼之程序，07-3-84-0102，八版，工研院量測技術發展中心，民國 97 年。

5.4 P. Giacomo, Equation for the Determination of the Density of Moisture Air (1981), *Metrologia* 1982, 18, 33-40.

5.5 R. S. Davis, Equation for the Determination of the Density of Moisture Air (1981/91), *Metrologia* 1992, 29, 67-70.