

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXX—XXXX

纺织染整助剂 生物基含量的测定 碳十四
法

Textile dyeing and finishing auxiliaries—Determination of Bio-based Content—
Carbon-14 Method

（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。

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

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专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国染料标准化技术委员会印染助剂分技术委员会（SAC/TC134/SC1）归口。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

纺织染整助剂 生物基含量的测定 碳十四法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件描述了纺织染整助剂产品及材料生物基含量测定方法。
本文件适用于纺织染整助剂产品及材料生物基含量测定。

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（包括所有的修订单）适用于本文件。

GB/T 3101—1993 有关量、单位和符号的一般原则

GB/T 3102.8—1993 物理化学和分子物理学的量和单位

GB/T 3102.9—1993 原子物理学和核物理学的量和单位

GB/T 6379.1—2004 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第1部分：总则与定义

GB/T 14666—2003 分析化学术语

GB/T 18340.2 地质样品有机地球化学分析方法 第2部分：有机质稳定碳同位素组成测定 同位素质谱法

GB/T 19143 岩石有机质中碳、氢、氧、氮元素分析方法

GB/T 25799—2010 纺织染整助剂名词术语

3 术语和定义

GB/T 25799—2010、GB/T 14666—2003和GB/T 6379.1—2004界定的和以下列出的术语和定义适用于本文件。

3.1 生物质 biomass

除嵌入地质构造和变成化石的材料资源以外的起源于生物的材料资源。

注：生物质作为材料资源包括所有“活的”植物和动物，以及近期曾“活着”的植物和动物残留体，例如在自然环境中生长的农作物、林木及其花果、水生生物、菌类和微生物等。

3.2 生物基 bio-based

来源于生物质的或来源于生物质的所有组分。

3.3 生物基产品 bio-based product

全部或部分来源于生物质的产品。

3.4 生物基碳含量 bio-based carbon content

产品或材料中所含碳元素中的生物基碳的量。

3.5 生物基碳摩尔分数（生物基碳物质的量分数） bio-based molar fraction of carbon (bio-based amount-of-substance fraction of carbon)

产品或材料所含碳元素中生物基碳的物质的量与碳元素的物质的量之比，通常以百分比（%）为单位。

3.6 放射性活度（活度） radioactivity (activity)

放射性核素在单位时间内的衰变数，以符号 A 表示，常用单位为 Bq (s^{-1}) 和 dpm (min^{-1})。

注1: Bq (贝克) 是放射性活度的国际单位制基本单位, $1 Bq = 1s^{-1}$, 即每秒衰变1次为1 Bq 。

注2: dpm 是放射性活度的惯用单位, $1 dpm = 1min^{-1}$, 即每分衰变1次为1 dpm 。

3.7 比放射性活度（比活度） specific radioactivity (specific activity)

放射性活度与质量之比，以符号 a 表示，常用单位为 Bq/kg 、 dpm/g (或 $min^{-1} \cdot g^{-1}$)。

注1: 在本文件中, ^{14}C 比放射性活度指 ^{14}C 放射性活度与元素碳的质量之比。

注2: Bq/kg 是比放射性活度的国际单位制单位, $1 Bq/kg = 1 s^{-1} \cdot kg^{-1}$, 即每千克每秒衰变1次。

注3: dpm/g 是比放射性活度的惯用单位, $1 dpm/g = 1 min^{-1} \cdot g^{-1}$, 即每克每分衰变1次。

3.8 δ 值 delta value

某种物质或物质的存在形态中某种元素的重同位素与轻同位素之比与另一种物质或物质的存在形态中该元素的同种重同位素与轻同位素之比的千分差值。

3.9 现代碳百分比 percent modern carbon (percentage of modern carbon)

被测样品通过把稳定碳同位素比 $^{13}C/^{12}C$ 归一化为 $\delta^{13}C_{sa-VPDB} = -25\text{‰}$ 完成同位素分馏校正后的 ^{14}C 比放射性活度与现代碳比放射性活度的比值，以符号 pMC 表示，单位为%。

3.10 现生碳百分比 percent contemporary carbon (percentage of contemporary carbon)

被测样品将碳同位素分馏校正至 $\delta^{13}C_{BC-VPDB} = -25\text{‰}$ 所具有的 ^{14}C 比放射性活度与现生碳比放射性活度的比值，以符号 pCC 表示，单位为%。

3.11 现代碳百分比参考值 percent modern carbon reference

现生碳百分比为100%（全生物质来源）时的现代碳百分比，以符号 REF 表示。

4 原理

高空大气中的 ^{14}N 与宇宙射线中子作用，以稳定的产率不断生成 ^{14}C ，不能稳定存在的单原子 ^{14}C 很快被氧化为 $^{14}CO_2$ ，作为大气 CO_2 的组成部分随大气环流与大气充分混合。作为放射性同位素， ^{14}C 还将以 5730 年的半衰期衰减，而相对地球形成历史而言，将有充分的时间使大气中的 ^{14}C 自然产率与衰减速率达到平衡，亦即大气中的 ^{14}C 比放射性活度近乎恒定。大气是第一个 ^{14}C 交换储存库，其中的 ^{14}C 伴随碳储库间的碳交换扩散到其它碳储库、参与自然界的碳循环。

在生物成因的物质中，碳来源于大气 CO_2 ，大气 CO_2 参与植物光合作用通过生成碳水化合物等有机物而使碳进入植物体。动物通过直接或间接摄食各种植物而间接摄取大气 CO_2 中的碳。“活着”的

生物体因与大气 CO_2 保持着碳交换而同大气 CO_2 一样具有近乎恒定的 ^{14}C 比放射性活度。生物体一旦死亡即脱离了与大气 CO_2 的碳交换， ^{14}C 不再有补充，而只按衰变规律逐渐降低。5730年的半衰期使得：

(1) 来源于近期（例如近几年内）曾“活着”的生物体的生物基，其 ^{14}C 比放射性活度实质上与生物体死亡时的值一致，即由 ^{14}C 衰变引起的 ^{14}C 比放射性活度的变化相对其测定方法的测量不确定度可忽略不计。

(2) 在地下埋藏时间以百万年计的化石碳实质上不再含有 ^{14}C ，即 ^{14}C 比放射性活度已远低于目前测定方法所能达到的检出限。

因此， ^{14}C 是区分产品或材料生物基来源和化石来源占比的天然示踪剂。完全来源于生物基的产品或材料，作为 ^{14}C 分析结果的现生碳百分比（pCC）为“100%”；完全来源于化石的产品或材料，pCC为“0%”。

已知生物基产品中每种成分的质量、碳质量分数和生物基碳摩尔分数，则依下式计算产品的生物基碳摩尔分数：

$$x_{\text{C/pro}}^{\text{B}}/\% = \frac{\sum m_{\text{con}_i} \cdot \omega_{\text{con}_i}^{\text{C}} \cdot x_{\text{C/con}_i}^{\text{B}}}{\sum m_{\text{con}_i} \cdot \omega_{\text{con}_i}^{\text{C}}} \quad \text{.....(1)}$$

式中：

$x_{\text{C/pro}}^{\text{B}}$ ——生物基产品的生物基碳摩尔分数以%为单位的值。

m_{con_i} ——每种成分的质量以 kg 为单位的值。

$\omega_{\text{con}_i}^{\text{C}}$ ——每种成分的碳质量分数以%为单位的值。

$x_{\text{C/con}_i}^{\text{B}}$ ——每种成分的生物基碳摩尔分数以%为单位的值。

因生物基产品或材料碳中的 ^{14}C 全部来源于生物基，所以其所含碳的 ^{14}C 放射性活度 A_{C} 亦即所含生物基碳的放射性活度 A_{BC} ，即：

$$A_{\text{C}} = A_{\text{BC}} \quad \text{.....(2)}$$

若分别以符号 a_{C} 和 a_{BC} 表示特定存在形式的元素碳的 ^{14}C 比放射性活度和生物基碳的 ^{14}C 比放射性活度，分别以符号 m_{C} 和 m_{BC} 表示特定存在形式的碳的质量和生物基碳的质量，则根据比放射性活度的定义，有： $A_{\text{C}} = a_{\text{C}} \cdot m_{\text{C}}$ 和 $A_{\text{BC}} = a_{\text{BC}} \cdot m_{\text{BC}}$ ，代入公式（2）得：

$$a_{\text{C}} \cdot m_{\text{C}} = a_{\text{BC}} \cdot m_{\text{BC}} \quad \text{.....(3)}$$

变形后得：

$$a_{\text{C}}/a_{\text{BC}} = m_{\text{BC}}/m_{\text{C}} \quad \text{.....(4)}$$

分别以 n_{BC} 和 n_{C} 表示生物基碳的物质的量和某种存在形式的碳（总碳或总有机碳）的物质的量，以 M_{C} 表示碳的摩尔质量，根据生物基碳摩尔分数 x_{C}^{B} 的定义，有： $x_{\text{C}}^{\text{B}}/\% = n_{\text{BC}}/n_{\text{C}} = (m_{\text{BC}}/M_{\text{C}})/(m_{\text{C}}/M_{\text{C}}) = m_{\text{BC}}/m_{\text{C}}$ ；又根据现生碳百分比pCC的定义，有： $\text{pCC}/\% = a_{\text{C}}/a_{\text{BC}}$ 。将两个定义式代入公式（4）得：

$$x_{\text{C}}^{\text{B}}/\% = \text{pCC}/\% \quad \text{.....(5)}$$

即现生碳百分比 pCC 与生物基碳摩尔分数 x_{C}^{B} 的数值相等。

5 试剂或材料

除非另有规定，仅使用确认为分析纯的试剂和GB/T 6682中规定的三级水。

- 5.1 磷酸，分析纯。
- 5.2 金属锂[$\omega(\text{Li}) \geq 99.9\%$]：锂棒、锂片或锂块。按一次使用量封装于真空袋中。
- 注： ω 表示质量分数，下同。
- 5.3 无烟煤[$\omega(\text{C}) \geq 90\%$]：纯度 $\geq 99\%$ 。
- 5.4 苯，分析纯。
- 5.5 无水乙醇（ $\rho_{20} = 0.79$ ）。
- 5.6 现代碳标准物质：中国糖碳 CSC（编号：GSB A650001-87）。
- 5.7 闪烁剂丁基-PBD（2-(4-叔丁苯基)-5-(4-联苯基)-1,3,4-恶二唑）。
- 5.8 NaOH 溶液，4mol/L。
- 5.9 燃烧反应催化剂：载铂硅铝胶（Pt/Al₂O₃-SiO₂）。
- 5.10 乙炔三聚反应催化剂（铬催化剂）：附载于硅铝胶的三氧化铬（CrO₃/Al₂O₃-SiO₂）。
- 5.11 高纯氧气（O₂），纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 5.12 高纯氮气（N₂），纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 5.13 液氮。

6 仪器设备

6.1 管式燃烧炉。

功能与技术指标要求：

程序升温：按预设控温点温度和时长自动运行。

控温精度：优于 $\pm 0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

最高加热温度： $\geq 1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

允许连续运行时间： $> 24\text{ h}$ 。

温度串扰：3温区（催化区）升温至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，6小时内1温区（燃烧-裂解区）温度 $\leq 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ （室温在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时）。

石英燃烧管进、出气口配控温冷水套。

6.2 CO₂鼓泡捕集-酸化释放装置和（或）液氮捕集阱。

功能与技术指标要求：

CO₂鼓泡捕集-酸化释放装置：

1) 碱液鼓泡瓶体积 $> 300\text{ mL}$ ，瓶体高度 $> 200\text{ mm}$ 。

2) 配有与碱液鼓泡瓶同体积的缓冲瓶。

液氮捕集阱：

配有前置水捕集阱，能避免形成液氧或可分离去除已形成的少量液氧。

6.3 苯样制备系统。

按照原理反应方程式搭建苯样制备系统，功能和技术指标要求：

可用高纯氮气清洗真空管路。

采用无油真空泵，极限真空度0.0 XkPa。

碳化锂-乙炔制取反应器电热炉最高加热温度： $\geq 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；控温精度： $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

苯合成器电热圈最高加热温度： $\geq 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；控温精度： $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

配有为碳化锂-乙炔制取反应器密封圈降温的循环冷却水系统。

对 CO_2 和 C_2H_2 可完成多次低温除水操作。

6.4 低本底液体闪烁计数仪。

功能与技术指标要求：

计数室采用至少50mm厚的铅（或具有同等屏蔽效果的其它金属）屏蔽环境辐射。

具有主动屏蔽功能，在区间0-156 keV可产生稳定的小于0.5 cpm的本底计数率。

1) 具有反符合系统，如配置反符合防护检测器。

2) 采用符合电路排除大部分非 β 衰变事件。

3) 能进行阈值设置与统计分析、脉冲上升和形状鉴别及三维能谱分析。

配有用于监测计数样品淬灭水平的外标准。

配有可定时校准仪器及评估仪器综合性能的非淬灭标准。

具有自动效率校正、静电控制和发光校正功能。

具有第1瓶本底扣除功能。

6.5 样品舟，石英，长：100 mm~120 mm，开口宽： $\geq 30\text{ mm}$ 。

6.6 玻璃酒精温度计：测温范围至少在 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

可采用测温范围满足要求的以热敏电阻或热电偶作为感温元件的温度计替代玻璃酒精温度计。

6.7 计数瓶：3 mL~10 mL 低钾玻璃瓶，配内衬铝箔密封垫的螺旋盖；或采用 3 mL~10 mL 聚四氟乙烯瓶。

6.8 一次性刻度滴管：5 mL~10 mL。

7 试验步骤

7.1 试样要求

本文件生物基含量特指生物基碳含量，以生物基碳摩尔分数表示。

通过 ^{14}C 分析测定生物基碳含量对取样方法的基本要求是：① 获得对代表性产品（材料）批次具有代表性的样品；② 样品数量和每个样品的质量能够充分保证现代碳百分比测定结果满足准确度要求。

适用于 ^{14}C 分析对准确度要求的取样方法（包括样品处理方法和样品管理方法）亦适用于 ^{13}C 分析和总碳（或总有机碳）分析，因此，可通过同一份样品完成生物基碳质量分数的测定。

如果因质量特性在产品技术标准中对取样方法规定了特别要求，则 ^{14}C 分析取样方法还应符合产品技术标准中规定的取样要求，例如为消除异质性规定必须采用的取样技术。

液体闪烁计数器法（LSC）一次分析需要至少含有 1 g 碳的样品，采集的每个样品应至少能进行一次重复分析，因此每个样品的碳含量不能少于 2 g。如果还需要完成其它项目（例如总有机碳）的分析，应适当增大取样量。

7.2 分析方法

7.2.1 液体闪烁计数器法（LSC）测试原理

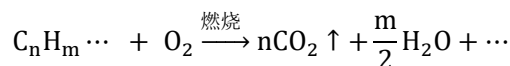
样品中的碳通过在氧气（O₂）中充分燃烧而被完全转化为二氧化碳（CO₂）。CO₂在生成过程中随O₂流向装有氢氧化钠（NaOH）溶液的鼓泡瓶而生成碳酸钠（Na₂CO₃），或随O₂流向液氮阱而形成干冰。为使样品碳完全转化为CO₂，可在燃烧反应中采用催化剂。

以Na₂CO₃或干冰形态存在的碳经过四个化学或物理转化步骤而成为苯（C₆H₆）的组成元素：① 向鼓泡瓶中加入磷酸（H₃PO₄）或使低温捕集阱升温释放CO₂；② CO₂被金属锂（Li）还原生成碳化锂（Li₂C₂）；③ Li₂C₂水解生成乙炔（C₂H₂）；④ 乙炔催化聚合生成苯。

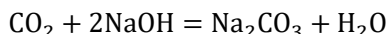
苯溶解闪烁剂（或与闪烁液混合）获得闪烁溶液。在闪烁溶液中¹⁴C衰变产生的β粒子将携带的能量传递给苯分子；激发态苯分子退激时发射光子，将能量传递给闪烁溶质分子；受激闪烁溶质分子在退激时发射间歇荧光（闪烁）；荧光被PMT的光阴极接收，或者被作为波长转换剂的第二闪烁溶质分子吸收；第二闪烁溶质分子从受激态返回基态时发射与PMT的光阴极能够更好匹配的具有更长波长的间歇荧光；接收到间歇荧光的PMT光阴极中的电子因获得能量而逸出（光电效应），逸出电子被电子光学系统聚焦并由若干倍增极逐级放大，即倍增极逐级产生更多的逸出电子，最后被阳极收集而转换为脉冲电压输出。单位时间内产生的脉冲数与苯的¹⁴C放射性活度成正比。

7.2.2 液体闪烁计数器法（LSC）测试反应式

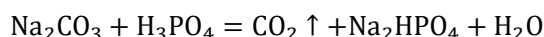
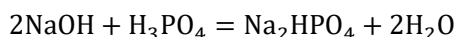
a) 样品燃烧（制备CO₂）：



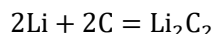
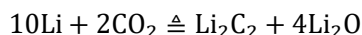
b) 在 NaOH 溶液中鼓泡（吸收CO₂）：



c) NaOH 溶液中和（释放CO₂）：

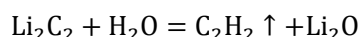


d) 碳化锂合成：

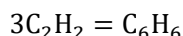


注：分别为金属锂还原CO₂和单质碳（例如现代碳标准物质中国糖碳）的化学反应式。

e) 水解碳化锂：



f) 乙炔催化聚合（合成苯）：



7.3 试验步骤

7.3.1 样品苯的制备

7.3.1.1 样品的称重

a) 液态样品：

根据欲制备苯样的质量、苯样制备系统的回收率、样品含固量和总有机碳含量估算所需样品质量。

根据估算的所需样品质量在样品舟中以差减法称量样品，记录质量读数。

将样品舟放入控温在105℃的恒温箱中，加热3 h后取出放入干燥器中降温，达到室温后称重。重复加热和称量操作直至恒重，记录质量读数。

b) 固态样品：

根据欲制备苯样的质量、苯样制备系统的回收率和总有机碳含量估算所需样品质量。

根据估算的所需样品质量在样品舟中以差减法称量保存于干燥器的样品，记录样品舟和“样品舟+样品”的质量读数。

在样品舟中的样品之上覆盖约1 mm~2 mm厚的石英砂，称重并记录质量读数。

7.3.1.2 样品的燃烧

将装有样品的样品舟放入管式燃烧炉石英管中的温区起始位置，催化剂放入温区靠后位置。

量取一定体积的纯水加到CO₂鼓泡捕集-释放装置的鼓泡瓶中，使液面高度达到鼓泡瓶的1/2。

打开高纯氧气使之以较大的流量（例如100 mL/min）流过石英管、鼓泡瓶和缓冲瓶，直至流过的氧气体积大于流路总体积的3倍，以除去管路中的和纯水中溶解的CO₂。

打开鼓泡瓶，按每100 mL水加入31 g的比例迅速加入饱和NaOH溶液并旋紧瓶盖，使鼓泡液的NaOH浓度约为4 mol/L。

调节氧气流量，在保证通氧充分的前提下使氧化-裂解气体产物能够在3温区滞留足够长的时间。

缓慢升高温区的温度，使氧化-裂解产物缓慢释放，以保证释放产品在温区内被完全转化为CO₂。

待燃烧炉降至室温后取出并称量样品舟以估算燃烧残渣。

7.3.1.3 CO₂释放与纯化

a) 捕集于4 mol/L氢氧化钠溶液中的CO₂：

向鼓泡瓶中缓慢加入磷酸，使释放的CO₂流过-60℃的冷阱去除水气，CO₂被收集于液氮冷阱中。

b) 低温捕集于吸附材料的CO₂：

通过使低温捕集阱中的吸附材料缓慢升温释放CO₂。使释放的CO₂流过-60℃的冷阱去除水气，CO₂被收集于液氮冷阱中。

7.3.1.4 乙炔气体的生成

使CO₂捕集阱缓慢升温，通过控制CO₂升华速率使其缓慢向碳化锂-乙炔制取反应器扩散，与事先加入并在真空条件下预加热至700℃的加入量超过化学计量比（锂：碳的质量比为3：1）的金属锂发生反应，生成Li₂C₂。

待反应停止后关闭反应器的进-出气阀门，将反应器加热至900℃，恒温30 min~50 min后停止加热。

待反应器温度降至650℃~640℃时开始对反应器抽真空，以去除任何未反应的气体。

使反应器自然或风冷降温。

向冷却至室温的Li₂C₂-C₂H₂制取反应器中按每克锂至少加水50 mL的比例缓慢滴加无氧纯水，使水解反应生成的C₂H₂流过H₃PO₄捕集阱，以去除可能生成的氨（NH₃）。

除去NH₃的C₂H₂继续流过-60℃的冷阱以去除水气，C₂H₂被捕集于随后的液氮冷阱中。

7.3.1.5 苯的合成

将 C_6H_6 合成石英反应器中的铬催化剂在通 O_2 条件下加热升温至 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并恒温 1 h ，对铬催化剂进行活化，使其恢复活性。

装上 C_6H_6 接收瓶后对 C_6H_6 合成石英反应器抽真空，然后反复充高纯 N_2 和抽真空3次以除尽残留 O_2 。

待铬催化剂温度降至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时通过控制捕集阱温度使纯化后的乙炔缓慢流入 C_6H_6 合成石英反应器。通过控制乙炔升华速率和铬催化剂散热环境使乙炔三聚合反应温度维持在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。生成的 C_6H_6 扩散至浸在约 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷液中的 C_6H_6 接收瓶中。

当乙炔完全升华并降至一个较低的压力后，停止向 C_6H_6 合成石英反应器输送乙炔。通过加热器使铬催化剂升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，蒸出被铬催化剂吸附的残留 C_6H_6 。

向 C_6H_6 合成石英反应器中充入高纯氮气至 1 atm ，取下 C_6H_6 接收瓶，迅速加密封盖。

7.3.2 标准苯的制备

将准确称取的中国糖碳与超过化学计量比（锂：碳的质量比为 $7:12$ ）的金属锂一同加入碳化锂-乙炔制取反应器中，在真空条件下加热至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，恒温 $30\text{ min}\sim 50\text{ min}$ 后停止加热。

待反应器温度降至 $650\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 640\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时开始对反应器抽真空，以去除任何未反应的气体。

使反应器自然或风冷降温。

以下操作步骤同 7.3.1.4 和 7.3.1.5。

7.3.3 空白苯的制备

采用无烟煤按样品苯的制备程序（7.3.1）制备空白苯。

7.3.4 计数

7.3.4.1 工作环境

仪器应避光运行，任何时候都不能有阳光直射仪器（包括计数瓶）。

仪器室的温度应保持相对稳定，进而保证仪器样品舱能够处于一个恒定的较低的温度（ $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）。

仪器室的相对湿度应在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内。

7.3.4.2 测试

a) 闪烁液的配制

按预先规定的配制闪烁液采用的标准苯的质量以每克苯溶解 14 mg 闪烁剂丁基-PBD 的比例确定应称量丁基-PBD 的质量，将称量的丁基-PBD 转入计数瓶中。

把苯接收瓶里的样品全部转移到装有闪烁剂丁基-PBD 的计数瓶中，记录质量读数。观察读数变化，直至读数落在与标准苯相同的规定质量的 5 mg 以内。（若被测样品苯大于 1.0 g ，那就称取 1.0 g 。如果被测样品苯小于 1.0 g ，那就用本底苯补足到 1.0 g ）旋紧瓶盖，在与液体闪烁计数仪器品舱相近的温度（约 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）避光保存。

b) 装样

按本底苯、标准苯、样品苯的顺序将计数瓶放在样品架或样品盘上，将样品架或样品盘放入低本底液体闪烁计数仪样品舱。

c) 样品苯测量程序

实验采用的是低本底计数模式，至少 20 个时段循环测量每一个样品。

当标准苯的采用质量为 1.0 g 时，标准苯、本底苯的累积计数时间不少于 $2\text{ }000\text{ min}$ 。

测量能量区间选择 9.5 keV-97 keV。

测量启动。

处于正常运行中的仪器，在样品放入样品舱至少 4 小时后启动测量过程。

仪器一旦测试开始直到结束都不能打开。

7.4 试验数据处理

7.4.1 结果计算

被测样品的测定结果以¹⁴C比放射性活度除以现代碳比放射性活度后的归一化值、即现代碳百分比表示：

$$pMC_{sa} = \frac{\bar{N}_{saB}^n}{\bar{N}_{stB}^n \cdot \exp[\lambda \cdot (y-1950)]} \cdot \frac{m_{stB}}{m_{saB}} \cdot pMC_{stB} \cdot [1 + 2(-25\% - \delta^{13}C_{CO_2/sa-VPDB})] \quad (6)$$

公式(6)中：

pMC_{sa}	——被测样品的现代碳百分比，%。
\bar{N}_{saB}^n 、 \bar{N}_{stB}^n	——分别为样品苯和标准苯的平均净计数率， min^{-1} 。
m_{saB} 、 m_{stB}	——分别为计数测量采用的样品苯和标准苯的质量，g。
λ	—— ¹⁴ C的衰变常量， $1/8267$ 。
y	——样品测定年份，AD；
1950	——定义现代碳比放射性活度的参考年份，AD。
$\delta^{13}C_{CO_2/sa-VPDB}$	——被测样品燃烧生成的CO ₂ 相对于参考标准VPDB的 ¹³ C/ ¹² C的千分差值，‰。
-25‰	——为校正同位素分馏对pMC测定结果的影响而规定的被测样品 ¹³ C/ ¹² C相对于参考物质VPDB的 ¹³ C/ ¹² C的千分差值，即测定结果应校正为与该规定值相关联的pMC。
pMC_{stB}	——标准苯的现代碳百分比，%。

标准苯的现代碳百分比 pMC_{stB} 与所采用的现代碳标准物质有关。本标准采用国家标准物质“中国糖碳”，标准苯制备过程中产生的同位素分馏可忽略不计，从而：

$$pMC_{stB} = pMC_{CSC} = 136.2\% \pm 0.2\%$$

注： pMC_{CSC} 是中国糖碳的现代碳百分比。

作为¹⁴C分析结果的现代碳百分比(pMC_{sa})，对 1952 年以前脱离大气碳交换的生物物质，其值与现生碳百分比(pCC)相等。因 1952 年之后大气层热核武器试验和大规模化石碳排放的综合影响，两者已发生偏离，即： $pMC/\% \neq pCC/\%$ ，并且偏离程度随时间而变化。通过 REF（现代碳百分比参考值）使现生碳百分比与现代碳百分比建立联系，见公式（7），通过公式（5）换算得到公式（8）：

$$pCC/\% = (pMC_{sa}/\%)/(\text{REF}/\%) \quad (7)$$

$$x_C^B = pMC_{sa}/\text{REF} \quad (8)$$

注：现代碳百分比参考值（REF）历年数值参看附录A。

7.4.2 结果表示

本标准评价指标是产品中的生物基含量，根据产品中的生物基碳摩尔分数进行等级划分，详见表 1。

表1 生物特性评价指标及等级划分

验证值范围或验证结论	等级	生物特性标示内容			
		可选标志		验证值或验证结论	执行标准
$20\% \leq x_C^B < 40\%$	D	☆	D 级	生物基含量参考值: $\times\times\%$	本标准编号
$40\% \leq x_C^B < 60\%$	C	☆☆	C 级		
$60\% \leq x_C^B < 80\%$	B	☆☆☆	B 级		
$80\% \leq x_C^B < 100\%$	A	☆☆☆☆	A 级		
100%生物基产品	A +	☆☆☆☆☆		全生物基产品**或生物基含量: 100%	

注: ** 可以明确标示产品类型或产品名称。

7.5 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容:

- 试样的描述 (被测生物基产品的名称、牌号、批号、生产厂家等信息);
- 本标准的编号;
- 所用材料;
- 实际测试条件;
- 与本标准的差异;
- 试验中出现的异常情况;
- 试验结果;
- 试验日期。

附 录 A
(资料性)
现代碳百分比参考值 (REF)

基于荷兰格罗宁根同位素研究中心 (CIO) 监测站测量的月平均 $^{14}\text{C}\text{O}_2$ 值 (1-12月) 获得的年度现代碳百分比参考值 (REF)

年度	REF/%	年度	REF/%
1952 年之前	100	2012	102.9
1962	200	2014	102.0
1965	193	2015	101.8
1975	140	2016	101.2
1985	120	2017	101.2
2003	106.3	2018	100.7
2004	106.5	2019	100.3
2005	105.8	2020	100.2
2006	105.4	2021	100.0
2007	104.9	2022	100.0
2008	103.7	2023	100.0
2009	104.1	2024	99.7
2010	104.2	2025	99.4
2011	103.3	...	待公布