

固体聚合膜电解浓集法测量天然水中低含量铀的化学淬灭效应研究

蓝高勇, 王华*, 俞建国, 应启和, 唐伟, 杨会
(中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西桂林 541004)

摘要: 固体聚合膜电解浓集法是浓缩铀含量较低($< 1 \text{ Bq/m}^3$)的天然水样的常用方法,但因水样自身含有杂质离子或电解装置聚合膜带入杂质进入浓集液,使浓集液偏酸性,在测量过程中易产生化学淬灭效应,导致铀的测量值偏低。本文研究了水样自身存在的杂质离子和聚合膜上残留的杂质离子、样品溶液的 pH 值及其电导率所产生的化学淬灭效应的影响,实验表明,为减少化学淬灭效应,提高测量低含量铀的准确性,需保证水样溶液呈中性,电导率 $\leq 1 \mu\text{S/cm}$,同时避免杂质沉积在聚合膜上。如果水样溶液的 pH 值偏酸性、电导率大于 $1 \mu\text{S/cm}$,可采用酸碱混合型离子交换树脂去除水样中自身的杂质;对于聚合膜引入的杂质,可在电解后的水样中加入微量氨水将其 pH 值调节至中性。

关键词: 天然水; 铀; 固体聚合膜电解浓集法; 化学淬灭效应; pH 值; 电导率

中图分类号: P574.19; O613.16

文献标识码: B

液体闪烁计数法是一种比较成熟的测定天然水中低含量铀的常用方法^[1-3]。核禁试条约签署之后,天然水中的铀比活度逐年降低,如雨水中的铀活度在 1 Bq/L 左右^[4-5],在测试过程中应用低本底、高灵敏度液闪谱仪也存在一定的困难,因此铀的低水平液体闪烁计数法测量对仪器的检出限、精密度及样品前处理提出了更高要求。

水样经蒸馏、浓缩后,应用液体闪烁计数法适用于包括海水在内的所有类型的天然水样中铀的测定。对于铀浓度在 $1 \sim 10^3 \text{ Bq/L}$ 的样品,液体闪烁计数法可以得到很好的准确度和稳定性;对于铀浓度低于 1 Bq/m^3 的样品,通常需要采用样品碱式电解法、固体聚合膜(solid polymer electrolyte, SPE)电解浓集法进行蒸馏、电解浓缩,从而转化为铀含量相对较高的水溶液^[6-8],水样经过电解浓集后,可以显著改善测量精度和降低检测下限^[9]。其中,固体聚合膜电解浓集法由于聚合膜优越的电解性能^[10]、高电流密度使得铀与水样分离时间短、电解温度适宜、没有混合含铀液体废物的碱液生成等优点^[11-12]而得到广泛应用。

但因测试样品中含有微量杂质,浓集液和闪烁液混合后,微量杂质的存在改变了样品溶液的理化性质,使得测试过程中产生乳白色液体,出现化学淬灭效应而导致铀比活度的测试值偏低的现象^[13-16]。董志武等^[17]研究发现水样中的 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等杂质离子会形成一层导电性差的氢氧化膜从而降低反应活性,对固体聚合膜电解槽的性能产生影响。金属部件较多的电解槽和 Nafion 质子交换膜在电化学腐蚀和老化情况下^[18],各种电解质杂质离子不断地积累释放污染样品,也会发生化学淬灭效应。

引起化学淬灭效应的因素比较复杂,采用仪器软件自带的化学淬灭曲线及自动化学淬灭校正无法进行有效的校正,因此在测试过程中必须避免化学淬灭效应的发生。本文研究了应用固体聚合膜电解浓集法测量过程中水样自身存在的杂质离子、固体聚合膜上残留的杂质离子、样品溶液的 pH 值及其电导率对铀测量过程中产生的化学淬灭效应,并提出相应的解决方案,提高了测量低含量铀的准确度。

收稿日期: 2015-09-28; 修回日期: 2016-03-28; 接受日期: 2016-07-15

基金项目: 国土资源部公益性行业专项(21411075-03); 国家自然科学基金面上项目(41572234)

作者简介: 蓝高勇, 助理研究员, 从事同位素分析测试研究。E-mail: lgyeug@163.com。

通讯作者: 王华, 高级工程师, 长期从事同位素分析测试研究。E-mail: wanghua1@163.com。

1 实验部分

1.1 实验仪器

TE-3型固体聚合膜(SPE)水中氚自动电解浓集装置(中国辐射防护研究院)。电解初始体积 ≥ 250 mL,电解装置电流 ≤ 20 A,电解速率 $9 \sim 16$ mL/h,半导体冷阱控制温度 $\leq 6^\circ\text{C}$,电解时间 ≤ 18 h,浓集倍数为10,电解最终体积 ≤ 20 mL。

Quantulus1220 超低本底液闪仪(美国PerkinElmer公司)。模式选择 ^3H (low energy beta), ^3H 的本底值为 $0.1 \sim 0.4$ cpm,测试时间 ≥ 400 min。

WZL-2水样品循环蒸馏装置(中国辐射防护研究院)。内部自带冷却装置,制冷功率 ≤ 5000 W,采用五联蒸馏水器为一组构成系统,单电热电流消耗 ≤ 2.3 A,单个样品蒸馏耗时 ≤ 24 h,初始蒸馏样品体积 ≥ 300 mL,最终蒸馏样品体积 ≤ 250 mL,电热控制温度 $\leq \pm 0.2^\circ\text{C}$ 。

DDSJ-308A电导率仪(上海雷磁仪器厂生产,量程 $0 \sim 20$ $\mu\text{S}/\text{cm}$)。

1.2 标准溶液

485.237 dpm/mL标准储备溶液:取氚活度为12986 Bq/g的标准溶液(中国计量科学研究院)0.16 mL,加无氚水,稀释到250 mL容量瓶中。

28.01 dpm/mL标准工作溶液:取58.19 mL标准储备溶液,用无氚本底水稀释到1000 mL。

1.3 主要材料和试剂

去离子去酸碱混合型离子交换树脂(粒径 $0.3 \sim 0.6$ mm),无氚水,去离子水。

高计数水溶性闪烁液(Hisafe系列,美国PerkinElmer公司),由二异丙基烷烃溶剂、洗涤剂和闪烁体溶质组成,具有高燃点(148°C)、低蒸汽压(在 25°C 时1 mm Hg)、无色无味、低毒低刺激性。

1.4 实验方法

1.4.1 样品蒸馏

将预先装有400 mL水样的玻璃蒸馏器分别放入循环蒸馏装置相对应的电炉中,开启各个蒸馏单元的电炉。由于不同实验条件下的大气压力不同,系统要根据大气压力进行设定使系统接近于沸腾状态。

1.4.2 样品电解

在样品电解前,用去离子水多次冲洗电解浓集装置。将250 mL水样称重,倒入固体聚合膜自动电解浓集装置的2个样品储水瓶中,静置片刻,2个样品瓶中的水位会自动平衡。打开制冷器开关,当温度指示降到 5°C 以下时打开电解开关。此时样品水

储瓶中有气泡冒出,电解进行,指示灯点亮。制冷器的温度指示将由室温逐渐降至 5°C 以下。电解250 mL水样需要 $16 \sim 24$ h。放置 $16 \sim 28$ h后,样品储水瓶的瓶壁上无水时,用称重后的液闪计数瓶接在放水管道口处,打开放水阀放出样品水。

1.4.3 氚浓度的测量

准确移取电解液8 mL至样品测量瓶中,加入12 mL闪烁液摇匀。用超低本底液闪仪测试,每个样品测试400 min,每组样品测定后插入无氚水本底监控仪器本底。

2 结果与讨论

2.1 样品自身杂质离子的化学淬灭效应

一般的低氚天然水样品通过样品初次蒸馏可以去除大部分杂质离子(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等)和有机质,但并不能完全去除杂质成分。正常经电解浓集的样品其pH值应接近中性。如果杂质离子和有机质残留在浓集液中,pH值非中性,电导率较高。多杂质、非中性样品溶液导致闪烁液乳化,混合液有乳白悬浮物,在超低本底液闪仪测试过程中发生化学淬灭效应,造成测定结果偏低。

为考察样品自身杂质离子的化学淬灭效应,本实验取6个天然水样品经蒸馏后测定电导率及pH值,结果见表1。取蒸馏液8 mL移至测量瓶中称重,加入12 mL闪烁液,摇匀静置,其中1、2、4、6号样品的电导率 ≤ 2.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$,pH ≈ 7 ,加入闪烁液后透明无色。3、5号样品的pH值分别为4和5,电导率分别为 16.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 和 7.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$,加入闪烁液后呈现乳白色。相比其他样品,3、5号样品的pH值小于7,样品偏酸性,电导率大于 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$,电导率偏高说明蒸馏后的溶液仍然有杂质阴阳离子存在。实验结果表明电导率(即杂质离子含量)和pH值影响着样品溶液是否发生化学淬灭反应。

表1 低氚样品蒸馏后的电导率和pH值

Table 1 The electrical conductivity and pH value of low-tritium samples treated with distillation

样品编号	电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	溶液 pH 值	加闪烁液后的颜色
样品 1	1.3	7	清澈透明
样品 2	2.5	7	清澈透明
样品 3	16.5	4	乳白色
样品 4	4.3	7	清澈透明
样品 5	7.3	5	乳白色
样品 6	2.6	7	清澈透明

2.2 电解装置聚合膜带入杂质的化学淬灭效应

电解装置由于使用时间长,样品中微量杂质的一部分沉积在聚合膜上,在电解过程中杂质会从聚合膜脱落下来进入溶液产生化学淬灭效应。为考察其影响,本实验选择同一时间购进的已经使用四年的A、B、C、D四个电解装置进行对比(表2)。分别取氚标准溶液用无氚本底水稀释至250 mL,配制浓度为28.01 dpm/mL四个平行样品T1、T2、T3、T4,其pH值均为7。在同等的实验条件下,经A、B装置电解浓缩的样品与闪烁液混合后的颜色清澈透明,氚浓度的测量值与参考值基本吻合;经C、D装置电解浓缩后的样品与闪烁液混合后的颜色为乳白色,氚浓度的测量值显著偏低,与参考值的相对误差分别为-36.85%、-22.6%,表明C、D装置在电解过程中聚合膜上残留的杂质进入样品中产生了化学淬灭效应。

表2 不同电解装置电解后氚测定结果

Table 2 The analytical results of tritium treated with electrolytic device

样品编号	装置编号	计数率(cpm)	电解后氚浓度的测量值(TU)	氚浓度的参考值(TU)	相对误差(%)	加入闪烁液后溶液颜色
T1	A	14.157	237.33	236.80	0.2	清亮
T2	B	15.804	235.82	236.80	-0.4	清亮
T3	C	9.516	149.69	236.80	-36.8	乳白
T4	D	11.426	183.30	236.80	-22.6	乳白

为了检查实验装置中杂质对浓缩液的影响情况,用IRIS Intrepid II XSP全谱直读等离子体发射光谱仪对经过A、B、C、D浓缩电解后的4件样品(T1~T4)测定其中的 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sr^{2+} 含量,同时检测浓缩液的pH值,结果见表3。经C、D装置电解的T3、T4与经A、B装置电解的T1、T2相比, Cr^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度偏高,pH值偏酸性。在常规情况下,电解装置聚合膜电解能够浓缩大约1000个氚样品,如果常年进行氚的分析而没有清洗或者处理聚合膜上,样品中带入的杂质离子会逐渐富集在电解聚合膜,污染浓集液。

2.3 降低化学淬灭效应的措施

2.3.1 水样自身杂质离子的去除

同位素氚分析一般要求送样量为500 mL,每个电解浓集样品的用量为250 mL,样品前处理过程中会损失一些样品,因此样品量是有限的。为了避免同位素分馏和样品的损失,对于电解浓集后电导率高、pH值偏酸性的样品不能重复蒸馏,可采用去离子、去酸碱混合型离子交换树脂过滤,再次去除

表3 电解装置浓缩后溶液中杂质离子的含量

Table 3 The concentrated of impurity ions in the sample solution enriched with electrolytic device

样品编号	杂质离子的浓度(mg/L)				水样的pH值
	Cr^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	
T1	-	0.0057	1.511	0.0757	6.67
T2	-	0.0077	2.263	0.0127	6.72
T3	0.2258	0.0106	3.067	0.2852	4.34
T4	0.2606	0.0109	3.291	0.2252	3.87

注:表中仅列出4个样品中含量差异明显的元素。“-”表示测定结果小于仪器检出限。

水样中自身带来的杂质离子。经树脂过滤的水样加入闪烁液后清澈透明,样品的电导率 $\leq 1 \mu\text{S}/\text{cm}$,pH值为7,未产生化学淬灭反应。

2.3.2 固体聚合膜上带入杂质的去除

对于经C、D装置电解产生化学淬灭影响的呈乳白色的样品(如T3、T4样品),加入少量氨水将试液的pH值调节至中性,溶液清澈透明,经过此步骤处理后,氚的测定值在其参考值的允许误差范围内,达到了校正化学淬灭的效果。

3 结论

针对固体聚合膜电解浓集装置在测量低含量氚样品的过程中易产生化学淬灭效应,导致计数效率降低、影响测定结果的现象,本文认为样品自身杂质离子以及聚合膜由于长期使用引入的杂质沉积污染样品,电解后溶液呈酸性均会引起化学淬灭效应。蒸馏后的样品应监控其电导率和pH值,保证样品自身不含杂质离子,溶液呈中性,同时避免杂质元素沉积在固体聚合膜上,防止非中性样品溶液改变闪烁液的性质。在测量氚浓度之前,要求蒸馏后的样品电导率 $\leq 1 \mu\text{S}/\text{cm}$,如果样品电导率大于 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 则用去离子去酸碱的混合型树脂过滤;对于由于样品显酸性,与闪烁液混合生成乳白色悬浮物,可以加入适量氨水调节至中性减少化学淬灭效应的影响。

致谢:实验过程中,中国地质大学(武汉)毛绪美副教授,中国辐射防护研究院吴斌研究员、杨怀元研究员,中国地质科学院岩溶地质研究所李强研究员给予了指导和帮助,在此深表谢意。

4 参考文献

- [1] 徐小三,余宁乐,杨小勇,等.液闪谱仪在低水平测氚中测量条件选择[J].核电子学与探测技术,2012,32(5):544-546.

Xu X S, Yu N L, Yang X Y, et al. Selection of

- Experimental Conditions in Measuring Tritium at Low Level by the Liquid Scintillation[J]. Nuclear Electronics and Detection Technology, 2012, 32(5): 544 - 546.
- [2] 卞正柱, 张钰, 张金卫. 液闪计数器进展简述[J]. 核电子学与探测技术, 2006, 26(4): 536 - 538.
Bian Z Z, Zhang Y, Zhang J W. A Brief Progress of Liquid Flash Counter [J]. Nuclear Electronics and Detection Technology, 2006, 26(4): 536 - 538.
- [3] 唐泉, 丘寿康, 左富琪, 等. 液闪法测氚的一些优化条件和质量检验研究[J]. 核电子学与探测技术, 2007, 27(2): 418 - 420.
Tang Q, Qiu S K, Zuo F Q, et al. Study on Some Optimal Conditions and Quality Test of Measuring Tritium by the Liquid Scintillation Method [J]. Nuclear Electronics and Detection Technology, 2007, 27(2): 418 - 420.
- [4] 王伟华, 朱国英, 陈炳如. 我国部分地区环境水氚的分布规律初探[J]. 中国辐射卫生, 2000, 9(1): 347 - 352.
Wang W H, Zhu G Y, Chen B R. Preliminary Study about of Environment Tritium Water Distribution Parts of Our Country [J]. Chinese Journal of Radiological Health, 2000, 9(1): 347 - 352.
- [5] 袁政安. 氚在不同水体中的浓度分布[J]. 上海预防医学杂志, 2000, 120(7): 329 - 330.
Yuan Z A. Tritium Concentration Distribution in Different Waters [J]. Shanghai Journal of Preventive Medicine, 2000, 120(7): 329 - 330.
- [6] 张向阳, 刘福亮, 张琳, 等. 电解法浓缩环境氚水样的性能研究[J]. 核电子学与探测技术, 2012(11): 1301 - 1304.
Zhang X Y, Liu F L, Zhang L, et al. The Study of Electrolysis Enrichment Performance Tritium Water Samples in Environment [J]. Nuclear Electronics and Detection Technology, 2012(11): 1301 - 1304.
- [7] 王华, 殷建军, 杨会, 等. 聚合膜电解浓缩法测量低水平氚环境水样的氚比活度[J]. 岩矿测试, 2011, 30(6): 745 - 750.
Wang H, Ying J J, Yang H, et al. Application of the Solid Polymer Electrolysis Enrichment Method for Low Level Tritium in Environmental Water and the Calculation of Tritium Specific Activity [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(6): 745 - 750.
- [8] 温雪莲, 杨海兰, 吴斌, 等. SPE 固体电解质氚水浓集装置及其应用[J]. 核电子学与探测技术, 2003, 23(6): 583 - 586.
Wen X L, Yang H L, Wu B, et al. The Development and Application of Solid Polymer Electrolysis Enrichment Device of Tritium in Water [J]. Nuclear Electronics and Detection Technology, 2003, 23(6): 583 - 586.
- [9] Gröning M, Taylor C B, Winckler G, et al. Sixth IAEA Intercomparison of Low-level Tritium Measurements in Water (TRIC2000) [R]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2001.
- [10] 孟建波, 桑革, 薛炎, 等. 多种电极的 SPE 水电解性能研究[J]. 电化学, 2007(2): 156 - 159.
Meng J B, Sang G, Xue Y, et al. The Research of Several Electrodes for SPE Water Electrolysis [J]. Journal of Electrochemistry, 2007(2): 156 - 159.
- [11] 谢波, 胡睿, 刘云怒. 固体聚合物电解池分离氚的理论分析[J]. 科技通报, 2009, 25(5): 541 - 545.
Xie B, Hu R, Liu Y N. Theoretical Analysis of Tritium Separation by Solid Polymer Electrolyte [J]. Bulletin of Science Technology, 2009, 25(5): 541 - 545.
- [12] 孟建波, 桑革, 薛炎, 等. SPE 水电解进行 H/D 同位素分离[J]. 应用化学, 2007(12): 1424 - 1427.
Meng J B, Sang G, Xue Y, et al. H/D Isotope Separation in SPE Water Electrolysis [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2007(12): 1424 - 1427.
- [13] 张向阳, 刘福亮, 张琳, 等. 液闪法测量水中氚放射性的活度的化学淬灭效应[J]. 岩矿测试, 2010, 29(4): 469 - 471.
Zhang X Y, Liu F L, Zhang L, et al. Quenching Effect of Tritium Radioactivity in Water Sample Analysis by Liquid Scintillation Counting Method [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(4): 469 - 471.
- [14] 张向阳. 电解浓缩 - 液闪仪计数法分析天然水中氚含量的影响因素[J]. 岩矿测试, 2005, 24(2): 109 - 111.
Zhang X Y. Factors Affecting the Analysis of Tritium in Natural Water by Electrolytic Enrichment and Liquid Scintillation Counting Method [J]. Rock and Mineral Analysis, 2005, 24(2): 109 - 111.
- [15] 杨礼平, 周明富, 周卫建, 等. 液闪法¹⁴C 年代测量中的化学淬灭校正[J]. 核电子学与探测技术, 2005, 25(4): 241 - 245.
Yang L P, Zhou M F, Zhou W J, et al. Quench Calibration for ¹⁴C Age Determination in Liquid Scintillation Method [J]. Nuclear Electronics and Detection Technology, 2005, 25(4): 241 - 245.
- [16] 张祖华. 液体闪烁测量中常被忽略而引入很大误差的问题[J]. 核电子学与探测技术, 2002, 22(2): 187 - 189.
Zhang Z H. A Problem of Introducing Errors in the Measurement of Liquid Scintillation [J]. Nuclear Electronics and Detection Technology, 2002, 22(2): 187 - 189.
- [17] 董志武, 周元全. 杂质离子对固体聚合物电解质水电解槽性能的影响[J]. 化工学报, 2005, 56(5): 900 - 903.
Dong Z W, Zhou Y Q. Influence of Impure Ions on Performance of Solid Polymer Electrolyte Water Electrolyser [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2005, 56(5): 900 - 903.
- [18] 陈羚, 程璇, 张颖, 等. 质子交换膜 Nafion^R 的导电性与物理老化[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5): 181 - 184.
Chen L, Cheng X, Zhang Y, et al. The Conductivity and Physical Aging of Nafion^R [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 21(5): 181 - 184.

Influence on the Chemistry Quenching of Low Level Tritium in Natural Water by the Solid Polymer Electrolysis Enrichment Method

LAN Gao-yong, WANG Hua^{*}, YU Jian-guo, YING Qi-he, TANG Wei, YANG Hui

(Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China)

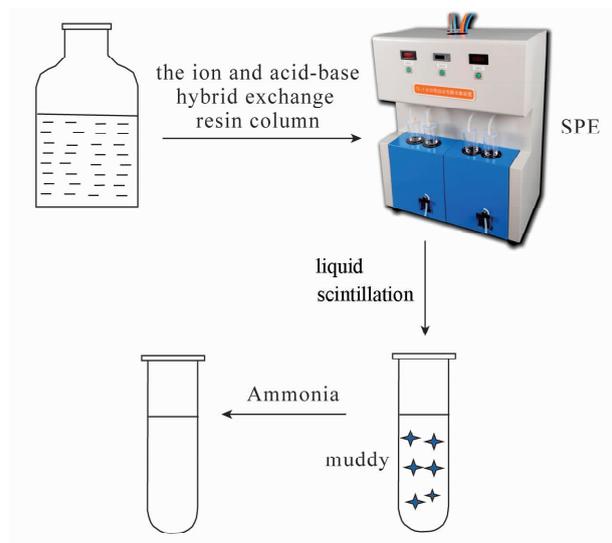
Highlights

- The ion and acid-base hybrid exchange resin column was used for separation impurity ions before Solid Polymer Electrolysis (SPE) enrichment method.
- The neutral pH value and low electrical conductivity of sample are the key to avoid chemistry quenching effect.
- Through adjusting the pH value to the neutral for the concentrated electrolyte with tiny amounts ammonia, the quenching caused by impurity ions from SPE device can be effectively reduced.

Abstract: The Solid Polymer Electrolysis (SPE) enrichment method is a practical way to measure low level tritium ($< 1 \text{ Bq/m}^3$) in natural water samples. However, the concentrated liquid samples are acidified by impurity ions from water samples or the process of water sample pretreatment with a SPE electrolysis device, which results in perturbation when liquid scintillation is added progressively to the concentrated liquid. Consequently, the radioactive activity of tritium will be lower than the reference value because of the chemistry quenching effect occurring in the measurement process. The influence of chemistry quenching caused by impurity ions, pH value and electrical conductivity of the low level tritium samples in the tritium measurement results are discussed in this paper. The results show that, to avoid the chemistry quenching caused by impurity ions deposited in SPE electrolysis device and improve the accuracy of measurement counting, it is necessary to keep the pH value neutral and the electrical conductivity $\leq 1 \mu\text{S/cm}$. Using the ion and acid-base hybrid exchange resin column separates impurity ions for high electrical conductivity ($> 1 \mu\text{S/cm}$) or acidification pH samples. For water samples the impurity ions taken by the polymer film, can be used to adjust the pH value with tiny amounts of ammonia to avoid chemistry quenching and thus reduce the low counting of the tritium natural water samples.

The results show that, to avoid the chemistry quenching caused by impurity ions deposited in SPE electrolysis device and improve the accuracy of measurement counting, it is necessary to keep the pH value neutral and the electrical conductivity $\leq 1 \mu\text{S/cm}$. Using the ion and acid-base hybrid exchange resin column separates impurity ions for high electrical conductivity ($> 1 \mu\text{S/cm}$) or acidification pH samples. For water samples the impurity ions taken by the polymer film, can be used to adjust the pH value with tiny amounts of ammonia to avoid chemistry quenching and thus reduce the low counting of the tritium natural water samples.

Key words: natural water; tritium; solid polymer electrolysis enrichment; chemistry quenching effect; pH value; electrical conductivity



本文引用格式: 蓝高勇, 王华, 俞建国, 等. 固体聚合膜电解浓集法测量天然水中低含量氚的化学淬灭效应研究[J]. 岩矿测试, 2016, 35(4): 415-419.

LAN Gao-yong, WANG Hua, YU Jian-guo, et al. Influence on the Chemistry Quenching of Low Level Tritium in Natural Water by the Solid Polymer Electrolysis Enrichment Method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4): 415-419. DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.04.013.