



中华人民共和国国家标准

GB/T 39715.2—2021/ISO 16620-2:2019

塑料 生物基含量 第2部分：生物基碳含量的测定

Plastics—Biobased content—Part 2: Determination of biobased carbon content

(ISO 16620-2:2019, IDT)

2021-08-20 发布

2022-03-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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。

本文件为 GB/T 39715《塑料 生物基含量》的第2部分，GB/T 39715 已经发布了以下部分：

- 第1部分：通用原则；
- 第2部分：生物基碳含量的测定；
- 第3部分：生物基合成聚合物含量的测定；
- 第4部分：生物基物质含量的测定。

本文件使用翻译法等同采用 ISO 16620-2:2019《塑料 生物基含量 第2部分：生物基碳含量的测定》。

与本文件中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

- GB/T 39715.1—2021 塑料 生物基含量 第1部分：通用原则(ISO 16620-1:2015, IDT)

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国塑料标准化技术委员会(SAC/TC 15)归口。

本文件起草单位：北京工商大学、金发科技股份有限公司、界首市天路包装材料有限公司、中蓝晨光化工研究设计院有限公司、吉林省产品质量监督检验院、青岛中新华美塑料有限公司、广州质量监督检测研究院。

本文件主要起草人：翁云宣、陈平绪、王平、杨震、陈敏剑、张松磊、潘永红、李宇义、王万卷、付兴国、李尚禹。

引 言

在塑料产品制造中增加生物质资源的使用可以有效减少全球变暖与化石资源的消耗。

当前的塑料产品由生物基合成聚合物、化石基合成聚合物、天然聚合物与助剂(可能包含生物基材料)组成。

生物基塑料是指含有全部或部分生物来源材料的塑料。

在本系列标准中,生物基塑料的生物基含量仅仅是指生物基碳含量、生物基合成聚合物含量或生物基物质含量。

鉴于生物基含量对应的相关内容篇幅过长,将通用原则、生物基碳含量、生物基合成聚合物含量和生物基物质含量分为对应的4个部分编制,各部分间相互协调补充。

塑料 生物基含量

第2部分：生物基碳含量的测定

警告——本文件的使用可能涉及危险的材料、操作和设备。本文件并非旨在解决与使用相关的所有安全问题。本文件的使用者有责任建立适当的的安全和健康规程，并在使用前确定相关的限制。

1 范围

本文件规定了测定单体、聚合物以及塑料材料与产品中生物基碳含量的计算方法，该方法基于 ^{14}C 含量的测定。

本文件适用于含生物基或化石基成分的塑料制品、塑料材料、聚合物树脂、单体或添加剂。

明确塑料产品的生物基含量有助于评估其对环境的影响。

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。

ISO 16620-1 塑料 生物基含量 第1部分：通用原则(Plastics—Biobased content—Part 1: General principles)

3 术语、定义、符号和缩略语

3.1 术语和定义

ISO 16620-1 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

ISO 和 IEC 维护用于标准化的术语数据库，地址如下：

——ISO 在线浏览平台：可在 <https://www.iso.org/obp/> 获得。

——IEC Electropedia：可在 <http://www.electropedia.org/> 获得。

3.1.1

现代碳百分比 percentmodern carbon

pMC

样品中 ^{14}C 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)¹⁾的 ^{14}C 同位素计算得到的。

注：含 100%生物基碳参考值见表 2。

3.1.2

放射性碳 radiocarbon

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

1) SRM 4990c 是一种商标名称，由美国国家标准与技术研究院提供。此信息是为了方便本国际标准的用户而提供的，并不表示 ISO 对所述产品的认可。若有证据表明它们可以产生相同的结果，则可以使用等效替代产品。

注：地球上总碳， $1 \times 10^{-10} \%$ 为 ^{14}C 。呈指数衰减，半衰期为 5730 年，在石油、煤炭、天然气或其他多于 5 万年的资源得到的化石材料无法测得。

[来源：ISO 13833:2013, 3.7]

3.2 符号

^{14}C : 原子质量为 14 的碳同位素。

m : 样品质量，单位为克。

$p\text{MC}$: 根据 AMS 方法，以 $p\text{MC}$ 表示样品测量值。

REF : 参考值，以 $p\text{MC}$ 表示，100% 生物基碳取决于有机碳的来源。

x^{TC} : 总碳含量，以样品质量的百分比表示。

x^{TOC} : 总有机碳含量，以样品质量的百分比表示。

x_{B} : 生物基碳含量(质量)，以样品质量的百分比表示。

x_{B}^{TC} : 总碳含量中生物基碳含量，以总碳含量的百分比表示。

$x_{\text{B}}^{\text{TOC}}$: 总有机碳含量中生物基碳含量，以总有机碳含量的百分比表示。

注 1: 本文件的“按质量计算的碳含量 x_{B} ”对应于 ASTM D6866-18 中 3.3.9 中定义的“质量的碳含量”。

注 2: 本文件的“生物基总碳含量， x_{B}^{TC} ”对应于 ASTM D6866-18 中 3.3.8 定义的“生物来源碳含量”。

注 3: 本文件的“生物基总有机碳含量， $x_{\text{B}}^{\text{TOC}}$ ”对应于 ASTM D6866-18 3.3.7 中定义的“生物基碳含量”。

3.3 缩略语

AMS: 加速器质谱

BI: beta-电离

Bq: 贝可(衰变次数/秒)

cmp: 计数次数/分

dpm: 衰变次数/分

GM: 盖革-米勒

LLD: 检测下限

LSC: 液体闪烁计数器

MOP: 3-甲氧基-1-丙基胺

$p\text{MC}$: 现代碳百分比

TC: 总碳

TOC: 总有机碳

4 原理

化学物质中的 ^{14}C 来源于空气中 CO_2 。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 含量可用来追踪由空气中 CO_2 合成的化学物质，特别是最近年代生产的生物制品。

通过聚合物中 ^{14}C 的测定来计算生物基碳比例，从而获得生物基含量。

考古物品的年代测定提供了大量 ^{14}C 测定和参考样品的经验，本文件基于这些经验，描述了以下三种方法：

——方法 A: 液体闪烁计数法(LSC)；

——方法 B: β -电离(BI)；

——方法 C: 加速器质谱法(AMS)。

注 1: 表 1 列出了这些测试方法的优缺点。

表 1 方法的优缺点

方法	附加要求	测量所需时间	相对标准差	仪器成本
方法 A (LSC)	普通实验室	4 h~12 h	2%~5%	低
方法 B (BI)	——低压实验室 ——气体净化装置	8 h~24 h	0.2%~5%	低
方法 C (AMS)	——大型安装 ——石墨转换设备	10 min~30 min	0.2%~2%	高

LSC 测量¹⁴C, 应使用低电平计数器。方法 A 和 B 均设定放射性衰变的统计散射限制。因此, 两种方法都需要纯化的 CO₂, 否则在 LSC 检测的情况下, 热量炸弹燃烧产生的氮氧化物将导致淬灭和掺杂从而减少数量。当使用方法 A (LSC) 时, 生物基碳含量低(< 10%) 的样品只能使用苯转化程序或直接使用足够精度的 LSC 法进行测量(见附录 A)。

注 2: 目前, 随着新型的集成 AMS 设备问世。在许多情况下, 不再需要石墨转换。CO₂ 气体可以用 AMS 直接测量。

5 取样

如果有待评估的材料或产品有标准取样步骤, 并且这一步骤被各方接受, 则可以进行该步骤并记录取样的细节。

无论哪种取样流程, 样品都应代表材料或产品, 此外, 还应明确样品的数量或质量。

6 ¹⁴C 含量的测定

6.1 总则

本文件规定了测定¹⁴C 含量的一般样品制备和三种测试方法。采用这种模块化方法, 普通装置的实验室可制备¹⁴C 含量的样品, 并用已有的设备或外包给专业实验室测定¹⁴C 含量。

收集¹⁴C 含量的样品, 宜采取普遍接受的方法, 即将样品中存在的碳转化为 CO₂。

为了测量¹⁴C 含量, 选择已被普遍接受的方法测定物体年龄。

6.2 原理

生物基聚合物中生物基碳的量与¹⁴C 含量成比例。

完全燃烧(见附录 A)应符合后续测量¹⁴C 含量的要求, 并提供样品作为 CO₂ 所有碳的定量回收, 以得到有效的结果。该测量方法应采用以下两种方法中的任一种:

——液体闪烁计数法(LSC)(方法 A): 通过 β 粒子发射(与闪烁分子相互作用)间接测定¹⁴C 的同位素丰度, 具体见附录 B。

——加速器质谱(AMS)(方法 C): 直接测定¹⁴C 同位素丰度, 见附录 D。

也可通过 β 电离(BI)(方法 B)进行测量: 通过 β 粒子(Geiger-Müller 型探测器)发射间接测定¹⁴C 的同位素丰度, 具体见附录 C。

6.3 将样品中的碳转化为适合测定¹⁴C 样品的过程

将样品中存在的碳转化为合适的样品以测定¹⁴C 含量, 应按附录 A 的规定进行。

6.4 测量技术

样品¹⁴C含量测定应按照附录B、附录C或附录D中任一种方法进行。

收集的样品送到专业实验室时,样品应按要求存放,空气中的CO₂不能进入吸收溶液。在取样阶段,需在实验室中检查空气中CO₂的泄漏情况。

测定0%生物质含量,可以使用煤标准(例如BCR 181)的燃烧。

对于100%生物质含量,可以使用N.I.S.T草酸标准参考物质(SRM 4990c),草酸低热值而较难燃烧,所以可以将该参考物质与已知量的化石助燃剂混合可改善其燃烧性能。对于常规检查,可以使用草酸校准的木材标准参考物质。

7 总碳含量和总有机碳含量的测定

总碳含量和有机碳含量的测量应选择适宜的测量方法。

根据情况选用ISO 609、ISO 8245、ISO 10694、ISO 15350、ISO 17247、ASTM D5291-16、ASTM E1019或EN 13137。

8 生物碳含量的计算

8.1 总则

生物基碳含量的计算包括以下步骤:

- 按第7章中的测试方法测定样品总碳含量 x^{TC} ,以总质量的百分比或样品中总有机碳含量表示,按第7条规定的试验方法测量样品中总有机碳含量 x^{TOC} ,以总质量的百分比表示;
- 采用第6章规定的试验方法,用¹⁴C含量值计算生物基碳含量 x_{B} ,并用8.2中详述的校正因子进行校正;
- 将生物基碳含量计算为总碳含量 x_{B}^{TC} 的一部分(见8.3.2)或总有机碳含量 $x_{\text{B}}^{\text{TOC}}$ 的一部分(见8.3.3)。

8.2 校正因子

在进行氢弹试验(1955年左右开始并于1962年终止)之前,过去的千年中大气¹⁴C水平一直保持在几个百分点之内。因此,在此期间的样本可代表“现代”,并且可以直接确定化石的贡献。然而,在武器测试期间产生的¹⁴C使大气¹⁴C水平在1962年增加到200 pMC,2010年下降到105 pMC。根据增长间隔期¹⁴C平均水平,自1962年以来样本的¹⁴C含量有所升高。此外,近几十年大量排放的化石碳造成大气中¹⁴C/¹²C降低。

ASTM D6866-12使用的是100%生物基C值为100.5 pMC(2018年)。该值是计算的基础,其他值只有在基于实验证明的情况下才可接受。

对于100%的生物碳值相当于每年减少0.5 pMC。因此,以每年的1月1日计算,表2列出的值反映出自2019年以来每年下降0.5 pMC。

表 2 对应年份生物基碳值

年份	100%的生物碳值, REF (pMC, %)
2015	102.0
2016	101.5
2017	101.0
2018	100.5
2019	100.0
2020	待测定

注：表中数据符合 ASTM D 6866-18。

由 100.5 pMC 值得到校正因子 0.995 (1/1.005)。在计算生物基碳含量时, 如果 ^{14}C 含量为 100/0.995 pMC 或每克碳 13.56/0.995 dpm, 则认为 2016 年生长的生物质为 100% 生物基碳含量。

与其他有机碳材料一样, 生物聚合物中的生物量应按生物碳含量计算。

8.3 计算方法

8.3.1 按质量 x_{B} 计算生物基碳含量

8.3.1.1 采用方法 A(LSC)或方法 B(BI)确定 ^{14}C 含量

公式(1)是以质量 x_{B} 计算生物基碳含量的公式, 结果用百分比表示:

$$x_{\text{B}} = \frac{{}^{14}\text{C}_{\text{activity}}}{13.56 \times \frac{\text{REF}}{100}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

${}^{14}\text{C}_{\text{activity}}$ ——方法 A 或方法 B(见附录 B 或附录 C)计算得到的样品 ^{14}C 活性, 单位为 dpm;

REF ——构成样品的生物质 100% 生物基碳的参考值, 单位为 pMC;

m ——样品的质量, 单位为克(g)。

8.3.1.2 方法 C(AMS)测量 ^{14}C 含量

公式(2)是以质量 x_{B} 计算生物基碳含量的公式, 结果用百分比表示:

$$x_{\text{B}} = x^{\text{TC}} \frac{\frac{\text{pMC}(s)}{100}}{\frac{\text{REF}}{100}} \times x^{\text{TC}} \frac{\text{pMC}(s)}{\text{REF}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

x^{TC} ——通过元素分析得出的总碳含量占样品总质量的比例, %;

$\text{pMC}(s)$ ——样品的测量值, 单位为 pMC;

REF ——样品中生物质 100% 生物基碳的参考值, 单位为 pMC。

8.3.2 生物基碳含量 x_{B}^{TC} 的计算, 该结果是 TC 的一部分

生物基碳含量 x_{B}^{TC} 作为总碳含量的一部分, 计算公式为(3), 结果以百分比表示:

$$x_B^{TC} = \frac{x_B}{x^{TC}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

x_B ——以质量计的生物基碳含量, %;

x^{TC} ——样品的总碳含量, %。

8.3.3 生物基碳含量 x_B^{TOC} 的计算, 该结果是 TOC 的一部分

生物基碳含量 x_B^{TOC} 作为总有机碳含量的一部分, 计算公式为(4), 结果用百分比表示:

$$x_B^{TOC} = \frac{x_B}{x^{TOC}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

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, %。

8.3.4 示例

示例 1:

作为 TC 一部分的生物基碳含量的计算

纯生物基聚合物材料

样品由 PLA 材料构成: $x^{TC} = 50.0\%$; $x_B = 50\%$

$$x_B^{TC} = \frac{50.0}{50.0} \times 100 = 100\%$$

示例 2:

作为 TOC 一部分的生物基碳含量的计算

混合生物基聚合物材料

样品由 PE 制成, 包含化石 PE 和生物合成气体产生的 PE 混合物:

$x^{TOC} = 86.0\%$; $x_B = 24.0\%$

$$x_B^{TOC} = \frac{24.0}{86.0} \times 100 = 27.9\%$$

9 试验报告

试验报告应至少包括下列内容:

- a) 本文件编号, 即 GB/T 39715.2—2021;
- b) 生物基聚合物材料或测试产品需要的所有信息, 包括构成物质或产品的生物质的来源;
- c) 确定检测实验室;
- d) 样品制备;
- e) 储存条件;
- f) 测定 ^{14}C 含量的测试方法(方法 A、方法 B 或方法 C, 分别见附录 B、附录 C 或附录 D);
- g) 测定 TC 含量和 TOC 含量的试验方法(见第 7 章);
- h) 测试结果需要包含表达结果的依据和同位素校正的应用, 以及一份精确的说明;
- i) 碳转化方法(见 A.4);
- j) 以 dpm 表示样品 ^{14}C 活性或 ^{14}C 值;
- k) 样品总碳含量 x^{TC} , 结果用百分比表示;
- l) REF 值的应用;

- m) 样品的总有机碳含量 x^{TOC} , 结果用百分比表示;
- n) 样品的以质量计的生物基碳含量 x_{B} , 结果以百分比表示;
- o) 总碳含量中的生物基碳含量 x_{B}^{TC} , 结果以百分比表示;
- p) 总有机碳含量中的生物基碳含量 $x_{\text{B}}^{\text{TOC}}$, 结果以百分比表示;
- q) 其他信息, 包括与测试方法有偏差的所有细节以及本文件中未规定的可能对结果产生影响的操作;
- r) 实验室样品接收日期和测试日期(开始和结束)。

附录 A

(规范性)

将样品中的碳转化为适合测定 ^{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。没有配置 ^{14}C 分析设备的实验室可以将准备好的样品,发给配置有 ^{14}C 分析设备的实验室。

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 样品制备

A.2.1 概述

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

- 在量热弹中燃烧(A.3.1);
- 管式炉内燃烧(A.3.2);
- 在实验室规模的燃烧装置中燃烧(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 C 时,有以下三个选择:

- a) 在气囊中直接收集形成的 CO_2 ;
- b) 在 4 mol/L NaOH 溶液中吸收 CO_2 ;
- c) 固体吸收基中吸收,通常是固定在二氧化硅载体上的 NaOH 或 KOH(例如 Carbotrap[®]²⁾)。

由于方法 C 仅需要几毫克的含碳物质,所以可以使用含有几毫克 CO_2 量的样品材料。

采用方法 B,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 。

采用方法 A,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 1 mol/L 3-甲氧基丙胺,或 Carbo-Sorb E[®]³⁾);
- b) 在 2 mol/L NaOH 溶液中吸附 CO_2 并将其在 NaOH 中转移至氨基甲酸酯溶液中;
- 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。测量指导可以参考 ISO 9963(全部内容)和 ASTM D513-16。直接用 A 法或 B 法测定氨基甲酸酯溶液中的 CO_2 或从氨基甲酸酯溶液中再生出的 CO_2 中石墨的方法 C。

2) Carbotrap 是一种可在市场上买到的合适产品。提供这一信息是为了方便本文件的使用者,并不表示对这一产品的认可。

3) Carbo-Sorb E 是一种可在市场上买到的合适产品。提供这一信息是为了方便本文件的使用者,并不表示对这一产品的认可。

A.2.2 试剂和材料

A.2.2.1 氨基甲酸酯溶液。

A.2.2.2 闪烁液。

A.2.2.3 玻璃瓶(标准玻璃样品瓶,塑料螺旋盖,耐 4 mol/L NaOH)。

A.2.2.4 4 mol/L NaOH,吸收液。

制备不含碳酸盐的吸收液,用新开的 NaOH 颗粒容器就足够了。将 NaOH 颗粒溶于少量的水中(溶解过程中产生的热量会加速溶解过程)。少量沉淀表明 Na_2CO_3 的存在。通过倾析分离,将几乎不含碳酸盐的溶液稀释至所需体积。NaOH 的溶解是一个放热过程,在稀释过程中浓缩溶液可能会沸腾,因此应格外小心。

A.3 燃烧制样

A.3.1 在量热炸弹中燃烧样品步骤

量热炸弹中燃烧的样品,可以使用适宜测试方法,例如 ISO 1716、ISO 1928 或 EN 15400。

在氧弹中完全燃烧后,将燃烧气体收集在气囊中。

对于难燃的生物基聚合物,使用助燃剂以达到完全燃烧。助燃剂如:聚乙烯燃烧袋、苯甲酸和葡萄糖等。注意不要超过氧气弹所允许的有机材料的最大含量。确定助燃剂中存在的¹⁴C 的量,并对助燃剂的使用进行校正(¹⁴C 含量和总碳含量)。

测定燃烧后收集的溶液中碳酸盐的含量可用于测定转化率。碳酸盐含量应与燃烧样品(包括助燃剂)中存在的总碳量相等。

使用方法 A 时,在将 CO_2 转化为苯之前,应将其收集在 4 mol/L NaOH 溶液中,或收集在氨基甲酸酯溶液和适当闪烁液体的冷却混合物中。

在 4 mol/L NaOH 溶液中收集 CO_2 时,使用一个 250 mL 的洗涤瓶,装有 200 mL 4 mol/L NaOH 溶液,流量为 50 mL/min。

用氨基甲酸酯溶液中收集 CO_2 ,将气体样品袋与一个泵连接,并通过连接线连接到一个 20 mL 的玻璃瓶中,瓶中装 10 mL 氨基甲酸酯吸收液和 10 mL 闪烁液的混合溶液,放在冰浴中,以消除放热氨基甲酸酯形成反应的热量。泵设置为较低流速,一般为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \sim 60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。气体输入袋子过程大约需要 2 h~3 h。样品采集后,就可在液体闪烁计数器上计数。空白样品也应同时计数,以参考背景中每天的微小变化量。

收集后应尽快测量,最迟在取样后一周内完成。有强烈的迹象表明,在燃烧过程中形成的氮氧化物与吸收混合物发生反应,在储存几天后导致无法解释的错误。如果不能实现一周内完成测量,则最好选择在 4 mol/L NaOH 溶液中收集 CO_2 。

当使用方法 B 或方法 C 时,在 4 mol/L NaOH 溶液中或在合适的闪烁固体吸收剂上收集 CO_2 。

方法 C 是这样一种方法,即用玻璃注射器从袋中取出 2 mL 的 CO_2 气体,并将气体转移到 AMS 靶制备系统中。虽然炸弹体积向大气释放压力,单炸弹中仍会有残余量,这与燃烧后炸弹中的压力直接相关。

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

要克服这个假象:

- 使用压力校正系数进行校准和分析,并考虑该剩余量;
- 使用真空泵去除残留物;
- 用氩气冲洗炸弹并收集漂洗瓶中的 CO_2 。

A.3.2 在管式炉或燃烧装置中燃烧样品

管式炉或燃烧装置应能将所含的碳完全转化为 CO_2 来燃烧所含的生物聚合物。对于方法 A 测定 ^{14}C 含量, CO_2 应使用适当的撞击器收集, 内填充有氨基甲酸酯和适合的闪烁液混合物。适用的闪烁液, 含有 CO_2 吸收剂或 4 mol/L NaOH 溶液的闪烁介质(见 A.2.2.4)。用方法 C 或方法 B 测定 ^{14}C 含量时, 应使用充有 4 mol/L NaOH 溶液的合适撞击器收集 CO_2 。由于 CO_2 的吸收, 捕获后可观察到气体体积的大幅减少。因此, 气泵应放置在撞击头的前面, 所使用的气泵应密封。

另一可选方法, 可以通过低温捕集器捕获 CO_2 。在这种情况下, 低温阱应由水疏水器(乙醇或丙酮中的干冰)和低温疏水器组成。注意应避免液氧的形成, 可以通过加热捕集器略高于氧的沸点, 使用液态氩或在低压下进行分离。其他方法, 当使用方法 C 时可以将均质生物基聚合物与氧化铜(CuO)混合后装在密封的真空石英或 Vycor 玻璃管中收集二氧化碳。在引入二氧化碳之前, 可将水蒸气(最高压力 3 Pa)添加到管路中, 以帮助去除硫化物。管路加热到 900 °C, 3 h~5 h。通过断开连接真空玻璃收集管路的管路夹收集 CO_2 。

A.3.3 直接 LSC 测量聚合物

对于透明的液体生物基聚合物, 可用 LSC 直接对生物基聚合物进行测量。此方法仅在已被证明的具有等价转换 CO_2 的方法时才可使用。一般来说, 如果没有观察到淬灭或进行校正, 就会出现这种情况, 淬灭是使用标准添加技术进行的, 使用相同的 ^{14}C 标记, 已知 ^{14}C 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 方法

以液体闪烁计数器测量 ^{14}C 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 CO_2 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(“ CO_2 -鸡尾酒”), 要么将 CO_2 转化为苯, 然后与液体(闪烁)试剂混合成“苯鸡尾酒”, 此法比“ CO_2 鸡尾酒法”更精确。

AMS 法和 LSC 法使用的比例气体计数器测量结果应使用相同的标准化。 $^{14}\text{C}_{\text{sampleC}}$ 按公式(A.1)计算:

$$^{14}\text{C}_{\text{sampleC}}(\text{pMC}) = {}^{14}a_{\text{N}}^{\text{s}} \cdot 100 = \frac{{}^{14}A_{\text{N}}^{\text{s}}}{{}^{14}A_{\text{RN}}^0} \cdot 100 = \frac{({}^{14}\text{C}_{\text{sample}} - {}^{14}A_{\text{bg}}) \cdot \eta_{\text{meas}} \cdot \left(\frac{1 + {}^{13}\delta_{\text{N}}}{1 + {}^{13}\delta_{\text{sample}}} \right)}{{}^{14}A_{\text{RN}}^0} \cdot 100 \quad \dots (\text{A.1})$$

式中:

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

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

${}^{14}A_{\text{N}}^{\text{s}}$ ——为被测样品的标准化 ^{14}C 信号(同位素浓度或活性);;

${}^{14}A_{\text{RN}}^0$ ——一级标准品的标准化 ^{14}C 量, 草酸(HOx-II , SRM 4990c);

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

${}^{14}A_{\text{bg/sample}}$ ——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;

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。

未测量过一级、二级参考标准物的,其测量效率不可取消,应使用内标物确定。在这种情况下,有必要用 dpm/gC(每分钟崩解度)来替代 cpm/gC 测定样品的活性。 $^{14}A_{\text{RN}}^0 = 13.56 \pm 0.07 \text{ dpm/gC} = 0.226 \pm 0.001 \text{ Bq/gC}$ 。

A.4.2 AMS 方法

AMS 系统测量同一样品中碳样本的 ^{12}C 、 ^{13}C 和 ^{14}C 的碳同位素运行。该样品还应包含标准物质样品。测量的 ^{14}C 量(= ^{14}C 样品中的同位素浓度)相对于测量的 ^{14}C 量(平均)计算同一批次的标准物质样品。如果标准样品是一级基准样品标准草酸 II(HOx-II, SRM 4990c),通常用于这一目的,标准化样品中的 ^{14}C 量, $^{14}C_{\text{sampleC}} (= ^{14}a_{\text{N}}^{\circ} \cdot 100\% = pMC)$,按公式(A.2)计算。

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

式中:

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

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

$^{14}A_{\text{bg sample}}$ ——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;

$^{14}A_{\text{OX}_2}$ ——草酸参考标准样品(HOx-II, SRM 4990c)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);

$^{14}A_{\text{bg OX}_2}$ ——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, SRM 4990c)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, SRM 4990c)。 $^{13}\delta_{\text{OX}_2} = -0.0176$ (相对于 VPDB) ^{14}C 衰减率(年)。 ^{14}C 的半衰期是 5730 年。

附录 B

(规范性)

方法 A——液体闪烁计数法(LSC)测定

B.1 总则

本附录描述了用 LSC 测定碳酸盐溶液或氨基甲酸酯溶液中¹⁴C 含量的方法,如附录 A 中所述,该溶液是从量热炸弹,管式炉或实验室燃烧装置中的生物基聚合物样品的燃烧中获得的。

B.2 原则

由于¹⁴C 同位素的放射性衰变,LSC 通过 β 粒子的发射间接地确定¹⁴C 的同位素丰度。可以通过与闪烁分子的相互作用观察 β -粒子。由生物基聚合物燃烧形成的 CO₂ 被收集在氨基甲酸酯溶液中。该溶液与含有闪烁分子的有机溶液混合,在比例(液体)闪烁计数器中测量该混合物的¹⁴C 活性。

B.3 试剂和材料

B.3.1 草酸初级标准,如,SRM 4990c。

B.3.2 HCl 溶液,5mol/L。

B.3.3 闪烁液。

B.3.4 氨基甲酸酯溶液。

B.3.5 ¹⁴C 标记的加标溶液用于标准添加。

B.3.6 煤炭标准,例如 BCR 181。

B.3.7 分析纯级锂粉或锂棒(氩气包装)。

B.3.8 分析纯级铬酸钾(在硫酸或磷酸中)。

B.3.9 合适的催化剂(基于 Cr₂O₃ 或 V₂O₅)。

B.4 仪器

地球大气中极低的天然放射性碳-14(¹⁴C)(约 10⁻¹²% 体积分数)需要额外的预防措施才能准确测量¹⁴C。注意消除宇宙和环境背景辐射和其他放射性同位素的存在电子噪声和不稳定性以及其他因素的影响。这些背景因素限制了放射性碳定年法的准确性,精确度和范围,只有在样本活动比背景活动至少高 3 个标准偏差的情况下才能计算出有限年龄。所有液体闪烁计数器的使用应符合这些规范。

B.5 步骤

B.5.1 概述

按 ASTM D 6866 要求,通过将收集的 CO₂ 转化为苯,并在适当的闪烁混合物中直接对苯计数,可以获得最佳的 LSC 性能特征。对于生物基碳含量高(>10%)的材料,可直接在氨基甲酸盐溶液中使用吸附的 CO₂。

B.5.2 苯转化

收集的 CO₂ 与已经预热到 700 °C,化学计量的过量(锂:碳=3:1)熔融锂反应。Li₂C₂ 是通过将 CO₂ 慢慢渗到熔融液中产生的在小于 135 mPa 的真空下,不锈钢容器(或等价物)中的锂。Li₂C₂ 被加热放置在真空下 15 min~30 min,以去除任何未反应的气体完成 Li₂C₂ 合成反应。将 Li₂C₂ 冷却到室温,

轻轻滴加水解用蒸馏水或去离子水以产生乙炔气体(C_2H_2)。

通过干冰阱使乙炔干燥,干燥的乙炔也随之干燥并在液氮收集器中收集。乙炔是通过磷酸或乙炔进行净化的铬酸钾(在硫酸)捕集除去痕量杂质,并通过使用干冰捕集去除水。将乙炔渗到铬上,催化 C_2H_2 气体生成苯(C_6H_6)。催化剂已预热至 $\geq 90\text{ }^\circ\text{C}$,使用水套冷却器避免分解在放热反应中产生的过多的热量。作为一种可选的钒催化剂可使用环境温度。苯在 $70\text{ }^\circ\text{C} \sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下由催化剂热演化而来然后在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 真空下收集。然后将苯冷冻,直到它被计数。氢可当苯处于干冰温度时,用泵抽除。混合苯和闪烁液在一定的体积和比例,必要时可以用苯稀释化石来源(纯度 99.999%,无噻吩)。

如果需要进行 ^{13}C 同位素分析,则需额外抽取具有代表性的子样品进行 ^{13}C 分析。

B.5.3 CO_2 在氨基甲酸盐溶液中的直接吸收

在吸收瓶中装入已知体积的 CO_2 吸收剂,例如适当含胺溶液吸收 CO_2 ,乙醇胺中的 1 mol/L 3-甲氧基丙胺,或 Carbo-Sorb E。具有吸收 CO_2 能力的含胺吸收溶液,如 1 mol/L 乙醇胺中的 3-甲氧基丙基,或约为 $4.8 \times 10^{-3}\text{ mol/mL}$ 的 Carbo-Sorb E;应使用容量不超过 80%。吸收过程中烧瓶应在冰中冷却。吸收 CO_2 后,将吸收剂转移到量瓶中。加入等体积的闪烁液,混合均匀。

在 LSC 中测量中, CO_2 可能被已含有 CO_2 吸收剂的闪烁混合物吸收,则计算在内的结果无需进一步处理。

将装有该混合物的小瓶放入 LSC 中并进行测量。一般情况计数时间是 $6\text{ h} \sim 24\text{ h}$ 。

B.5.4 测量

样品的活性与标准物质的活性进行比较。在相同条件下,辐射探测器(LSC)的 ^{14}C 记载数(^{14}C 衰变的柯氏计数)与参考样品的记载数有关。

加标准技术应用于检查每个样品或样品类型是否发生化学或光学淬灭。因此,应使用有标记 ^{14}C 专用组件。

对于透明液体,可以采用直接 LSC 计数,如 DIN 51637 所述;将 10 mL 样品与 10 mL 合适的闪烁液混合,12 h 后计数。在进行测量之前,应建立每一种含生物基聚合物的淬灭标准曲线。

B.5.5 空白校正

测量应与“空白”样品的测量同时进行,“空白”样品是一个充满计数液体的闪烁瓶,计数时间与实际样品计算的时间相同。获得的结果是以 cpm 或 dpm 为单位给出的整个系统(装置和试剂)的背景水平。之后,计算实际样品,结果仍以 cpm 或 dpm 计数。

计数背景和标准的统计误差是衰变计数(泊松)过程的结果;因此结果的精确度取决于观察到的计数,其中相对误差与计数的平方根成反比,总误差是分析误差与标准差和背景误差的结合。

B.6 结果计算

样本计数率减去计数器的背景计数率,得出净计数率。将净计数率标准化为参考标准(草酸 SRM 4990c)的计数率来即为 ^{14}C 活性(dpm)。

LSC 的标准化测试结果按 A.4.1 进行。

附录 C

(资料性)

方法 B—— β -电离法测定 ^{14}C

C.1 总则

本附录描述了碱性碳酸盐溶液中用 BI 测定 ^{14}C 含量的步骤。如附录 A 所述,碱性碳酸盐溶液是在量热炸弹,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。

C.2 原理

BI 法间接测定 ^{14}C 的同位素丰度。由于 ^{14}C 同位素的放射性衰变,该方法使用了 ^{14}C -粒子发射 β -粒子。它通过在比例气体计数器中的高压电极之间放电电流脉冲来检测 β 粒子。这些脉冲由 β 粒子引发。检测原理类似于 GeigerMueller(GM)计数器的工作方式,不同之处在于计数器中电子雪崩的细节。要使用此方法,样品必须是 CO_2 或转化为 CO_2 。从生物基聚合物燃烧获得的碳酸盐通过 HCl 酸化 NaOH 溶液而转化成 CO_2 。纯化的 CO_2 适合作为气体比例计数器中的计数气体,例如,通过活性炭和氦去除氧气, SO_2 或水蒸气等电子负性杂质。气体的纯度是关键(O_2 水平需要保持每升几微升以下)。

为了达到统计精确度所需的计数,在低水平计数系统对样品计数几天。

CO_2 滞留在中心管中(通常在 0.2 MPa~0.3 MPa),并且在中心线和反向壁之间引入高压。由 ^{14}C 衰变产生的 β 粒子类似电离事件产生电离轨迹和雪崩电子。该雪崩被测量为电脉冲。气体中的任何杂质都会抑制电子的倍增,造成一些衰变事件不容被发现。

C.3 试剂和材料

C.3.1 HCl 溶液, 5mol/L。

C.3.2 NaOH 溶液, 4mol/L。

C.3.3 干冰。

C.3.4 有机溶剂,丙酮或乙醇。

C.3.5 液氮。

C.3.6 草酸初级标准,例如, SRM 4990c。

C.3.7 活性炭。

C.3.8 煤炭标准,例如 BCR 181。

C.4 仪器

C.4.1 将 4 mol/L NaOH 溶液中捕获的碳酸盐转化为 CO_2 的系统。

C.4.2 CO_2 净化系统,例如 使用活性炭。

C.4.3 获得固定量样品的系统,例如 通过调节固定体积和已知气体温度下的 CO_2 压力。

C.4.4 准备标准样本和背景样本的系统。

C.4.5 使用气体比例计数器的低水平计数系统。

BI 测量仪器是几家放射性碳研究所开发的国产高科技设备。在编写本国际标准时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 CO_2)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。

C.5 步骤

- C.5.1 将碳酸盐溶液转移到萃取瓶中。
- C.5.2 连接碳酸盐溶液加药装置。
- C.5.3 抽空瓶子和投药装置(除气,除去空气中的溶解的 N_2 和 O_2)。
- C.5.4 将 HCl 溶液加入碳酸盐溶液中。
- C.5.5 使用装有丙酮和干冰的疏水阀清除水蒸气。
- C.5.6 将形成的 CO_2 收集在浸没在液氮中的不锈钢捕集器中。
- C.5.7 净化 CO_2 , 例如在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下使用活性炭。
- C.5.8 在此阶段取一小部分样品进行 ^{13}C 测定(可选)。
- C.5.9 测量温度和压力以及捕集系统的已知体积来计算 CO_2 体积。
- C.5.10 将 CO_2 转移到比例计数器(最多 4 g)。
- C.5.11 根据需要,计数几天直到获得所需的精确度。
- C.5.12 用样本计数率和空白计数率计算现代碳值。
- C.5.13 计算样本,背景和标准的统计误差是衰减计数的结果,遵循统计泊松分布。因此,结果的精确度取决于观察到的计数的数量,其中相对误差与计数的平方根成反比。
- C.5.14 总误差是分析误差与标准和背景测定误差的组合。与抽样误差相比,后者的误差通常较小。通过几天的计数,可以获得 $0.3\%\sim 0.4\%$ 的典型总体(绝对)精度。除了申报值外,还应报告估计的精度。
- C.5.15 用活性炭净化 CO_2 时,应将活性炭筒预热约 1 h,以去除微量的氢(活性炭中铀的衰变产物)。对于其他清洁技术,2 d 的间隔时间足以避免任何氢气。

C.6 结果计算

样品计数率减去 NaOH 空白溶液的计数率便是净计数率。将净计数率标准化为参考标准(草酸 SRM 4990c 或可追溯至该参考标准的材料)的计数率来获得 ^{14}C 活性(pMC)。

如果必须对同位素分馏进行校正,则必须确定 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比值。如果仅处理燃烧样品中的一部分 CO_2 ,在样品制备期间也会产生同位素分数。

如果将 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比率校正应用于报告的结果,则应经常提及。

附录 D

(规范性)

方法 C——加速器质谱法测定 ^{14}C

D.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炸弹,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。

D.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。

D.3 试剂和材料

D.3.1 草酸初级标准,例如 SRM 4990c。

D.3.2 煤炭标准,例如 BCR 181。

D.3.3 铁或钴催化剂。

D.3.4 氢。

D.3.5 HCl 溶液, 5mol/L 。

D.3.6 干冰。

D.3.7 有机溶剂,丙酮或乙醇。

D.3.8 液氮。

D.4 仪器

D.4.1 样品制备设备。

D.4.2 液氮冷冻站。

D.4.3 加速器质谱仪。

D.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 SRM 4990c)时,可以使用类似的程序测量 AMS 结果。

D.5.1 将碳酸盐溶液转移到提取瓶中。

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(脱气,除去空气中溶解的 N_2 和 O_2)。

D.5.4 将 HCl 加入碳酸盐溶液中。

D.5.5 使用装有丙酮和干冰的疏水阀清除水蒸气。

D.5.6 将形成的 CO_2 收集在浸没在液氮中的捕集器中。

D.5.7 在此阶段取一小部分样品进行 ^{13}C 测定。

D.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(D.1)和公式(D.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 Cions 束。使目标彼此相距 10 mm,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(+2.5 MeV),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 10 MeV。选择 3+ 的充电状态是因为 $^{14}\text{C}^{3+}$ 的质/荷比是独特的,使其在高分辨率质谱仪中精确分离。

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

D.5.13 用静电偏转器和 90° 磁铁净化 $^{14}\text{C}^{3+}$ 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 1 h。

D.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 的标准化测试结果按 A.4.2 进行。

参 考 文 献

- [1] ISO 609, Solid mineral fuels—Determination of carbon and hydrogen—High temperature-combustion method
- [2] ISO 1716, Reaction to fire tests for products—Determination of the gross heat of combustion(calorific value)
- [3] ISO 1928, Solid mineral fuels—Determination of gross calorific value by the bomb calorimetricmethod and calculation of net calorific value
- [4] ISO 8245, Water quality—Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) anddissolved organic carbon (DOC)
- [5] ISO 9963 (all parts) , Water quality—Determination of alkalinity
- [6] ISO 10694, Soil quality—Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)
- [7] ISO 13833:2013, Stationary source emissions—Determination of the ratio of biomass (biogenic)and fossil-derived carbon dioxide—Radiocarbon sampling and determination
- [8] ISO 15350, Steel and iron—Determination of total carbon and sulfur content—Infrared absorptionmethod after combustion in an induction furnace (routine method)
- [9] ISO 17247, Coal—Ultimate analysis
- [10] ASTM D513-16, Standard Test Methods for Total and Dissolved Carbon Dioxide in Water
- [11] ASTM D5291-16, Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, andNitrogen in Petroleum Products and Lubricants
- [12] ASTM D6866-18, Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, andGaseous Samples Using Radiocarbon Analysis
- [13] ASTM E1019, Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen inSteel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by Various Combustion and Fusion Techniques
- [14] EN 13137, Characterization of waste—Determination of total organic carbon (TOC) in waste,sludges and sediments
- [15] DIN 51637, Liquid petroleum products—Determination of the bio-based hydrocarbon content indiesel fuels and middle distillates using liquid scintillation method
- [16] Bayliss A., McCormac G., van der, Plicht H An illustrated guide to measuring radiocarbonfrom archeological samples. Physics education 39-(2) , pp. 1 8
- [17] Funabashi M., Ninomiya F., Kunioka M., Ohara K., Biomass Carbon Ratio of Biomass Chemicals Measured by Accelerator Mass Spectrometry. Bull. Chem. Soc. Japan, 82 (12) , 15381547(2009) . Open access; [https:// www .journal .csj .jp/ doi/ pdf/ 10 .1246/ bcsj .82 .1538](https://www.journal.csj.jp/doi/pdf/10.1246/bcsj.82.1538)
- [18] Gupta S.K., Polach H. A., Radiocarbon Dating Practices at A.N.U., HandBook, RadiocarbonLaboratory, Research School of Pacific Studies, ANU, Canberra, 1985
- [19] Kromer B., Münnich K.O., CO₂ gas proportional counting in Radiocarbon dating—reviewand perspective. In: Radiocarbon after four decades, (Taylor R.E., Long A., Kra R.S., eds.) . Springer, New York, pp. 184-97.
- [20] L'Annunziata M.F., Handbook of Radioactivity Analysis. Academic press, Oxford, 2003
- [21] Levin I., Kromer B., The tropospheric ¹⁴CO₂ level in mid-latitudes of the northern hemisphere(1959-2003) . Radiocarbon. 2004, 46 pp. 1261-1272
- [22] Lewis C.W., Klouda G.A., Ellenson W.D., Radiocarbon measurement of the biogenic contribution to summertime PM-2.5 ambient aerosol in Nashville, TN. Atmos. Environ. 2004,

38pp. 6053-6061

[23] Onishi T., Ninomiya F., Kunioka M., Funabashi M., Ohara K., Biomass Carbon Ratio of Polymer Composites Included Biomass or Petroleum Origin Resources. *Polym. Degrad. Stabil.* 2010, 95 (8) pp. 1276-1283

[24] Szidat S., Jenk T.M., Synal H.A., Kalberer M., Wacker L., Hajdas I., Kasper-Giebl A., Baltensperger U., Contributions of fossil fuel, biomass burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zürich as traced by ^{14}C . *J. Geophys. Res.* 2006, 111D07206. DOI: 10.1029/2005JD006590

[25] Tauw, Feasibility Study of three determination methods for the determination of the biomass content in solid recovered fuels (Haalbaarheidsonderzoek naar drie bepalingmethoden voor het aandeel biomassa in secundaire brandstoffen), R002 3959813EAD D01-D, 2002

[26] van der Plicht J., Wijma S., Aerts A.T., Pertuisot M.H., Meijer H.A.J., Status report: The Groningen AMS facility, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 2000, 172 pp. 58-65

[27] Biomass database Phyllis, [https:// www .ecn .nl/ phyllis/](https://www.ecn.nl/phyllis/)

[28] EN 15400, Solid recovered fuels—Determination of calorific value

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

塑料 生物基含量

第 2 部分:生物基碳含量的测定

GB/T 39715.2—2021/ISO 16620-2:2019

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址:www.spc.org.cn

服务热线:400-168-0010

2021 年 8 月第一版

*

书号:155066·1-67569

版权专有 侵权必究



GB/T 39715.2-2021



码上扫一扫 正版服务到