

团体标准

T/YNIA

非织造材料中生物碳含量检测方法

Bio-based carbon test of nonwoven materials

征求意见稿

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上

目 次

前 言	3
1. 范围	4
2. 规范性引用文件	4
3. 术语和定义	4
4. 原理	5
5. 检测	5
6. 校正因子	6
7. 计算方法	6
8. 试验报告	7
附录 A	9
附录 B	13
附录 C	17
附录 D	21

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由上海长三角非织造材料工业协会提出。

本文件起草单位：南通大学、山东奥博环保科技有限公司、安徽丰原生物纤维股份有限公司、北京服装学院、南通崇天纺纱有限公司、余姚市龙翔水刺热轧无纺有限公司、诺斯贝尔化妆品股份有限公司、常熟市依威无纺布制品有限公司、宜兴市鸿大高创科技有限公司、青岛格诚经纬生物科技有限公司、中国科学院宁波材料技术与工程研究所、江苏启宸新材料有限公司、山东恒鹏卫生用品有限公司。

本文件主要起草人：张伟、张延青、郑德富、陈中碧、汪滨、戴家木、褚文泉、周玲霞、郝景标、陈鹏、顾雪峰、李仁义、林跃东、邵世忠、陈鹏、许承彬、吴锦鸿。

非织造材料中生物碳含量检测方法

1. **范围** 本文件适用于生物基非织造材料测试,其包括不仅限于非织造材料成品、纤维材料、助剂等。

2. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 5709 纺织品 非织造布 术语

GB/T 39514 生物基材料术语、定义和标识

ISO 16620-2 Plastics-Biobased content-Part 2: Determination of biobased carbon content

3. 术语和定义

GB/T 39514 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1. 生物基材料 **bio-based materials**

由生物质为原料或(和)经由生物制造得到的材料。

3.2. 生物基非织造材料 **bio-based nonwoven materials**

以生物质为原料制备的非织造材料。

3.3. 总碳含量 **total carbon**

单位质量样品的放射性碳与总碳的比值。

3.4. 总有机碳含量 **total organic carbon**

通过燃烧转化成 CO₂ 的碳量,不包括通过酸处理释放出 CO₂ 的碳量。

3.5. 生物基碳含量 **biobased content**

单位质量样品的放射性碳与总有机碳的比值。

3.6. 放射性碳 **radiocarbon**

碳元素的放射性/同位素 ¹⁴C 有 8 个中子, 6 个质子和 6 个电子。

3.7. 现代碳百分比 **percent modern carbon (pMC)**

样品中 ¹⁴C 同位素数量的标准和标准化值,是相对于标准化和标准草酸标准参比物质 NIST SRM4990b, NIST SRM4990c 或蔗糖(NIST SRM8542)的 ¹⁴C 同

位素计算得到。

NIST SRM4990b、NIST SRM 4990c、NIST SRM8542 等为一种商标名称，由美国国家标准与技术研究院提供。

4. 原理

化学物质中的 ^{14}C 来源于空气中的 CO_2 ，在大气平流层和对流层之间的过渡地带由二次宇宙射线的中子轰击单原子而生成。由于其放射性衰变，化石制品中不会有超过 2 万~3 万年的 ^{14}C 。因此， ^{14}C 含量可用来追踪空气中 CO_2 合成的化学物质，特别是最近年代生产的生物制品。

为检测制品中 ^{14}C 含量，首先需要将制品中的 C 全部转换为气态的 CO_2 并定量回收，通过如下方法检测 ^{14}C 同位素丰度。

——方法 A：加速器质谱（Accelerator mass spectrometry, AMS），指加速器与质谱分析相结合的一种核分析技术；

——方法 B：液体闪烁计数法（Liquid scintillation-counter method, LSC），指通过闪烁分子检测 ^{14}C 放射性衰变过程中释放的 β 粒子来间接确定 ^{14}C 丰度的方法；

——方法 C： β -电离法（Beta-ionization, BI），指通过盖革弥勒计数器检测 ^{14}C 放射性衰变过程中释放的 β 粒子来间接确定 ^{14}C 丰度的方法。

5. 检测

5.1. 样品选取

5.1.1. 检测前处理

根据 ISO609、ISO8245、ISO10694、ISO15350、ISO17247、ASTM D5291-16、ASTME1019 或 EN13137 测定样品的总有机碳含量。（主要用于确定有机成分，排除无机盐等所包含的放射性碳，过程比较繁琐，是否有必要？）

收集的样品应按要求存放，空气中的 CO_2 不能混入样品所转化的 CO_2 及检测相关容器中。

在取样阶段需对实验体系检查空气中 CO_2 的泄露情况。

待测样品均需经过可挥发性物质排除处理（主要用于排除样品中包含的水或有机溶剂，以免影响实验结果）。

5.1.2. 布片状样品

5.1.2.1 若面密度 $<10\text{g}/\text{m}^2$ ，选取最小面积为 $2\text{m}\times 2\text{m}$ 的样品不少于5份用于方法B或方法C，或选取最小面积为 $1\text{m}\times 1\text{m}$ 的样品不少于5份用于方法A；

5.1.2.2 若面密度 $\geq 10\text{g}/\text{m}^2$ ，选取最小面积为 $1\text{m}\times 1\text{m}$ 的样品不少于5份用于方法B或方法C。

5.1.3. 纤维状样品

5.1.3.1 若为单组分纤维，选取最小质量为5g的样品不少于5份用于方法B或方法C，或选取最小质量为10mg的样品不少于5份用于方法A；

5.1.3.2 若为复合纤维，选取最小质量为5g的样品不少于5份用于方法B或方法C。

5.1.4. 助剂类样品

选取最小质量为5g的样品不少于5份用于方法B或方法C，或选取最小质量为10mg的样品不少于5份用于方法A。

5.2. 样品前处理

用于 ^{14}C 检测的样品前处理方法如附录A所述。

5.3. 检测方法

方法A、方法B和方法C的检测方法分别如附录B、附录C和附录D所述。

5.4. 仲裁方法

当方法A与方法B或方法C的检测结果出现较大差距时，以方法A的检测结果为主要参考。

6. 校正因子

由于近几十年对化石碳的大量排放， $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值逐年降低，因此在测量时需得知不同年份的100%生物基材料的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值（记为REF），并以此为参照得到该年份的生物碳含量。对于可能出现的样品生物碳含量测量值高于100%的情况，其可能是由于样品为往年的生物基材料。

7. 计算方法

按照总生物基碳含量与总有机碳含量的比值给出，计算公式如下（结果用百分比表示）：

$$x_B^{TOC} = \frac{x_B}{x^{TOC}} \times 100$$

式中：

x_B ——以质量计的生物基碳含量，%；

x^{TOC} ——样品的总有机碳含量，%。

x_B^{TOC} ——样品总有机碳中的生物基碳含量，%。

其中， x_B 的测量将根据方法的不同而有所区别。

若使用方法 B 或方法 C，则

$$x_B = \frac{{}^{14}\text{C}_{activity}}{13.56 \times \frac{REF}{100} \times m} \times 100$$

式中：

${}^{14}\text{C}_{activity}$ ——使用方法 B 或方法 C 测得的样品 ${}^{14}\text{C}$ 活性，单位为 dpm；

REF ——样品中生物质 100%生物碳的参考值，单位为 pMC；

m ——样品的质量，单位为克（g）。

若使用方法 A，则

$$x_B = x^{TC} \times \frac{\frac{pMC(s)}{100}}{\frac{REF}{100}} = x^{TC} \times \frac{pMC(s)}{REF}$$

式中：

x^{TC} ——样品的总碳含量，%；

$pMC(s)$ ——样品的测量值，单位为 pMC；

8. 试验报告

- 1) 报告编号；
- 2) 测试样品；
- 3) 样品制备；
- 4) 储存条件；
- 5) 测定 ${}^{14}\text{C}$ 含量的测试方法；
- 6) 测定总碳含量和总有机碳含量的试验方法；
- 7) 碳转化方法；
- 8) 样品总有机碳含量，用百分比表示；

- 9) 样品总有机碳中的生物基碳含量，用百分比表示；
- 10) 样品接收日期和测试日期。

附录 A

将样品碳转化为适合测定 ^{14}C 的样品的步骤

A.1 总则

本附录描述测定 ^{14}C 准备样品的步骤。

测定样品中 ^{14}C 的含量，应在氧气中燃烧来完成将碳转化为 CO_2 。必要时，可使用助燃剂以确保碳完全氧化成 CO_2 。

对于某些液体样品，不需要转化成 CO_2 ，可直接使用 LSC 测量 ^{14}C 含量。

A.2 样品准备

A.2.1 概述

生物基聚合物的 ^{14}C 含量由样品燃烧产生的 CO_2 确定。将样品转化为 CO_2 用于测定 ^{14}C 含量，可采用以下三种方法：

- 在量热弹内燃烧 (A.3.1)；
- 管式炉内燃烧 (A.3.2)；
- 在实验室规模燃烧装置中的燃烧 (A.3.2)。

在燃烧的情况下，它取决于用于测量 ^{14}C 含量的方法，如何收集准备成形的 CO_2 。

使用方法 A 时，有以下三种选择：

- a) 将形成的 CO_2 直接收集在带有 CuO 的气囊或密封石英管中；
- b) 在 4mol/L NaOH 溶液中吸收 CO_2 ；
- c) 使用固体吸收基（通常是固定在二氧化硅载体上的 NaOH 或 KOH （例如 Carbotrap®₂））吸收 CO_2 。

由于方法 A 只需要几毫克的含碳物质，因此可以使用含有几毫克 CO_2 的样品材料。

对于方法 C，如果样品中碳总量至少为 2g ，则允许在气袋、气阀瓶或 NaOH 溶液中直接收集 CO_2 。

对于方法 B，燃烧后可能有以下三种选择：

- a) 在氨基甲酸酯溶液中直接吸附形成的 CO_2 （合适的含有氨基的 CO_2 吸收溶液，例如乙醇胺中的 1mol/L 3-甲氧基丙胺，或 Carbo-Sorb®³）；
- b) 在 2mol/L NaOH 溶液中吸附 CO_2 ，并将 NaOH 溶液中的 CO_2 转移到氨

基甲酸酯溶液中；

- c) 将 CO_2 直接转化为苯。

在某些情况下，必须确定取样溶液中的总碳酸盐含量。若在氨基甲酸酯溶液中直接取样，可在取样之前和之后通过称重采样法来确定碳酸盐含量。在 NaOH 或 KOH 溶液中取样，可通过标准法如滴定法测定碳酸盐含量。通过方法 B 或方法 C 可以直接测量氨基甲酸酯溶液中的 CO_2 ，通过方法 A 可以测量从氨基甲酸酯溶液再生 CO_2 中的石墨。

A.2.2 试剂和材料

- a) 氨基甲酸酯溶液。
b) 闪烁介质。
c) 玻璃瓶（带塑料螺旋盖的标准玻璃样品瓶，能耐 4 mol/L NaOH ）。
d) 4 mol/L NaOH ，吸收液。

对于无碳酸吸收液的空白对照，使用新打开的 NaOH 颗粒容器即可。在少量水中溶解 NaOH 颗粒（溶解过程中产生的热量会增强溶解过程）。少量的沉淀是 Na_2CO_3 存在的标志。通过倾析分离，将几乎不含碳酸盐的溶液稀释至所需体积。由于 NaOH 的溶解是一个放热过程，在稀释过程中可能会发生浓溶液的沸腾，因此应格外小心。

A.3 样品的燃烧

A.3.1 样品在量热弹中的燃烧

在氧弹中完全燃烧后，燃烧气体被收集在气囊中。

对于难以燃烧的生物基聚合物，使用助燃剂以获得完全燃烧，如聚乙烯燃烧袋、苯甲酸和葡萄糖等。注意不要超过氧弹所允许的最大含量。确定助燃剂中 ^{14}C 的含量，并对助燃剂的使用进行校正（放射碳含量和总碳含量）。

测定燃烧后所收集溶液中碳酸盐的含量可进一步用于测定转化率。碳酸盐含量应与燃烧样品（包括助燃剂）中存在的总碳量相当。

当使用方法 B 时， CO_2 应在转化为苯之前收集在 4 mol/L NaOH 溶液中，或收集在氨基甲酸酯溶液和合适的闪烁液体的冷却混合物中。

在 4 mol/L NaOH 溶液中收集 CO_2 时，使用 250 mL 的洗涤瓶，瓶内装满 200 mL 4 mol/L NaOH 溶液，施加 50 mL/min 的流量。

使用氨基甲酸酯溶液中收集 CO₂，将气体样品袋连接到泵上，并将连接线连接到 20mL 玻璃瓶中，玻璃瓶中填充有 10mL 氨基甲酸酯吸附液和 10mL 闪烁液的混合物，放置在冰浴中，以去除氨基甲酸酯生成反应过程中所释放的热量。泵设置为较低流速，通常为 50mL min⁻¹ 至 60 mL min⁻¹。气体输入袋中大约需要 2h~3h，样品采集完成后，就可以在液体闪烁计数器上计数。空白样品也应同时计数，以考虑背景中每天的微小变化。

收集后应尽快进行测量，最迟应在取样后一周内完成。有强烈迹象表明，燃烧过程中形成的 NO_x 与吸收混合物发生反应，导致储存几天后出现无法解释的错误。若一周内无法实现，则最好在 4mol/L NaOH 溶液中收集 CO₂。

当使用方法 A 或方法 C 时，应将 CO₂ 收集在 4 mol/L NaOH 溶液中或合适的闪烁固体吸收体上。

对于方法 A，可以使用玻璃注射器从袋子中取出约 2 mL CO₂ 气体，并将气体转移到 AMS 靶制备系统。当量热弹体积释放到大气压力时，量热弹中会有剩余量，这与燃烧后量热弹中的压力直接相关。

注：当残余压力为 2.5MPa 时，释放到大气后仍会剩余 4% 的燃烧气体。

要克服这一假象：

- a) 使用压力修正系数，根据残余量进行校准和分析；
- b) 使用真空泵清除残留物；
- c) 用氩气冲洗氧弹，同时收集漂洗气体中的 CO₂。

A 3.2 样品在管式炉或燃烧装置中的燃烧

管式炉或燃烧装置应该具备燃烧生物基聚合物并将现有的碳完全转化为 CO₂ 的能力。

采用方法 B 测定 ¹⁴C 含量时，CO₂ 应使用合适的撞击器收集，撞击器内装满冷却的氨基甲酸酯溶液和合适的闪烁液体。该闪烁液体为含有 CO₂ 吸收剂或 4mol/L NaOH 溶液的闪烁介质。使用方法 A 或方法 C 测定 ¹⁴C 含量时，CO₂ 需被收集在装满 4mol/L 的 NaOH 溶液的装置中。由于 CO₂ 的吸收，可以观察到收集后的气体体积大幅减小，因此气泵要放在撞击器的前面，且所使用的气泵必须是密封的。

第二种 CO₂ 收集方式是利用低温收集器收集。低温收集装置由一个水收集

装置（乙醇或丙酮中的干冰）和一个低温收集装置组成。为了避免产生液氧，将疏水器加热到略高于氧沸点的温度，使用液氩或在减压下进行分离。

第三种收集方式，使用 AMS 法时，将均质生物基聚合物与氧化铜混合在密封的真空石英或 Vycor 玻璃管中收集 CO₂。在引入 CO₂ 之前，将水蒸气（最高压力 3Pa）引入管中，除去含硫化合物。将管路加热到 900°C 并保温 3-5 小时。通过断开连接真空玻璃收集管路的管路夹收集 CO₂。

A.3.3 对于聚合物的直接 LSC 测量

对于透明的液体生物基聚合物，可以使用 LSC 法直接测量生物基聚合物。此方法仅在已被证明的具有等价转换 CO₂ 的方法时才可使用。通常情况下，如果未观察到淬火或进行校正，淬火是使用标准添加技术进行的，使用相同的 ¹⁴C 标记，已知 ¹⁴C 活性的生物基聚合物。

部分生物基聚合物可能不适用于溶解方法测量，例如样品中含有填料。

对于直接 LSC 测量，建议采用 DIN 51637 标准执行。

A.4 标准化测量结果

A.4.1 LSC 和 BI 法

以液体闪烁计数器测量 ¹⁴C 的 β-衰变计数（以每分钟计，cpm）间接测量微粒子与闪烁分子的相互作用信号（光子发射-光-与衰减能量成正比）。在这种测量中，样品 CO₂ 要么被吸收到一个合适的吸收溶液中，并在该溶液中加入闪烁试剂（“CO₂ 鸡尾酒”），要么将 CO₂ 转化为苯，然后与液体（闪烁）试剂混合成“苯鸡尾酒”，此法比“CO₂ 鸡尾酒法”更精确。

附录 B

方法 A——AMS 法

B.1 总则

本附录描述了用加速器质谱法测定碳酸盐溶液中 ^{14}C 的方法。如附录 A 中所述,碱性碳酸盐溶液是在量热弹,管式炉或实验室规模燃烧装置中生物基聚合物样品燃烧得到的。

B.2 原理

AMS 方法直接确定 ^{14}C 的存在。样品中的原子被转换成离子束。形成的离子在电场中加速,在磁场中偏转,在离子检测器中检测,从而确定这些离子的相对同位素丰度。

AMS 使用高电位静电场,不仅可以加速,而且还专门形成仅允许进入光谱仪的 C^{n+} 离子($n=1,\dots,4$),不包括其他离子物质。在不影响选择性的情况下大大提高了灵敏度。由于 ^{14}C 是由石墨(碳)样品中确定的,因此在分析之前必须将样品中的碳转化为石墨。

用 AMS 法测定样品中碳的现代含量。总碳含量不用这种技术确定的,应单独确定。

B.3 试剂和材料

B.3.1 草酸初级标准,例如 SRM4990c。

B.3.2 煤炭标准,例如 BCR181。

B.3.3 铁或钴催化剂。

B.3.4 氢。

B.3.5 HCl 溶液, 5mol/L。

B.3.6 干冰。

B.3.7 有机溶剂,丙酮或乙醇。

B.3.8 液氮。

B.4 仪器

B.4.1 样品制备设备。

B.4.2 液氮冷冻站。

B.4.3 加速器质谱仪。

B.5 步骤

在实际测试中，各 AMS 实验室使用其优化的测量程序进行测量。本章给出一个过程实例，在使用相同的参考标准（如 SRM4990c）时，可以使用类似的程序测量 AMS 结果。

B.5.1 将碳酸盐溶液转移到提取瓶中。

B.5.2 连接盐酸溶液加药装置。

B.5.3 抽空瓶子和加药装置（脱气，除去空气中溶解的 N_2 和 O_2 ）。

B.5.4 将 HCl 加入碳酸盐溶液中。

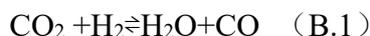
B.5.5 使用装有丙酮和干冰的疏水阀清除水蒸气。

B.5.6 将形成的 CO_2 收集在浸没在液氮中的捕集器中。

B.5.7 在此阶段取一小部分样品进行 ^{13}C 测定。

B.5.8 将 CO_2 转移到石墨化钻井系统。

气体样品引入石英管释放的系统中，也可以被捕获在液氮中随后加热。然后根据公式（B.1）和公式（B.2）使用铁或钴催化剂将气体转化为石墨：



D.5.9 除去反应产生的水，确保完全还原为石墨，避免分馏。

D.5.10 将石墨压入目标，并在装入 AMS 之前将其安装在车轮上。在离子源中，铯离子（Cs）的强流束聚焦于靶材上。这释放出带负电的靶原子，产生 36keV 的 C^- ions 束。使目标彼此相距 10mm，以避免交叉污染，并在溅射过程中移动它们，避免撞击导致分馏。然后通过透镜将负离子束聚焦到重组器中。这里，一系列磁铁从光束中除去非碳离子并分离三种碳同位素（ ^{12}C ， ^{13}C 和 ^{14}C ）。然后，斩波轮在物理上阻挡大部分 ^{12}C ，允许大幅度减少的碳离子束重新组合以同时注入加速器。

D.5.11 在串联加速器中， C^- ions 加速到末端（+2.5MeV），然后通过与气体剥离器中的 Ar 原子碰撞而变为 C^{3+} 离子，这些正离子加速到 10MeV。选择 3+ 的充电状态是因为 $^{14}C^{3+}$ 的质/荷比是独特的，使其在高能质谱仪中精确分离。

D.5.12 测量法拉第杯中的 ^{12}C 和 ^{13}C （典型电流 250nA）。

D.5.13 用静电偏转器和 90°磁铁净化 $^{14}C^{3+}$ 离子。在异丁烯电离室中进行测量，

通过薄金属箔与加速器真空隔离。通常，一个样品计数为 1h。

B.6 结果计算

相对于适当的主要参考材料，测定 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 和 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的同位素比。从放射性碳分析测量获得的所有百分比现代碳 (pMC) 值，应使用从样品燃烧得到的 CO_2 中获得的稳定同位素数据 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比率) 进行校正。不要试图确定原材料本身的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比率，因为这种方法在某些情况下会导致错误的结果。

AMS 结果的标准化应按照如下公式进行：

$$^{14}\text{C}_{\text{sampleC}}(\text{pMC}) = \frac{(^{14}\text{A}_{\text{sample}} - ^{14}\text{A}_{\text{bg sample}}) \cdot \eta_{\text{meas}} \cdot \left(\frac{1 + ^{13}\delta_{\text{N}}}{1 + ^{13}\delta_{\text{sample}}} \right)^2}{0.7459 \cdot (^{14}\text{A}_{\text{OX}_2} - ^{14}\text{A}_{\text{bg OX}_2}) \cdot \eta_{\text{meas}} \cdot \left(\frac{1 + ^{13}\delta_{\text{N}}}{1 + ^{13}\delta_{\text{OX}_2}} \right)^2} \cdot 100$$

式中：

$^{14}\text{C}_{\text{sampleC}}$ ——所测样品的 ^{14}C 值 (pMC)；

$^{14}\text{A}_{\text{sample}}$ ——测量到样品的 ^{14}C 信号 (同位素浓度或活性)；

$^{14}\text{A}_{\text{bg sample}}$ ——本底样品/空白样品测得的 ^{14}C 信号 (同位素浓度或活性)，与样品同批次测得，代表被测样品的本底 ^{14}C 信号；

$^{14}\text{A}_{\text{OX}_2}$ ——草酸参考标准样品 (HOx-II, SRM4990c) 与待测样品在同一批次中测量的 (平均) ^{14}C 信号 (同位素浓度或活性)；

$^{14}\text{A}_{\text{bg OX}_2}$ ——本底样品/空白样品测得的 ^{14}C 信号 (同位素浓度或活性)，与样品同批次测得，被测样品的本底 ^{14}C 信号本底样品测得的 (平均) ^{14}C 信号 (同位素浓度或活性)，代表所测草酸的本底信号同批次测定的酸性标准品 (HOx-II, SRM4990c) 草酸样品；

η_{meas} ——所用的测量方法的测量效率；

$^{13}\delta_{\text{N}}$ ——同位素分馏的标准化值， $^{13}\delta_{\text{N}} = -0.025$ (相对于 VPDB)；

$^{13}\delta_{\text{sample}}$ ——测量样品的同位素分馏值。是通过测量样品的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值，相对于已知与 VPDB 有关的同位素分馏值的参考标准品的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值测量得到。

$^{13}\delta_{\text{OX}_2}$ ——草酸标准品的标准化同位素分馏值 (HOx-II, SRM4990c)。 $^{13}\delta_{\text{OX}_2}$

=-0.0176（相对于 VPDB）¹⁴C 衰减率（年）。¹⁴C 的半衰期是 5730 年。

附录 C

方法 B——LSC 法

C.1 总则

本附件描述了 LSC 在碳酸盐溶液或氨基甲酸酯溶液中测定 ^{14}C 含量的方法，该溶液是生物基聚合物样品在量热弹、管式炉或实验室燃烧装置中燃烧获得的，如附件 A 所述。

C.2 原则

LSC 通过 ^{14}C 同位素的放射性衰变释放 β 粒子来间接确定 ^{14}C 的同位素丰度。可以通过与闪烁分子的相互作用来对 β 粒子进行观测。生物基聚合物燃烧产生的 CO_2 被收集在碱溶液或氨基甲酸酯溶液中，其中碱溶液中的 CO_2 会被转化成苯，氨基甲酸酯溶液中的 CO_2 可以直接测量。将形成的苯或氨基甲酸酯溶液与含有闪烁分子的有机溶液混合，并在液体闪烁计数器中测量该混合物的 ^{14}C 活性。

C.3 试剂和材料

- 3.1 草酸一级标准，如 SRM 4990c
- 3.2 盐酸，5mol/L
- 3.3 闪烁液
- 3.4 氨基甲酸酯溶液
- 3.5 用于标准添加目的的 ^{14}C 标记加标溶液。
- 3.6 煤炭标准，例如 BCR 181。
- 3.7 试剂级锂粉或锂棒(每个用氩气包装)。
- 3.8 试剂级铬酸钾(硫酸或磷酸)。
- 3.9 合适的催化剂(基于 Cr203 或 V205)

C.4 仪器

地球大气中 ^{14}C 自然含量很低（体积分数约为 10- 12%），因此准确测量 ^{14}C 需要额外的预防措施。同时应注意消除宇宙和环境背景辐射、其他放射性同位素、电子噪声和不稳定性以及其他因素的影响。由于只有在样品活度至少高于背景活度 3 个标准差的情况下，才能计算有限的年龄，所以这些背景因素限制了方法的准确性、精密度和范围。任何使用的液体闪烁计数器都应符合这些规范。

C.5 步骤

C.5.1 总则

如 ASTM D 6866 所述，获得最佳的 LSC 性能特性是通过将收集到的 CO₂ 转化为苯，并在合适的闪烁液中直接对苯计数。对于生物基碳含量高(>10%)的材料，可以在氨基甲酸酯溶液中直接吸收 CO₂。

C.5.2 苯的转换

- (1) 收集的 CO₂ 与已预热至 700°C 的熔融锂的化学计量过量(锂:碳=3:1)反应。
- (2) 在压强小于 135 Pa 的真空条件下，在不锈钢容器(或等效容器)中将 CO₂ 缓慢排出到熔融锂上产生 Li₂C₂。
- (3) Li₂C₂ 加热到至少 640°C，并在真空中放置 15min~30min，去除所有未反应的气体，并完成 Li₂C₂ 合成反应。
- (4) Li₂C₂ 冷却到室温后，用蒸馏水或去离子水缓慢水解，以逐滴添加的方式将水滴加到滤筒，生成乙炔气体。
- (5) 通过干冰阱干燥析出的乙炔，并将其收集到液氮收集器中。
- (6) 在磷酸或铬酸钾(在硫酸中)收集器中去除乙炔中的微量杂质，并用干冰收集器去除水份得到纯净的乙炔。
- (7) 将乙炔排放到预热至 90°C 以上的铬催化剂上催化成苯(C₆H₆)，过程中使用水套冷却器，避免在放热反应中产生的过热分解。
- (8) 另一种方法，可以在室温下使用钒催化剂。苯在 70°C 到 110°C 的温度下从催化剂中析出，在 -78°C 的真空下将其收集，然后将苯冷冻，直到计数。
- (9) 当苯处于干冰温度时，可以通过泵送苯来去除氦。
- (10) 苯和闪烁液以恒定的体积和比例混合，如有必要，可以用化石来源的苯（纯度为 99.999%，无噻吩）稀释转换所得的苯。

C.5.3 CO₂ 在氨基甲酸酯溶液中的直接吸收

- (1) 在吸收瓶中装入已知体积的 CO₂ 吸附剂，例如一种含胺（如含有 1 mol/L 的 3-甲氧基丙胺的乙醇胺，或约 4.8 mol/L 的 Carbo-Sorb E）的 CO₂ 吸附剂，其 CO₂ 吸附能力需进行考量，使用量不超过容器的 80%。
- (2) 在吸收过程中，烧瓶应放在冰中冷却。CO₂ 吸收后，将吸附剂转移到测量瓶中，加入等量的闪烁液，并混合均匀。
- (3) CO₂ 也可能已经在含有 CO₂ 吸附剂的闪烁液中吸收了，该吸附剂应在 LSC

中测量，无需进一步处理。

(4) 将装有混合物的测量瓶进行 LSC 测量，一般计数时间为 6h~24h。

C.5.4 测量

- (1) 将样品的活性与参考物质的活性进行对比。在相同条件下，辐射探测器(LSC)中的 ^{14}C 数量 (^{14}C 衰变的 β 计数) 与参考样品的数量有关。
- (2) 使用标准添加技术检查每种样品或样品类型是否发生化学或光学猝灭。为此，应使用带有 ^{14}C 标签的专用组件。
- (3) 透明液体样品可直接采用 LSC 进行计数，如 DIN 51637 中所述。将 10mL 样品与 10mL 合适的闪烁液混合，沉淀 12h 后计数。在测量前应该对每一种生物基聚合物建立淬灭标准曲线。

C.5.5 空白校正

- (1) 测量应与“空白”样品的测量同时进行，该“空白”样品为一个装有计数液的闪烁小瓶，计数时间与实际样品相同。所得结果是以 cpm 或 dpm 为单位，表示整个系统（仪器和试剂）的背景水平。
- (2) 计数背景和标准的统计误差是衰减计数（泊松）过程的结果；因此，结果的精确度取决于观察到的计数值，其中相对误差与计数值的平方根成反比。总误差是分析误差与标准和背景测定误差的总和。

C.5.6 结果的计算

从样本计数率中减去计数器的背景计数率，得出净计数率。通过将净计数率标准化为参考标准品（草酸 SRM 4990c）的计数率，获得 ^{14}C 活性（dpm/gC）。

LSC 结果的标准化应按照如下公式进行：

$$^{14}\text{C}_{\text{sampleC}}(\text{pMC}) = a_N^s \cdot 100 = \frac{^{14}A_N^s}{^{14}A_{RN}^0} \cdot 100 = \frac{(^{14}A_{\text{sample}} - ^{14}A_{\text{bg}}) \cdot \eta_{\text{meas}} \cdot \left[\frac{1 + ^{13}\delta_N}{1 + ^{13}\delta_{\text{sample}}} \right]^2}{^{14}A_{RN}^0} \cdot 100$$

式中：

$^{14}\text{C}_{\text{sampleC}}$ ——所测样品的 ^{14}C 值（pMC）；

a_N^s ——标准化被测样品的常规 ^{14}C 的量， $a_N^s \times 100 = \text{pMC}$ ；

A_N^s ——为被测样品的标准化 ^{14}C 信号(同位素浓度或活度)；

$^{14}A_{RN}^s$ ——一级标准品的标准化 ^{14}C 量, 草酸(HOx-II,SRM4990c);

$^{14}A_{sample}$ ——测量到样品的 ^{14}C 信号(同位素浓度或活性);

$^{14}A_{bg\ sample}$ ——本底样品/空白样品测得的 ^{14}C 信号(同位素浓度或活性), 与样品同批次测得, 代表被测样品的本底 ^{14}C 信号;

η_{meas} ——所用的测量方法的测量效率;

$^{13}\delta_N$ ——同位素分馏的标准化值, $^{13}\delta_N = -0.025$ (相对于 VPDB);

$^{13}\delta_{sample}$ ——测量样品的同位素分馏值。是通过测量样品的 $^{13}C/^{12}C$ 比值, 相对于已知与 VPDB 有关的同位素分馏值的参考标准品的 $^{13}C/^{12}C$ 比值测量得到。

附录 D

方法 C——BI 法

D.1 总则

本附录描述了利用 BI 法测量碱性碳酸盐溶液获得 ^{14}C 含量的步骤。如附录 A 所述，碱性碳酸盐是在量热弹、管式炉或实验室规模燃烧装置中燃烧生物基聚合物样品获得的。

D.2 原则

BI 法通过间接测量 ^{14}C 同位素的放射性衰变过程中发射 β 粒子的方式测定 ^{14}C 的丰度。 β 粒子使气体正比计数器中的高压电极之间放电引起电流脉冲，通过这种电流脉冲来检测 β 粒子。探测原理与盖格-米勒计数器的工作方式类似，不同的是计数器中电子雪崩的细节。测试中，样品需为 CO_2 或者转化为 CO_2 。生物基聚合燃烧获得碳酸盐后，利用 HCl 调节 NaOH 溶液 pH 值使其转化为 CO_2 。通过活性炭和氦净化 CO_2 中的氧气、 SO_2 、水蒸气等电子负性杂质，并将净化后的 CO_2 作为气体比例计数器中的计数气体。气体的纯度对于实验至关重要（ O_2 水平需要保持每升几微升以下）。

在低浓度计数系统中，需对样品进行几天的计数来达到统计精度所需要的计数量。

CO_2 滞留在中心管中（通常在 $0.2\text{ MPa}\sim 0.3\text{ MPa}$ ），并且在中心线和反向壁之间引入高压。 ^{14}C 衰变产生 β 粒子等电离时间将会产生电离轨迹和电子雪崩，该雪崩被测量为电脉冲。气体中的任何杂质都会阻碍电子倍增，导致仪器无法检测这些衰变。

D.3 试剂和材料

D.3.1 HCl 溶液， 5 mol/L

D.3.2 NaOH 溶液， 4 mol/L

D.3.3 干冰

D.3.4 有机溶剂，丙酮或乙醇

D.3.5 液氮

D.3.6 草酸初级标准，例如 SRM 4990c

D.3.7 活性炭

D.3.8 煤炭标准，如 BCR 181

D.4 仪器

D.4.1 碳酸盐转化 CO₂ 系统

D.4.2 CO₂ 净化系统，例如活性炭

D.4.3 获得固定数量样品的系统，例如通过调节固定体积和已知气体温度下的 CO₂ 压力

D.4.4 制备标准样品和背景样品的系统

D.4.5 使用气体比例计数器的低液位技术系统

BI 测量仪器还没有可供使用的商业系统，检测放射性碳，需尽量减少背景计数。气体（在这种情况下，从燃烧气体中提取的纯化的 CO₂）被装入并在铜计数管（超纯铜）中计数，并且利用宇宙辐射的旧铅和反符合过滤获得所需的低背景。通常，BI 设备位于地窖之下，以获得针对宇宙辐射的额外保护。对于低水平测量，一般的计数时间是几天。

D.5 步骤

D.5.1 将碳酸盐溶液转移到萃取瓶

D.5.2 连接盐酸溶液加药装置

D.5.3 抽空瓶子和加药装置中的氮气和氧气

D.5.4 向碳酸盐溶液中添加盐酸溶液

D.5.5 使用装满丙酮和干冰的存水弯去除水蒸气

D.5.6 在浸入液氮中的不锈钢存水弯中收集形成的 CO₂

D.5.7 在 0°C 下使用活性炭净化 CO₂

D.5.8 取样品进行 ¹³C 的测定

D.5.9 通过温度和压力的测量和收集装置的已知气体来计算 CO₂ 的体积

D.5.10 将 CO₂ 转移到比例计数器

D.5.11 待直到比例计数器获得所需精度

D.5.12 利用样品计数率和空白计数率计算现代碳值

D.5.13 计数样品、背景和标准的统计误差是衰变计数的结果，遵循统计泊松分布，因此，结果的精度取决于观察到的计数数，其中相对误差与计数数的平方根成反比。

D.5.14 总误差是分析误差与标准和背景测定误差的总和。后者的误差通常比取样误差小。计数时间为几天，可获得 0.3%至 0.4%的典型总体（绝对）精度。除申报值外，还应报告估计精度。

D.5.15 当使用活性炭净化 CO₂时，应将活性炭筒预热约 1 小时，以去除微量氦。对于其他清洁技术，两天足以清除产生的氦。

D.6 结果的计算

从样品计数率中减去 NaOH 空白溶液的计数率，得到净计数率。将净计数率标准化为参考标准（草酸 SRM4990c 或可追溯至该参考标准的材料）的计数率来获得 ¹⁴C 活性（pMC）。

如需进行同位素分馏校正，还要确定 ¹³C/¹²C 同位素比值。

BI 结果的标准化如 C.5.6 中进行：

参考文献

- [1] Lee J E, Li Z H, Wang H, et al. Quantification of biogenic carbon in fuel blends through LSC ^{14}C direct measurement and assessment of uncertainty[J]. *Fuel*, 2022, 315: 122859.
- [2] Card D J. Methods for assessment of vitamin C[M]//Laboratory assessment of vitamin status. Academic Press, 2019: 301-316.
- [3] Walker B D, Xu X. An improved method for the sealed-tube zinc graphitization of microgram carbon samples and ^{14}C AMS measurement[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2019, 438: 58-65.