

燃料中生質碳比率檢測方法—加速器質譜儀檢測放射性同位素碳十四(^{14}C)法(NIEA M505.00C)草案 總說明

依據氣候變遷因應法第四十一條第三項規定，參考國際標準組織方法(Solid recovered fuels—Methods for the determination of biomass content. ISO 21644)，擬具「燃料中生質碳比率檢測方法—加速器質譜儀檢測放射性同位素碳十四(^{14}C)法(NIEA M505.00C)」草案，其要點如下：

- 一、本方法適用於燃料中生質碳比率介於 0% 至 100% 之樣品量測。
- 二、燃料樣品中的碳經高溫燃燒轉化為二氧化碳，並經石墨化處理製成石墨靶材後，以加速器質譜儀(Accelerator mass spectrometer, AMS)量測碳十四與碳十二($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$)及碳十三與碳十二($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)同位素比值，並經公式換算求得燃料中生質碳比率。

燃料中生質碳比率檢測方法－加速器質譜儀檢測放射性同位素碳十四(^{14}C)法(NIEA M505.00C)草案

公 告	說 明
主旨：訂定「燃料中生質碳比率檢測方法－加速器質譜儀檢測放射性同位素碳十四(^{14}C)法(NIEA M505.00C)」，並自中華民國一百十五年八月十五日生效。	方法名稱及生效日期。
依據：氣候變遷因應法第四十一條第三項。	法源依據。
公告事項：方法內容詳如附件。	方法內容。

燃料中生質碳比率檢測方法—加速器質譜儀檢測放射性同位素碳十四(^{14}C)法(草案)

中華民國 110 年 00 月 00 日環部授研字第 0000000 號公告
自中華民國 110 年 00 月 00 日生效
NIEA M505.00C

一、方法概要

燃料中的生質碳比率與放射性同位素 ^{14}C 含量成正比，樣品中的碳經由高溫燃燒轉化為二氧化碳，並以石墨轉化裝置轉化成石墨後，再經由加速器質譜儀(Accelerator mass spectrometer, AMS)進行量測，最終透過自然界中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比值計算現代碳百分比(Percent modern carbon, pmC)，進而定量樣品中之生質碳含量。

二、適用範圍

本方法適用於燃料中生質碳比率介於 0 % 至 100 % 之樣品量測。樣品先目視檢查，如屬單一來源固態生質燃料，則不須檢測，其生質碳含量為 100 %。

三、干擾

- (一) 實驗環境、標準品與樣品保存環境等，應避免受到放射性同位素 ^{14}C 活度(Activity)高的標準品或樣品污染。
- (二) 現代碳百分比係依據 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比值進行推算。於石墨轉化之前處理過程中，應確認石墨轉化反應步驟七(二) 3. 已完全進行，且系統內水分已充分去除，以避免產生 ^{12}C 、 ^{13}C 及 ^{14}C 之同位素分餾效應，致影響同位素比值之量測結果。

四、設備與材料

- (一) 減積設備：破碎機(Crusher)、研磨機(Mill)、切割機(Cutter)、冷凍破碎機(Freeze crusher)、冷凍切割機(Freeze cutter)或其他設備。
- (二) 標準篩：篩網孔徑為 1 mm。
- (三) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。
- (四) 容量瓶：1 L，硼矽玻璃製品。
- (五) 高溫燃燒裝置：指高溫管爐、彈卡計或其它可將樣品轉化為二氧化碳的燃燒裝置。
- (六) 石墨轉化裝置(Graphite rig)：指將樣品先以高溫燃燒轉化為二氧化碳；二氧化碳再於高溫條件下碳藉由鐵催化劑逐步還原並轉化為石墨之裝置。

(七) 加速器質譜儀(Accelerator mass spectrometer, AMS)。

五、試劑

- (一) 生質碳比率 0 % 的標準品：可使用煤炭(BCR 182)或大理石等不含生質碳之材料作為標準品。
- (二) 查核標準品：其他生質碳比率大於 0 % 的標準品包括國家標準技術研究所(National institute of standards and technology, NIST)的一級標準品草酸(Oxalic acid II, SRM 4990C)或其他同等級標準品，如纖維素(Cellulose)與蔗糖(Sucrose)等。
- (三) 催化劑：如鐵粉（規格可參照廠商建議）。
- (四) 氫氣：純度 $\geq 99.9995\%$ (5N5)。
- (五) 5 M 鹽酸溶液：試藥級。
- (六) 乾冰。
- (七) 丙酮或乙醇：試藥級。
- (八) 液態氮。
- (九) 試劑水：不含待測物之去離子水或蒸餾水。
- (十) 4 M 氫氧化鉀或氫氧化鈉溶液。
- (十一) 氧氣：純度 $\geq 99.999\%$ 。

六、採樣與保存

- (一) 樣品採集依據「固體再生燃料採樣方法(NIEA M195.0)」(註1)規定執行，所採集樣品須具代表性，採集之樣品以密封袋（或桶）保存。
- (二) 目視或觸感潮濕樣品可依「燃料中水分檢測方法(NIEA M214.0)」進行預乾燥處理，乾燥或預乾燥後樣品保存於乾燥陰涼處，最長保存期限 180 天。

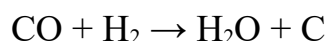
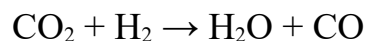
七、步驟

(一) 樣品前處理

1. 分析前：燃料樣品中若含雜質（註2）應先去除。
2. 燃料樣品前處理：以減積設備破碎樣品，再以篩網孔徑 1 mm 的標準篩過篩，混合均勻後縮分至檢測所需樣品量（約 10 g），完成此步驟後為待分析之樣品。

(二) 上機樣品製備

1. 為使樣品中的碳燃燒轉化成二氧化碳，建議至少在 900 °C 的溫度下，使用高溫燃燒裝置進行燃燒轉化。樣品燃燒方式可參考「燃料熱值檢測方法－彈卡計法(NIEA M216.0)或「石油焦中含硫量檢測方法－高溫管爐燃燒法(NIEA M212.0)」，以下提供高溫管爐燃燒法之燃燒條件，其他高溫燃燒裝置的燃燒參考條件、操作參數等則依燃燒設備操作手冊建議。
 - (1) 燃燒梯度：起始溫度 50 °C，以每分鐘 10 °C 升溫至 950 °C，持溫 1 小時。
 - (2) 氣體與流速：純氧，流率為 50 mL/min。
 - (3) 催化劑：三氧化二鋁。
2. 以下程序擇一將燃燒生成之二氧化碳捕捉或直接導入石墨轉化裝置：
 - (1) 以氣體採樣袋收集，再以幫浦與連通管將氣體採樣袋內的氣體導入至裝有 4 M 氫氧化鉀或氫氧化鈉溶液（註 3）的瓶中。將頂空抽真空之後，加入 5 M 鹽酸（註 4），並用乾冰加丙酮方式製造低溫，讓水分凝固而與氣體分離，達到除水效果（註 5）。除水後，以液態氮冷凍二氧化碳並蒐集，於此階段分取適量樣品（註 6）進行 ^{13}C 測定。再以加熱方式將二氧化碳導入石墨轉化裝置。
 - (2) 直接在燃燒裝置後端將氣體導入石墨轉化裝置。
3. 將二氧化碳導入石墨轉化裝置，如圖一，於石英管中通入氫氣，於 600 °C 高溫下，二氧化碳氣體會經由催化劑逐步轉化為石墨，其反應式如下。為確保二氧化碳完全還原成石墨，於反應過程中應確保水分完全移除，以避免產生同位素分餾效應。



（三）儀器分析

1. 儀器調校

以生質碳比率大於 0 % 的標準品，該標準品同時具有同位素碳十三($\delta^{13}\text{C}$)值，確認加速器質譜儀分析之 $\delta^{13}\text{C}$ 值誤差符合儀器原廠建議值，其 $\delta^{13}\text{C}$ 值可追溯至國際同位素標準物質：維也納箭石(Vienna pee dee belemite, VPDB)。

2. 條件最適化

最適化操作條件會隨使用儀器的不同而異，使用者可參考儀器廠商建議，進行最適化條件探討。

3. 樣品分析

- (1) 進行重複樣品分析時，步驟不包含前處理，兩個重複分析的樣品應取自同一樣品經前處理破碎過篩後的粉料，以避免樣品取樣誤差影響檢測流程重複性的評估。
- (2) 將製備好的石墨樣品壓成靶，並依序安裝於加速器質譜儀樣品盤上。每個靶之間須保持 10 mm 距離以避免交叉污染，放置完成後始得量測。
- (3) 以加速器質譜儀量測石墨樣品中 ^{14}C 的同位素比例。其離子源利用高能量銫離子(Cs^+)濺射石墨樣品，產生負碳離子(C^-)。這些負碳離子經由離子光學聚焦系統後進入串聯加速器(Tandem accelerator)。在加速器中央的氣體剝離器(Gas stripper)中，碳離子與剝離氣體分子碰撞而失去電子，轉變為 C^{n+} 離子($n=1\sim4$)。之後離子束經高壓電場加速，並在分析磁場中依質量與電荷比不同而產生不同偏轉角度，從而分離 ^{12}C 、 ^{13}C 、 ^{14}C 同位素並進行偵測。

八、結果處理

- (一) 依據加速器質譜儀量測結果，可求得 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比值，再依此計算現代碳百分比(pmC)。

現代碳百分比計算公式：

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{SA}} = \frac{1000 \left[\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{SA}} - \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{ST,OXII}}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{ST,OXII}}}{1000}} \right]}{\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{ST,OXII}}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{ST,OXII}}}{1000}}}$$

$\delta^{13}\text{C}_{\text{SA}}$ ：待測樣品 ^{13}C 同位素值

$\delta^{13}\text{C}_{\text{ST,OXII}}$ ：-17.8

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{ST,OXII}}$ ：標準品草酸之 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{SA}}$ ：待測樣品之 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值

$$A_{\text{SN}} = A_s \times \left[1 - \frac{b(25 + \delta^{13}\text{C}_{\text{SA}})}{1000} \right]$$

A_s ：待測樣品 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值扣除背景 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值

b ：2

$$A_{\text{ON}} = 0.7459 \times A_{\text{ST, OXII}} \times \left[1 - \frac{b(25 + \delta^{13}\text{C}_{\text{ST,OXII}})}{1000} \right]$$

$A_{\text{ST,OXII}}$ ：標準品草酸 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值扣除背景 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值

$$\text{pmC} = \frac{A_{\text{SN}}}{A_{\text{ON}}} \times 100\%$$

A_{SN} ：樣品標準化(Normalized)活性

A_{ON} ：現代標準品標準化(Normalized)活性

(二) 樣品中生質碳比率計算公式如下：

$$\text{生質碳比率}(\%) = \frac{\text{pmC}}{\frac{\text{REF}}{100}} \times 100\%$$

pmC：現代碳百分比

REF：大氣感應校正因子(Atmospheric correction factor) (註 7)

九、品質管制

(一) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次生質碳比率 0 %的標準品分析。

(二) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次查核樣品（生質碳比率大於 0 %）分析，差值應在 15 % 以內。

(三) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次重複樣品分析，其差值應在 10 % 以內。

十、精密度與準確度

單一實驗室於國內各種不同燃料樣品生質碳比率檢測結果彙整詳表一。

十一、參考資料

(一) 參考國際標準化組織方法(ISO 21644:2021 Solid recovered fuels — Methods for the determination of biomass content.)

(二) 參考德國蒂墨出版集團第三版放射性分析手冊(Harwood, L. (2012). Handbook of Radioactivity Analysis (3rd ed.))

(三) 參考美國材料與試驗協會試驗方法(ASTM D6866-22 Standard test methods for determining the biobased content of solid, liquid, and gaseous samples using radiocarbon analysis.)

(四) 參考美國材料與試驗協會試驗方法(ASTM D8473-22 Standard test method for determining the biobased content of liquid hydrocarbon fuels using liquid scintillation counting with spiked carbon-14.)

(五) 參考隆德大學核子物理部放射性碳單位及計算指南(Eriksson Stenström, K., Skog, G., Georgiadou, E., Genberg, J., & Johansson, A. (2011). A guide to radiocarbon units and calculations.1.)

(六) 參考格羅寧根大學同位素研究中心或其他國際公認之同等資料庫，基於大氣 $^{14}\text{CO}_2$ 的 100 % 生物源碳的參考放射性碳值(University of Groningen, Centre for Isotope Research (CIO). (2025). *Reference radiocarbon values for 100 % biogenic carbon based on atmospheric $^{14}\text{CO}_2$* . Retrieved from <https://www.rug.nl/research/centre-for-isotope-research/customers/tools/reference-radiocarbon-values-palstra-and-meijer?lang=en>)

(七) 國家環境研究院，固體再生燃料採樣方法 NIEA M195.01C，中華民國 113 年。

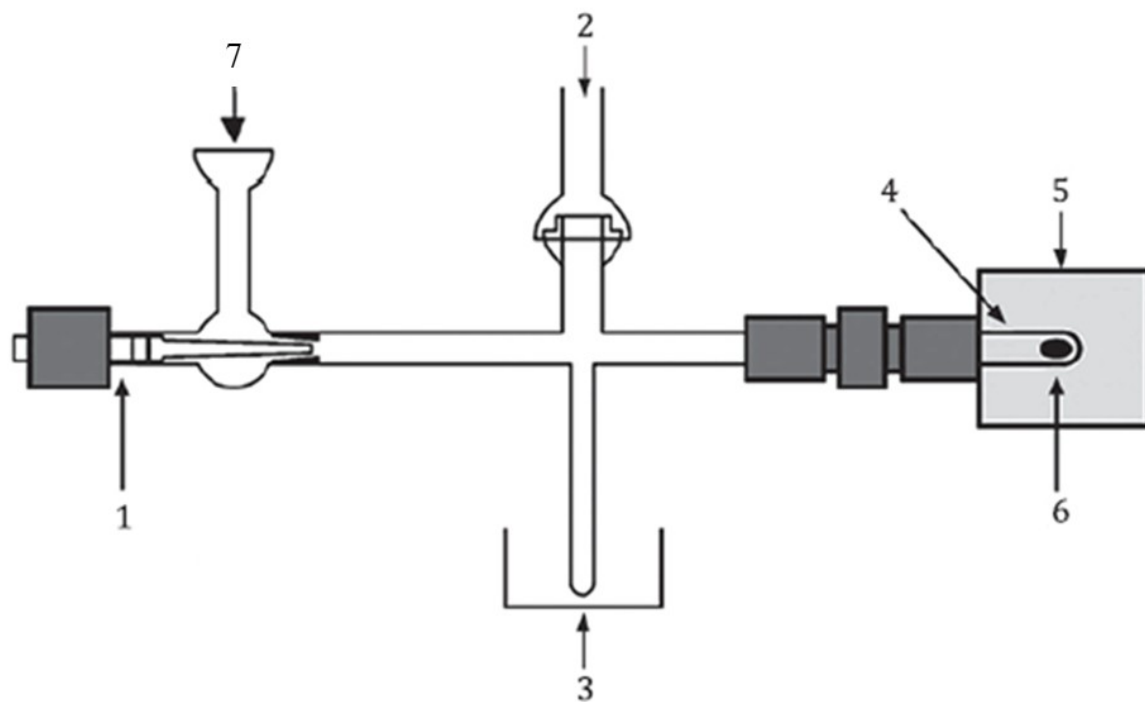
(八) 國家環境研究院，燃料熱值檢測方法－彈卡計法 NIEA M216.01C，中華民國 113 年。

(九) 行政院環境保護署，石油焦中含硫量檢測方法－高溫管爐燃燒法 NIEA M212.00C，中華民國 109 年。

- 註 1：本文引用之所有公告方法編碼，以環境部最新公告者為準。
- 註 2：如硬質合金、石頭、瀝青塊等，應收集此類材料稱重、拍照，並於報告備註中說明。
- 註 3：氫氧化鉀的分子量為 56.11 g/mol，氫氧化鈉的分子量為 40 g/mol，先在燒杯中加入約 600 mL 至 700 mL 試劑水，再稱取 224.4 g 氫氧化鉀或 160 g 氫氧化鈉固體並緩慢分批加入水中，同時持續攪拌使其完全溶解。待溶液冷卻至室溫後再轉移至 1 L 容量瓶中，最後以試劑水定容至 1 L 並充分混合，即可得到 4 M 氫氧化鉀或 4 M 氫氧化鈉溶液。
- 註 4：添加鹽酸的目的是將溶液 pH 降至酸性，使溶液中的碳酸根 (CO_3^{2-}) 轉化為碳酸 (H_2CO_3)，添加量應根據原鹼液吸收的二氧化碳量及其生成的碳酸根摩爾數來確定。10 mL 的 4 M 氫氧化鈉為例，需要 8 mL 的 5 M 鹽酸來中和，故建議添加過量（大於 8 mL）的 5 M 鹽酸，以確保溶液為酸性。
- 註 5：實際取樣量依加速器質譜儀偵測極限而定。
- 註 6：為避免低溫凝固過程中液氧產生，可經由緩慢升溫至低溫捕捉裝置到達氧氣沸點、利用液氮，或以減壓進行分離。
- 註 7：大氣校正因子常以 REF 代號表示，表示該年份大氣中 ^{14}C 之活度。REF 可參考國際研究單位所提供之量測資料，如格羅寧根大學同位素研究中心所彙整並公開之大氣放射性碳參考值資料庫。若已知燃料中生物質的生長年代，則可用對應年代之 REF 平均值作為大氣校正因子；若燃料中生物質的生長年代未知，則採用近三年之 REF 平均值作為大氣校正因子。

表一、單一實驗室檢測燃料生質碳比率的平均值及標準偏差

樣品名稱	測定 次數	檢測平均值(%)	標準偏差(%)
廢棄物衍生燃料 (其他類)	3	26.43	0.29
固體再生燃料 A (塑膠類、木屑類)	3	33.55	1.51
固體再生燃料 B (其他類)	3	48.58	0.16
固體再生燃料 C (其他類)	3	49.03	0.28
固體再生燃料 D (塑膠類、紙類)	3	36.40	0.54
固體再生燃料 E (塑膠類、紡織類)	3	23.69	0.70
橡膠類 A	3	28.90	0.96
橡膠類 B	3	24.29	0.43
橡膠類 C	3	32.89	0.08
紡織污泥(R-0906)	3	14.76	0.23
有機污泥(D-0901)	3	72.20	0.39
漿紙污泥(R-0904)	3	72.89	1.37
木顆粒	3	100	0



- | | |
|-----------------|-------------|
| 1. 二氧化碳氣體通入處 | 4. 石英管 |
| 2. 壓力感測器 | 5. 石墨高溫反應溫區 |
| 3. 除水裝置(-18 °C) | 6. 催化劑 |
| 7. 氮氣通入處 | |

圖一、石墨轉化裝置示意圖

資料來源：本方法參考資料（一）