INER-F1374 INER-F1374

出國報告(出國類別:實習)

# 赴加拿大渥太華大學 AEL 加速質譜儀 實驗室實習

服務機關: 核能研究所

姓名職稱: 張豐智 助理研究員

派赴國家/地區:加拿大

出國期間: 108年6月3日~108年8月31日

報告日期: 108年9月25日

# 摘要

為提升本所放射化學實驗室分析技術及與國外聲譽卓著放射化學實驗室建立長期交流管道,本次出國實習地點前往加拿大渥太華大學 AEL 加速質譜儀實驗室(紀念 Dr. André E. Lalonde,以下簡稱 AEL AMS Lab)學習放射性核種樣品前處理、加速質譜儀靶樣製作及加速質譜儀設備操作及故障排除。

AEL AMS Lab 位於加拿大安大略省渥太華市,渥太華大學先端研究中心 (Advanced Research Complex, University of Ottawa),實驗室設有加國唯一之加速質譜儀設備,由荷蘭 HVE 公司於 2014年完成製造安裝之 3 MV 加速質譜儀,用於分析環境樣品中放射性同位素,分析結果可運用於水文追蹤、地質定年、值測輻射污染之虞環境樣品及放射性廢棄物選址評估所用。

本次實習重點主要為加速質譜儀設備操作觀摩及加速質譜儀靶樣前處理實作練習,所涉及放射性核種有碳 14、碘 129、氚、及惰性氣體;樣品來源型態有海水、地下水、土壤、岩石及蔬果等;實際接觸的儀器設備有 3 MV 加速質譜儀、低能量光子閃爍分析儀、燃燒筒(Parr calorimeter)、高溫燃燒碘氣體收集裝置、惰性氣體分析質譜儀、二氧化碳萃取及石墨還原設備、感應耦合電漿質譜儀設備等等。

除了加速質譜儀設備操作觀摩及樣品前處理實作訓練,期間亦參與相關 設備例行零件更換、保養、故障排除事件,期間並建立與渥太華大學放射性廢 棄物選址研究領域教授及博士生交流,期望此行所帶回國際上放射化學最新技 術及國外研究人員交流管道,能再次提升本所放射化學領域技術及能量。

#### 關鍵字:

加速質譜儀(Accelerated Mass Spectrometry)、放射化學(radiochemistry)、放射性同位素(radioactive isotopes)、碳 14 (carbon 14)、碘 129 (iodine 129)、 氚(tritium)及惰性氣體(noble gases)

# 目次

摘	要		i
<b>—.</b>	目	的	.1
<u>-</u> .	過	程	.2
三.	心	得	47
四.	建	議事項	49
Ħ.	參	考 資 料及 AEL AMS Lab 分析報告節例	50

# 一、目的

本次出國實習目的地為加拿大渥太華大學 AEL 加速質譜儀實驗室(以下簡稱 AEL AMS Lab),該實驗室 3 MV 加速質譜儀為加國唯一的加速質譜儀設備,同時建立前處理實驗室以支援加速質譜儀靶樣製作。主要分析樣品為環境等級放射性同位素,如碳 14、碘 129、氚、惰性氣體及錒系元素,分析數據利用於環境科學及放射性廢棄物選址所用,該實驗室於學術研究及業界皆享有聲譽。

AEL AMS Lab 人員學術研究背景香擔多元化,主要有核能物理、水文地質、化學工程及環境工程等,由教授、資深科學家、實驗室主管及技術員組成團隊。筆者藉由此次出國實習機會,思考如何精進核能研究所放射化學實驗室技術能力與管理作為,同時有助建立本所放射化學實驗室與國外放射化學實驗室交流管道。

台電核能一廠即將進行除役工程作業,核二廠亦處於除役規劃階段,未來數年除役作業即將產生大量及多樣性之放射性廢物,本所放射性化學實驗室作為國內放射性廢棄物放射化學分析先驅,提供放射性廢棄物之核種活度分析,輻射異常物核種判斷,其中角色重要性不言可喻。

未來本所放射化學實驗室提供更準確更快速的分析成果,除執行國內例行性放射化學分析服務外,亦可做為國內核能電廠除役工作工程規劃、實驗設計或管理績效之依據,協助我國核電廠除役工作順利完成,提升民眾對政府施政承諾的信心。

# 二、過程

# (一) 行前準備

本次實習於 108 年 1 至 3 月期間開始,透過網路及寄送電郵洽詢美洲及歐洲各聲譽卓著之放射化學領域實驗室及機構,曾經聯絡過的機構及結果摘要如表 2.1 所列。建議未來若有意願到美國國家實驗室實習者,建議儘早透過每年舉辦之台美民用核能合作會議中提出,欲至其他實習單位則可能透過有認識者引介過成功機會較大。

渥太華位於安大省東部,與魁北克省相連,加拿大國家首都區域,國會及聯邦政府所在地,美東時區,離台北約 12,000 公里。2019 年 6 月渥太華市區人口統計已達 100 萬人,是加國第四大城市次於多倫多、溫哥華及蒙特婁,此外加拿大研究委員會(National Research Council Canada)亦位處於此。

渥太華的主要公立大學有 Carleton University and University of Ottawa,渥 太華大學建立於 1848 年,目前有約三萬五千名大學部學生,約六千多名研究 生,大學有四十多個研究中心,其科研經費主要來自加拿大聯邦政府,其次是 安大略省及私人企業提供。

表 2.1 本次出國實習單位找尋結果摘要表

國別	機構名稱	專業領域	結果	
美國	Argonne National Lab	Analytical Chemistry	無回應	
美國	PNNL (西北太平洋)	Radiochemistry	無回應	
美國	TEXAS A&M University	Nuclear Science	無回應	
美國	Penn State University	Radiation Science	無回應	
美國	University of Arizona	加速質譜儀	考慮後拒絕	
德國	University of Hannover	Radioecology	無進一步回應	
丹麥	DTU (丹麥理工)	Radiochemistry	有條件接受	
美國	Oregon State University	Radiochemistry	轉介其他單位	
加拿大	University of Ottawa	Radioisotope analysis	歡迎來訪	



圖 2.1 渥太華大學先端技術研究中心

#### (二) 行程

筆者於 2019 年 2 月取得渥太華大學邀請函(Letter of invitation), 5 月辦理加拿大簽證 ETA (Electronic Travel authorization)。

渥太華為加拿大首都,我國代表處人員稱為渥京,代表處位於 downtown 國會大樓附近,離渥太華大學步行距離約 20 分鐘,目前科技部派駐代表處人員兩位,主要工作為建立台灣及加拿大科學技術橋梁,包括人員互訪、合作計畫等等。筆者出發前三個月有幸透過駐加科技組同仁協助尋找合適住所並詢問相關生活資訊,對儘早適應當地生活幫助甚大。此次經驗體會科技組同仁的工作與奉派出國實習的同仁其實是可以相輔相成的。因駐加科技組同仁僅兩人,所以必須從全方位角度著力是一個面的工作,出國實習同仁則深入某一個領域及實驗室,是一個線及點的科學研究工作,另科技組在時間軸上是長期延續性業務,而出國實習同仁則是短期而高強度的交流。

# 本次行程及搭乘航空公司摘要如下:

日期	地點	內容	備註
6月3日	台北 > 多倫多	去程	長榮航空
6月4日	多倫多→ 渥太華	去程	加拿大航空
6月5日-8月28日	渥太華大學	實習期間	AEL AMS Lab
8月29日	渥太華 > 多倫多	回程	加拿大航空
8月30-8月31日	多倫多 > 台北	回程	長榮航空

# (三) 實習內容

#### 1. 加速質譜儀介紹

#### 1.1 加速質譜儀發明及運用

近代利用加速器技術分析放射性同位素者首推 Richard A. Muller,他在 1977年於加州大學 Lawrence Berkeley Laboratory 提出以加速器技術分析氚 3、碳 14及鈹 10等元素之想法,於當時 Science 期刊上發表,此一想法很快地引發了其他學者跟進並發展於其他放射性核種分析,如在 1980年代 Rochester University and University of Toronto (Dr. Litherland)等研究人員相繼改善加速器裝置及粒子偵測器技術,有效分離同重素(isobars)如碳 14/氦 14,鋁 26/鎂 26,碘 129/氙 129,因為穩定同位素在濺射過程中無法形成負離子源。2010年之後,瑞士公司(ETH, Zurich)開始發展小型 0.2-0.6 MV AMS 進入市場(占地面積僅 7 m²),較傳統 1-3 MV 以上 AMS(占地面積僅 100-200 m²)價格及建置時間更為親民,預期 AMS 之運用將更為普及。

目前加速質譜儀分析技術百分之 90 以上應用於碳 14 分析,如碳 14 的定年及長半衰期同位素追蹤,相較於用貝它粒子衰變的方法,AMS 分析固體樣品僅需1毫克以下,海水樣品只要 0.5 公升,在量測 isotope ratios 能力可達  $10^{-12}$  to  $10^{-16}$ ,分析時間可在 1 個小時以內完成。

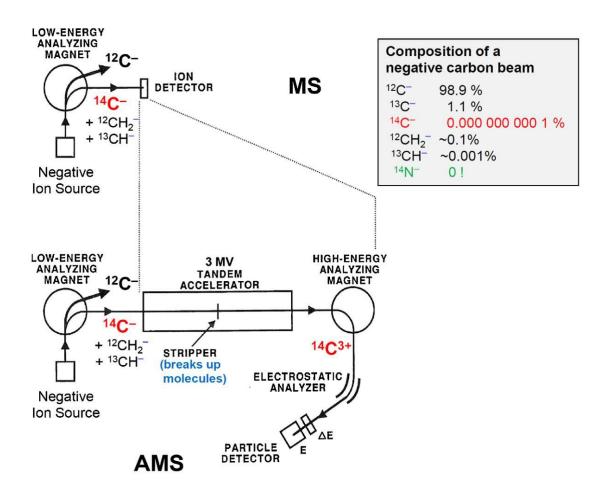


圖 2.2 加速質譜儀技術原理簡圖

#### 1.2 全球加速質譜儀實驗室

根據 2013 年統計,目前全球約有 100 部以上 AMS,約有一半以上屬於小型 AMS (0.2-1.0 MV),四分之一屬於中型(1.0-3.0 MV),剩下四分之一屬於大型 AMS(5.0-10.0 MV),及非常少的研究型 AMS (14-25 MV)。目前 AMS 百分九十以上提供碳 14 分析研究,因此是以串聯質譜型式以及用銫原子束濺射樣品靶,產生負離子源後,透過高電壓加速及電磁篩選及 isobar detectors,可測得 isotope ratios。目前有 55 個放射性核種被報告以 AMS 分析其含量,而最早的時候只有五個核種(鈹 10、碳 14、鋁 26、氯 36 及碘 129)用 AMS 來分析其含量。

大氣中宇宙射線(cosmic ray)與大氣中氦 14 反應生成碳 14,碳 14 再形成碳 14 的二氧化碳進入生物圈、水文圈及極地圈,在與宇宙射線反應平衡狀態下,碳 14 約佔所有碳同位素 1.2x10<sup>-12</sup>,由於碳 14 在大氣中被認為是均勻分佈狀態,透過光合作用進入生物圈內,一旦有機生物死亡,它們就不會再 uptake,因此死亡的有機生物中的碳 14 就像一個放射性時鐘,持續貝它 decay 近五萬年,因此可透過量測碳 14 的活度或是 isotope ratios 來決定該有機物以死亡多久了。

AMS 在水文圈運用相當廣泛,全球水資源海洋佔了 97.3%,兩極佔 2.1%, 地下水部分約佔 0.6%,透過將近全球將近上萬個海水樣品碳 14 分析,了解洋流 三度空間流動,核燃料再製廠所釋放出之碘 129 也利用與洋流研究。地下水中放 射性核訊息提供了水文訊息,例如量測碳 14 峰證明了地下水何時補注入地底下, 若打算調查大含水層更古老的地下水文年代,碘 129、氯 36 或氮 81 可用來分析 10 萬到 100 萬年前補助的地下水層。



圖 2.3 全球加速質譜儀設備位置分佈簡圖

#### 1.3 渥太華大學加速質譜儀實驗室

1977 年時加拿大多倫多大學 Professor Ted Litherland 研究團隊發現可利用 串聯加速器來分析碳 14,因為在離子化過程中氦 14 不會被負離子化,因此大大減少氦 14 對碳 14 分析造成之干擾。在此發現後,Ted 研究團隊再利用加速質譜儀分析除了碳 14 以外之長半衰期放射性元素,如鈹 10、鋁 26、氯 36 及碘 129。在往後 30 年,Professor Litherland 不僅建立了加拿大 AMS 微量分析的先驅,亦將碳 14 及碘 129 分析技術不斷提升並推廣至全世界。

2008 年加拿大政府及學術機構決定於渥太華大學開始建立全新之加速質譜儀設備,並傳承原多倫多大學 AMS 微量分析技術之人力資源,該 AMS 設備建立於渥太華大學主校區 Advanced Research Complex (ARC) 建築內,為荷蘭HVE公司承攬之3百萬伏特(3 MV)串聯加速質譜儀,提供放射性同位素鈹10、鋁26、氯36、鈾236及碘129之微量分析(Low background level),可提供地球環境科學、放射醫學及核能活動場址之跨領域研究。



圖 2.4 渥太華大學 AEL AMS Lab 全景

為了之支援 AMS 設備分析,在 ARC 四樓建置完善樣品前處理及製備實驗室,包括放射性碳同位素有不同樣品之物理及化學前處理、二氧化碳萃取吸附及最終之石墨化;碘129則可分析水溶液樣品,採萃取及反萃取方法來降低干擾物,若是固體樣品則是採用鹼融技術或是高溫氧化燃燒後吸收碘氣體分子,最終以沉澱法將碘元素形成碘化銀固體粉末。



圖 2.5 ARC 實驗室前安全衛生佈告欄

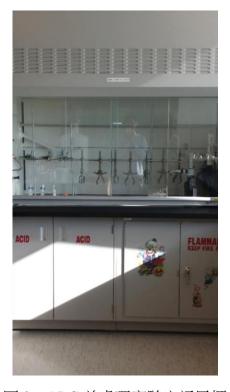


圖 2.6 ARC 前處理實驗室通風櫃

AEL AMS Lab 無量測可分析樣品主要為水樣為主,亦可透過燃燒法(Parr calorimeter , Parr bomb) 量 測 固 體 物 樣 品 中 有 機 物 鍵 結 魚 , Organically-bound-tritium (OBT)。決定氣的含量可利用液態閃爍計數器(LSC)量測貝它衰變活度,或是以質譜(mass spectrometric)方式量測。大部分實驗室皆利用LSC 來量測氣活度,然而環境水樣中氣濃度相當低,AEL AMS Lab 配備有水樣電解濃縮設備,可將環境水樣濃縮,一般可將 250 毫升水樣電解濃縮至 15 毫升,降低氣偵測極限至 1TU。

另由於氚的子核種為穩定同位素氦 3, AEL AMS Lab 也配備了封裝 (encapsulation)長成(ingrowth)設備,一般來說經過數週到一個月甚至一年之養成,當氚形成氦 3 後,利用該實驗室之惰性氣體氣相質譜儀(Nobel Gases Helix split flight tube)來量測氦 3 及氦 4,這樣的技術可運用於更精確地下水定年(dating)及 地質科學研究,相關的實驗室如美國國家地理學會(USGS)地下水定年實驗室。

利用 AMS 來分析有機固體中的氚其優點是僅需 1 mg 的樣品,雖然它的偵測及現為 10<sup>-15</sup>,大約是高於一般環境背景值 100 倍,因此 AMS 方法多用於已確認樣品懷疑有氚的汙染,如核能運轉設施或是處理設施附近的樣品。有機固體樣品以熱卡計將氫原子燃燒生成水後,在將水中氫原子還原成氫氣,氫氣在與鈦金屬反應形成氫化鈦(TiH<sub>2</sub>),最終製成 AMS 鈀來分析。



圖 2.7 水樣中氚前處理去除鹼性設備



圖 2.8 水樣中氚電解濃縮理設備

有關運用加速質譜儀分析碘 129 的研究上, Dr. Kieser 在我抵實驗室的第二個禮拜提供該他們之前發表的兩篇論文給我參考, 一篇是發表於 2013 年探討加拿大北極圈區碘 129 之分佈及來源現況,另一篇 2014 年論文則利用放射性碘 125 作為 tracer,並最佳化燃燒前處理操作條件,分析及驗證富含有機質之碘 129 含量。在探討碘 129 於加拿大北極圈分佈之文章,前言提到由於人為核能活動如核燃料再處理工業(Nuclear Fuel Reprocessing)已造成環境中碘 129含量持續增加,雖然在人違核能活動附近環境中碘 129調查已經做過許多,但在遙遠(remote areas)調查數據則較少被研究。因此他們在加拿大西北領域(Northwest Territory)附近選定 14個採樣地點採集集水區水樣,並推估該集水區碘 129之沉降(fallout),調查結果顯示水樣中碘 129含量遠超過文獻記載值,推斷人為活動產生之碘 129透過大氣沉降及海洋交換,是北極地區碘 129之主要來源。

2014 年發表的文章主要改善並驗證分析分析富含有機化合物中碘 129 分析技術,第一次利用放射性碘 125 作為示蹤劑(tracer),加入 2-4 克乾有機物樣品,該 tracer 可直接以加馬能譜計測度量,容易計測其回收率。透過兩段式水平燃燒管(每段 40 公分)樣品燃燒後,以稀釋氫氧化鈉及亞硫酸氫鈉水解吸收(pyrohydrolysis)碘元素,再以化學萃取及反萃取法去除非碘元素之干擾,最終所剩的碘離子與銀離子形成碘化銀沉澱,加入 Nb 混合製成 AMS 靶樣,以加速質譜儀分析碘 129 的原子數,最後以標準品從前處理再到 AMS 分析驗證發法之正確性及可靠度。

調整燃燒管內氧氣流量(400-800 mL/min)及燃燒管內溫度(800°C)及維持 1個小時以上,可達到樣品中碘最佳回收率,平均回收率可達 70-90%,量測  $^{129}$ L/ $^{127}$ I 比值約在  $10^{-10}$  左右。

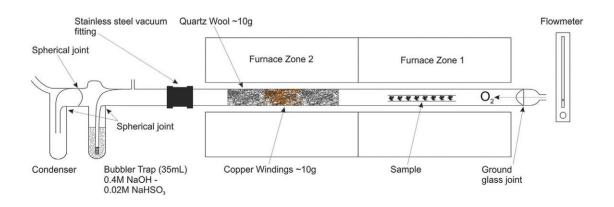


圖 2.9 碘 129 固體樣品分析燃燒管示意圖



圖 2.10 碘 129 固體樣品分析燃燒設備



圖 2.11 碘 129 固體樣品分析燃燒設備內部

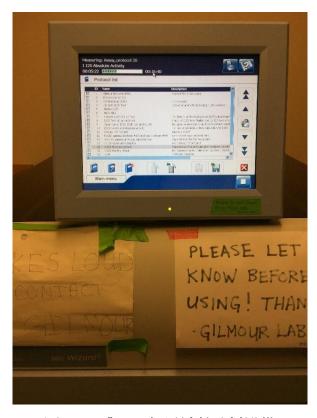


圖 2.12 碘 125 加馬計數分析設備

#### 2. 渥太華大學加速質譜儀實驗室實作前訓練

渥太華大學相當重視實驗室作業人員的健康及安全,包括教師、學生、 員工及訪問研究人員在從事實驗室工作前,一定至少要完成兩個線上訓練並通 過考試,若是要在濕式化學實驗室工作,那還要親自去參加一個 3 小時的現場 實驗室安全訓練及筆試。

#### 2.1 健康及安全衛生訓練 Worker Health and Safety Awareness

該訓練是一個線上的課程,有課程簡介及四個 modules,英文及法文版本, 詳細閱讀的話應可在一天內看完,內容大致是敘述不要輕忽實驗室工作對健康 及安全的危險性,甚麼樣的人及情形最容易曝露於風險之中。

一開始介紹安大略省的 OHSA (職業健康及安全法案),是一部大學必須遵循的法令依據,由安省勞工部負責並監督所屬機關。在大學(employer),指導教授(supervisor),及你(worker)三者各有不同的責任及義務來確保實驗室工作人員是在健康及安全的狀態下執行工作,若有違反依情節不同可以處以罰款甚至人監。在 employer 扮演角色中最重要的是制訂 health and safety policies,並確認 all of supervisors and workers 知道了解並執行相關規定。Supervisors 有義務使 workers 遠離有害或危險的工作環境,告知他們工作場所的風險,確認員工了解並執行相關安全防護措施。最後 workers 在工作場所中要遵循有關健康及安全相關規定並報告任何有害風險或事實給 supervisors,並通過必須之訓練方可執行工作,有權拒絕在 unsafe 環境工作。

接下來課程介紹有哪些是常見的常見對健康有害的工作環境,如物理性 傷害像反覆性肌肉運動傷害,滑倒,墜落,靠近機械設備風險等;化學性傷害 主要是使用化學藥品可能要成健康及安全危害,生物性危害及職場暴力等等。 由於內容繁多,我僅提供在化學實驗室 worker 所必須了解及執行的事項。首先 你了解你所要工作的實驗室有哪些危害風險嗎?你知道你必須完成哪些訓練才 可以在這個匙實驗室工作嗎?你的實驗室有提供給你正確的保護設備嗎?當你 有安全疑問時你知道要向誰尋求答案嗎?實驗室 manager 及 supervisors 有義務保護員工遠離職場傷害,舉例來說用 non-toxic 化學品取代 toxic 化學品,但若找不到 non-toxic 化學品時,可以採用"engineering controls"來降低員工危害風險,一旦上述兩種方法仍然不夠時,我們再採用個人防護設備(personal protective equipment)降低風險危害。

另外一個重點是化學藥品識別標示,及如何查物質安全手冊(Safety Data Sheet),這點和核能研究所每年執行工安教育訓練並無差異。最後是提到當workers 發現懷疑、危害風險甚至緊急事件時,應如何向相關人員反應,一班來說不是立即產生危害或是實驗室內不可以自己處理的,僅報告到 lab manager或是 supervisors 即可,如不小心將酸灑到桌面;但若有些風險疑慮你反映給主管他們不做處理或是你覺得處理有疑慮,你可以再反應給學校的風險管理辦公室。還有就是緊急狀態像是有人受重傷、失火等你要趕快 call Protection office/5411,假如是沒有學校內線,那就打 911,會直接連到市消防或警局。



圖 2.13 健康及安全衛生訓練通過證書

#### 2.2 工作場所有害物質資訊訓練 WHMIS 2015

Workplace Hazardous Materials Information System (WHMIS) 是渥太華大學透過標示、警語及物質安全資料說明書(SDS)提供使用者使用有害物質產品的資訊。使用者在使用有害物質產品時,應先明瞭這是屬於哪一種類型的有害產品?我應該如何自我保護?緊急狀態時我應該採取甚麼行動?哪裡可以取得SDS?等答案。

要達到 WHMIS 的要求需要以下三個步驟,教育員工、使 SDS 容易取得及標籤有害物質。U. of Ottawa 要求所有的員工在開始工作的四週內完成WHMIS 訓練,同樣的WHMIS 對 employer、supervisor 及 worker 皆有特定不同的要求,以下為在WHMIS 會出現的特定名詞,SDS、Hazard Group、Class、Category、Engineering Control 及 PPE。Hazard Group 分類可分為物理性、健康性及環境有害。Category 則是以數字或字母表達有害嚴重程度,數字越小則有害程度越嚴重。PPE 個人防護裝備目的為降低 worker 有害曝露,如化學物質或噪音。

SDS 是每一個製造商在製造有害物質產品時所必須提供的該產品資訊,簡而言之是該產品毒性、物化性質、使用儲存及丟棄指引及緊急情形應變措施。每一個產品的 SDS 有 16 sections,從第 1 項產品 ID 到第 16 項其他資訊,舉例來說,SDS 第 2 項為有害性質 ID,敘述潛在健康影響,包括吸入、食入、眼睛接觸、皮膚接觸及長期曝露慢性影響,SDS 第 6 項則為意外溢出之處置,第 8 項曝露控制及個人安全裝備防護,第 10 項穩定型及反應性,第 11 項毒物學資訊,如急性毒性、職業曝露限制等,第 13 項丟棄考量等。

Pictograms 是採一視覺圖形快速連結有害物質所具備之特性,大部分之圖形在一個紅色菱形框內,輔以熟悉圖案表示該有害物質具備之特性,如易燃性或是腐蝕性,但有害物質特性常常不只只有一種危害性,有時是兩種有上pictograms 附在上面。WHMIS 另一個重點是標示(Labels),標示有供應商所提

供的標示(supplier labels),也有我們自己在工作場所(workplace labels)製作張貼的標示,或是在實驗室(laboratory labels)內的實驗室標示及容積小於 100 毫升瓶罐上之標示。供應商有害物質產品標示所需最完備,從產品 ID、供應商 ID、有害物質 pictograms、警語、有害特性描述及 SDS 等資料。工作場所及實驗室標示則較為精簡,若是小於 100 毫升之容器則僅需標註產品 ID 即可。另一項須注意的是廢棄有害物質如器標示,必須註明有害物質名稱、第一次加入有害物質之時間、聯絡人資訊、館舍資訊及特別註明資訊。

最後介紹工作場所發生緊急事件之處置方式及聯絡方式,這部分和Workers Health and Safety Awareness 是一樣的。



圖 2.14 工作場所有害物質資訊訓練通過證書

#### 2.3 Lab safety training workshop

該課程是實際課堂講師授課,上課地點在 U. of Ottawa 醫學院校區,內容其實和前述兩項線上課程內容接近,因為線上課程只需要有學校帳號及密碼登入後完成線上測驗即可視為完成訓練,但這堂課是本人要到課堂簽名及上課後,完成一張隨堂小考考卷,選擇題及簡單問答題,內容就是課堂所述及前兩項線上課程提到的,作答期間若有不懂及不會的題目,講師也允許同學間討論,因此只要人到課堂有聽課,考試都會通過。



圖 2.15 實驗室安全訓練通過證書

#### 3.4 Agreement and Code of Conduct

完成上述訓練課程後,須簽署一張同意遵守實驗室安全衛生相關規定, 同時也知道在該實驗室工作可能面臨風險,若違反規定或不遵守主管人員口頭 指示,將無法再進入實驗室工作。

Last modified: January 21, 2016. (WA)

# GEOSCIENCE LABORATORIES - AGREEMENT & CODE OF CONDUCT

To be granted access the Geoscience Laboratories, you must agree to the conditions set forward in this agreement. By signing this document, you agree to abide by the following rules and accept the risks and responsibilities that accompany the use of a scientific laboratory.

#### FACILITIES SHARING:

 The Geoscience Labs are designed as an open concept space to foster the sharing of ideas and expertise, and to learn about laboratory facilities that you may not necessarily be working in. However, equipment, tools and supplies are designated for use in their individual lab units only. Only work in rooms and use equipment which you have been given prior approval and training by the area manager. Always ask a technician/lab manager/professor before borrowing anything - this includes small things like scissors or beakers. Each lab has a colour code identifying specific tools belonging to that lab:

Lab – Manager/Tech (Colour code)	Rm#	Lab – Manager/Tech (Colour code)	Rm#	Lab – Manager/Tech (Colour code)	Rm#
Radiocarbon - Green (G. St-Jean, C. Crann, S. Murseli)	447- 448	Radiohalide - Purple (M. Wilk)	444	Actinide – Red J. Cornett	442
D. Fortin - White	438D	T. Al - Black	438C	General Geochemistry - (N. DeSilva, P. Zhang, S. Mohanty	438C
K. Hattori - Pink	438B	J. O'Neil, D. Schneider - Blue	438A 435D	ICP - Silver (N. DeSilva, P. Zhang, S. Mohanty	
Noble Gas & Tritium - Yellow (G. St-Jean, M. Wilk)	428	Stable Isotope - Orange (Middlestead, Abdi, Wickham, Klassen)	426	Electron Microprobe/SEM (G. Poirier)	152

圖 2.16 實驗室行為同意書

#### 3. AMS 放射性樣品之前處理製備

#### 3.1 碳 14

碳 14 樣品分析是 AEL AMS Lab 分析主要業務,其實全球主要設有加速質譜儀的實驗室百分之 90 以上分析工作量也是在分析碳 14 樣品,如前所述加速質譜儀所需碳 14 樣品極微,分析結果又較衰變放射法快速準確。AEL AMS Lab 可分析固體、水樣及氣體中之碳 14。

固體樣品前處理有物理及化學法,物理方法只要是去除樣品中不需要之 枝節,選取主要標的物及搗碎為較小之顆粒。

化學方法可利用 acid-alkali-acid (AAA)方法首先以 HCl 去除碳酸化合物,再以 NaOH 去除腐植酸,最後再以 HCl 中和樣品並去除過程中產生之二氧化碳,過程中全程以潔淨 Milli Q water 清洗。

經過物化前處理過程後,將樣品冷凍乾燥後再以燃燒法產生二氧化碳,經過高溫、觸媒及氫氣環境,最後將二氧化碳之碳還原成元素碳石墨,所有石墨化操作程式以面板觸控(Labview)軟體,監控溫度、壓力及閥件。

淡水中溶解無機碳及有機碳樣品可透過與 85%磷酸加熱反應,先去除無機碳部分,其後之有機碳利用濕式氧化法(過硫酸鈉及硝酸銀觸媒)氧化成二氧化碳,以低溫萃取純化二氧化碳,最後利用觸媒(silver cobaltous)去除硫及鹵素干擾物。

甲烷氣體中碳 14 分析是利用氣密玻璃瓶取樣,再以取樣針抽取甲烷氣體送至燃燒管搭配 ultra-zero 壓縮空氣燃燒(975℃及氧化銅),產生的二氧化碳先以低溫分離,一氧化碳透過氧化銅在 300℃溫度下再轉化為二氧化碳,最後利用觸媒(silver cobaltous)去除硫及鹵素干擾物。



圖 2.17 碳 14 前處理純化設備



圖 2.18 純化碳 14 氣體於玻璃管中



圖 2.19 二氧化碳還原成石墨設備

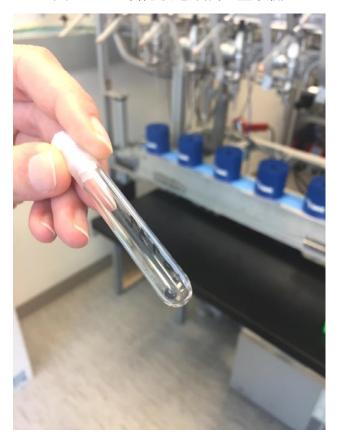


圖 2.20 還原後的石墨樣品

#### 3.2 碘 129

目前AEL AMS Lab 水樣前處理製備SOPs,該方法主要參考Los Alamos National Laboratory (J. Kleinberg and G. Cowan)並加以修改,與國立清華大學放射 化學實驗室以中子活化分析法前處理步驟類似,惟在部份化學藥劑之選擇及最終 碘化物沉澱不同。

從水樣中碘元素形成碘化銀沉澱步驟摘要要如下:

- 1. 取適當水樣約 100-200 毫升,以適量濃硝酸酸化至 pH 約為 1 左右。
- 2. 加還原劑亞硫酸氫鈉(0.01M)將水樣中之碘還原成碘離子 (Γ)。
- 3. 加約 1-2 毫克之碘化鈉(NaI)試劑作為碘之 carrier 後,均勻 shake 半小時後, 靜置暗處 16 小時以上。
- 4. 於萃取分離瓶內,加 15 毫升正己烷,加 0.1-0.3 毫升亞硝酸鈉(6M NaNO<sub>2</sub>)氧化劑,將水樣中之碘氧化為碘分子(I<sub>2</sub>),此時碘原子以碘分子型態(紫色)溶於有機相正己烷中。若加入亞硝酸鈉後並未生成紫色碘化物,則可能是以下數個原因,pH 未降至 1 以下,前一個步驟之亞硫酸氫鈉加不夠,或是水樣基質含矽或油脂干擾物,修正可能的原因使碘原子形成碘分子容於正己烷。
- 5. 收集正己烷部分,保留水相部份再以2個10毫升正己烷萃取可能殘留碘分子, 視情況有可能萃取不只2次。
- 6. 上述約 50 毫升(或更多)正己烷再置入萃取分離瓶,瓶內加入 10 毫升超純水, 0.1-0.3 毫升之亞硫酸氫鈉, shake 然後棄置正己烷部分。
- 7. 重複碘之萃取及反萃取步驟各一次。
- 8. 最終去除干擾物質碘元素收集於 20 毫升水樣中。
- 9. 加入濃硫酸約 0.1 毫升以去除二氧化硫。
- 10. 利用硝酸銀 (0.1M AgNO<sub>3</sub>)與碘離子反應生成碘化銀沉澱 (黃色膠羽狀),以 鋁箔紙覆蓋樣品瓶後靜置一天。
- 11. 離心及 60 度烘乾。

- 12. 碘化銀沉澱混合金屬鈮(Nb)製成陰極鈀提供 AMS 儀器分析。
- 13. 感應耦合電漿質譜儀 (ICP MS)會決定碘 127 的濃度,而加速質譜儀可決定碘 129 與碘 127 之比值。

將碘化銀沉澱製成碘靶 (iodine target) 步驟摘要如下:

- 1. 加入適量鈮(Nb)粉末
- 2. 將碘化銀與 Nb 混合均匀,刮除並避免碘化銀沉澱在試管內
- 3. 透過 AMS target preparation kit,將配置好的粉末倒入銅質 target 並利用氣壓 設備壓實
- 4. 準備好的碘樣品已置於銅質 target 中
- 5. 與 AMS base 連接後,置於樣品輪盤(wheel)上準備偵測



圖 2.21 碘 129 水樣萃取反萃取裝設備



圖 2.22 碘 129 萃取過程中碘分子生成

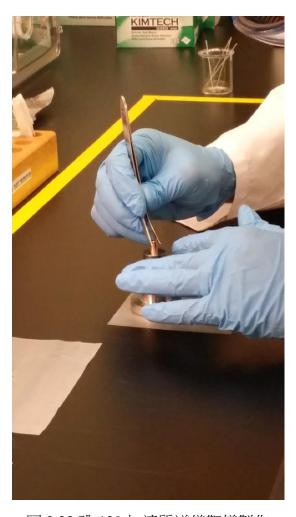


圖 2.23 碘 129 加速質譜儀靶樣製作



圖 2.24 碘 129 加速質譜儀靶樣上機

#### 3.3 Nobel gases

AELAMS Lab 自行建立前處理設備,透過真空環境、不同 noble gases 萃取及溫度控制,再搭配質譜儀(Thermo Fisher Scientific Noble Gases Mass spectrometers, the Helix Split Flight Tube and Helix Multi Collector)分離飛行管及跳波(peak jumping)技術來分析惰性氣體(helium, neon, argon, krypton, and xeon)。

惰性氣體分析主要可運用在岩石及古老水體定年,近年也發展到分析弱透水層(aquitard)及不透水層(aquiclude)中岩石,其中孔隙水之惰性氣體 isotope ratios 來決定該地質環境是否適合作為放射性廢棄物 repository 、探索地底鈾礦源及地殼內流體力學研究。例如 helium 4 是鈾釷礦 alpha decay 的產物,在封閉且富含鈾釷的地底環境,量測礦石中 porewater 累積 helium 4 可做為地質定年 (geochronometer)工具,惟其最大不確定性是 helium 高度之擴散(diffusity),它可從深地殼中擴算到近地表的含水層中,如此收集到的 porewater helium 就可能遭到大氣中 modern helium 的干擾。

此外如何在收集的水樣中保持惰性氣體的溶解度,也許證明了現今地下水惰性氣體採樣技術可能比其分析技術更為重要,因為往往費盡辛苦採回的地下水或岩石中 poreware 樣品,實驗室卻分析不出惰性氣體含量,其中最可能的原因是取樣過程中地下水原本壓力下所溶解的惰性氣體,在取樣過程中釋出了,如取樣管線洩漏、地下水生成 head space 或是取樣後銅管兩端封存不佳所致。

目前學界環境中 noble gases 採樣及分析較為領先的單位是 University of Michigan, Ann Arbor 及 National Australia University, Canberra.



圖 2.25 惰性氣體元素純化設備



圖 2.26 惰性氣體元素採樣收集管



圖 2.27 惰性氣體元素分離設備



圖 2.28 惰性氣體元素分析質譜儀

#### 3.4 氚

目前AEL AMS Lab 利用液態閃爍計數器及質譜技術,來量測水樣中的氚濃度,主要由渥太華大學地球及環境科學系教授Dr. Ian D. Clark團隊建立,茲簡述前處理主要步驟及注意點如下:

- 1. 分析水樣體積 250 毫升以上
- 2. 確認水樣外觀顏色及是否有懸浮物等雜質
- 3. 量測比電導度<10µ
- 4. 利用 resin 或用蒸餾法去除 ions 將比點導度降至 10μ
- 5. 進行電解濃縮水樣約一個禮拜時間
- 6. 蒸餾法或真空蒸餾法去除過氧化納
- 7. 收集 10-15 毫升潔淨水樣 for LSC 分析(一個禮拜計測)

量測有機鍵結而(OBT)是利用燃燒法,Parr calorimeter, Parr bomb, 取適量均質乾燥有機樣品,像是乾燥處理過的蔬果、海草或是土壤,主要是懷疑附近可能遭受放射性污染樣品,透過氧氣及高壓密閉環境並以電極線點火,使樣品中有機物完全燃燒生成 CO<sub>2</sub>及 H<sub>2</sub>O, 再將 H<sub>2</sub>O 冷凝成液態水收集,分析其<sup>3</sup>H 含量,AEL AMS Lab 參加國際分析 OBT 平行實驗分析,今年分析的是羅馬尼亞的蘋果樣品。



圖 2.29 含氚的固體樣品







圖 2.31 低能量液態閃爍分析儀

#### 3.5 銫 135

AEL AMS Lab 發展用 AMS 來量測銫 135,由於銫 135 半衰期長達 2.3 百萬年,無法用 radio counting 技術量測,目前主要方法是前處理後用熱解離質譜(TIMS)來分析,AEL AMS Lab 第一次嘗試用 AMS 技術量測,重點放在改良 isobar separator of anion 技術及 AMS 操作條件最佳化。

1993 年中研院李太楓院士第一次發表了利用 TIMS 測得環境中銫 135 及推導 Cs135/Cs137 ratios 模式可運用於定年,該團隊分析了海洋 sediment 中銫 135 與穩定銫 133 比質,及銫 137 與銫 135 的比值,發現經過 30 年後,銫 137 與銫 135 比質從 1960 年地球環境大量核爆試驗從 1 已降至 0.5 左右,因此合理推斷 2020 年該比值會再降至 0.25 左右,利用銫 135 與銫 137 之比值,可作為環境計時器並運用於沉積及腐蝕速率計算,此外台灣清華大學趙君行博士 1996年也發表了利用中子活化法(NAA)來量測銫 135,不過若以加馬能譜計測時,其他鄰近銫同位素尾峰有可能蓋掉銫 135 波峰。

2012-2017 年間,學界已廣泛利用 TIMS、Cs135/Cs137 ratios 並配合數學統計工具,推論 nuclear industrial accidents or radiowaste storage 污染源、污染量及流佈路徑,由於核反應器中鈾分裂生成銫 135 與銫 137 分別為 6.58%及6.22% (fission yield rates),而不同反應爐爐心樣品中銫 135 與銫 137 比值各異,因此環境中該項比值可作為追蹤放射性污染源來源及路徑。在 2011 年 3 月日本福島第一核電廠意外事故後,環境中銫 134、136 及 137 同位素已經廣泛被調查,但因銫 134 半衰期 2.06 年,銫 136 僅 13.2 天,因此許多研究人員建議可從環境樣品中銫 135 與銫 137 之比值來追蹤放射性污染來源。

日本研究人員利用 triple-quadrupole 感應耦合電漿質譜儀技術量測銫 135, 推論福島第一核電事故中二號反應爐是釋放出環境中放射性銫主要污染來源。 同樣在美國愛達荷州國家實驗室,透過銫 135 與銫 137 比值及配合歷史事件調 查發現放射性銫污染來源、路徑及貢獻程度,文中並討論到運用該數據推論之 限制包括,可能有多個固定污染源與大氣核爆落塵混合貢獻,另一個考量是時 間因素,即使銫 135 半衰期長查達 2.3 百萬年,但銫 137 相對僅有 30 年左右, 在污染源經過數十年核分裂後,必須考量時間因素對對該比值產生之不確定性 範圍,是否有可能該範圍已大到無法確定實際污染源,此時就必須搭配其他證 據來佐證,如鈽 239 與鈽 240 比值,傳輸路徑機制等等,不過這樣技術目前僅 適合在核意外洩露事故發生過的當下,以及周遭環境未曾被放射性銫所污染歷 史。

AEL AMS Lab 發展利用 AMS 來測量銫 135 的技術,2014 年之前利用 AMS 來量測銫 135 的結果還不是很理想,主要是受到環境中鋇 135 的干擾, 銫 135 與銫 133 比值只能量測到 10 的負 7 次方,遠高於環境中的 10 的負 12 次方,因此必須利用 isobar separator for anion (ISA)技術來去除樣品中鋇之干擾。該技術利用將樣品中的銫形成二氟化銫陰離子降低鋇的干擾,使用藥品及試劑包括二氟化鉛、二氧化氮及氧氣的流量壓力控制,該結果顯示此技術降低了鋇的 10 的 5 次方干擾在 25%的銫被偵測到情况下。目前該項技術仍受限於銫產生之陰離子及通過 AMS 系統時,總體銫原子分析效率僅約1.7的10負9次方,不過偵測銫 135 與銫 133 的比值已與 TIMS 技術能力相當。



圖 2.32 分離銫 135 化學反應分離設備

## 4. AMS 操作及維護簡介

# 4.1 進樣

圓形樣品靶轉盤 (carousel) with 200 samples



圖 2.33 AMS 圓形樣品靶轉盤



圖 2.34 AMS 圓形樣品靶轉盤分離

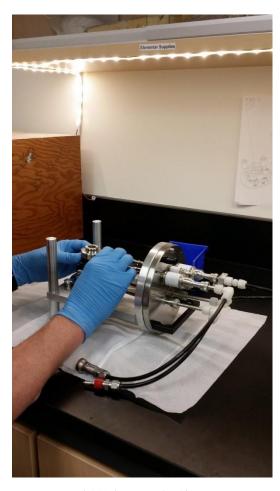


圖 2.35 濺射銫離子源保養 1



圖 2.36 濺射銫離子源保養 2

# 4.2 加速艙 (Medium current 750μA, 3.0 MV)



圖 2.37 AMS 加速艙



圖 2.38 AMS 高壓電供給及絕緣設備



圖 2.39 AMS SF<sub>6</sub> 絕緣設備

### 4.3 靜電分析器兩部

第 1 座:54°,  $\rho$ =469 mm spherical (可旋轉方向並加裝第二個離子源)

第 2 座:65°,  $\rho$ =1700 mm cylindrical



圖 2.40 AMS 靜電分析器入口

### 4.4 磁場分析器兩座

第 1 座 : 120°,  $\rho$ =455 mm mass energy product 12 MeV-AMU (low energy and injection)

第2座:90°, p=2000 mm mass energy product 351 MeV-AMU (high energy and analyzing)





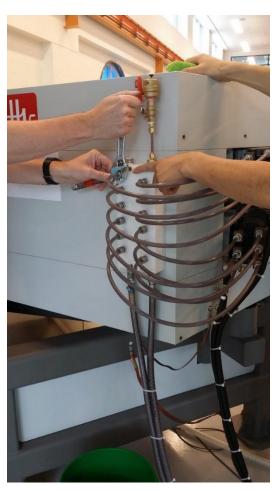


圖 2.42 AMS 磁場分析器冷卻循環水

### 4.5 Detector

# 氣態離子分析器 (gas ionization detector)



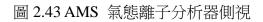




圖 2.44 AMS 氣態離子分析器正面

#### 5. ARC 質譜儀實驗室

ARC 4 樓實驗室同時也是 Geochemistry 分析實驗室,其中質譜儀分析實驗室有感應耦合電漿光譜儀(ICP-OES)、感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)及雷射剝蝕(Laser ablation)前處理設備,主要用於地質化學中穩定同位素分析,其中ICP-MS 部份有 Agilent 7700 (搭配 laser ablation)、Agilent 8800 (Triple quadpoles及搭配自動進樣系統)及 Thermo Element XR (高解析度)。

ARC 質譜儀分析實驗室由 Dr. De Silva 負責督導,兩位全職技術員負責分析,期間並有研究所或大學部同學協助實驗室工作。因該質譜儀實驗室僅分析穩定同位素,曾請教 Dr. De Silva 是否可利用質譜儀分析碘 129 放射性元素,他說目前分析環境等級碘 129 以 AMS 分析已經是主流,分析碘 127 可用ICP-MS,碘 125 則用 gamma counting 儀器。若要用 ICP-MS 分析因碘 129 會因其穩定同位素碘 127 (abundancy)是碘 129 的 10<sup>12</sup> 倍以上,且提供電漿來源的氫氣中也含氙 129 同重素的干擾,因此用 ICP-MS 來分析碘 129 時 background level 會大幅上升並影響解析度,但若分析的樣品確定含高含量碘 129 時,是可以考慮用 high resolution ICP-MS 來分析試試,再問廠商是否可提供不含氙 129的氫氣減低其干擾。



圖 2.45 Agilent 8800 ICP-MS 正面



圖 2.46 Thermo Element XR HR ICP-MS 正面



圖 2.47 連接 ICP-MS 之雷射剝蝕前處理設備

#### 6. Chalker River Canadian Nuclear Laboratory

Chalker River Canadian Nuclear Laboratory (CNL), 位於加拿大首都渥太華東北方 190 公里,處於渥太華河畔園區占地 3,700 公頃。筆者此行嘗試透過渥大教授協助詢問是否能前往參觀,不過直至實習結束仍未獲得同意,因該實驗室研究領域與本所核能研究領域相當接近,期盼日後本所同仁能與該實驗室有進一步交流。CNL 研發重點放在核能安全、核子保安、健康、環境及潔淨能源項目,同時該區亦有多座核反應設施及國家級實驗室,包括國家實驗研究反應爐 National Research Universal (NRU)。NRU 從 1957 年開始運轉直到 2018 年停線,當初建造的主要目是供應診斷或治療用放射性同位素藥物、提供加拿大中子物理學的研究及支援加拿大 CANDU® reactor stations 相關工程及技術發展,NRU 所提供的中子源可讓學界及業界作為材料科學之診斷及非破壞性檢測,然該設備已於 2018 年 3 月 31 日安全停機目前是處於停機過渡狀態(safe shutdown state followed by storage and surveillance),預計 2028 年開始進行除役工作。

Chalker river CNL 有相當多與核能領域相關的實驗室及設備,略窺之下應有包括台灣核能研究所所有功能組之研究領域。與放射化學分析實驗室較為相關的實驗室有分析化學實驗室(Analysis Chemistry Laboratory, ACL)及污染化學實驗室(Contamination Chemistry Laboratory, CCL)。

ACL 主要透過化學分析及化學處理流程以協助加拿大政府核能研究發展, 其執行放射性樣品中無機元素分析,接受懷疑遭受放受性物質污染之樣品,如 放流水樣及地下水樣品,ACL 有能力處理較高活度樣品分析,這類樣品在加 國其他實驗室是沒辦法執行的,例如照射過核燃料中鈾及鈽同位素分析。

在 ACL 的放射化學分析分組(radiochemical analysis group)負責化學分離及放射化學分析,包含錒系及其他分裂產物如氚、碳 14、鈷 60、鍶 90、鋯 95、 銫 137 及鋂 241 等。同位素分組(isotopes analysis group)及多元素分析分組(multi-elements analysis group)利用質譜技術執行氫同位素、分裂氣體(fission

gases)、鈾及鈽、重金屬中微量元素分析,樣品包括用過核燃料,合金及環境 樣品。

ACL 其中一個廢棄物處理技術分組(waste processing technology group)發展放射性廢棄物處理技術,協助處理 Chalker River laboratories 及 CANDU® stations 產生之放射性廢棄物。目前該分組正在執行一項 CANDU®所生產之放射性溶劑體積減量計畫。

另外一個污染化學實驗室(CCL)著重在核反應器意外事件後元素碘行為分析,核反應器事故中燃料毀損釋出分裂性產物放射性碘,碘在環境中的行為數據調查在經歷了 1979 年美國三浬島核電廠事故後有了更清楚證據。CCL 實驗室透過碘的取樣、吸附、萃取及分析(氣相質譜儀及加馬能譜儀),驗證碘在環境中之傳輸宿命,例如水相或氣相中的碘,透過吸附或是揮發與固體表面達成平衡,例如核電廠中建築物中混凝土或金屬表面,計算固體表面碘的吸附速率,這數據可用在預測核反應器事故後,有多少放射性碘會留在廠區或釋放到環境中。

### 三、心得

- (一) 此次實習過程中於 AEL AMS Lab 實作或觀摩了包括放射性核種氚、碘 129 及碳 14 的前處理及分析,惰性氣體(noble gases)分析、地質化學質譜儀實 驗室及建立與加國水文、地質及核能物理領域教授及研究人員聯絡管道。
- (二)加速質譜儀\_渥太華大學 AEL AMS Lab 2014年開始安裝荷蘭 HVE 公司製造 3 MV 加速質譜儀,依據搭配的電磁鐵及 detectors,價格約 1 億 2000萬元左右新台幣,近年來每年維護維護費用可約在 50 至 300 萬元新台幣。台灣大學地質系於 2013年完成驗收 HVE 公司製造 1 MV 加速質譜儀,因規格選配僅能執行碳 14 分析,無法分析碘 129 及氯 36 等放射性核種。雖然同樣是 HVE 公司製造 1 MV 加速質譜儀,中國北京師範大學 2019年選搭不同電磁鐵及 detectors,已具備碳 14 以外的放射性核種如鈹 10、鋁 26及碘 129等。此外 HVE 公司亦有生產 0.3 MV 加速質譜儀,據稱能達到與 1 MV 加速質譜儀相同分析能力,近年僅聞日本東京大學曾有購買紀錄,至於瑞士製造商所生產 0.2 MV 加速質譜儀僅用於分析碳 14 之用。
- (三)後勤支援\_渥太華大學有公用設備部門提供機械、電力、冷卻水等支援服務,因為加速質譜儀全年無休,除有用到 3 MV 高壓電外,更須不間斷地提供穩定冷卻循環水冷卻電磁鐵,否則影響質譜儀分析功能,還有管線設備內真空環境建立等等。在完成加速質譜儀樣品靶上機前,AEL AMS Lab有近 6 位全職工作人員尚不含時薪工讀生,於該棟建築物樣品前處理實驗室全時工作提供樣品靶樣。
- (四)人員素質\_AEL AMS Lab 全職人員共有 14 位,5 位有博士學位,年齡在 30-70 歲,主要負責研發及計畫執行層級。其餘人員為碩士或學士學歷, 年齡介於 30-50 歲,工作內容為實驗室管理及樣品前處理工作;成員學術 背景主要為核能物理、化學、水文地質及環境工程。平均每週工時 35 小時,無上班打卡制度僅憑自己紀錄工時。實驗室暑假有來自法國大學高年

級學生實習,歷年也有不同國家博士後研究員及訪問學者。

(五)生活步調\_在實驗室及日常生活中觀察,加拿大人工作按部就班,同時尊 重對方時間、空間及隱私,比較不會有職務關係中尊卑的對應態度。

### 四、建議事項

- (一)加速質譜儀購置及維護成本高昂,所內應無建置經費,碘 129 及氯 36 等放射性核種除持續研發替代分析技術外,後續可評估樣品付費送測 AMS Lab 分析管道。
- (二)所內就改善碘 129 及氯 36 核種分析,需評估設置前處理作業線,添購包 含高溫爐及相關管線及標準品,針對放射性廢棄物中碘 129 分析,目前將 利用感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)驗證分析技術提升。
- (三)此行所接觸專業研究領域包含渥太華大學核能物理、長半衰期核種濃度分析、水文及地質化學領域專家,與高放處置評估選址相關,已將聯繫管道轉給相關同仁。
- (四)渥太華大學所見學生及年輕研究人員多為中國籍,應鼓勵本所年輕研究人員公費或自費公假出國實習,或提供經費邀請國外研究人員中長期駐所研究建立交流管道。

#### 致謝:

此行首要感謝核能研究所編列本項目 108 年出國實習經費的資助、加拿大渥太華大學 AEL AMS Lab Director Dr. Kieser 及 Lab 同仁於實習期間友善的接待、台灣駐加拿大代表處科技組同仁提供生活諮詢及本組同仁於實習期間工作分擔。

### 五、參考資料及 AEL AMS Lab 分析報告範例

- 1. <a href="https://www.ams.uottawa.ca/">https://www.ams.uottawa.ca/</a>
- 2. The Andre E. Lalonde AMS Laboratory The new accelerator mass spectrometry facility at the University of Ottawa, Kieser et al., 2015
- 3. Progress in isotope analysis at ultra-trace level by AMS, Walter Kutschera, 2005
- 4. Applications of accelerator mass spectrometry Walter, Walter Kutschera, 2013
- 5. Accelerator mass spectrometry: state of the art and perspectives, Walter Kutschera, 2016
- 6. Ultrasensitive mass spectrometry with accelerators, A. E. Litherland, 1980
- 7. Extraction of <sup>129</sup>I and <sup>127</sup>I via combustion from organic rich samples using 125I as a quantitative tracer, Matthew N. Herod et al., 2014
- 8. <sup>129</sup>I dispersion and sources in Northwest Canada, Matthew N. Herod et al., 2013
- 9. First detection of fallout Cs-135 and potential applications of <sup>137</sup>Cs/<sup>135</sup>Cs ratios, Lee et al., 1993
- 10. Determination of 135Cs by neutron activation analysis, Chao et al., 1996
- 11. Preliminary evaluation of <sup>135</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs as a forensic tool for identifying source of radioactive contamination, Taylor et al., 2008
- 12. <sup>135</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs Isotopic Ratio as a New Tracer of Radiocesium Released from the Fukushima Nuclear Accident, Zheng et al., 2014
- 13. <sup>137</sup>Cs Activities and <sup>135</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs Isotopic Ratios from Soils at Idaho National Laboratory: A Case Study for Contaminant Source Attribution in the Vicinity of Nuclear Facilities, Snow et al., 2015
- 14. Measurement of radioactive caesium isotopes by accelerator mass spectrometry, Cole Macdonald, 2015
- 15. Tritium dynamics in soils and plants grown under three irrigationregimes at a tritium processing facility in Canada, Mihok et al., 2016
- 16. Age Dating Groundwater, William E. Motzer
- 17. An absorption method for extraction and characterization of porewater from low-permeability rocks using cellulosic sheets, Celejewski et al., 2014
- 18. Measurement of Cl<sup>-</sup>: Br<sup>-</sup> Ratios in the Porewater of Clay Rich Rocks A Comparison of the Crush and Leach and the Paper Absorption Methods, Celejewski et al., 2018
- 19. Paleozoic-aged brine and authigenic helium preserved in an Ordovician shale aquiclude, Clark et al., 2013
- 20. Constraining groundwater flow in the glacial drift and saginaw aquifers in the Michigan Basin through helium concentrations and isotopic ratios, Wen et al., 2016



April 16, 2019

Name Affiliation Address Town, Prov Postal Code Country email

RE: Radiocarbon analysis results, Project title

Dear name,

We are pleased to provide radiocarbon analysis results for the 17 samples received February 7, 2019. There were no issues during sample processing to report of.

The preparators for your samples were Carley Crann and Carolyn Dziawa, and the AMS analysts were Dr. Xiao-Lei Zhao and Carley Crann. If you have specific questions about the analyses or calibration, please direct them to <a href="mailto:ccrann@uottawa.ca">ccrann@uottawa.ca</a>. If this data is used in publication or for a graduate thesis, we would appreciate a copy of the abstract for our records. In the interest of future researchers, we encourage you to take the time to submit your radiocarbon results to either the Canadian Archaeological Radiocarbon Database (CARD), or to the Neotoma Paleoecology Database.

Thank you for choosing the André E. Lalonde AMS Laboratory. We look forward to working with you again.

Table 1. Radiocarbon results. Calibration was performed using OxCal v4.3 (Bronk Ramsey, 2009) and the IntCal13 calibration curve (Reimer et al., 2013). Material codes are described in Crann et al. (2017).

Lab ID	Submitter ID	Material	Mat. Code	<sup>14</sup> C yr BP	±	F <sup>14</sup> C	±	cal BP
UOC-8893	1091	Collagen	D	294	30	0.9641	0.0036	
UOC-8894	1092	Collagen	D	1058	30	0.8766	0.0033	
UOC-8895	1094	Collagen	D	1556	30	0.8239	0.0031	
UOC-8896	1095	Collagen	D	235	30	0.9712	0.0036	
UOC-8897	1096	Collagen	D	255	30	0.9688	0.0036	
UOC-8898	1097	Collagen	D	237	30	0.9710	0.0036	
UOC-8899	1098	Collagen	D	211	30	0.9741	0.0036	
UOC-8900	1099	Collagen	D	1171	30	0.8644	0.0032	
UOC-8901	1100	Collagen	D	220	30	0.9730	0.0036	
UOC-8902	1101	Collagen	D	1132	30	0.8685	0.0032	
UOC-8903	1102	Collagen	D	1131	30	0.8687	0.0032	
UOC-8904	1104	Collagen	D	158	30	0.9805	0.0037	
UOC-8905	1108	Collagen	D	1586	30	0.8209	0.0031	
UOC-8906	1109	Collagen	D	280	30	0.9657	0.0036	
UOC-8907	1110	Collagen	D	1908	30	0.7885	0.0029	
UOC-8908 <sup>‡</sup>	BLANK-1	Collagen	D	49500	540	0.0021	0.0001	n/a
UOC-8909	9529-1	Collagen	D	3477	30	0.6487	0.0024	n/a

Process Blank

†Seuss Effect

<sup>φ</sup>Non-finite age - F<sup>14</sup>C less than process blank (XX,XXX <sup>14</sup>C yr BP)

### The André E. Lalonde AMS Laboratory



Radiohalides Laboratory University of Ottawa, Advanced Research Complex 25 Templeton St Ottawa, ON K1N 6N5 Canada

Phone: 613-562-5800 (7314) Liam.Kieser@uOttawa.ca Web site: www.ams.uottawa.ca

Date: MM-DD-YYYY

### Iodine 129 Analysis Report

Samples submitted by: Client Name Address Phone Email

Analysis Results: Water sample

Amurysts It	esuus. water	Jampie						
UofO Number	Submitter's Sample I.D.	Weight of Water Used (g)	Concentration Measured (ppb) *	Mass of Iodide Carrier Added (mg)	$^{129}$ I/ $^{127}$ I Ratio Measured $(x10^{-14})^{*}$		<sup>129</sup> I Concentration (x10 <sup>6</sup> atoms/g)	
Number					Ratio	Standard Deviation	Concentration	Standard Deviation
UOH-	Sample A	201.16	62	1.76	8.8	0.4	3.68E-03	1.48E-04
UOH-	Sample B	201.64	2	1.97	0.5	0.1	2.47E-04	3.62E-05
UOH-	Sample C	200.14	743	2.22	32.8	0.8	1.84E-02	4.22E-04
UOH-	Sample D	202.55	58477	N/A	10.6	0.2	2.94E-02	6.92E-04

#### Remarks:

The errors represent 68.3% confidence limits, based on 1 measurement each. These measurements were normalized with respect to the ISO-6II reference material for which  $^{129}\text{L}^{127}\text{I} = (5.72 \pm 0.08) \times 10^{-12}$ , by calibration with the NIST 3230 I and II standard reference material.

The AMS system background was monitored with our standard NaI blank material and found to be normal. No background corrections were applied to these data. A NaI blank measured with this set of samples yielded a  $^{129}$ I/ $^{127}$ I ratio of (1.57±0.05) x10 $^{-14}$ .

Preparator: Monika Wilk Analyst: Dr. Xiao-Lei Zhao

Notes:
\* 129 I/<sup>127</sup> I Ratio Measured includes both sample and carrier added