

以 LPWAN 實現電源迴路斷路

◆ 專題報導

專業實驗室簡介

作業管制科 督導 彭雅琪

太陽光電智慧監控與防災應用技術

工研院資通所 S600 經理 黃昭仁

工研院資通所 S600 技術副理 游佩珊

◆ 檢驗技術

以核磁共振技術測定輪胎加工油之海灣區氫原子百分比技術簡介

生化檢驗科 技正 孫思學

生化檢驗科 技正 李靜雯

◆ 儀器介紹

微波消化儀簡介

化學檢驗科 技士 陳宛琳

出版資料

出版單位 經濟部標準檢驗局第六組
聯絡地址 臺北市中正區濟南路1段4號
聯絡電話 02-23431833
傳 真 02-23921441
電子郵件 irene.lai@bsmi.gov.tw
網頁位置 <http://www.bsmi.gov.tw/>
發行人 黃志文

工作小組

主 持 人 楊紹經
召 集 人 陳毓瑛
總 編 輯 賴滢如
編 輯 孫崇文 (生化領域)
林千儷 (技術開發領域)
張家維 (化學領域)
簡勝隆 (電磁相容領域)
劉德聰 (機械領域)
楊柏榮 (材料領域)
吳庭彰 (高分子領域)
陳晉昇 (電氣領域)
陳亭宇 (報驗發證領域)

總 校 訂 賴滢如
網頁管理 王金標 吳文正
印 製 賴滢如
G P N 4710003764

專題報導

專業實驗室簡介

作業管制科 督導 彭雅琪

一、緣起

為配合檢驗制度改變並為引領檢測產業發展(民間實驗室)，本局商品管理政策及市場變化，考量各地產業發展特色，協助各分局發展成為具仲裁能力、具公信力並兼具特殊性、國際性、發展性之專業實驗室，以符合社會需要。

故本局95年11月2日第15次局務會報及96年1月25日第21次擴大業務會報局長指示事項：「請各單位就所屬試驗室之儀器設備、人員配置及工作量等項目，評估各專業實驗室成立之可行性，除應長期擘畫推動外，現行可調整業務，請各單位提供送第六組，召開會議研商規劃，務必儘速完成各項工作。」

二、專業實驗室之執行情形

本組於96年及101年推動2次專業實驗室計畫，分別依電資類、機械類及化工類產品評估，迄今已設置49個專業實驗室(如下表)，並執行62項檢驗及設備移撥(轉)專業實驗室業務。

表 1 本局專業實驗室一覽表

	電資類	機械類	化工類
第六組	斷路器、空氣斷路器、變流器 馬達 電子資訊產品 影音產品 電源供應器、顯示器	吊鈎 鋼纜 鈎環 燃氣器具用排氣管	燃氣用橡膠軟管 PVC 塑膠管
基隆分局	小家電 電動手工具 洗衣機與脫水機	拋棄式打火機 輪式溜冰鞋及滑溜板	文具用品 室內裝修耐燃建材、防火塗料、耐燃壁紙
新竹分局	燈源 大家電	壓力表校正 燃氣台爐、燃氣熱水器、瓦斯罐 衛生陶瓷器、陶瓷面磚	石油製品
臺中分局	3C 鋰電池 校正(電性、溫度) 行動電源	嬰幼兒手推車 嬰兒學步車	高空作業用安全帶
臺南分局	小家電 燈具	個人防護用具(防護頭盔、護目鏡) 安全鞋 職業衛生防護用塑(橡)膠手套 卡式爐、登山爐、丁烷罐	低壓電表塑膠箱體及固定板 飲水用水龍頭
高雄分局	配電器材 電線電纜	高壓容器、鋼瓶閥 金屬製品	塗料(VOC、甲醛)有害重金屬 木製板材 外銷水產品
花蓮分局		壓力鍋	水泥及混凝土製品 紙類 深層海洋水

三、專業實驗室之定義

依據101年5月28日「研商本局及所屬分局業務檢討、調整事項(檢驗部分及後市場管理部分)暨專業實驗室業務分工事宜」第二次會議決議，專業實驗室之功能如下：

- (一) 執行各項檢試驗。
- (二) 檢驗一致性會議及訓練(由第六組統籌規劃辦理)。
- (三) 檢驗技術及標準資料蒐集。
- (四) 標準試作。
- (五) 關鍵檢驗技術建置。
- (六) 能力比對試驗(由第六組規劃，各專業實驗室執行)。
- (七) 代施檢驗機構、商品驗證機構檢驗技術能力監督檢驗技術部份由專業實驗室來負責；第六組以技術專家協助支援)。

四、專業實驗室之效益

因應本局人員及經費逐年調整，成立專業實驗室後可減少設備重覆採購、並節省維護保養費用，節省公帑，提高設備利用率。另可將原來的檢驗人力投入後市場監督業務或發展新技術領域。加上配合各地區產業發展特色整合檢驗資源，養成檢測人員專業技術，提升檢驗效能，使各專業實驗室能更具有專業性、特殊性及發展性。

五、未來工作方向

- (一) 訂定建置專業實驗室評估準則，做為後續專業實驗室建置基準。
- (二) 定期召開專業實驗室檢視會議，適時調整業務分工。

六、參考文獻

- (一) 王金標，本局專業實驗室中長期發展業務規劃之研究，標準檢驗局107年度自行研究計畫，臺北。
- (二) 96年11月29日「經濟部標準檢驗局專業實驗室推動工作報告」專案簡報。
- (三) 101年5月29日「研商本局及所屬分局業務檢討、調整事項(檢驗部分及後市場管理部分)暨專業實驗室業務分工事宜」第二次議紀錄。

太陽光電智慧監控與防災應用技術

工研院資通所 S600 經理 黃昭仁

工研院資通所 S600 技術副理 游佩珊

一、前言

政府為加速臺灣產業轉型升級，提出 5+2 產業創新計畫驅動產業成長，其中「綠能科技」計畫更帶動太陽光電系統性的建置，預計於 2025 年非核家園目標中，規劃再生能源發電佔比達到 20%，太陽光電裝置設置目標容量為 20 GW，預估年發電量達 250 億度電，是我國重要的電力來源之一。

然而，太陽光電之產能需仰賴靠天氣與時間，隨著季節變化發電量亦有所不同，因此在太陽光電發電大規模的建設下，如何透過更多電力相關資訊取得來有效的電力調度，以及強化資訊的連結及整合智慧電網(Smart Grid)，皆是非常重要的議題。除此之外，由於臺灣屬於海島，多數人口集中於大都市中，地狹人稠導致火災的數量也相當多，根據內政部消防署從106年統計至108年3月份為止的統計數據，共發生了66,838起火災事故，累積損失達新臺幣13.8億元(以下同)。若在有建置太陽光電建物上發生火災，為避免灑水導致的電擊進而引發救災人員生命安全問題，會讓建築物自然燃盡後才能救災，而由於台灣地狹人稠，屆時火災導致的損失將難以計量。發展太陽光電智慧感測模組技術，除了更精確地提供電力監控並可進行分析維運發電系統外，最重要的就是避免火災時影響救災進度，進而防止更大規模且難以估計的損失，故搭載具有快速關斷的智慧感測模組的系統就有顯著的重要性。

二、太陽光電系統對於火災災害產生之危害

根據美國消防局(U.S. Fire Administration；USFA)統計美國火災，雖然從2008至2017逐年約有6.2%的下降趨勢(如圖1)，但是在近三年皆超過130萬起火災。相較於臺灣，根據內政部消防署統計，106年發生火災達30,464起，累積損失達6.9億元；107年發生火災達27,922起，累計損失達5.95億元；108年僅統計1月到3月就有8,452起火災，已達0.93億的損失；從106年統計至108年3月份為止的統計數據，共發生了66,838起火災事故，累積損失達13.8億元。

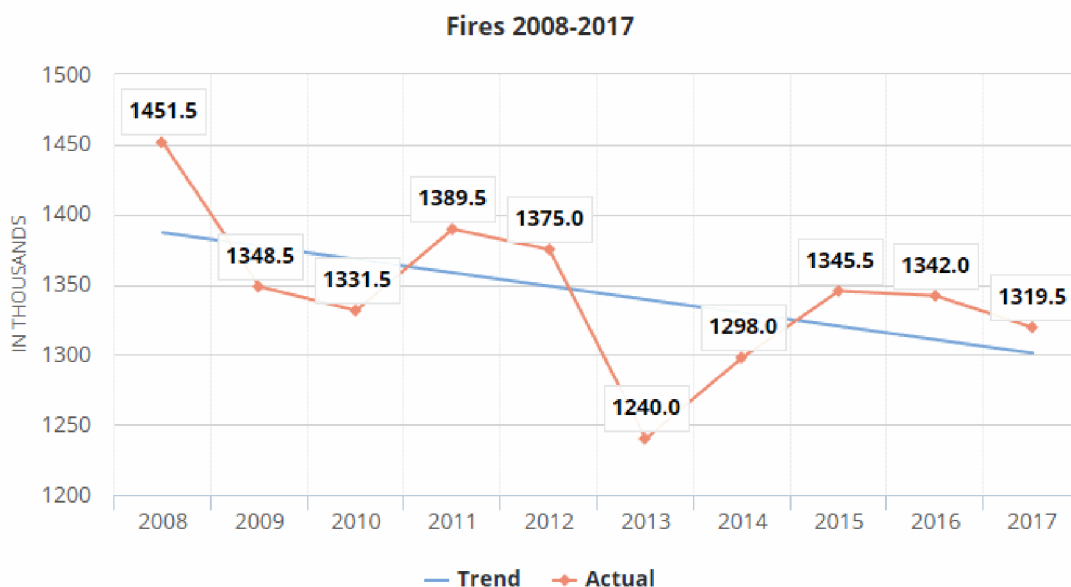


圖1 美國消防局USFA統計自2008至2017的火災發生次數

雖然美國發生火災比臺灣更為頻繁，但美國擁有32,571.9萬人口，國土面積高達9,629,091平方公里，而臺灣擁有2,358.9萬人口，僅有36,191平方公里，其臺灣人口稠密度相較美國達19倍以上，若無法控制火災延燒，將會造成極大的危害。

美國國家消防協會(National Fire Protection Association；NFPA)為了預防火災危害，制定了美國國家電工法規(National Electrical Code；NEC)，其中NEC 690.12特別針對太陽光電火災防範的快速關斷(Rapid Shutdown；RS)規定，藉由將太陽光電電力系統的電壓降低至一定的安全範圍，降低對緊急救援者的電擊危害，避免災害的擴大與救援的危險性。太陽光電系統採用串聯來提高轉換效率並降低成本，但串聯電壓可能高達600V以上，當火災發生時，絕緣披覆受損，就會讓救災人員處於電擊的高風險情況，故NEC 690.12特別制定RS規定，當需要救災時，太陽光電模組陣列邊界外的導體電壓在執行快速關斷後30秒內須降至30V；陣列邊界內的導體電壓在啟動後30秒內須降至80V，避免電擊危害。

美國發展太陽光電產業較早，其火災防範法規也相對於臺灣完整。隨著臺灣政府的大力

推行綠能政策，也不可忽視太陽光電系統衍生火災災害之危害，故採用具有快速關斷的智慧感測模組，將有助於智慧監測與維運並可在火災發生時避免影響救災進度或危害救災人員。

三、智慧感測模組

太陽光電電池模組會透過接線盒連接到具快速關斷智慧模組上，再連接其他太陽光電電池模組(如圖 2)，目前市面上至少有 SolarEdge Optimizer、Tigo TS4 系列與華為(HUAWAI) SmartPSB2000L 可提供符合 2017 版本的 NEC 690.12 的 RS 快速關斷功能，並且部分可提供模組化電力監控功能，進一步可提供維運能力，不同的監控與快速關斷控制將會影響系統的功能與建置成本，以下將探討各種通訊方式的優缺點。



圖 2 智慧感測模組外接建置方式

取自 <https://www.ilumen.be/en/multiple-inverters-per-pidbox-for-solaredge-technology/>。

(一) EIA-485 通訊

EIA-485 過去稱為 RS-485，隸屬於 OSI 模型實體層的電氣特性規定為 2 線、半雙工、平衡傳輸線多點通訊的標準，由電信行業協會(Telecommunications Industry Association；TIA)及電子工業聯盟(Electronic Industries Alliance；EIA)聯合發布的標準，常應用於惡劣的工業及自動化領域，具有可靠且較高的抗雜訊干擾能力。雖然 EIA-485 應用廣泛並且抗干擾能力優異，但一次僅可連接 32 個裝置，使用此通訊技術進行太陽光電的系統建置成本，將會因為額外的線路佈建以連接 EIA-485 訊號進而提高接線複雜度而使成本大幅增加。

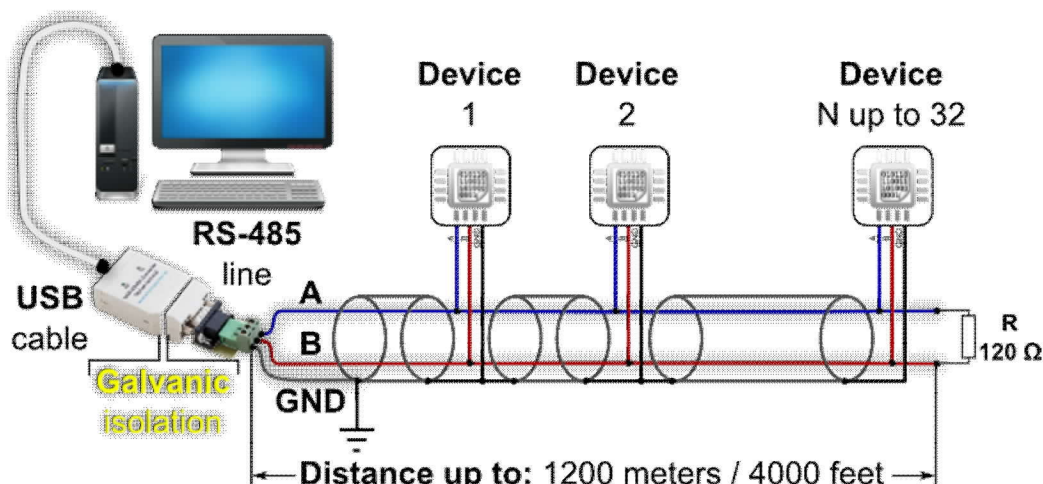


圖 3 EIA-485 連接裝置方式

取自 <http://www.ozeki.hu/index.php?owpn=5851>。

(二) 直流電力線網路(DC Power-Line Communication, DC-PLC)

DC-PLC 係利用既有的太陽光電電池模組與模組間的直流電力線連接方式，通過低頻的 1 kHz 至 500 kHz 載波進行通訊，不需要增加線路佈建成本即可達到通訊功能，是非常經濟的太陽光電系統佈建方式之一，但是由於訊號與電力線共用相同線路，若線路發生異常，將無法進行模組的通訊與控制，在火災發生時將需要有額外控制機制進行保護。以 SolarEdge Optimizer 為例，當連接線路未受到變流器(Inverter)的訊號控制時，SolarEdge Optimizer 將僅提供 1V 左右的開路電壓，以符合 NEC 690.12 標準，但意味變流器的選擇也相當侷限，必須相容於 SolarEdge Optimizer 控制訊號才能使用，在整體的系統維運上並非具有真正的效益。

(三) 低功率廣域網路(Low-Power Wide-Area Network; LPWAN)

LPWAN 是用在物聯網(Internet of Things; IoT)，可以用低耗電進行長距離通訊的無線網路，目前最熱門的 LPWAN 通訊技術包含 Sigfox、LoRa 及窄頻物聯網(Narrowband IoT; NB-IoT)，使用 LPWAN 進行通訊與 PLC 一樣具有線路佈建成本的優勢，由於採用無線通訊，當電力線異常時，可以進一步針對模組監控的電力訊號，線上檢測並快速維運。採用 LPWAN 通訊技術，可實現電力線電源迴路斷路。

	Sigfox	LoRa	NB-IoT
創立年	2009年	2015年	2016年
主要推動者	Sigfox (公司)	LoRa Alliance (聯盟)	3GPP (聯盟)
使用頻譜	非授權頻譜 Sub-1GHZ ISM	非授權頻譜 Sub-1GHZ ISM	1GHZ以下之授權頻譜 (營運商)
使用頻寬	100Hz	125-500KHz	180KHz
最遠傳輸距離	50公里	20公里	20公里
傳輸速率	100bps (低)	300bps-50kbps (中)	50kbps (高)
可連接數量	100萬	25萬	10萬
優勢	1.傳輸距離最長 2.功耗較低 3.提供現有Sigfox基地台及雲端平台 4.全球性網路服務	1.營運成本低 2.功耗較低 3.資料傳輸速率彈性 4.可與多個電信營運商合作	1.使用授權頻譜，干擾較小 2.可維持穩定連線品質 3.可使用現有4G電信基地台 4.無限制傳輸限制

製表:iBT數位建築雜誌

圖 4 熱門 LPWAN 技術比較

取自 http://www.ibtmag.com.tw/new_article.asp?ar_id=25557

各國政府都有開放部分頻段給工業、科學與醫療(Industrial, Scientific and Medical; ISM)機構，不需要許可證或任何費用。所謂的 Sub-1GHz ISM 係指使用低於 1 GHz 頻段進行無線通訊系統。以我國為例，根據國家通訊傳播委員會(National Communication Commission; NCC)通過修正之「低功率射頻電機技術規範」及訂定「行動寬頻業務窄頻終端設備技術規範」其規範重點如下：

1. 「低功率射頻電機技術規範」修正案：增加無線射頻識別器材 (RFID) 之使用頻段，由 922 MHz~928 MHz 修正為 920 MHz~928 MHz，及增訂低功率廣域物聯網射頻器材 (920 MHz~925 MHz) 與低功率海上活動示標器 (926 MHz~928 MHz) 之適用規定。
2. 「行動寬頻業務窄頻終端設備技術規範」訂定案：配合國際間積極推動 LTE-M1、NB-IoT 等電信級物聯網技術之趨勢，業參考相關國際技術規範，訂定窄頻

終端設備之技術規範。

使得 Sigfox 及 LoRa 可以明確使用 920 MHz 至 925 MHz 頻段進行資料傳輸。以通訊頻段方面探討，雖然 NB-IoT 採用授權頻段(Licensed Band)，需要的通訊成本較高，但是通訊品質好、覆蓋率高，直接由電信商營運基站，不用擔心連線的問題，在需要較廣域且分散式的佈建，是相當不錯的選擇。Sigfox 及 LoRa 使用免費的 ISM 頻段，由於此頻段是免費開放，容易造成相同頻段間的訊號干擾問題，而 Sigfox 基站統一由 Sigfox 營運，故不需要擔心連線問題，由於 Sigfox 於跨國間皆有通訊服務，故僅需要支付 Sigfox 便可以享用連線及資料服務。LoRa 則是提供長距離通訊方式，採用 LoRa 技術須自行建置閘道器(Gateway)，若要連接雲端(Cloud)則需要再行與電信商租賃有線網路。

以資料傳輸方面探討，雖然 NB-IoT 及 Sigfox 皆不需要自行搭建基站設備，但是 NB-IoT 及 Sigfox 都有嚴格管制通訊傳輸資料量，相較於 LoRa 建置成本較高且維護較為複雜，但其資料傳輸成本相較於 NB-IoT 及 Sigfox 低相當多，若要進行大數據(Big Data)收集及分析，採用 LoRa 技術較為划算。

以資料服務進行探討，Sigfox 提供資料服務，所有的 Sigfox 皆可以透過 Sigfox 基站傳送到 Sigfox 的雲端資料庫，再透過網站提供相關的數據資訊，但是就無法建置太陽光電電廠的私有網路系統或私有資料庫系統。相較於 NB-IoT 及 LoRa 僅提供網路連線，可建立私有資料庫系統，容易取得資料進行數據分析與再利用，LoRa 更可以建立不對外連線的私有網路系統，僅在電廠內收集相關數據。

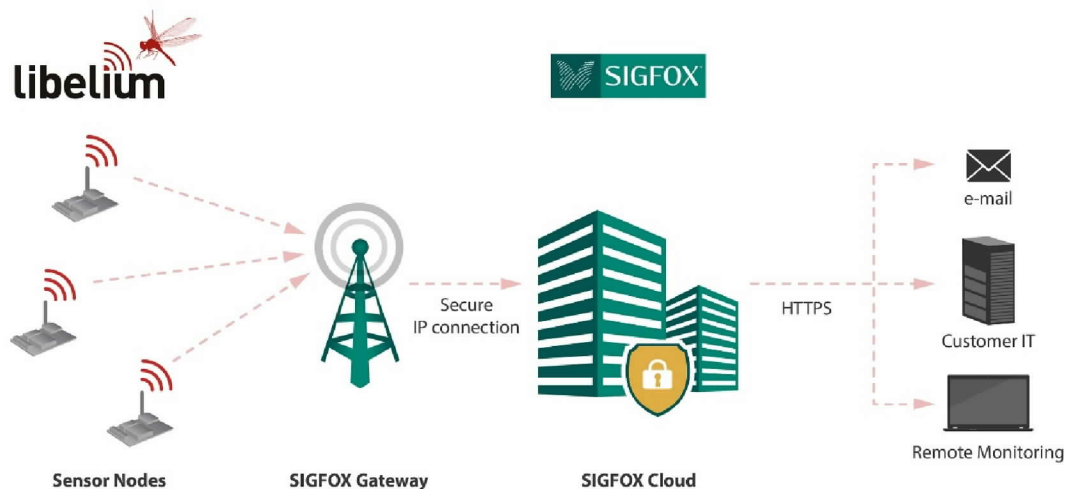


圖 5 Sigfox 連線與資料服務模式

取自 <http://www.libelium.com/sigfox-connectivity-waspote-868mhz-europe-900mhz-us-long-range/#!prettyPhoto>

LPWAN 技術應用於太陽光電系統上，無法簡單說明營運成本問題，對於不同應用將可能有一種適合的通訊方式，甚至可能混用 NB-IoT 及 LoRa 技術，降低營運成本與兼顧大數據分析的優點(如表 1)。

表 1 應用太陽光電 LPWAN 通訊適用性

	Sigfox	LoRa	NB-IoT
基礎建設與營運成本	無	需要	無
網路通訊租賃費用	中	不需費用	高
通訊品質	易受干擾	易受干擾	不易干擾
臺灣網路涵蓋率	> 85%	需自行建置	趨近 100%

允許通訊量	極低	高	中
通訊模組成本	中	高	高
資料服務	Sigfox 付費訂閱	需自行建置	需自行建置

四、智慧監控

目前太陽光電主要以變流器為基礎作為一電力感測單位(如圖 6)，但是一但發生問題，則需要花費比較長的時間確認發生問題的太陽光電電池模組位置。在太陽光電系統新建完成後，較無妥善率與發電效率的問題，但隨著使用時間增加，模組隨時間老化或出問題而導致發電量低，除了無法做線上檢測外，就算離線檢測也非常困難收集到正確的資訊。



圖 6 以變流器作為電力監測單位
取自 <https://billionwatts.com.tw/pixel-view-zh>

SolarEdge Optimizer 可以進行模組級檢測(如圖 7)，更精確分析電力資訊並且提供線上快速維運機制，快速判斷模組老化、異常或損毀，並且可以針對特定太陽光電電池模組進行更換，有助於維持高效率的產電量、維持高妥善率並提供精確的供電資訊。



圖 7 以太陽光電電池模組作為電力監測單位
智慧型太陽能系統提高綠能源使用效益，2014，DIGITIMES

目前尚無整合 LPWAN 並支援 NEC 690.12 規範的應用方案，工研院自行開發設計以

LoRa 為基礎，支援 RS 功能並符合 2017 年版本的 NEC 690.12 標準，並擁有模組級檢測分析能力的智慧感測模組(如圖 8)，並在太陽光電系統上成功測試 RS 功能(如圖 9)，並且支援一般太陽光電系統的變流器。



圖 8 工研院開發 LoRa 具 RS 功能之模組級太陽光電電池智慧感測模組

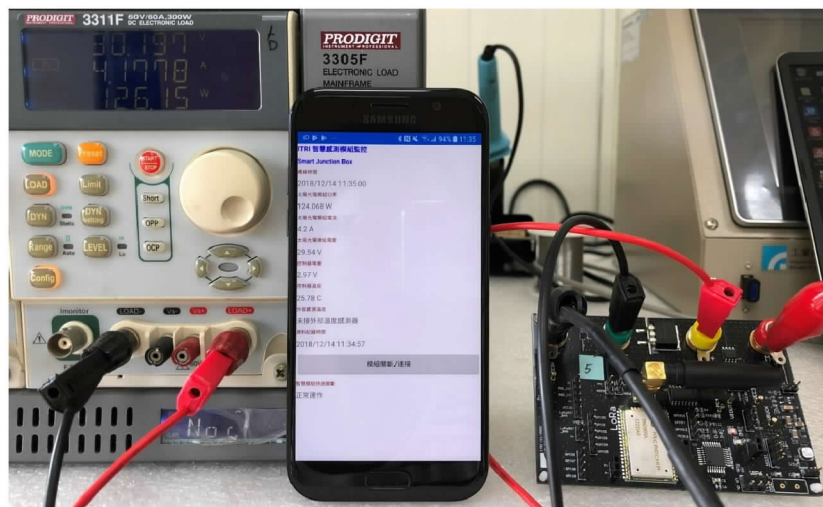


圖 9 以手機 App 進行快速關斷控制測試

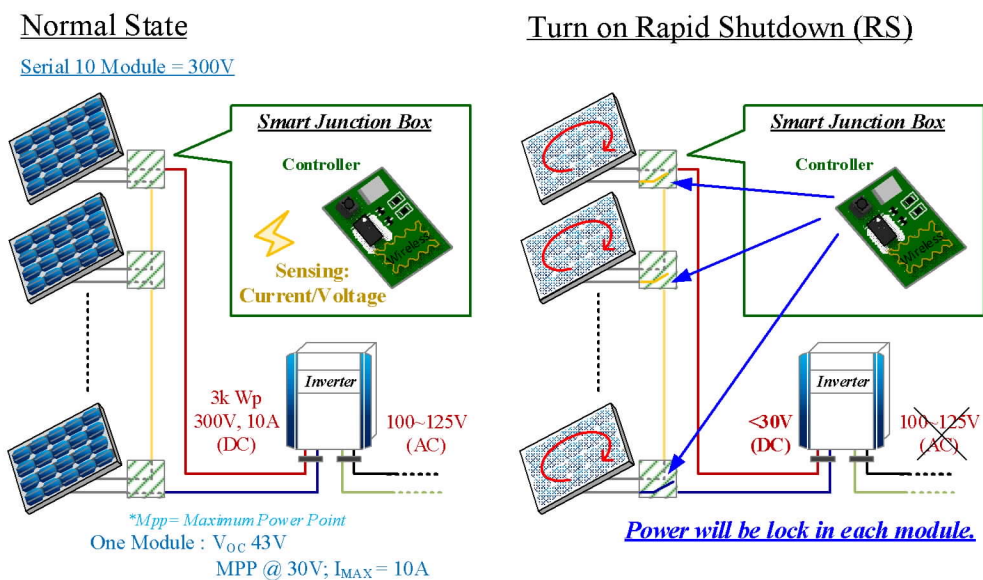


圖 10 以 LPWAN 實現電源迴路斷路技術

五、結論

智慧模組上的通訊技術可隨應用場域不同而有所選擇，推薦採用可靠且低建置成本 PLC 通訊技術，若要進一步採用 LPWAN 技術，若為模組級的電力監控，則建議採用 LoRa 技術；若僅變流器級監測，則建議可採用 NB-IoT 技術；若僅單純電力摘要統計與快速關斷控制，則可採用 Sigfox 技術。雖然臺灣現行法規並未定義太陽光電系統的火災救災安全規範，但避免火災救災因太陽光電系統的高壓造成感電危害，並考慮太陽光電系統妥善率與維運成本，建議採用具快速關斷的模組化智慧感測模組進行建置具有較高品質且保障。

六、致謝

感謝標檢局提供太陽光電智慧感測模組軟硬體開發研究經費，得以完成符合 2017 版 NEC 690.12 標準並以 APP 操作智慧感測模組控制 RS 功能。

七、參考文獻

- (一) U.S. fire statistics, 2019/4/30 檢索，美國消防局(U.S. Fire Administration; USFA)，取自 <https://www.usfa.fema.gov/data/statistics/#tab-1>。
- (二) 102 年至 107 年全國火災次數及火災損失統計表，108/4/30 檢索，中華民國內政部消防署，取自 <https://www.nfa.gov.tw/cht/index.php?act=download&ids=538&path=../upload/pro/attachment/2185653287a86391b58269de4eba6a3c.pdf&title=102-107%E5%B9%B4%E5%85%A8%E5%9C%8B%E7%81%AB%E7%81%BD%E6%AC%A1%E6%95%B8%E3%80%81%E8%B5%B7%E7%81%AB%E5%8E%9F%E5%9B%A0%E5%8F%8A%E7%81%AB%E7%81%BD%E6%90%8D%E5%A4%B1%E7%B5%B1%E8%A8%88%E8%A1%A8%28106%E5%B9%B4%E5%AF%A6%E6%96%BDA1%E3%80%81A2%E3%80%81A3%E6%96%B0%E5%BC%8F%E7%81%AB%E7%81%BD%E8%AA%8D%E5%AE%9A%E6%96%B9%E5%BC%8F%29>。
- (三) 108 年 3 月火災概況暨全國火災次數、起火原因及火災損失統計表，108/4/30 檢索，中華民國內政部消防署，取自 https://www.nfa.gov.tw/cht/index.php?code=list&flag=detail&ids=220&article_id=5966。
- (四) 國家面積一覽，108/4/30 檢索，維基百科(Wikipedia)，取自 <https://zh-yue.wikipedia.org/wiki/%E5%9C%8B%E5%AE%B6%E9%9D%A2%E7%A9%8D%E4%B8%80%E8%A6%BD>。
- (五) 美國人口統計(Demography of the United States)，2019/4/30 檢索，維基百科(Wikipedia)，取自 https://en.wikipedia.org/wiki/Demography_of_the_United_States。
- (六) 臺灣人口，108/4/30 檢索，維基百科(Wikipedia)，取自 <https://zh.wikipedia.org/wiki/%E8%87%BA%E7%81%A3%E4%BA%BA%E5%8F%A3>。
- (七) National Fire Protection Association, 2017, National Electrical Code Handbook, United States.
- (八) Multiple inverters per PIDbox for SolarEdge technology, 2019/4/30 檢索，Lemun，取自 <https://www.ilumen.be/en/multiple-inverters-per-pidbox-for-solaredge-technology/>。
- (九) 設計指南 RS-485：通信方式依然最可靠，2017，maxim integrated，中國大陸。
- (十) RS485 modbus connection, 2019/5/1 檢索，OZEKI 10，取自 <http://www.ozeki.hu/index.php?owpn=5851>。
- (十一) 一探究竟 Sigfox、LoRa、NB-IoT-物聯網世代的無線傳輸技術，108/4/30 檢索，iBT 數位建築，取自 http://www.ibtmag.com.tw/new_article.asp?ar_id=25557。
- (十二) 新聞稿 106/12/06，108/4/30 檢索，國家通訊傳播委員會，取自 https://www.ncc.gov.tw/chinese/news_detail.aspx?site_content_sn=8&sn_f=38384。
- (十三) Libelium Sensors Connect with Sigfox for Smart Cities and the IoT, 2019/4/30 檢索，

Libelium，取自 <http://www.libelium.com/sigfox-connectivity-waspmote-868mhz-europe-900mhz-us-long-range/#!prettyPhoto>。

(十四) 太陽能 PV 串列監控系統-Pixel View，108/5/1 檢索，盛齊綠能，取自 <https://billionwatts.com.tw/pixel-view-zh>。

(十五) 智慧型太陽能系統提高綠能源使用效益，2014，DIGITIMES。

檢驗技術

以核磁共振技術測定輪胎加工油之海灣區氫原子百分比技術簡介

生化檢驗科 技正 孫思學

生化檢驗科 技正 李靜雯

一、前言

有鑑於多環芳烴(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAHs)對環境破壞的疑慮，歐盟指令 Directive 2005/69/EC 規定自 2010 年起市售輪胎所使用的加工油(extender oil)依國家標準測得的海灣區(Bay region)氫原子百分比必須低於 0.35%(如圖 1)，目的在限制含過量多環芳烴加工油的使用。

相關的國家標準 CNS 15289 (等同 ISO 21461:2012，以下簡稱國家標準)，雖然已經和歐盟同步但至今國內並無可提供執行標準的檢測單位，國家標準技術委員會依認為加工油的使用可增強輪胎抓地力，而且輪胎中的加工油並不容易直接釋放到環境，考慮國內現況暫不列為應施品目，本文以下簡單介紹相關技術。

二、原理說明及結果討論

相較於一般消費商品，輪胎屬於被大量使用而且不可被取代的產品，依使用的需求產生了各式各樣輪胎商品，就硫化橡膠製品而言輪胎複雜的程度(如圖 2)遠超過一般商品，由於輪胎相關材質研究有相當的商業價值，公開的文獻相當欠缺，常見輪胎配方包括橡膠、碳黑、加工油、充填劑及架橋劑等成分，其中加工油因來源不同多少含有多環芳烴成分。

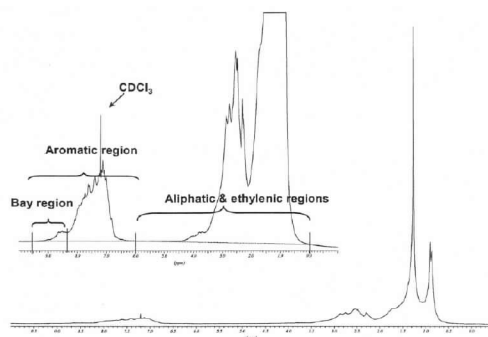


圖 1 輪胎加工油之氫核核磁共振光譜
依氫譜之化學位移(δ)將訊號

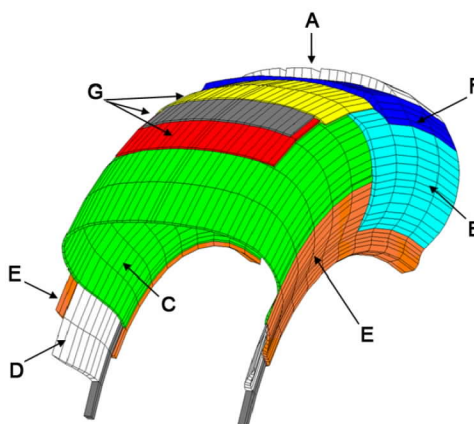


圖 2 輪胎結構圖例
說明：A 胎面膠、B 胎邊膠、C

分為脂肪族與乙烯基區(0.2~5.8 ppm, 加工油的主要成分)、芳烴區(6.0~9.5 ppm, 主要為所含的芳烴雜質)及海灣區(8.3~9.5 ppm, 主要為多環芳烴中的海灣區氫原子所貢獻, 如圖 3), 依以上三個區域的積分值比率計算海灣區氫原子百分比, 做為加工油中多環芳烴含量的指標

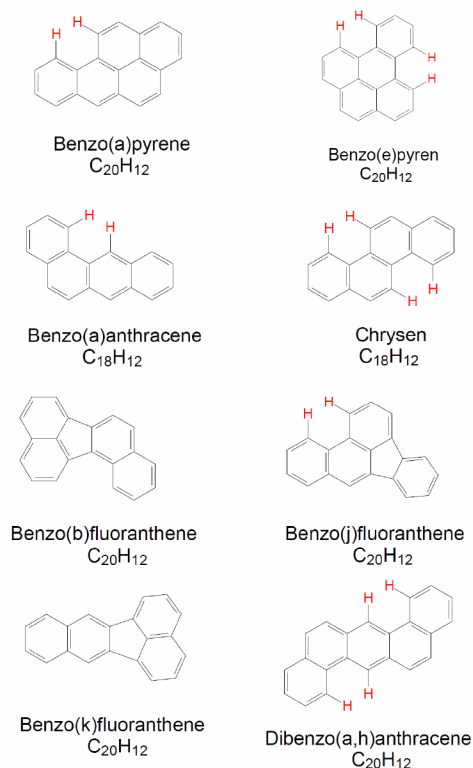


圖 3 歐盟指令 (Directive 2005/69/EC) 附錄中所列管的 8 種多環芳烴物質名稱(簡寫)及其所含的海灣區氫原子, 其它氫原子依慣例省略

多環芳烴(如圖 3)係橡膠加工油的雜質, 如果使用含多環芳烴過量的加工油所製造的輪胎, 最終多環芳烴會釋放到環境, 因此需要限制加工油多環芳烴的含量。多環芳烴係指 2 個以上芳環組成之有機化合物, 已知的多環芳烴估計約有上千種, 多環芳烴類的化合物分子結構對稱, 化學穩定性高, 易持續累積而擴大污染作用, 這化學品受到列管的數目正逐年增加中。

圖 3 所示歐盟列管的 8 種多環芳烴為例, 多環芳烴所含的氫原子全是芳烴區, 僅部分的多環芳烴具有海灣區氫原子, 個別多環芳烴對海灣區氫原子百分比的貢獻需視所含海灣

內襯膠與胎體層、D 三角膠、E 防擦膠、F 胎面底膠、G 環帶層, 輪胎依功能需要膠質組成非常複雜, 除了各膠質外還可能包括鋼絲網及簾布等非膠質部分, 由輪胎商品採樣需要專門的工具以及鑑別輪胎部位和裁切的技術

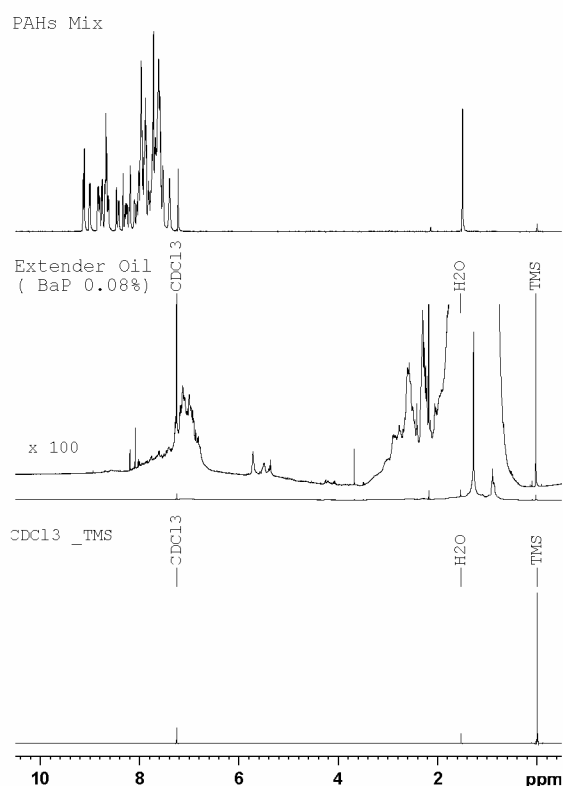


圖 4 氫核磁共振光譜由下而上依序: 空白溶劑、由輪胎萃取純化後的加工油樣品(橡膠中心提供)及多環芳烴混合物

區氫原子的數目決定，因此海灣區氫原子百分比僅能視為多環芳烴的含量的指標，但不能精確換算相對氣相層析法的多環芳烴含量。

以往多環芳烴的檢測方式以氣相層析為主，檢測較繁複而且只能偵測預先設定的多環芳烴種類，但可以確切檢出特定種類之多環芳烴，相對地核磁共振法是一項新興的技術，依待測樣品所含氫原子的化學位移(如圖 1)評估多環芳烴含量，因為氫原子核自旋及電子遮蔽交互作用的結果，個別氫原子因所在化合物結構的位置不同會感受到不同的有效區域磁場，化學位移即是個別氫原子所感受到不同的有效區域磁場的指標，多環芳烴中的海灣區氫原子因為化學結構特性，其化學位移遠高於其它加工油成分的氫原子，以海灣區氫原子百分比可以快速評估加工油中所含多環芳烴是否過量，但對於混合物中單一成分的鑑別力不如氣相層析法。

圖 4 為輪胎加工油及相關樣品之核磁共振氫核圖譜，由下而上說明如下：下圖為空白溶劑(CDCI₃+TMS)，分別可以看見四甲基矽烷(TMS)、殘留的水分及氘化不完全的氯仿(CHCl₃)，以上的訊號並非來自輪胎加工油，因此計算海灣區氫原子百分比需要扣除這些干擾；中圖為橡膠中心提供之淨化後的輪胎加工油圖譜，由於加工油的成分以脂肪族與乙烯基區為主(化學位移 0.2~5.8 ppm)，需要放大圖譜芳烴區的部分才能看到海灣區(化學位移 8.3~9.5 ppm)訊號，測得海灣區氫原子百分約 0.08%，低於容許量 0.35%，由於所含的比率相當小，因此國家標準中訂有特別的數據處理方式，以減少因數據處理不同而產生的誤差；上圖為本組配製多環芳烴混合溶液，由上圖可見多環芳烴的訊號全在芳烴區(化學位移 6.0~9.5 ppm，包括海灣區)，海灣區的訊號也有相當的專一性，可以明顯區別加工油的主要成分(脂肪族與乙烯基區)，足以推定加工油中多環芳烴的存在。

三、結論及未來規劃

輪胎加工油之海灣區氫原子百分比檢驗由於所涉及的技術較廣泛而且國內檢驗需求有限，因此至今並沒有國內單位提供本項檢驗服務，本組已建立萃取後加工油之核磁共振分析技術，目前尚欠缺輪胎取樣及純化所需要特殊工具及專業，需由其它單位協助。國家標準技術委員會考慮國內現況暫不列為應施項目。

四、參考文獻

- (一) Directive 2005/69/EC Amending for the 27th Time Council Directive 76/767/EEC on the Approximation of the Laws, Regulations and Administrative Provisions of the Member States Relating to Restrictions on the Marketing and Use of Certain Dangerous Substances and Preparations (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Extender Oils and Tyres), European Parliament and Council.
- (二) CNS 15289 :2016 硫化橡膠製品中加工油之多環芳烴含量測定法，經濟部標準檢驗局。
- (三) ISO 21461 :2012 Rubber—Determination of the Aromaticity of Oil in Vulcanized Rubber Compounds.
- (四) C7/GF/csteeop/PAHs/12-131103 D(03) Opinion of the Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE) on “Questions to the CSTEE Relating to Scientific Evidence of Risk to Health and the Environment from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Extender Oils and Tyres” European Commission 2003
- (五) “Replacement of Highly Aromatic Oils in Tyres Frequently Questions” STRO (Scandinavian Tire & Rim Organization)
- (六) ISO/TC 45/SC 3N 2011 Rubber – Determination of Aromaticity of Oil by NMR Spectroscopy, ISO 2011

- (七) 洪偉玲等，102 年，建立橡膠製兒童玩具中含有歐盟列管之危害化學物質-多環芳香烴(PAHs)檢測方法，經濟部標準檢驗局高雄分局自行研究。
- (八) 錢鋒銘等，104 年，以氣相層串聯質譜儀檢測童鞋中多環芳香烴化合物(PAHs)之探討，經濟部標準檢驗局台南分局自行研究。
- (九) 劉冠麟等，101 年，硫化橡膠製品中加工油多環芳香烴之 NMR 測定方法研究，經濟部標準檢驗局第六組自行研究。

儀器介紹

微波消化儀簡介

化學檢驗科 技士 陳宛琳

一、前言

微波消化(Microwave Digestion)為試驗樣品前處理步驟，以微波為熱量來源，在高溫、密閉空間條件下，利用酸液(亦稱為消化液)將試驗樣品基質消化分解，使待測物溶解，以進行後續儀器分析。有別於在 1 大氣壓下的開放式消化反應，密閉系統的微波消化因壓力蓄積，使消化反應溫度可高於消化液在 1 大氣壓的沸點，藉由反應溫度的提升，可減短消化時間，降低人力操作成本，消解更完全以降低後續儀器分析的基質效應，減少腐蝕性酸液使用量且避免揮發性元素逸散(例如：汞)。

二、構造及原理

微波消化儀可分為兩大類：箱型微波消化儀、加壓式微波消化儀。
箱型微波消化儀是將樣品個別放入獨立、密閉、耐高壓的鐵氟龍反應瓶組中，結構示意圖如圖 1。在微波加熱過程中，藉由瓶內氣態消化液與樣品分解產生的氣體使壓力累積，消化液沸點上升，反應溫度亦同時提高，關鍵的消化瓶組耐壓性決定反應溫度，同批次試驗樣品需具高同質性，消化條件(反應壓力、溫度、試樣種類及重量)應盡可能一致。

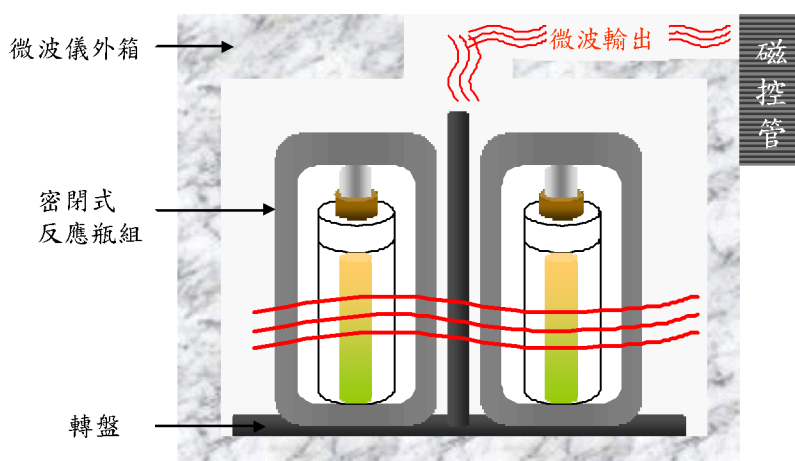


圖 1 箱型微波消化結構示意圖

加壓式微波消化儀的消化反應則是多個消化管在單一不鏽鋼反應腔內進行，結構示意圖如圖 2，反應步驟如下：。

- 1：將樣品架放入已裝填基載溶液(Base Load)的微波反應艙內。
- 2：利用不鏽鋼夾將反應艙上鎖。
- 3：以惰性氣體預加壓反應艙至 30~50 bar。
- 4：微波輸出，所有樣品皆在同一壓力及溫度下進行消化反應。
- 5：反應結束後，快速冷卻反應艙。
- 6：儀器自動洩壓
- 7：消化反應完成。

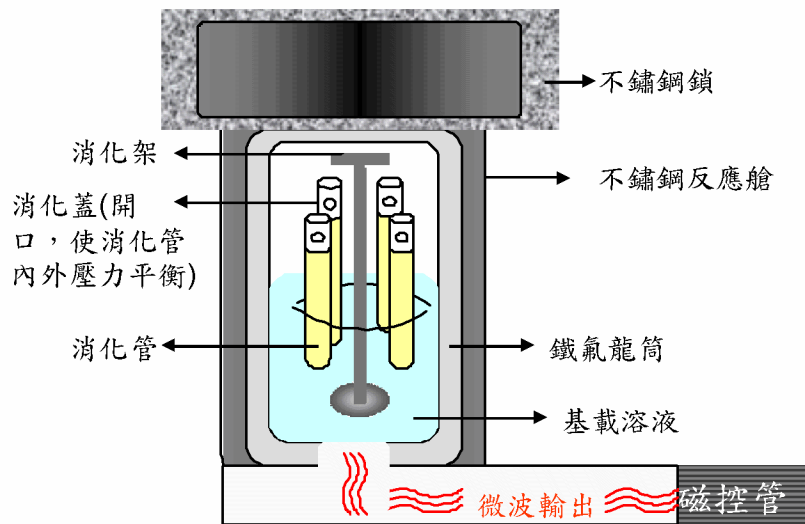


圖 2 加壓式微波消化儀結構示意圖

在微波能量輸出前，先將反應艙壓力提升至 30~50 bar，可避免沸騰狀態發生，是加壓式微波消化儀的關鍵步驟。當反應溫度上升，反應艙內也壓力也同時增加，消化反應溫度恆小於沸點，全程在液態下進行(反應壓力與溫度示意圖如圖 3)，可避免揮發性物質逸散及試管內樣品交叉感染，並藉由外層的不銹鋼夾達到超高耐壓，樣品在同一艙體下反應，消化管內外壓力平衡，因此，不需要有鎖瓶的動作，承載樣品的消化管無須具備密閉性。

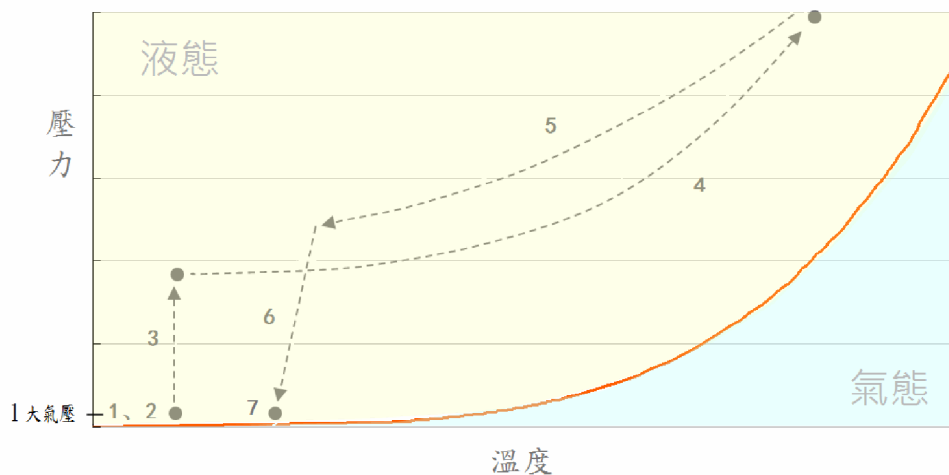


圖 3 加壓式微波消化儀內反應壓力及溫度示意圖。橘色曲線為沸點。

三、應用與結論

兩種微波消化儀特性整理於表 1。

表 1 微波消化儀比較表

主機類型	箱型微波消化儀	加壓式微波消化儀
樣品特性	同批次樣品需高同質性	同批次樣品可多樣化
消化條件	消化條件應盡可能一致，且瓶組位置需具有對稱性	在單一高溫高壓不鏽鋼反應艙中消化
反應溫度及壓力	因瓶組而異，可分為 180°C 以下、180~220 °C、220 °C 以上適用瓶組，最大耐壓 80~100bar	瞬間最大耐壓 199 bar、300 °C，持溫建議最高 280 °C
消化瓶(管)特性	鐵氟龍瓶組，並利用耐壓夾套及工具鎖瓶確保其密閉性	拋棄式玻璃管、鐵氟龍管(消化液含氫氟酸使用)或石英管(微量分析使用)，同批次樣品可因性質選擇不同材質的消化管

箱型微波消化儀優勢在於主機價格門檻低，發展較為成熟且機種選擇多，不同反應溫度適用不同耐壓瓶組，若消化溫度在 230°C 以下，且試驗樣品為單一性質且重覆性高，可選擇箱型微波消化儀，但鐵氟龍瓶組為耗材且價格昂貴。

加壓式微波消化儀主機價格門檻較高，適用消化溫度、壓力較嚴苛（230°C、80 bar 以上）的樣品。消化管的選用僅須考慮消化反應特性，例如使用氫氟酸消化須採用鐵氟龍消化管、微量分析則建議用石英消化管，其餘反應可選用拋棄式玻璃試管，大幅降低耗材價格，減少消化管清潔步驟。異質性高的樣品可同批次消化，但須嚴格遵守日常及實驗後保養步驟，避免酸液殘留，使不銹鋼主體零件損壞。

四、參考文獻

- (一) Performance Characteristics of the Milestone Ultrawave : The Single Reaction Chamber(SRC) advantage, Milestone Tech Note UW-001，2019/03/28 檢索，取自 <http://milestonesci.com.powweb.com/phocadownload/uw-technote001.pdf>
- (二) Anton Paar Multiwave 7000: Microwave Digestion System with Pressurized Digestion Cavity
- (三) Milestone ultraWAVE 全自動微波消化高壓釜簡報，利泓科技有限公司提供。