

高温气冷堆及其乏燃料中核素的质谱分析技术

高立本, 董玉杰

(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: 质谱技术发展初期主要用于与核工业相关的无机同位素丰度的测定, 随着核工业的兴起与发展, 质谱技术被广泛应用于核燃料与核材料中杂质分析、核燃料燃耗测定以及核素分析等领域。本工作从质谱技术用于高温气冷堆运行中产生的氚检测、乏燃料中痕量钚(Pu)和镅(Np)测定以及乏燃料中 ^{14}C 测定的原理及应用、研究方法的优缺点三方面展开论述, 阐述了用于高温气冷堆及其乏燃料中核素分析方面的气体同位素质谱仪(GIMS)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、激光共振电离质谱仪(LRIMS)以及加速器质谱仪(AMS)的研制及应用现状, 分析了仪器本身及其应用方面存在的问题及发展趋势, 讨论了未来相关质谱技术的发展方向, 并提出可能的解决方案。为了使质谱技术能够更加有效地应用于高温气冷堆的研究, 迫切需要发展体积小、结构简单、便于操作的智能化仪器。

关键词: 质谱; 高温气冷堆; 乏燃料; 核素

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2016)03-0349-12

doi: 10.7538/zpxb.youxian.2016.0061

Research Progress of Inorganic Mass Spectrometry Applied to Analysis of Nuclear Elements from High-Temperature Gas-Cooled Reactor and Its Spent Fuel

GAO Li-ben, DONG Yu-jie

(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: At the preliminary stage of mass spectrometry (MS) technology development, it was mainly applied to determine the nuclear industry related inorganic isotope abundance. With the rapid development of nuclear industry, MS has been employed to analyze the impurities in nuclear fuel and nuclear materials, burnup of nuclear fuels, and nuclides from high-temperature gas-cooled reactor (HTGR). The study mainly discussed the basic principles, application, and the research method's advantages and disadvantages of inorganic mass spectrometry applied to analysis of tritium from HTGR,

收稿日期: 2016-04-25; 修回日期: 2016-09-04

作者简介: 高立本(1971—), 男(汉族), 江苏人, 研究员级高级工程师, 从事高温气冷堆核电技术产业化及技术研究。

E-mail: glb15@mails.tsinghua.edu.cn

通信作者: 董玉杰(1967—), 男(汉族), 吉林人, 研究员, 从事高温气冷堆总体技术研究。E-mail: dongyj@mail.tsinghua.edu.cn

trace amounts of plutonium and neptunium and ^{14}C in its spent fuel. The application and R&D status of gas isotope mass spectrometer (GIMS), inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), laser resonance ionization mass spectrometry (LRIMS), and accelerator mass spectrometer (AMS) at domestic and abroad were introduced, and problems of the instruments, application and development tendency were pointed out. The low resolution GIMS has the disadvantages of strict conditions, limited scope of application, and complex error during the analysis of hydrogen isotopes, while the high resolution GIMS is overcome the disadvantages of low resolution GIMS, and able to realize the rapid and accurate analysis with low determinative error. However, high resolution GIMS is embargoed due to the special military applications, and need to independently develop it by China. The disadvantages of ICP-MS such as poor anti-interference performance, low resolution, analyze by destroy the sample, and severe inhibition effects for space charge leads its low accuracy, which limit the application in nuclear field. Although there are prominent advantages for LRIMS, it still has poor reproducibility of laser source as one of laser MS, and need further research. China is developing rapidly in import and independent R&D of AMS, but there are many problems in the spent fuel and other nuclear industry related application and R&D field, such as low sensitivity and limited determination of special or several nuclides. The main application of AMS with gas ion source is determination of ^{14}C , and the sensitivity reaches to 10-16. Until now, the R&D of gas ion source for AMS hasn't be reported in China. This study discussed future developing direction of relevant mass spectrometry and outlined the potential solutions. In order to improve the efficiency of MS application on HTGR research, it is urgent to develop the easy operating intelligent instruments with small volume and simple structure.

Key words: mass spectrometry; high-temperature gas-cooled reactor; spent fuel; nuclide

在众多的分析测试方法中,质谱被认为是一种同时具备高特异性和高灵敏度,且应用广泛的普适性方法。目前已被广泛应用于化学、化工、环境、医药、运动医学、刑侦科学、生命科学、材料科学和能源等各个领域^[1]。质谱技术的发展对基础科学研究、国防、航天和核工业等诸多领域都有重要意义^[2]。

高温气冷堆是我国自主研发的第四代核电技术,采用全陶瓷包覆颗粒燃料组件,以耐高温的石墨作为慢化剂和堆芯结构材料,选择化学惰性的氦气作为冷却剂^[3-4]。高温气冷堆是一种安全性好,可用于高效发电、高温供热的先进核反应堆,可以通过进一步提高出口温度,将其应用于核能制氢,这将在我国未来能源体系中发挥独特的作用。在选择评估厂址时,评审专家提出了如下问题:高温气冷堆如何评估放射性氚和 ^{14}C

的排放,以及对反应堆周边环境和公众的影响。在高温下,氚具有很强的穿透金属壁的能力,是高温气冷堆中唯一一种能从一回路通过换热器渗透到二回路的放射性核素,也是反应堆一回路中主要污染源之一。氚的渗透会污染回路设备,严重影响设备材料的使用性能;释放出来的氚还可能通过氧化和同位素交换反应,以氚水的形式散逸到周围空气中,影响环境的安全^[5-7]。氚的监测与控制,以及安全防护与环境影响正在形成一个专门的研究领域。高温气冷堆乏燃料中含有大量的铀(U)、1%钚(Pu)和3%其他裂变产物和次锕系核素,其中钚和镅(Np)是长寿命极毒元素^[8]。乏燃料后处理铀产品中对Pu和Np的控制要求非常严格,我国正在建设的中试厂设计标准是每克U中Pu含量为 $7.24 \times 10^{-9} \text{ g}$,Np含量为 $2.56 \times 10^{-10} \text{ g}$ ^[9]。乏燃料处理时,焚烧

炉中石墨基体和碳化硅的燃烧过程将放出大量 CO_2 气体,其中 ^{14}C 含量最高^[10]。这些长寿命放射性元素对环境安全和人类健康具有较大的危害,因此在乏燃料处理后的排放过程中,对其中 U 、 Pu 、 Np 、 ^{14}C 等元素的精确监测是非常必要的。

目前,用于氦分析的技术手段主要有鼓泡法、电离室、正比计数管、量热法、 β 韧致衰变 (BIXS) 氦分压测量技术和质谱法等^[11-15]。对于微量和痕量 ^{237}Np 和 ^{239}Pu 的测定,常见的方法是电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 和大面积源屏栅电离室 α 能谱法^[16],此外,中子活化分析法、 γ 能谱法和激光质谱法等^[17-19] 也有广泛应用。 ^{14}C 的测定主要利用加速器质谱法、液体闪烁计数法和气体正比计数法等^[20]。其中,质谱法作为一种现代分析手段,具有高灵敏度、高精度等优点,在高温气冷堆及其乏燃料中核素分析方面发挥着重要作用。

本工作将主要阐述用于高温气冷堆及其乏燃料中核素分析方面的气体同位素质谱仪、电感耦合等离子体质谱仪、激光共振电离质谱仪以及加速器质谱仪的国内外研制及应用现状,并指出仪器本身及其应用方面还存在的问题及发展趋势。

1 气体同位素质谱仪

气体同位素质谱仪 (GIMS) 多采用电子轰击尼尔型离子源^[21-22],是用于气体中某元素同位素分析的质谱仪总称,其主要有通用型气体质谱仪和专用型气体质谱仪。通用型气体质谱仪可进行 C 、 H 、 N 、 O 、 S 同位素分析,如 MAT 253 型;专用型气体质谱仪可对 He 、 Ar 等惰性气体同位素进行分析,如 HELIX 型,还可测定 UF_6 中的 U 同位素,如 MAT 281 型。气体同位素质谱仪的用途广泛,根据 GIMS 型号,可应用于核领域中的核地质、铀浓缩、反应堆和后处理监测与分析测试^[23-24]。

质谱法分析氢同位素气体是利用质谱仪实现质荷比 (m/z) 分离,测定氢、氘、氚气体混合物中各组分的相对浓度或同位素丰度。凡是能直接把 D^+ 与 H_2 质量双线分开的质谱仪,其分辨率应大于 1 300,称为高分辨质谱仪;若分辨率小于 500,则称为低分辨质谱仪。20 世纪 50

年代,美国 California 大学 Los Alamos 实验室^[25]用低分辨质谱仪结合氢同位素交换常数法分析氢同位素,并准确地求出相关平衡常数。到 20 世纪 70 年代,美国 Ohio Mould 实验室和 South Carolina Savannah River 实验室分别建立了更完善的低分辨率质谱定量测定氢丰度的方法,在不考虑 ^3He 的情况下,对于大于 5% 的氢同位素组分,有优于 2% 的测量精度。随着质谱技术的发展,Savannah River 实验室在 1982 年建立了高分辨率质谱定量分析氢丰度的方法,之后发展了多元气体体系检测技术,仪器可直接实现 D^+ 与 H_2 、 HD^+ 与 $^3\text{He}^+$ 、 D_2^+ 与 HT^+ 的双线分离,氢、氘、氚的测量精度小于 0.5%^[21,26]。

国内氢同位素的早期分析主要应用的是低分辨质谱仪,存在质量重叠峰、进样系统质量分馏效应以及离子光学系统质量歧视效应等问题。低分辨质谱仪虽然不能直接实现各质量的双线分离,但通过一些校正方法,可以计算出各组分的相对百分含量,因其操作简单,在早期的氢同位素分析中得到广泛应用。在低分辨质谱仪上采用单原子离子校正法可以较好地解决质量重叠峰干扰的问题^[25,27],但对于同位素分馏效应的影响未得到解决。张海路等^[28-29]对系统校正法、压缩比较正系数法以及实验室标准气体配制技术等进行论述,通过引入分子泵压缩比较正系数很好地解决了分馏效应对氢同位素准确测定的影响,分析样品时不需使用同位素气体标准校正系统,同时对氢氦混合气体的平衡状态也没有特别要求。孟庆强等^[30]提出了一种利用压差进样的方法,即通过饱和 NaCl 溶液增加样品瓶内的压力实现进样,该方法可以有效地避免微量 H_2 在进样过程中发生的随机分馏,可提高测试结果的精度和可信度。由于多数报道并未考虑离子光学系统质量歧视效应引起的氢同位素灵敏度差异的问题,石磊等^[31]建立了简单易操作的压强法次级标准样品配气系统,通过结合低分辨 MAT 253 质谱仪准确地测量了氢-氘体系中氘丰度,并对配气系统的系统误差进行校正,不同氘丰度样品测量结果的相对标准偏差优于 0.6%。为了更好地理解气体同位素质谱仪的工作原理,刘文贵等^[32-33]研究了影响气体同位素质谱仪线性的主

要因素,并对法拉第接收器进行了深入研究。

目前,高分辨质谱仪需从国外引进,而且大多应用于地质分析^[34]。但刘琦等^[35]采用改进 Zht-1301 型质谱仪分析高丰度氡同位素,对于 99% 高丰度氡同位素的测量准确度达 0.4%。罗学建等^[36]采用高分辨质谱仪对含氡气体混合物进行分析,误差小于 0.5%。通常,在要求对测量结果具有较高准确度的情况下,均需使用专用的大型磁质谱仪来完成氢同位素丰度的测量。高分辨大型磁质谱仪的氢同位素测量系统能同时分析氢同位素和氦-3 混合气体的各种组元(氡和氦-3 的测量采用纯氡和纯氦-3 进行峰位校正),氢同位素和氦-3 丰度的分析范围在 0.01%~100% 之间,最高分析精度达 0.03%。在科技部仪器改造基金的资助下,涂林玲等^[37]在不影响样品分析测试的情况下,对从英国 VG 公司购进的 MM903 质谱仪数据测控系统和进样系统进行了升级改造。改造后,软件部分运行正常,硬件部分控制良好,控制和数据处理更加完善,设备性能得到了进一步的提升。国外用于 C、N、O、S 等稳定同位素和氡氡同位素进行分析的质谱仪主要有两种,一种为单聚焦仪器,如 Finigan MAT 公司生产的 MAT-253 和 MAT-271 型质谱仪,采用双方向聚焦型磁场,离子偏转半径为 230 mm,分辨本领为 200,其中 MAT-271 型质谱仪用于氡氡分析时,通过设置不同的狭缝宽,分辨本领可达 2 000;另一种为双聚焦仪器,如 VG 公司的 VG-3038 型质谱仪,采用磁场和电场串联结构,磁场的离子偏转半径为 300 mm,电场的离子偏转半径为 380 mm,分辨本领可达 2 000。

在氢同位素质谱仪研制方面,国内仅见核工业北京地质研究院、核工业八一四厂和中国原子能科学研究院共同研制的一台高分辨气体同位素质谱仪。技术指标测试结果表明:仪器的分辨本领为 2 150,质量范围为 1~150 u,为目前国内氢同位素丰度分析质谱仪的最高水平;HD 混合样品测试结果表明:相对标准偏差优于 0.1%,准确度优于 0.2%^[38]。该仪器的性能稳定、操作方便,已处于世界领先水平,该仪器的研制不仅打破了国外垄断和受制于人的被动局面,而且具有良好的经济效益和社会效益。

2 电感耦合等离子体质谱仪

尽管传统的电离射线计数技术曾在核工业检测中有较好的应用,但存在耗时长、操作繁琐、效率低等缺点,需要进行化学分离以确保其他样品成分的辐射线测定干扰降到最小。此外,同位素的半衰期对放射性分析方法的检出限有显著影响,为在有限时间取得有意义的数数据,放射性方法更适用于半衰期短的同位素测定。近年来,由于传统的 α 能谱、 γ 能谱等在痕量水平定量分析中应用的局限性,使质谱技术在放射性元素化学分析中得到发展^[39],如傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR)和激光剥蚀飞行时间质谱(LA-TOF MS)等^[40-41]。但这些技术组件复杂、价格昂贵,国内无法自主生产,因此难以成为日常分析工具。相比之下,分析成本较低的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是分析钢系元素常用的仪器^[42-43]。

20 世纪 80 年代初期,基于电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)的成功应用,Houk 等^[44]把 ICP 作为质谱仪的离子源来测定痕量元素。ICP 源是在常压下进样,样品在高温下蒸发和电离,原子/离子的转换效率接近百分之百,主要产生的是一价离子,离子能量发散小。ICP-MS 具有样品制备和进样技术简便、质量扫描快速、分析速度快、运行周期短、提供的离子信息受干扰小等优点,是最成功的无机微量元素分析技术。自从 1986 年第一台商品化的 ICP-MS 出现至今,由最初的四极滤质器-电感耦合等离子体质谱仪(Q-ICP-MS)发展了高分辨-电感耦合等离子体质谱仪(HR-ICP-MS)、多接收器-电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)、电感耦合等离子体-飞行时间质谱仪(ICP-TOF-MS)等多种形式^[45]。环境样品中的镓和钪含量非常低,ICP-MS 同时测量²³⁷Np 和²³⁹Pu 时不会产生谱线干扰,但存在基体抑制效应和²³⁸U 对其产生的谱线干扰,需要建立有效的分离方法以去除铀基体的干扰。常用的前处理方法有 TEVA(季铵盐)-UTE-VA(戊基膦酸二戊酯)萃取色层法^[46]、超临界流体萃取法^[47]和加压排空阴离子交换系统法^[48]。通过采取有效的分离措施,利用 ICP-MS 分析大量 U 基体中痕量 Pu 和 Np 具有可行性。

为了从铀基体中分离痕量钚,李力力等^[49]采用由 TBP 色层柱和 7402 季铵盐色层柱组成的萃取色层法及低本底 α 谱仪研究了模拟铀样品中的铀钚分离方法,当料液中铀和钚分别为 0.1 g 和 6 ng 时,对铀的去污因子大于 10^7 ,钚的回收率大于 95%,能够满足质谱法测量铀基体中杂质钚同位素丰度比值的要求。萃取色层法分离铀样品后,用 ^{242}Pu 作为稀释剂,通过同位素稀释质谱法可以同时测定痕量 Np 和 Pu^[50-52]。此方法的定量检出限远低于铀产品中 Np 和 Pu 含量的限制量,可用于核燃料后处理铀产品和铀线尾端样品中痕量 Np 和 Pu 的分析。周国庆等^[53]采用自制的石墨探针直接进样装置(DSI)与 ICP-MS 联用进行了强铀干扰下超微量钚同位素比值的分析。根据 DSI 分析中存在显著的铀钚分馏效应,可以实现分析中铀钚的在线分离。当样品中 ^{238}U 与 ^{239}Pu 的原子数比超过 10^5 量级时,用 DSI-ICP-MS 法测得的钚同位素比值与参考值的相对偏差小于 1%,明显优于常规的 ICP-MS 法。本方法可用于铀样品中超微量钚同位素比值的分析,它能够在一定程度上降低对化学分离的要求,从而减小化学分离的难度和工作量。李志明等^[54]研究了基于电感耦合等离子体质谱仪的气溶胶直接进样高灵敏检测分析技术,结果表明,样品 ^{239}Pu 活度浓度比本底值高 2~6 倍,存在穿透六级高效过滤器的钚粒子,且小于 10 nm。

3 激光共振电离质谱仪

激光共振电离质谱法(LRI MS)是将激光光源与质谱技术相结合的一种分析手段^[55],是 20 世纪后期发展起来的一种新型质谱技术,能够有效地排除其他同位素质谱测量过程中难以克服的同质异位素干扰,是近年来无机微量元素分析、有机物质结构研究的有效方法。沈小攀等^[56]研发了激光共振电离质谱仪,并初步建立了钚同位素比值的测定方法。通过扫描测量钚原子的自电离态能级,获得了一种具有较大电离截面的三色三光子共振电离方案。对铀钚混合物模拟样品,钚元素相对于铀元素的选择性在 5×10^6 以上, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比值测量结果的相对标准偏差为 1.1%。结果表明,LRIMS 能有效避免同量异位素干扰以及其他元素带来的

强峰拖尾干扰。Mainz 大学研究者使用该技术测量了 Pu、Np 和 Ca 等元素,且对 Np 的探测限可达 10^8 个原子^[57-58]。

在国内,李春明等^[59]致力于溅射原子 LRI-TOF MS 仪器的研究;李志明等^[60]着力研发采用磁分析器的激光共振电离质谱仪,并建立了激光共振电离质谱同位素分析技术-波长扫描法。在国外,LRI MS 的主要研究单位有美国国家标准局、橡树岭国立实验室、Los Alamos 国家实验室、太平洋西北实验室等;英国、德国、俄罗斯、日本和印度也先后研发了各自的 LRI MS 仪器, ^{238}Pu 和 ^{244}Pu 检测限可达 10^6 个原子,同位素的选择性可达 5×10^{12} ^[61-62]。虽然 LRI MS 有着突出的优点,但作为激光质谱的一种,它仍然具有激光光源重复性差的缺点,加之激光共振电离路线选择和激光光路设计较为复杂,还需对此进行深入研究。

4 加速器质谱仪

加速器质谱(AMS)是 20 世纪 70 年代末发展起来的基于粒子加速器和离子探测的一门核素分析技术。目前,全球 AMS 系统大致经历了 3 个发展阶段。第一阶段:20 世纪 70~80 年代末,这是 AMS 发展初期,大部分 AMS 装置是在原用于核物理实验研究的加速器基础上改造而成的;第二阶段:20 世纪 90 年代初至 21 世纪初,开始出现专用的 AMS 装置(全套商品化专用 AMS 装置);第三阶段:最近 10 年,AMS 装置趋于简单化、小型化和合理化。多数的 AMS 采用 Cs^+ 溅射负离子源,样品通常为 mg~ μg 量级的固体粉末。AMS 测量的离子能量高达数 MeV,有利于提高离子传递效率。与其他质谱的主要区别是 AMS 能够排除分子“本底”和同量异位素干扰,对灵敏度特别是丰度灵敏度有明显改善^[63-64]。AMS 对自然界长寿命、微含量宇宙射线成因稀有核素,如 ^{10}Be 、 ^{14}C 、 ^{26}Al 、 ^{32}Si 、 ^{36}Cl 、 ^{41}Ca 、 ^{129}I 等的测量无其他替代方法。AMS 具有极高的测量灵敏度,且广泛应用于核科学、生命科学、地球科学、环境科学和考古学等领域,其中,U 和 Pu 等锕系元素的测量是最新研究方向^[65-66]。

低非金属元素(如 C)因电离电位较高、灵敏度较低,不适于 ICP-MS 分析,因此高温气冷

堆乏燃料中的 ^{14}C 检测、核反应堆周边环境放射性核素的安全评估以及核爆或核泄漏事故中环境安全的评估都需要 AMS 发挥其在长寿命核素测量中的优势^[67]。全世界大约有 50 余个 AMS 实验室正在运行,如中国原子能科学研究院、北京大学、中国科学院上海原子核研究所和中国科学院地球环境研究所等,对同位素丰度灵敏度的测量可达到 10^{-16} 量级^[68]。刘克新等^[69]详细介绍了北京大学加速器质谱技术的发展与应用研究,为了提高仪器的测量精度并降低本底干扰,对 $2\times 6\text{ MV}$ EN 型串列静电加速器质谱仪进行了改造,使 ^{14}C 测量精度达到 0.4%,测量机器本底最低可达 5.7×10^4 千年,样品测量能力有很大提高,年测量样品约 1 000 个。西安加速器质谱中心的核心仪器为荷兰高压工程公司(HVEE)制造的 3 MV 多核素加速器质谱仪,采用 HVEE 公司的 AMS 专用 SO-110 型固气两用 Cs 溅射负离子源,周卫健等^[70-71]利用此仪器测得 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$,其测量精度为 0.2%。利用加速器质谱进行 ^{14}C 测量,需要将待测样品制成石墨形式才能满足 AMS 测量的需求^[72]。姜山等^[73]建立了包括 CO_2 纯化系统在内的用于 AMS 测量的样品制备流程,具有相应的稳定性和可靠性,可制备出供 AMS 测量的合格 ^{14}C 样品,为开展基于 ^{14}C 的研究工作奠定了基础。

AMS 实验中,使用最普遍的是 Cs 溅射固体离子源。最近,在劳伦斯·利弗莫尔国家实验室(LLNL)加速器质谱中心,Ognibene 等^[74]为了分析非挥发液体样品,把移动的电线接口连接到 1-MV 的加速器质谱仪上,需要含有 ng 级的碳、最少 50 zmol 的 ^{14}C 样品才能被测量,测量时间需几分钟,精度可以达到 3%~5%,系统的动态范围达 3 个数量级,减小了样品的记忆效应。液体样品 AMS 提供了一种新技术,特别适合于极微量样品的分析。2004 年,成功研制出来的气体离子源^[75-76],其测量的样品量可以减小至 50 ng。这种离子源一般是把气体吸附能力比较强的 Ti 粉压入靶锥,通过特殊的流气装置将气体传输到靶锥表面,然后通过 Cs 溅射产生实验需要的离子束流。但是,由于气体离子源产生的束流较固体源低,源内的交叉污染相对来说也较强,仍需进一步完善。

Roberts 研究组为了把 CO_2 气体直接引入到 ^{14}C 加速器质谱仪,建立了激光分解加速器质谱法(LD-AMS),即在加速器质谱系统前加上钕激光器,激光照射矿物质使之释放 CO_2 ,之后进入加速器质谱系统部分进行测量^[77],测量的可行性取决于产生 CO_2 的效率和加速器质谱系统离子化持续流动的 CO_2 效率。为了达到同样的目的,此研究组还采用了微波等离子体气体离子源,气相行为和同位素测量的精确度可以满足 ^{14}C -AMS 对天然丰度的测定,这是气相 AMS 的重要进展^[78]。

近年来,紧凑和低成本的小型化、简单化 AMS 是发展的主要趋势。如瑞士苏黎世联邦理工学院(ETH)的 AMS 实验室与美国 NEC 公司合作研制的端电压 0.2 MV 专用于 ^{14}C 定年的“桌面”AMS 系统^[79]。针对 ^{36}Cl 、 ^{41}Ca 和 ^{32}Si 等具有较强同量异位素干扰核素的测量,基于 5 MV 串列的 AMS 装置在能量上属于临界,姜山等^[68]提出的采用 6 MV 串列加速器更为合理,立即得到国际上的认同。

5 总结与展望

用于高温气冷堆及其乏燃料中核素分析的质谱仪性能已经取得了突破性进展,性能的再次提高,需要新理论的支持、新技术的开发,这将是一个相对艰难的历程。目前迫切需要的是降低仪器制造成本、简化操作技术,发展体积小、结构简单、便于操作的智能化仪器。

采用低分辨质谱仪分析氢同位素需要氢同位素交换处于平衡状态,条件苛刻、应用范围有限、误差来源复杂;而高分辨质谱仪分析克服了低分辨的缺点,对平衡状态没有要求,误差小、分析快速准确。但高分辨质谱仪因其特殊的军事用途无法进口,迫切需要自主研制。

由于 ICP-MS 抗干扰能力差、分辨率低,需要破坏样品进行分析,具有严重的空间电荷抑制效应,尤其在测量低质量数元素的情况下抑制效应更显著,影响了测量准确度,使其在核领域中的应用受到限制。MC-ICP-MS 是 ICP-MS 技术的延伸和拓宽,是微量、痕量、超痕量元素同位素丰度测量的研究方向。目前,我国的生产技术水平还未达到生产商品化的高灵敏度、高分辨率用于大基体 U 中痕量 Pu、Np 元

素测试的质谱仪,且国外进口仪器价格昂贵、维护复杂、检测成本高。因此,为提高质谱对同位素的分析能力,克服待测样品复杂基质和同量异位素的干扰,实现高灵敏度、高选择性的分析要求,需要提升相关仪器设备的性能,特别是研制和优化新型离子源和高能的离子化方式。

虽然我国在引进和自行研制 AMS 仪器上发展迅速,但目前在乏燃料等核工业相关的 AMS 应用和研制领域还存在如下问题:1) 仪器灵敏度不足,国际上 ^{14}C 测量灵敏度可达 10^{-16} ,我国自行研制的仪器只能达到 10^{-15} ; 2) 多数引进和自行研制的 AMS 系统仅用于特定或者少数几种核素的测量,这不但降低了仪器的使用效率,同时也给开展相关核素测试和科学研究带来不便; 3) 气体离子源主要用于 ^{14}C 的测量,灵敏度高达 10^{-16} ,但仅有中国科学院西安地球环境研究所引进的 AMS 仪器配备该气体离子源,目前国内还未见此离子源的研制报道。

为提高质谱技术的元素分析能力,质谱工作者仍需在提高电离效率、改善离子光学系统、增强离子传输能力、改进离子接收技术等方面开展进一步的研究,使质谱技术在高温气冷堆中的应用更加广泛。

参考文献:

- [1] LIU F J, FAN M, Wei X Y, et al. Application of mass spectrometry in the characterization of chemicals in coal-derived liquids[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2016, doi: 10.1002/mas.21504.
- [2] 李金英,郭冬发,吉艳琴,等. 电感耦合等离子体质谱、热电离质谱和二次离子质谱技术在核工业中的新进展[J]. *质谱学报*, 2010, 31(5): 257-263.
- LI Jinying, GUO Dongfa, JI Yanqin, et al. Recent progress of nuclear technological application for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), thermal ionization mass spectrometry (TIMS) and secondary ion mass spectrometry (SIMS)[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2010, 31(5): 257-263(in Chinese).
- [3] TANG C, TANG Y, ZHU J, et al. Research and development of fuel element for Chinese 10 MW high temperature gas-cooled reactor[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2000, 37(9): 802-806.
- [4] 吴宗鑫. 我国高温气冷堆的发展[J]. *核动力工程*, 2000, 21(1): 39-43.
- WU Zongxin. The development of in China[J]. *Nuclear Power Engineering*, 2000, 21(1): 39-43 (in Chinese).
- [5] 黎辉,梅其良,付亚茹. 核电厂氚的产生和排放分析[J]. *原子能科学技术*, 2015, 49(4): 739-743.
- LI Hui, MEI Qiliang, FU Yaru. Analyses of generation and release of tritium in nuclear power plant[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2015, 49(4): 739-743(in Chinese).
- [6] 曲静原,曹建主,李红. 中国高温气冷堆核电示范工程环境辐射影响初步分析[J]. *核动力工程*, 2006, 27(6): 109-112.
- QU Jingyuan, CAO Jianzhu, LI Hong. Preliminary radiological consequence assessment of China pilot HTR power plant[J]. *Nuclear Power Engineering*, 2006, 27(6): 109-112 (in Chinese).
- [7] 刘原中. 模块式高温气冷堆正常运行工况下气载放射性物质向环境释放量的计算方法[J]. *辐射防护*, 1994, 14(1): 10-14.
- LIU Yuanzhong. Calculation methods of the release of airborne radio nuclides to the environment during routine operation of the modular high temperature gas-cooled reactor[J]. *Radiation Protection*, 1994, 14(1): 10-14 (in Chinese).
- [8] 贾仁东,刘滨,蔡进,等. Np-237 在 AP1000 首循环堆芯中的嬗变研究[J]. *核科学与技术*, 2015, 3(3): 78-87.
- JIA Rendong, LIU Bin, CAI Jin, et al. Transmutation of Np-237 in the first cycle of AP1000 Core[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2015, 3(3): 78-87(in Chinese).
- [9] 刘权卫. 大量铀中钐钐的分离与测定[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2005.
- [10] 赵云峰,陈靖. 高温气冷堆乏燃料后处理首端技术研究进展[J]. *原子能科学技术*, 2008, 42(5):

- 416-422.
- ZHAO Yunfeng, CHEN Jing. Progress in head-end reprocessing of spent fuels from high-temperature gas-cooled reactor[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2008, 42(5): 416-422(in Chinese).
- [11] ICHIKI H, KAWAGUCHI T, ISHIBASHI K, et al. Radiation monitoring in a synchrotron light source facility using magnetically levitated electrode ionization chambers[J]. Nuclear Science and Technology, 2009, 46(12): 1113-1119.
- [12] THORNTON M I, VASSALLO G, MILLER J, et al. Design and performance testing of a tritium calorimeter[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 1995, 363(3): 598-603.
- [13] SHUA W M, MATSUYAMAB M, SUZUKI, et al. Characteristics of a promising tritium process monitor detecting bremsstrahlung X-rays[J]. Science Direct, 2004, 521(2/3): 423-429.
- [14] 刘凌, 胡守印. HTR-10 一回路冷却剂中氚活度的测量[J]. 核科学与工程, 2008, 28(3): 244-248.
- LIU Ling, HU Shouyin. Tritium activity measurement of the primary loop coolant of HTR-10[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 2008, 28(3): 244-248(in Chinese).
- [15] 石磊, 李金英, 赵志军, 等. 含氚氢同位素丰度分析应用于氚半衰期的测定[J]. 原子能科学技术, 2010, 44(增刊): 556-557.
- SHI Lei, LI Jinying, ZHAO Zhijun, et al. Half-life determination of T decay with hydrogen isotope's analysis by low resolution MS[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2010, 44(Suppl): 556-557(in Chinese).
- [16] DESIDERI D, MELI M A, ROSELLI C, et al. Determination of ^{236}U and transuranium elements in depleted uranium ammunition by α -spectrometry and ICP-MS[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2002, 374(6): 1091-1095.
- [17] KUPPERS G, ERDTMANN G. Determination of traces of uranium in tungsten and molybdenum by radiochemical neutron activation analysis via the fission product ^{140}Ba [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1995, 198(198): 457-466.
- [18] 唐培家, 李鲲鹏. γ 能谱法测定铀、钚同位素丰度[J]. 同位素, 2001, 14(3/4): 166-173.
- TANG Peijia, LI Kunpeng. Determination of isotopic abundance of uranium and plutonium by γ -ray spectrometry[J]. Journal of Isotopes, 2001, 14(3/4): 166-173(in Chinese).
- [19] 李金英, 王凡, 赵永刚, 等. 激光质谱的研究现状与进展[J]. 原子能科学技术, 2012, 46(10): 1165-1174.
- LI Jinying, WANG Fan, ZHAO Yonggang, et al. Recent research and progress of laser mass spectrometry[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2012, 46(10): 1165-1174(in Chinese).
- [20] 刘克新, 丁杏芳, 傅东坡, 等. 北京大学 AMS-14C 国际比对样品测量[J]. 第四纪研究, 2007, 27(3): 469-473.
- LIU Kexin, DING Xingfang, FU Dongpo, et al. The AMS measurement of viri samples at Peking University[J]. Quaternary Sciences, 2007, 27(3): 469-473(in Chinese).
- [21] 石磊, 李金英, 纪存兴, 等. 氢同位素气体分析进展[J]. 中国核科学技术进展报告, 2009, 1(11): 246-258.
- SHI Lei, LI Jinying, JI Cunxing, et al. Analysis of hydrogen isotopes by GC, MS and GC-MS[J]. Progress report on China Nuclear Science and Technology, 2009, 1(11): 246-258(in Chinese).
- [22] 关安民, 王遂福, 孙义林, 等. 尼尔逊离子源重离子束流的发射度[J]. 核技术, 1986, (1): 38-41.
- GUAN Anmin, WANG Suifu, SUN Yilin, et al. The emittance of the heavy ion beam from nelson ion source[J]. Nuclear Techniques, 1986, (1): 38-41(in Chinese).
- [23] 王世俊. 质谱学在核科学技术中的应用概况及其展望[J]. 核科学与工程, 1996, 16(1): 75-80.
- WANG Shijun. Application of mass spectrometry in nuclear science and technology and its prospect[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 1996, 16(1): 75-80(in Chinese).
- [24] 李兆丽, 胡瑞忠, 彭建堂, 等. 稀有气体同位素质

- 谱仪及其在地球化学中的应用研究[J]. 地球与环境, 2006, 34(2): 12-18.
- LI Zhaoli, HU Ruizhong, PENG Jiantang, et al. Review on noble gas isotope mass spectrograph and its application in geochemistry[J]. 2006, 34(2): 12-18(in Chinese).
- [25] MCLNTEER B B, POTTER R M. Analysis of H-D-T mixtures by mass spectrometry[R]. 1954, LA-2086.
- [26] 纪存兴, 王钢, 纪存喜, 等. 氢同位素气体质谱分析进展[J]. 科技创新导报, 2010, 21: 13.
- JI Cunxing, WANG Gang, JI Cunxi, et al. Analysis of hydrogen isotopes by MS[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2010, 21: 13 (in Chinese).
- [27] 黄刚, 刘文科, 龙兴贵, 等. 用 MAT 253 同位素质谱仪测定气氛混合气组分[J]. 质谱学报, 2006, 27(增刊): 37-38.
- HUANG Gang, LIU Wenke, LONG Xingui, et al. Measurement of the protium-deuterium mixture composition by MAT 253 mass spectrometer[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2006, 27(Suppl): 37-38(in Chinese).
- [28] 张海路, 喻祯静, 李庆, 等. 氢氘化锂氚丰度质谱分析技术研究[J]. 质谱学报, 2001, 22(1): 25-31.
- ZHANG Hailu, YU Zhenjing, LI Qing, et al. Study on mass spectrum analyzing technology of deuterium abundance in lithium hydrogenate deuterate[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2001, 22(1): 25-31(in Chinese).
- [29] 张海路, 郭文胜, 李洁, 等. 氢同位素分馏效应校正技术研究[J]. 原子能科学技术, 2004, 38(增刊): 175-178.
- ZHANG Hailu, GUO Wensheng, LI Jie, et al. Study on calibration technology on hydrogen isotope fractionation effect[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2004, 38(Suppl): 175-178 (in Chinese).
- [30] 孟庆强, 金之钧, 刘文汇, 等. MAT 253 气体同位素质谱仪测定微量氢同位素组成进样方法初探[J]. 岩矿测试, 2010, 29(6): 639-642.
- MENG Qingqiang, JIN Zhijun, LIU Wenhui, et al. An improved sampling method for measurement of trace hydrogen isotopic composition by MAT 253 gas isotope mass spectrometer[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(6): 639-642(in Chinese).
- [31] 石磊, 李金英, 慕俊娟, 等. 氢-氘体系的氚丰度质谱分析技术[J]. 核化学与放射化学, 2009, 31(3): 148-151.
- SHI Lei, LI Jinying, MU Junjuan, et al. Measurement of dueterium abundance in hydrogen-dueterium system by mass spectrometry[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2009, 31(3): 148-151(in Chinese).
- [32] 刘文贵, 唐明霞. 提高气体同位素质谱计线性的研究[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(12): 1 569-1 572.
- LIU Wengui, TANG Mingxia. How to improve the linearity of gas isotope mass spectrometer[J]. Chemical Research and Application, 2010, 22(12): 1 569-1 572(in Chinese).
- [33] 刘文贵, 唐明霞. 同位素质谱仪的法拉第接收器[J]. 分析仪器, 2013, (2): 57-62.
- LIU Wengui, TANG Mingxia. Faraday collector of isotope mass spectrometer[J]. Analytical Instrument, 2013, (2): 57-62(in Chinese).
- [34] 戴金星. 我国有机烷烃气的氢同位素的若干特征[J]. 石油勘探与开发, 1990, (5): 28-32.
- DAI Jinxing. Characteristic of hydrogen isotopes of paraffinic gas in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 1990, (5): 28-32 (in Chinese).
- [35] 刘琦, 邓中国. 高丰度氚同位素的质谱分析[J]. 质谱学杂志, 1985, 6(3): 15-21.
- LIU Qi, DENG Zhongguo. Mass spectrometric analysis of high abundance of tritium isotopes[J]. 1985, 6(3): 15-21(in Chinese).
- [36] 罗学建, 蒋国强. 氢同位素的质谱分析方法[C]. 第三届同位素技术与应用学术研讨会, 2005.
- [37] 涂林玲, 王华, 冯玉梅. MM903 同位素气体质谱仪的升级改造[J]. 质谱学报, 2004, 25(增刊): 233-235.
- TU Linling, WANG Hua, FENG Yumei. The upgrading improvement on MM903 isotope gas mass spectrometer[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2004, 25(Suppl): 233-235

- (in Chinese).
- [38] 林跃武. 高分辨率气体同位素质谱计的研制[R]. 无机与同位素质谱学术交流会, 2014.
- [39] 杨通在, 汪小琳. 国防领域放射分析化学[J]. 化学进展, 2011, 23(7): 1 520-1 526.
- YANG Tongzai, WANG Xiaolin. Current status and prospects of radioanalytical chemistry in the national defense[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(7): 1 520-1 526(in Chinese).
- [40] BINGS N H, BOGAERTS A, BROEKAERT J A. Atomic spectroscopy: a review[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(12): 4 653-4 681.
- [41] VORS E, SEMEROK A, WAGNER J F. Experimental evaluation of the measurement of isotope ratios by time of flight mass spectrometry with laser ablation[J]. Applied Physics A, 1999, 69(Suppl): 165-166.
- [42] MAGARA M, HANZAWA Y, ESAKA F. Development of analytical techniques for ultra trace amounts of nuclear materials in environmental samples using ICP-MS for safeguards[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2000, 53: 87-90.
- [43] 赵墨田. 同位素质谱和无机质谱[J]. 分析试验室, 1997, 16(1): 92-100.
- ZHAO Motian. Isotope mass spectrometry and inorganic mass spectrometry[J]. Analytical Laboratory, 1997, 16(1): 92-100(in Chinese).
- [44] HOUK R S, FASSEL V A, FLESCH G D, et al. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements[J]. Analytical Chemistry, 1980, 52(14): 2 263-2 289.
- [45] 赵墨田. 同位素质谱仪技术进展[J]. 现代科学仪器, 2012, (5): 5-14.
- ZHAO Motian. Recent technology progress of isotope mass spectrometer[J]. Modern Scientific Instruments, 2012, (5): 5-14(in Chinese).
- [46] 苏玉兰, 金花, 应浙聪, 等. TEVA-UTEVA 萃取色层分离后处理铀产品中镅的方法研究[J]. 原子能科学技术, 2014, 48(5): 786-791.
- SU Yulan, JIN hua, YING Zhecong, et al. Separation method of neptunium from reprocessed uranium by TEVA-UTEVA extraction chromatography column[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2014, 48(5): 786-791(in Chinese).
- [47] QUACH D L, MINCHER B J, WAI C M. Supercritical fluid extraction and separation of uranium from other actinides[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 274: 360-366.
- [48] 刘权卫, 吴继宗, 肖国平, 等. 铀产品中镅和钚的分离与测定方法[J]. 核化学与放射化学, 2008, 30(3): 178-183.
- LIU Quanwei, WU Jizong, XIAO Guoping, et al. Separation and determination of neptunium and plutonium in the uranium product[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2008, 30(3): 178-183(in Chinese).
- [49] 李力力, 李金英, 赵永刚, 等. 铀基体中痕量钚的分离[J]. 核化学与放射化学, 2007, 29(3): 135-140.
- LI Lili, LI Jinying, ZHAO Yonggang, et al. Separation of trace plutonium from uranium matrix[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2007, 29(3): 135-140(in Chinese).
- [50] 吉艳琴, 李金英. 痕量镅和钚的 ICP-MS 分析方法[J]. 核化学与放射化学, 2008, 30(2): 103-107.
- JI Yanqin, LI Jinying. Determination of trace neptunium and plutonium by ICP-MS[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2008, 30(2): 103-107(in Chinese).
- [51] 金花, 徐琛, 应浙聪, 等. TPB-TEVA 萃取色层分离-同位素稀释质谱法测定后处理铀产品中的痕量钚[J]. 核科学与工程, 2013, 33(3): 293-298.
- JIN Hua, XU Chen, YING Zhecong, et al. Determination of trace plutonium in reprocessed uranium product by TBP-TEVA column extraction separation-isotope dilution ICP-MS[J]. Nuclear Science and Engineering, 2013, 33(3): 293-298(in Chinese).
- [52] 马特奇, 金玉仁, 王江, 等. 痕量镅钚的同步分离测量[J]. 核化学与放射化学, 2011, 33(5): 262-267.
- MA Teqi, JIN Yuren, WANG Jiang, et al. Synchronous separation and determination of trace neptunium and plutonium[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2011, 33(5): 262-267(in Chinese).

- [53] 周国庆,朱凤蓉,李梅,等. 石墨探针进样-电感耦合等离子体质谱法测定强铀干扰下超微量 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位素比[J]. 分析化学, 2011, 39(11): 1 682-1 688.
- ZHOU Guoqing, ZHU Fengrong, LI Mei, et al. Isotopic ratio of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ measurements under interference of uranium by inductively coupled plasma-mass spectrometry with direct sampling insertion[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(11): 1 682-1 688(in Chinese).
- [54] 李志明. 质谱技术及其在核科学中的应用[R]. 无机与同位素质谱学术交流会, 2014.
- [55] PAYNE M G, DENG L. Application of resonance ionization mass spectrometry[J]. Review of Scientific Instruments, 1994, 65(8): 2 433-2 459.
- [56] 沈小攀,李志明,翟利华,等. 激光共振电离质谱法选择性电离铀钚混合物中的痕量钚[J]. 质谱学报, 2013, 34(5): 269-273.
- SHEN Xiaopan, LI Zhiming, ZHAI Lihua, et al. Selective ionization of trace plutonium from uranium-plutonium mixture by laser resonance ionization mass spectrometer[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2013, 34(5): 269-273(in Chinese).
- [57] WENDT K, BLAUM K, DIEHL S, et al. Selective ultratrace analysis of Ca by laser resonance ionization[J]. Hyperfine Interactions, 2000, 127: 519-522.
- [58] RIEGEL J, DEIBENBERGER R, HERRMANN G, et al. Urban resonance ionization mass spectroscopy for trace analysis of neptunium[J]. Applied Physics B, 1993, 56: 275-280.
- [59] 李春明,戴松涛,董国轩,等. 溅射原子化激光共振电离-飞行时间质谱仪的研究及应用进展[J]. 光谱学与光谱分析, 1997, 17(1): 102-107.
- LI Chunming, DAI Songtao, DONG Guoxuan, et al. Development of a SRI-TOF-MS and the application research progress[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1997, 17(1): 102-107(in Chinese).
- [60] 李志明,朱凤蓉,张子斌,等. 激光共振电离质谱同位素分析技术[J]. 质谱学报, 2004, 25(增刊): 189-190.
- LI Zhiming, ZHU Fengrong, ZHANG Zibin, et al. Isotopic analysis technique in laser resonance ionization mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2004, 25(Suppl): 189-191(in Chinese).
- [61] KRATZ J V. Ultratrace analysis of long-lived radio nuclides by resonance ionization mass spectrometry (RIMS)[J]. Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry, 2014, 303(2): 1 361-1 366.
- [62] TRAUTMANN N, PASSLER G, WENDT K D. Ultratrace analysis and isotope ratio measurements of long-lived radioisotopes by resonance ionization mass spectrometry (RIMS)[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, 378(2): 348-355.
- [63] JIANG S, HE M, JIANG S, et al. Development of AMS measurements and applications at the CIAE[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 2000, 172(1/2/3/4): 87-90.
- [64] WANG W, GUAN Y, HE M, et al. A method for measurement of ultratrace ^{79}Se with accelerator mass spectrometry[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 2010, 268(7/8): 759-763.
- [65] 姜山,杨旭冉,何明,等. 加速器质谱在核科学中的应用[J]. 深圳大学学报:理工, 2015, 32(1): 8-16.
- JIANG Shan, YANG Xuran, HE Ming, et al. Applications of accelerator mass spectrometry in nuclear science[J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2015, 32(1): 8-16(in Chinese).
- [66] OUGHTO D H, SKIPPERUD L, FIFIELD L K, et al. Accelerator mass spectrometry measurement of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios in Novaya Zemlya and Kara Sea sediments[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2004, 61(2/3): 249-253.
- [67] LACHNER J, CHRISTL M, ALFIMOV V, et al. ^{41}Ca , ^{14}C and ^{10}Be concentrations in coral sand from the Bikini atoll[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2014, 129: 68-72.

- [68] 姜山,董克君,何明. 超灵敏加速器质谱技术进展及应用[J]. 岩矿测试,2012,31(1):7-23.
JIANG Shan, DONG Kejun, HE Ming. Development and application of ultrasensitive accelerator mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(1): 7-23(in Chinese).
- [69] 刘克新,郭之虞,韩宝玺,等. 北大加速器质谱技术发展与应用研究[C]. 第四届全国高压型加速器技术及应用学术交流会,2004:60-66.
- [70] 周卫健,卢雪峰,武振坤,等. 西安加速器质谱中心多核素分析的加速器质谱仪[J]. 核技术, 2007,30(8):702-708.
ZHOU Weijian, LU Xuefeng, WU Zhenkun, et al. The AMS facility at Xi'an AMS Centre[J]. Nuclear Technology, 2007, 30(8): 702-708 (in Chinese).
- [71] 牛振川,周卫健,吴书刚,等. 大气 $^{14}\text{CO}_2$ 的时空分异特征及其在化石源 CO_2 示踪中的应用[J]. 地球环境学报,2014,5(1):1-9.
NIU Zhenchuan, ZHOU Weijian, WU Shugang, et al. Spatial-temporal characteristics of atmospheric $^{14}\text{CO}_2$ and its applications on the tracing of fossil fuel CO_2 [J]. Journal of Earth Environment, 2014, 5(1): 1-9(in Chinese).
- [72] 董克君,何明,姜山. 一门十分活跃的核分析技术-加速器质谱(AMS)最新进展[J]. 物理,2006, 35(6):508-513.
DONG Kejun, HE Ming, JIANG Shan. An activity nuclear analysis technology-the latest development of accelerator mass spectrometry[J]. Physics, 2006, 35(6): 508-513(in Chinese).
- [73] 杨旭冉,庞义俊,何明,等. 用于 AMS 测量的 ^{14}C 样品制备方法[J]. 同位素,2015,28(2):65-68.
YANG Xuran, PANG Yijun, HE Ming, et al. Method of ^{14}C sample preparation for AMS measurement[J]. Journal of Isotopes, 2015, 28 (2): 65-68(in Chinese).
- [74] OGNIBENE T J, THOMAS A T, DALEY P F, et al. An interface for the direct coupling of small liquid samples to AMS[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 2015, 361: 173-177.
- [75] RAMSEY C C B, DITCHFIELD P, HUMM M. Using a gas ion source for radiocarbon AMS and GC-AMS[J]. Radiocarbon, 2004, 46(1): 25-32.
- [76] SCHNEIDER R J, KIM S W, VON REDEN K F, et al. A gas ion source for continuous-flow AMS [J]. Nuclear Instruments & Methods B, 2004, 223/224(223): 149-154.
- [77] ROSENHEIM B E, THORROLD S R, ROBERTS M L. Accelerator mass spectrometry ^{14}C determination in CO_2 produced from laser decomposition of aragonite[J]. Rapid Communication in Mass Spectrometry, 2008, 22(21): 3 443-3 449.
- [78] MCINTYRE C P, SYLVA S P, ROBERTS M L. Gas chromatograph-combustion system for ^{14}C -accelerator mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(15): 6 422-6 428.
- [79] SYNAL H A, DOBELI M, JACOB S, et al. Radiocarbon AMS towards its low-energy limits [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2004, (223/224): 339-345.