総 説

〔41〕 放射化学および保健物理における
イオン交換樹脂の新しい利用

“金属塩—イオン交換樹脂”

渡 利 一 夫*

(1970年 9月3日 受理)

*Extrinsic Use of Ion Exchange Resins in Radiochemistry and Health Physics**“Metal Salt(s)-Ion Exchange Resins”*

By Kazuo WATARI

A review is presented on the study of the extrinsic use of ion exchange resins in the fields of radiochemical analysis and health physics.

A new series of adsorbents for radionuclides in aqueous solutions has been synthesized, composed of an ion exchange resin and an inorganic metal salt. *The resins* possess the properties of both the constituent metal salt and the ion exchange resin, and have been tentatively termed “*metal salt-ion exchange resins*”.

As an extension, one or more kinds of insoluble metal salts could be incorporated simultaneously in one ion exchange resin matrix, by utilizing the residual ion exchange capacity of the resin. These products have been named “*multi-loaded metal salt-ion exchange resin*”. *The multi-loaded metal salt-ion exchange resin* can be classified into two categories: (a) *multi-loaded single metal salt-ion exchange resin*, which contains only one metal salt in an ion exchange resin, and (b) *multi-loaded composite metal salts-ion exchange resin*, which contains two or more different metal salts in a resin.

A description is given of the methods of preparing the *resins*, and of their properties, as well as some applications.

I. はじめに

イオン交換法は、放射化学の進歩、発展に大きな役割をはたしてきた。例えば、希土類元素、超ウラン元素、F.P. の相互分離、トレーサースケールにおける種々な元素の化学的挙動の追求などにみごとな成果をおさめ、また高純度が要求される核燃料物質や原子炉材料などの製造過程、使用済み燃料の再処理や放射性廃液の処理過程における有力な手段として貢献した。その後、新しいタイプのイオン交換樹脂の開発が進むとともにアミノ酸、核酸、抗生物質の分離にもすぐれた効果が示され、無機化学から有機化学、生化学の広い領域にわたって多数の論文が発表されている。これらの

多くはイオン交換樹脂に対するあるイオン種の吸着性（分配）の差、あるいは吸着したイオン種の錯形成性の差などを利用して分離が達成されているわけで、イオン交換樹脂本来の性質であるイオン交換性を直接利用したものである。

しかし、イオン交換反応を直接利用しないイオン交換樹脂の使用法も幾つかある。例えば、樹脂の分子ふるい効果、イオン排除、沈殿反応などはその例である。

ここでは樹脂相内における沈殿反応を利用した分離例について述べるとともに、種々の難溶性の金属塩を樹脂内に沈殿させた、いわゆる“金属塩—イオン交換

* 放射線医学総合研究所 (Nat. Inst. Radiological Sci.)

樹脂”の作成法、性質およびその放射化学的な利用についてのこれまでの報告を紹介する。

II. 樹脂内における沈殿反応を利用した分離法

ある種の金属イオンを加水分解、その他の沈殿生成反応によって樹脂粒内に保持、固定して分離分析に利用することができる。Gaddis⁽¹⁾は、硫黄形(R-S)にした陰イオン交換樹脂に第2属元素を作用させると、硫化物として樹脂内に沈殿することを見出して分離に用いた。また、滝山、水渡⁽²⁾によって開拓された金属イオンの分族法は、樹脂内における沈殿反応をフルに利用したものといえよう。すなわち、塩素形(R-Cl)、R-S、水酸形(R-OH)、炭酸形(R-CO₃)の4種の陰イオン交換カラムに試料液を順に通すと、Ag⁺は塩化物としてR-Clに、Cu⁺、Pb⁺、Hg⁺等は硫化物としてR-Sに、Fe⁺、Al⁺、Cr⁺等は水酸化物としてR-OHに、そしてMg⁺、Ca⁺、Sr⁺等は炭酸塩としてR-CO₃に沈殿する。以上の条件ではアルカリ金属は難溶性の塩を作らないためいずれのカラムにも保持されずに通過する。

同様な方法でSamsahl⁽³⁾はR-Cl、クエン酸形(R-cit)、R-OHの陰イオン交換カラムを直列にならべてステンレス鋼中の種々な金属イオンの分離をおこなった。

また、ある種の金属の硫酸塩はきわめて難溶性であるが、Ziegler⁽⁴⁾は硫酸形(R-SO₄)にした陰イオン交換樹脂にPb⁺を作用させて樹脂内にPbSO₄を沈殿させた後NaOH溶液で溶離する方法を述べている。

このほか、樹脂内における沈殿反応を利用した分離例がいくつか報告されているが⁽⁵⁻¹⁰⁾、Teraら⁽¹¹⁾、Ruchら⁽¹²⁾はこのような現象を微量元素の濃縮および分離に利用している。すなわち、Na、K、Mg、Baなどは濃塩酸溶液中で不溶性の塩を生成するが、マクロ量のこれらの塩を12.2M塩酸溶液中から陽イオン交換樹脂にマトリックスとして沈殿させ、同時に共沈させた微量のFe、Co、Sn、In、Cdなどを種々な濃度の塩酸溶液あるいは塩酸・有機溶媒混合溶液によってカラムクロマト的に分別分離することができる。

以上のような原理を利用して放射性核種の分離を行った例について2、3ふれてみたい。

Woodheadら⁽¹³⁾は、F.P.混合物をR-CO₃のカラムに通して⁸⁵Zr、⁹⁵Nb、¹⁴⁰Ba、¹⁴⁰La、¹⁰⁶Ru、¹⁴⁴Ceを沈殿させて¹³⁷Csを分離している。矢島ら⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾は、シュウ酸形樹脂(R-C₂O₄)に⁹⁰Yを沈殿させて⁹⁰Srと分離し、また、F.P.の相互分離に利用している。四方、山口⁽¹⁶⁾は、ランタン形(R-La)や鉄形(R-Fe)の陽イオン

交換樹脂に対するSO₄²⁻とPO₄³⁻の挙動の違いを利用して³⁵Sと³²Pを分離している。このほか、¹⁴⁰LaをR-OHに沈殿させて¹⁴⁰Baから分離した例⁽¹⁷⁾などミルキングに利用したものが多い。

このような難溶性の金属塩の樹脂内での沈殿現象を利用した例は有機金属塩の場合にも見られる。石橋ら⁽¹⁸⁾は、種々な重金属イオン形にした巨大網状構造(macro reticular type、以後MR型と略す)の陽イオン交換樹脂にメルカプタン、ジアルキルスルフィドなどが吸着される現象について検討を加え、MR型の樹脂は通常の樹脂、例えばDowex 50などにくらべてはるかに吸着能が大きいこと、メルカプタンはR-Cuに、ジアルキルスルフィドはR-Agに最大の吸着を示すこと、そして金属イオンの溶出がないことなどから、難溶性のメルカプチドが樹脂内に沈殿、固定されることを明らかにした。同様に、鉄のオキシ錯塩を樹脂内に生成させることも可能である⁽¹⁹⁾。また、Zieglerら⁽²⁰⁾は、サッカリン形の陰イオン交換樹脂にAg⁺が捕集されることを見出したが、この時AgはAg-サッカリネートとして沈殿しているもので、5% NH₄OHで溶出することができる。

なお、重金属イオン形の陽イオン交換樹脂にはβジケトン⁽²¹⁾、アンチピリン⁽²²⁾⁽²³⁾、キサンチン⁽²⁴⁾、イソニコチン酸ヒドラジド⁽²⁵⁾などが吸着される。これらの場合にも金属イオンは溶出しないが、金属イオンとキレート結合をしているのであって、沈殿保持されたものとは異なる現象である。このほか、金属イオンの検出法として用られている樹脂点滴法の幾つかは沈殿反応を利用したものである。

以上、樹脂粒内部における難溶性の金属塩の沈殿反応を利用した分離例について述べたが、いずれもその現象がはっきりしたものである。これまで多数報告されている分離例の中には、直接あるいは間接的に沈殿反応を利用したものもあると思われるし、また、沈殿反応と称されているものの中にも疑問のものがある。この種の現象を検討した例としては、坪田、垣花⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾による陽イオン交換樹脂内におけるFe⁺、Al⁺などの加水分解と、これら元素が樹脂内に保持されるためのpH領域を明らかにした報告とがあるだけで、ほかには見当たらないようである。これまでの研究例の系統的な整理が行われれば、吸着のための条件や溶離剤の選択などの点がさらに改良、拡大されるであろう。

III. “金属塩-イオン交換樹脂”

これまで、樹脂内における沈殿現象を利用した分離

例について述べたが、著者らが“金属塩-イオン交換樹脂^{*}”と称している“物質”は、同様な原理に基づき難溶性の金属塩を積極的に樹脂粒内に沈殿生成させたものである^{(28)~(31)}。そして、この“樹脂”に対する種々な放射性核種の吸着現象を分離分析に利用しようとするものである。この“樹脂”は後述するように、金属塩の性質とともに保持体のイオン交換樹脂の性質、すなわちイオン交換能はそのまま保有しているものである。これまで作成された“樹脂”の金属塩としては、水酸化物^{(32)~(35)}、硫化物^{(36)~(37)}、リン酸塩⁽³⁸⁾、フェロシアン化物^{(39)~(43)}などがある。作成は、まず、第1のイオンを十分にイオン交換樹脂にイオン交換吸着させたのち、反対符号の第2のイオンを加えて目的の金属塩を樹脂の網状構造内に生成させる。すなわち、第1段階ではイオン交換反応を利用し、ついで、通常の沈殿反応を行わせて作成する。このとき保持体となるイオン交換樹脂は、原理的には陽イオン交換樹脂でも陰イオン交換樹脂でもよい。例えば、“硫化銅-イオン交換樹脂”の作成を模式的に示すと第1図のようになる。

第1図 “硫化銅-イオン交換樹脂”の作成

陽イオン交換樹脂から作成したものを“硫化銅-陽イオン交換樹脂”，陰イオン交換樹脂から作成したものを“硫化銅-陰イオン交換樹脂”と呼ぶことにし、それぞれ $(\text{CuS})\text{R}$ 、 $(\text{CuS})\text{R}'$ で表わすことにする。金属は入手しやすく、かつその硫化物の溶解度の小さいもの、例えば Cu, Sn, Hg, Pb, Cd などが適当である。

同様な原理で、Fe, Al, Co その他の“金属水酸化物-樹脂”が作成されるが、重金属の水酸化物の場合には陰イオン交換樹脂よりも陽イオン交換樹脂の方が一般的に作成しやすい。

Cu, Fe, Co, Ni などの“フェロシアン化金属-樹脂”は、MR 型の陰イオン交換樹脂を用いるのが最も適しているようである。MR 型の陰イオン交換樹脂はこれまでの樹脂では不可能であったフェロシアンイオンのように大きな陰イオンをよく吸着し、また樹脂内の空間が大きいので、後述するように、生成したフェロシアン化物の沈殿が樹脂内に保持されやすいからであ

る。同様なことが Ca, Zr などのリン酸塩の場合にもいえる⁽³⁸⁾⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾。

このようにして作成された“金属塩-樹脂”は、いずれも色、溶解度、酸およびアルカリに対する安定性はその金属塩と同一であり、放射性核種を吸着する能力も同様の傾向を示す。

なお、厳密にはいわゆる金属塩ではないが、藤永ら⁽⁴⁴⁾は金属銅を樹脂内に生成させてアンモニア水中の除酸素に利用できることを見出した。この“金属銅-樹脂”はアンモニア形の Dowex 50X8 に硫酸銅溶液を作らせて銅アンミン形にしたのち、L-アスコルビン酸溶液を加えて樹脂内で金属銅にまで還元して作成されるが、このとき用いる銅イオンの量は樹脂の交換容量の約1/2以下の濃度が適当で、これ以上だと後の還元段階で金属銅の微粒子が樹脂から脱離するため不都合である。アンモニア水の除酸素をした後でも交換容量はほとんど変化しない。

これらは比較的容易に、かつ希望する粒度のものを自由に得ることが可能である。

Ⅳ. “多重付加金属塩-イオン交換樹脂”^{**}

前述の“金属塩-樹脂”の保持体であるイオン交換能を再度利用して、さらに1種あるいは2種以上の難溶性の金属塩を樹脂内に反復付加生成させうることが可能になった。この種のものを“多重付加金属塩-イオン交換樹脂”と呼ぶことにし^{(45)~(47)}、前者を“同種多重付加金属塩-イオン交換樹脂”^{***}、後者を“異種多重付加金属塩-イオン交換樹脂”^{***}と区別する。以下、2, 3の作成例についてふれてみよう。

“同種多重付加金属塩-樹脂”の例として“多重付加フェロシアン化ニッケル-陰イオン交換樹脂”の作成操作の概要を示すと第2図のとおりである。

フェロシアン化ニッケル(以後 NiFC と略す)を1回生成させた“樹脂”を $(\text{NiFC})\text{R}$ 、2回生成させたものを $(\text{NiFC})_2\text{R}$ で示し、以後、生成処理回数を数字で表わすことにする。NiFC の生成操作をくり返すに従って薄緑色から濃緑色に変化し、第3図に示すように重量は直線的に増加する。

IRA-904を用いたとき、樹脂A(2.5 meq/g)では6

* “Metal Salt-Ion Exchange Resin”

** “Multi-Loaded Metal Salt-Ion Exchange Resin”

*** “Multi-Loaded Single Metal Salt-Ion Exchange Resin”

*** “Multi-Loaded Composite Metal Salt-Ion Exchange Resin”

MR型陰イオン交換樹脂
Amberlite IRA-904

第2図 “多重付加フェロシアン化ニッケル-陰イオン交換樹脂”の作成

第3図 生成処理回数と重量増加

回, 樹脂B(1.5 meq/g)では10回の操作で重量は増加しなくなる。このときのNiFCの最終的な含有量は両樹脂とも約64%である。(第1表)

第1表 $(\text{NiFC})_n\text{R}$ 中のフェロシアン化ニッケルの重量パーセント

処理回数	樹脂 A	樹脂 B
1	23.1	16.0
2	37.5	27.5
3	46.5	35.6
4	54.5	42.4
5	62.0	49.3
6	64.0	53.8
7	—	58.2
8	—	60.7
9	—	63.3
10	—	63.6

樹脂A: 2.5 meq/g, 樹脂B: 1.4 meq/g

次に, “異種多重付加金属塩-樹脂”の例として“フェロシアン化ニッケル・リン酸カルシウム-陰イオン交換樹脂”の作成操作の概要を第4図に示す。

第4図 “フェロシアン化ニッケル・リン酸カルシウム-陰イオン交換樹脂”の作成

Amberlite IRA-904

1回生成させたもの

2回生成させたもの

写真1 $(\text{NiFC})\text{R}$ の電子顕微鏡写真

まず(NiFC)R を作成し、これにリン酸カルシウム(CaP)を生成させるか、あるいは(CaP)Rに(NiFC)を生成させて作成する。前者を(NiFC)(CaP)R、後者を(CaP)(NiFC)R で示す。同様の方法で“フェロシアン化銅・硫化銅-樹脂”, (CuFC)(CuS)R が作成されている⁽⁴⁸⁾。これらは、それぞれの金属塩の性質と陰イオン交換樹脂の性質を示すものである。

一般に、金属塩を多重付加するためには総交換容量の大きい樹脂ほど1回の操作で生成される金属塩の量は多く、そして全細孔容積の大きい樹脂ほど多重付加による金属塩の含有量が大きな値が得られる。

金属塩が多重付加されていく樹脂内の状態を電子顕微鏡写真によって観察したのが写真1で、出発物質のIRA-904 で認められる無数の溝(白く見える部分)がNiFC(濃い黒色の部分)で充填されていくのがわかる。3回以上NiFCを生成させたものは硬度が増し、超薄切片の作成が不可能である。

V. 応 用 例

以下、放射化学分析あるいは保健物理的な面への応用例について述べる。

放射化学分析では、水酸化鉄や硫化銅などは放射性核種、例えば ^{90}Zr , ^{144}Ce , ^{106}Ru などの共沈剤として、あるいは吸着剤としてしばしば用いられているが、これら金属塩を生成させた“樹脂”, (FeOH)R, (CuS)R は同様に上述の核種を捕集する能力がある。また、Cu, Fe, Ni などの“フェロシアン化金属-樹脂”に対する ^{137}Cs の吸着は第2表のように各種溶液中で試みられ、高い吸着性を示すことが明らかにされた。

これらフェロシアン化金属は Cs を特異的に吸着する能力があることからもうなずける。そして、多重付加することにより Cs の捕集能力は増大する。(第3表) 放射性 Sr はアルカリ性溶液中から(CaP)R に吸着

第2表 各種溶液中の ^{137}Cs の捕集(バッチ法)

“樹脂”	溶液 (mL)		“樹脂” 量 (g)	振 盪 時 間	
				1 hr (%)	24hr (%)
(CuFC)R	水	5	0.5	99.4	99.7
	塩酸 (1 N)	“	“	99.6	99.7
	“ (4 N)	“	“	99.3	99.5
	“ (8 N)	“	“	88.2	84.2
	硝酸 (1 N)	“	“	99.1	96.3
	“ (4 N)	“	“	32.7	42.3
	“ (8 N)	“	“	25.0	8.4
(FeFC)R	塩酸 (1 N)	5	0.5		99.9
	“ (4 N)	“	“		99.9
	“ (8 N)	“	“		98.5
	硝酸 (1 N)	“	“	99.6	99.9
	“ (4 N)	“	“	99.6	99.4
	“ (8 N)	“	“	75.6	74.7
	(NiFC)R	硝酸 (1 N)	5	0.5	99.7
“ (4 N)		“	“	98.7	99.9
“ (8 N)		“	“	59.1	74.7
pH 8		50	“		99.7
pH 10		“	“		99.8

される。そして(CaP)(NiFC)R は Sr と Cs を同時に捕集することが可能である⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾。

金属塩とイオン交換樹脂の両方の性質を利用した例としては(FeFC)R による F.P. の相互分離がある。これは前述の矢島らの方法をそのまま使用して各核種を分離するが、(FeFC)R への ^{137}Cs の強い吸着により ^{90}Sr との分離が完全に行える。

環境試料、例えば海水中の放射化学分析を行うに際しては大容量の試水処理がしばしば要求されるが、このような場合にはこれら“樹脂”が有利で、Merrill⁽³³⁾ は ^9Be , Lal ら⁽³⁴⁾ はシリカの捕集に従来の水酸化鉄共

第3表 (NiFC)_nR による Cs の吸着

“樹 脂”	フェロシアン化 ニッケルの重量 (g)	振 盪 時 間 (hr)					
		0.5 (%)	1 (%)	3 (%)	20 (%)	45 (%)	175 (%)
(NiFC)R	0.115	38.4 (99.4)	38.4 (99.5)	37.3 (99.7)	39.8	39.5	40.8
(NiFC) ₂ R	0.233	58.9	62.0	67.0	71.9	75.1	79.2
(NiFC) ₃ R	0.273	60.6	67.4	76.1	90.3	92.9	95.8
(NiFC) ₄ R	0.308	51.6	60.0	80.3	92.1	95.9	98.7
(NiFC) ₆ R	0.320	24.3	31.4	42.8	69.2		

バッチ法: (NiFC)_nR, 0.5 g—0.1 M CsCl 液溶, 5 ml
(): キャリアフリー ^{137}Cs

沈法の代わりに(FeOH)R を用いて好結果を得ているが、 ^{95}Zr , ^{106}Ru , ^{144}Ce なども吸着されることが示された。

海水中におけるこれら核種は(CuS)R にも同様に吸着される。 ^{137}Cs は海水のように塩濃度が大きくても前述の“フェロシアン化金属-樹脂”に選択的にイオン吸着する。そして、これまでの方法とくらべ、とくに多量処理の場合に効果的である。これらの金属塩を多重付加したもの、例えば(CuS)(CuFC)R は ^{95}Zr , ^{106}Ru , ^{144}Ce と ^{137}Cs を同時に捕集することが可能である。

なお、 ^{137}Cs とともに重要な核種である ^{90}Sr は、海水中に多量に存在する Ca, Mg の妨害のために前述の(CaP)R に対する吸着率は低い。

以上述べてきた種々な“金属塩-樹脂”の中で“フェロシアン化金属-樹脂”，とくに(NiFC)R は広い pH 領域で安定であり、そして Cs の捕集能力が大きいことから、 ^{137}Cs を対象とした保健物理的な面への応用が行われている。 ^{137}Cs が人体にとって有害な核種の 1 つであることはよく知られているが、将来、万一フォールアウト・レベルが上昇した場合には、食物を通しての摂取が無視できない。中でも牛乳はその寄与が大きいものの 1 つである。牛乳中の ^{137}Cs の除去についてはこれまで種々試みられているが、この(NiFC)R を用いての基礎的な実験の結果、乳質になら変化を与えずに効率よく ^{137}Cs を除去できることが見出された⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾。工場規模で使用するためには、除去率と処理能力との関係から $LV^*=4$ が最小限要求される。小林は⁽⁵⁰⁾、 $LV=4$ 、(樹脂の高さ):(カラムの直径)=3.3:1 の条件で90%除去可能の通流量は(NiFC)R 1 g について1,750 ml, 80%除去可能の通流量は 2,000~2,500 ml であることを見出して多量処理の可能性を示した。

また、一たん体内に摂取された ^{137}Cs の排泄促進にも効果のあることが実験的に確かめられた⁽⁵¹⁾。第5図は ^{137}Cs を成人男子に経口摂取させた後(NiFC)R を投与したときの ^{137}Cs の全身残留率の経時変化を示したものである。 ^{137}Cs を投与直後はもちろん、平衡状態になった40日経過後にも(NiFC)R による ^{137}Cs の排泄促進効果が明らかに認められた。体内 ^{137}Cs の除去にはフェロシアン化金属**への吸着を利用するのが最良の方法であることはよく知られているが⁽⁵²⁾，“フェロシアン化金属塩-樹脂”，とくに(NiFC)R, (FeFC)R を用いることにより ^{137}Cs の除去効果がさらに大きくなることが動物実験で認められている⁽⁵⁴⁾。(NiFC)R をラッテに長期連続投与しても体重に変化はなく、病理学的にも各組織に異常は認められていない。

第5図 (NiFC)R による人体内 ^{137}Cs の除去

次に、この種の“樹脂”の最も適した応用の 1 つとしてミルクキングへの利用があげられる。McIssacc ら⁽⁵²⁾ は(FeOH)R への ^{32}P の吸着を利用して ^{32}S との分離を行なった。河島は⁽⁴²⁾(CoFC)R を、永井、渡利⁽⁵³⁾ は(NiFC)R を用いて ^{137}Cs から $^{137\text{m}}\text{Ba}$ のミルクキングについて述べている。このほか(CuFC)R を用いたものも報告されている⁽⁴³⁾。そして、フェロシアン化金属塩を多重付加することにより ^{137}Cs の混入はさらに減少することが確かめられている。これらは親核種の ^{137}Cs のフェロシアン化金属塩への選択的吸着現象を利用したもので、娘核種の $^{137\text{m}}\text{Ba}$ は水、塩酸、食塩水などで溶離される。また、親核種でラベルした“金属塩-樹脂”から娘核種を分離した例としては、 ^{113}Sn からの $^{113\text{m}}\text{In}$ のミルクキングがある。すなわち、 ^{113}Sn でラベルした(SnS)R を作成して希塩酸で $^{113\text{m}}\text{In}$ を分離することができる⁽³⁷⁾。このような方法により、従来共沈法や溶媒抽出法で行われていたミルクキングがより簡便に行うことができる。

このほか、放射線照射線源としての利用も考えられる。この場合、原理的にいろいろの核種の線源が作成

* Linear velocity: $(\text{m}^3(\text{water})/\text{m}^2(\text{resin})/\text{hr})$

**主としてフェロシアン化鉄(プルシアンブルー)が用いられている。

できるはずで、例えば ^{137}Cs を吸着させた(NiFC)Rは ^{137}Cs 線源として、また ^{60}Co でラベルした(CoFC)Rは ^{60}Co 線源として作成できるわけである。この方面についての実際的な応用例はいまだ報告されていないが、 10^7R 程度の線量で充分安定であり、目的に応じて希望の粒度のものが作成できるので、放射線治療やラジオグラフィへの利用が期待できる。

以上、イオン交換樹脂の特殊な利用法の1つとして、樹脂内における金属塩の沈殿とその応用について概略を記した。今後、有機の金属塩を対象とすることにより、放射化学分析にさらに有用な手段を提供すると思われる。

— 参 考 文 献 —

- (1) GADDIS, S.: *J. Chem. Educ.*, **19**, 327 (1942).
- (2) 滝山一善, 水渡英二: 分析化学, **4**, 8 (1955).
- (3) SAMSAHL, K.: *Acta Chem. Scand.*, **12**, 1292 (1958).
- (4) ZIEGLER, M.: *Z. Anal. Chem.*, **180**, 1 (1960).
- (5) BLASIUS, E., NEGWER, M.: *ibid.*, **143**, 257 (1954).
- (6) LURE, Yu. Yu., FILIPPOVA, N.A.: *Zavodsk Lab.*, **13**, 539 (1947); **14**, 159 (1948).
- (7) SHEMAKIN, F.M., KHARLAMOV, P.P., MITSELOVSKII, E.S.: *ibid.*, **16**, 1126 (1950).
- (8) USATENKO, Yu. I., DATSENKO, O.V.: *ibid.*, **15**, 779 (1949).
- (9) KEMULA, W., BRAJTER, K., CIESLIK, S., *et al.*: *Chem. Anal.*, **4**, 409, 855 (1959); **5**, 225 (1960).
- (10) ZIEGLER, M.: *Angew. Chem.*, **71**, 522 (1959).
- (11) TERA, F., RUCH, R.R., MORRISON, G.H.: *Anal. Chem.*, **37**, 358 (1965).
- (12) RUCH, R.R., TERA, F., MORRISON, G.H.: *ibid.*, **37**, 1564 (1965).
- (13) WOODHEAD, J.L., FUDGE, A.F., JENKINS, E.N.: *Analyst*, **81**, 570 (1956).
- (14) 矢島聖使, 四方英治, 山口千鶴子: 分析化学, **7**, 720 (1958).
- (15) 矢島聖使, 四方英治, 山口千鶴子: 同上, **7**, 721 (1958).
- (16) 四方英治, 山口千鶴子: 同上, **8**, 753 (1959).
- (17) PERKINS, R.W.: *Anal. Chem.*, **29**, 152 (1957).
- (18) 石橋信彦, 鎌田薩男, 松浦正和: 工化誌, **70**, 1039 (1967).
- (19) 渡利一夫, 今井靖子, 伊沢正実: 第13回放射化学討論会, (1969).
- (20) ZIEGLER, M., GIESELER, M.: *Z. Anal. Chem.*, **180**, 415 (1961).
- (21) SJOSTRÖM, E.: *Chalmers Tekniska Högskolas Handlingar*, **136**, 44 (1953).
- (22) SJOSTRÖM, E., NYKÄNEN, L.: *J. Amer. Pharm. Ass.*, **47**, 248 (1958).
- (23) SJOSTRÖM, E.: *Anal. Chem. Acta.*, **16**, 428 (1957).
- (24) DIKSTEIN, S., BERGMANN, F., CHAIMORITZ, M.: *J. Biol. Chem.*, **230**, 203 (1958).
- (25) 辻 章夫, 関口慶二: 日化誌, **81**, 847 (1960).
- (26) 坪田博行: 分析化学, **9**, 787 (1960).
- (27) 坪田博行, 垣花秀武: 日化誌, **82**, 1650 (1961).
- (28) 渡利一夫, 伊沢正実: 第7回日本アイソトープ会議報文集, **7**, 208 (1966).
- (29) IZAWA, M., WATARI, K.: *Proc. 1st. Int. Cong. Int. Rad. Prot. Ass.*, **1**, 347 (1966).
- (30) 渡利一夫: 分析機器, **6**, 497 (1968).
- (31) 渡利一夫: 放射線科学, **11**, 153 (1968).
- (32) MCISACC, L.D., VOIGT, D.A.: *ISC-271*, (1952).
- (33) MERRILL, J.R., LYDEN, E.F.X., HONDA, M., *et al.*: *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **18**, 108 (1960).
- (34) LAL, D., *et al.*: *ibid.*, **28**, 1111 (1964).
- (35) 渡利一夫, 坪田博行, 小柳 卓, 伊沢正実: 本誌, **8** [3], 130 (1966).
- (36) 渡利一夫, 坪田博行, 小柳 卓, 伊沢正実: 同上, **8** [4], 182 (1966).
- (37) 河島達郎, 川村久人: *Radioisotopes*, **17**, 31 (1968).
- (38) IMAI, K., WATARI, K., IZAWA, M.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **5** [9], 485 (1967).
- (39) WATARI, K., IZAWA, M.: *ibid.*, **2** [8], 321 (1965).
- (40) WATARI, K., IMAI, K., IZAWA, M.: *ibid.*, **4** [4], 190 (1967).
- (41) WATARI, K., IMAI, K., IZAWA, M.: *ibid.*, **5** [6], 309 (1968).
- (42) KAWASHIMA, T.: *Int. J. Appl. Radiat. Isotop.*, **19**, 816 (1968).
- (43) *Societe Saint-Gobain Nucleaire-Neth-Appl.*, **6**, 412, 980 (1965); *Chem. Abst.*, **66**, 7411t (1967).
- (44) 藤永太郎, 小山睦夫, 鶴房繁男: 日化誌, **86**, 812 (1965).
- (45) WATARI, K., IMAI, K., IZAWA, M.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **6** [9], 522 (1969).
- (46) WATARI, K., IZAWA, M.: *2nd. Int. Cong. Int. Rad. Prot. Ass.*, (Brighton, England, (1970)).
- (47) 渡利一夫, 今井靖子, 伊沢正実: 保健物理, 投稿中.
- (48) 渡利一夫, 今井靖子, 伊沢正実: 放射線影響学会, (1968).
- (49) 今井靖子, 渡利一夫, 伊沢正実, 他: 放医研年報, **37**, (1967).
- (50) 小林敏孝: 私信.
- (51) INUMA, T., *et al.*: *Health Phys.*, (in press).
- (52) 放射線防護薬剤の現状, 原安協報告-17, (1969).
- (53) NAGAI, T., WATARI, K.: *J. Nucl. Med.*, **9**, 608 (1968).
- (54) 松坂尚典: 保健物理, 投稿中.