

燃料中生質碳比率檢測方法—液態閃爍計數器測定放射性同位素碳十四(^{14}C)法(NIEA M506.00B)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—液態閃爍計數器測定放射性同位素碳十四(^{14}C)法(NIEA M506.00B)」草案，其要點如下：

- 一、本方法適用於燃料中生質碳比率介於 10%至 100%之樣品量測。燃料樣品組成須符合依據「固體再生燃料製造技術指引與品質規範」所定義之適燃物，包含固體再生燃料以及由廢橡膠類(R-0301)、漿紙污泥(R-0904)、紡織污泥(R-0906)、紙廠申報之有機性污泥(D-0901)及回收木質燃料(170046)等組成的廢棄物再利用燃料。
- 二、本方法係利用放射性同位素碳十四含量與燃料中生質碳比率成正比之原理，將樣品中的碳經高溫燃燒轉化為二氧化碳，再以捕捉液吸收後，與液態閃爍液充分混合，透過液態閃爍計數器(Liquid scintillation counting, LSC)量測其碳十四活度(Activity)，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－液態閃爍計數器測定放射性同位素碳十四(^{14}C)法(NIEA M506.00B)草案

公 告	說 明
主旨：訂定「燃料中生質碳比率檢測方法－液態閃爍計數器測定放射性同位素碳十四(^{14}C)法(NIEA M506.00B)」，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—液態閃爍計數器測定放射性同位素 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 M506.00B

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，以二氧化碳捕捉液捕捉後再與液態閃爍液(Cocktail)充分混合，最後以液態閃爍計數器(Liquid scintillation counting, LSC)量測其 ^{14}C 活度(Activity)，再經由公式換算後可得樣品中生質碳比率。

二、適用範圍

- (一) 本方法適用於燃料中生質碳比率介於 10 % 至 100 % 之樣品量測，樣品組成須符合二、適用範圍（二）之內容。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 %。
- (二) 本方法適用的樣品包括固體再生燃料，以及由以下組成之廢棄物再利用燃料：廢橡膠類(R-0301)、漿紙污泥(R-0904)、紡織污泥(R-0906)、有機性污泥(D-0901)（註 1）及回收木質燃料(170046)等。
- (三) 非前項（一）、（二）所述之方法適用範圍及燃料，則須以「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」確認樣品適用性，其與前述方法測值差異須小於 20 %。

三、干擾

- (一) 實驗過程中，應避免大氣中的二氧化碳溶入二氧化碳捕捉液或液態閃爍液，否則會影響測定結果。
- (二) 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 活度高的標準品或樣品污染。
- (三) 液態閃爍計數器量測準確度受環境背景如：宇宙射線、靜電、冷光等及化學或光學淬息(Quench)影響，應盡量屏蔽、接地與扣除背景值，並以添加 ^{14}C 標準品方式校正淬息效應。
- (四) 顏色會對液態閃爍計數器產生干擾，以黃色所產生的干擾最為嚴重，若二氧化碳捕捉液在捕捉二氧化碳後產生顏色變化，則建議更換二氧化碳捕捉液。

- (五) 燃燒過程中，使用純氧或氧氣與氫氣的混合氣體可降低有色物質（如：二氧化氮）的形成。

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) 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。高溫管應以石英材質為主，另配有石英舟盛裝所需之燃燒轉化樣品。
- (五) 除水設備：去除二氧化碳氣體中的水氣，如：冷凝器(Cooling impinger)、除水吸附劑（如：過氯酸鎂）、乾燥裝置或其他設備。
- (六) 樣品瓶：用來配製標準品或樣品的容器，可依欲填裝之化學品選用適當的材質。其中，作為液態閃爍計數器量測用的樣品瓶材質可為聚四氟乙烯(PTFE)、石英、玻璃，蓋子內襯應為 PTFE(註 2)。
- (七) 液態閃爍計數器：用於間接量測放射性同位素 ^{14}C 之活度。
- (八) 磁石攪拌器，磁石為有鐵氟龍外膜(TEF-coated)的磁石
- (九) 滴定裝置：最小刻度至 0.05 mL 之滴定管、電子滴定管或自動滴定儀。

五、試劑

- (一) 二氧化碳捕捉液：捕捉高溫燃燒轉化形成的二氧化碳，可使用設備商建議之商業化產品，如：Carbo-Sorb®、Carbon Trap 或其他同級品。
- (二) 液態閃爍液(Cocktail)：使其與 ^{14}C 衰變進行相互作用產生螢光，可使用設備商建議之商業化產品，如：Permafluor E⁺、OX BioCount 或其他同級品。
- (三) 無淬息(Unquenched standard)國際標準品：已知 ^{14}C 活度的商業化液態標準品，通常液態閃爍計數器儀器會有各自建議的適用標準品，該標準品用於驗證液態閃爍計數器儀器量測效能。
- (四) 生質碳比率 0 % 的標準品：可使用 BCR 182 的煤炭或大理石等不含生質碳之材料作為標準品。

- (五) 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。
- (六) ^{14}C 同位素標幟標準品(^{14}C Labelled standard)：已知 ^{14}C 活度的同位素標幟標準品，如葡萄糖(Glucose)、甲苯(Toluene)或其他同級品，以添加標準品方式評估樣品於液態閃爍計數器量測時的計數效率(Counting efficiency, CE)。
- (七) 氧氣：純度 $\geq 99.999\%$ 。
- (八) 氫氣：純度 $\geq 99.999\%$ 。
- (九) 試劑水：不含待測物之去離子水或蒸餾水。

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3)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) 樣品前處理與總碳測定

1. 分析前：燃料樣品中若含雜質(註4)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。
3. 將前處理後的燃料樣品置於 103 °C 至 107 °C 之烘箱中乾燥至恆重(註5)。樣品依「廢棄物及燃料中元素含量檢測方法—元素分析儀(NIEA M403.0)」進行總碳測定，以決定後續高溫燃燒轉化取樣量。

(二) 標準品及樣品燃燒轉化

1. 依據步驟七、(一) 3. 總碳分析結果進行樣品燃燒轉化量的換算(註6)，以確保最終產生的二氧化碳符合液態計數閃爍器之最低碳量需求(W_{carbon})。
2. 樣品燃燒轉化

- (1) 秤取好所需樣品量置於石英舟上，將石英舟放入石英管中，如必要可填充適量催化劑（三氧化二鋁）。
 - (2) 將石英管放於高溫爐上，並依序裝設氣體管線。燃燒裝置進氣口(Inlet)連接高純度氧氣管線與流量控制器，燃燒裝置出氣口(Outlet)則依序架設除水吸附劑或冷凝器、二氧化碳捕捉液的樣品瓶與氫氧化鈉溶液（註7），如圖一。
 - (3) 確保裝置架設完成後，依儀器廠商建議設定高溫管爐之燃燒梯度，其梯度可參考起始溫度 50 °C，每分鐘 10 °C 升溫至 950 °C，持溫 1 小時。
 - (4) 通入高純度氧氣，設定氣體流速為 50 mL/min，啟動燃燒反應。
3. 為確保燃燒產生之二氧化碳可被完全捕捉，其回收率應控制於 100 % ± 10 %（註8）。二氧化碳捕捉裝置包含兩段捕捉管：第一管填充二氧化碳捕捉液，用以直接捕捉燃燒產生之二氧化碳，且捕捉過程中捕捉液應維持於低溫環境，溫度小於 10 °C；第二管填充 6 M 氫氧化鈉溶液，用以檢核第一管之捕捉回收率。捕捉完成後，對第二管之鹼性溶液進行酸鹼滴定，藉由測定溶液中殘餘氫氧根離子含量之變化，以判斷二氧化碳是否貫穿至第二管，其捕捉回收率依下式計算：

$$\text{捕捉回收率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{鹼性溶液中測得的CO}_2\text{mole 數}}{\text{樣品中的理論CO}_2\text{mole 數}}\right) \times 100\%$$

4. 完成捕捉程序後，於二氧化碳捕捉液中加入等體積之液態閃爍液（或依儀器原廠建議比例），混勻後作為上機測定樣品。

（三）液態閃爍計數器量測分析

1. 樣品上機參數設定：可調整的參數包括量測時間(Counting time)、量測次數(Range repeats)及量測能量區間(Region of interest, ROI)等（註9），最適化操作參數隨環境背景、儀器設備不同而異，應至少符合以下條件：
 - (1) 計數效率(Counting efficiency, CE)應大於 60 %。
 - (2) CE^2 / bkg 大於 1000，其中 CE 為計數效率，bkg 為儀器背景值。

以下提供一組量測樣品的操作參數供參：

量測週期：1,800 秒。

量測次數：14 次。

量測能量區間：0 keV 至 155 keV。

2. 樣品分析

- (1) 將上機樣品置入液態閃爍計數器內的量測室(Counting chamber)中，平衡至量測溫度（註 10）後得進行量測。
- (2) 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。
- (3) 液態閃爍計數器量測後可獲得樣品計數頻率，其單位為每分鐘計次數(Counts per minute, cpm)；再由樣品計數效率校正求得該樣品中實際之 ^{14}C 活度，單位為每分鐘衰變數(Disintegrations per minute, dpm)。計數效率校正方法為樣品完成量測後，於各樣品瓶中添加已知高活度之放射性同位素 ^{14}C 標幟標準品(D_{sample})（註 11），再次上機測得計數頻率(C_{sample})，藉此計算樣品之計數效率(CE)，公式如下：

$$\text{CE} (\%) = \frac{C_{\text{sample}}}{D_{\text{sample}}} \times 100\%$$

CE：計數效率(%)

C_{sample} ：樣品添加 ^{14}C 標幟標準品後之計數頻率(cpm)

D_{sample} ：樣品添加 ^{14}C 標幟標準品預計活度(dpm)

- (4) 經由各樣品的計數效率校正，求得該樣品之 ^{14}C 活度($D_{\text{sample,R}}$)。

$$D_{\text{sample,R}} = \frac{C_{\text{sample}} - C_{\text{BK}}}{\text{CE}(\%)}$$

C_{BK} ：生質碳比率 0 %樣品計數頻率(cpm)

八、結果處理

樣品中生質碳比率計算公式如下：

$$\text{生質碳比率}(\%) = \frac{D_{\text{sample,R}}}{W_{\text{carbon}} \times D_{\text{std}} \times \frac{\text{REF}}{100}} \times 100\%$$

$D_{\text{sample,R}}$ ：樣品活度(dpm)

W_{carbon} ：樣品燃燒轉化的碳重(g)

D_{std} ：標準品單位碳重量的活度(dpm/gC)

REF：大氣感應校正因子(Atmospheric correction factor)（註 12）

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，其差值應在 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，其相對差異百分比應在 15 %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如表一。

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.)
- （三）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>)
- （四）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。
- （五）國家環境研究院，燃料中水分檢測方法 NIEA M214.01C，中華民國 113 年。
- （六）國家環境研究院，廢棄物及燃料中元素含量檢測方法—元素分析

儀 NIEA M403.03B，中華民國 113 年。

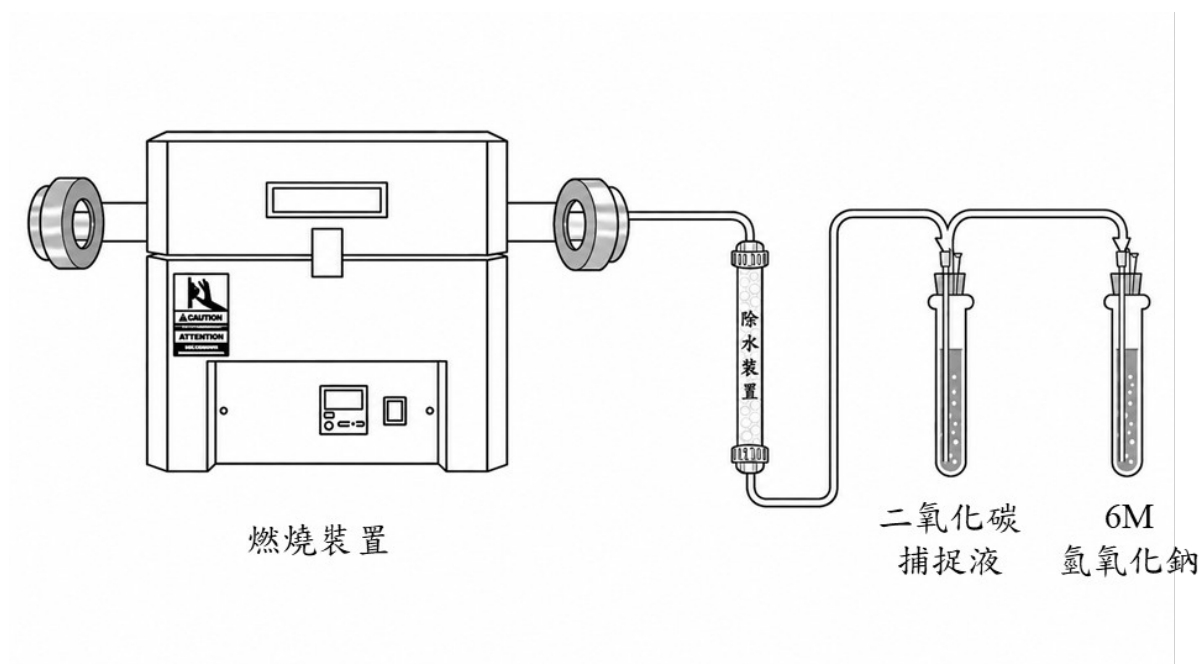
- (七) 國家環境研究院，資源循環及減碳效益驗證技術，中華民國 112 年。
- (八) 國家環境研究院，資源循環及減碳效益驗證技術(2/4)，中華民國 113 年。
- (九) 國家環境研究院，資源循環及減碳效益驗證技術(3/4)，中華民國 114 年。

- 註 1：有機性污泥僅限紙廠申報之有機污泥(D-0901)。
- 註 2：若使用玻璃容器，應選用不含鉀，因為鉀通常含有微量的放射性同位素 ^{40}K ，會放出 β 粒子，能量範圍與 ^{14}C 有交集，會影響 ^{14}C 量測。
- 註 3：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 4：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 5：恆重之定義為：待測物於 $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $107\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加熱 60 分鐘內，加熱前後的重量變化不超過 0.2 %。
- 註 6：燃燒轉化量計算取決於液態閃爍計數器上機所需之最小碳重，假設燃料碳含量為 50 %，上機所需之最小碳重是 500 mg，則燃料燃燒轉化所需量為 1000 mg（相當於 41.67 mmol CO_2 ）。
- 註 7：二氧化碳捕捉液的總捕捉量與體積有關，捕捉液體積不超過總捕捉量的 80 %。體積可參考液態閃爍計數器設備原廠建議值做調整。假設預計使用 10 mL 的二氧化碳捕捉液，其捕捉量為 4.8 mmol CO_2/mL ，亦即 80 %捕捉量為 38.4 mmol。若燃料樣品總碳含量為 0.6 g carbon/g 樣品，則樣品取樣量最多為 2.8 g。
- 註 8：二氧化碳回收率受燃燒系統氣體流量、捕捉系統硬體設計及捕捉液種類與體積等因素影響。上述參數如未變動，至少每年評估一次；如有變動，則須重新進行評估。
- 註 9：LSC 量測時間通常為 5 分鐘至 30 分鐘，量測次數通常為 6 次至 48 次。量測能量區間可選擇涵蓋 ^{14}C 的 β 粒子能譜全部範圍（0 keV 至 2000 keV），或僅涵蓋主要能量範圍（0 keV 至 155 keV）。為確保同一批樣品之結果可直接比較，量測時間應保持一致；若量測時間不同，需將計數結果換算為每單位時間。
- 註 10：量測溫度通常為 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或更低，一旦選定，儀器調校、空白、樣品或標準品等量測條件均須使用同樣溫度。
- 註 11：放射性同位素 ^{14}C 標幟標準品(^{14}C Labelled standard)為高劑量標準品，為能校正樣品可能因冷光、顏色、宇宙射線等因素產生的淬息效應，因此建議於原樣品添加原有計數值 100 倍以上的標幟標準品。例如：原樣品為 15 cpm，添加後建議至少為 1500 cpm 以上。
- 註 12：大氣校正因子常以 REF 代號表示，表示該年份大氣中之 ^{14}C 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差

樣品名稱	測定 次數	檢測平均值(%)	標準差(%)
固體再生燃料 A (塑膠類、木屑類)	3	36.23	4.79
固體再生燃料 B (其他類)	3	44.75	8.60
固體再生燃料 C (塑膠類、紙類)	3	39.00	3.46
固體再生燃料 D (塑膠類、紡織類)	3	23.67	5.51
固體再生燃料 E (其他類)	3	39.59	3.39
廢棄物衍生燃料 (其他類)	3	27.02	6.53
橡膠類 A	3	30.06	1.82
橡膠類 B	3	29.23	1.93
橡膠類 C	3	24.66	12.19
有機污泥 D-0901	3	60.64	4.37
漿紙污泥 R-0904	3	63.42	3.46
紡織污泥 R-0906	3	18.30	3.82
木顆粒	3	97.51	1.81



圖一 二氧化碳氣體捕捉裝置示意圖