総 説

環境放射化学分析における最近の分離法

——主として有機溶媒を用いる簡便分析法——†

河 村 正 一

放射線医学総合研究所化学研究部

260 千葉市穴川 4-9-1

Key Words: inorganic ion-exchanger, simple radiochemical analysis, solvent extraction, liquid scintillation counting, extraction chromatography

1. はじめに

核実験, 原子力平和利用によって生成する放射性核種や天然放射性核種の定量は, 放射化学分析による場合が多い。

γ 放出体は, γ 線スペクトロメトリでかなり正確に定量できるが, より正確には, 放射化学分析の必要がある。 α 放出体や β 放出体の定量では, 放射化学分析が通常行われている。

核実験直後を除いては, 環境試料の放射能は低レベルの場合が多く, 試料量は多量必要なのがふつうである。しかも, その試料には原則的にはあらゆる元素が含まれているので, 分析対象としての条件は非常に厳しい。

低レベルの放射化学分析は, 原理的には高レベルのものとはほとんど変わらない。しかし, 低レベルでは, 試薬, 実験環境などを通じてコンタミネーションを起こすと, 分析値の正確度と精度に与える影響は大きい。

実際の分析法では, コンタミネーションのおそれのほかに, 分析時間や経済的理由から, 分析操作はあまり多くはできない。

分析法には, 沈殿法 (共沈法), イオン交換法, 溶媒抽出法がおもに用いられている。

これに関連して, 優れた解説, 総説^{(1)~(11)}などがすでにあるが, ここでは主として1970年頃からの環境放射

化学分析について記した。

キレート樹脂, キレート配位子固定シリカゲル, ポリウレタンホームなどによる捕集や同位体交換なども興味深い方法であるが, 今回は割愛した。

2. 環境放射化学分析に関連の深い無機イオン交換体

無機イオン交換体は, 難溶性の無機物質で, 溶液中の特定の金属イオンを選択的に吸着できる^{(12)~(14)}。

2.1 含水酸化マンガン (IV)

二酸化マンガンで, 種々の製法がある。そのおもなものは, ①硫酸マンガン溶液に過マンガン酸カリウム溶液を滴下し90°Cに加熱して, 生成した沈殿を水洗したのち60°Cで乾燥する。②97~98°Cで硫酸マンガン溶液を電解するなどである。その組成は, 調製方法により変わり $(\text{MnO}_2)_x\text{OH}$ ($x=1.70\sim1.75$) で表せる。酸アルカリに安定で陽イオン交換性を示す。アルカリ金属よりもアルカリ土類金属に対する選択性が高い。3個の異なる pK 値の吸着点をもち, その吸着機構は複雑である。2価の金属はふつう MCl^+ の形で吸着し, 高濃度では MCl_2 の形で吸着する。海水中の ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{106}Ru , ^{65}Zn の捕集に用いられている⁽¹⁵⁾。

2.2 リン酸ジルコニウム

無定形, 半結晶形, 結晶形⁽¹⁶⁾に分類される。吸着の強さはつぎの順である⁽¹²⁾が, 異なる結果も見られる。無定形 $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na}$, $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{Eu} > \text{Sr}$, $\text{Ce} > \text{Y} > \text{Cr}$, $\text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} > \text{Zn}$, $\text{Cf} > \text{Eu} > \text{Cm} > \text{Am} > \text{Ce}$ 。半結晶形 $\text{Cs} > \text{H} > \text{K} > \text{Li}$ 。結晶形 $\text{Sr} \geq \text{UO}_2 \geq \text{Ce} > \text{Na} > \text{Cs}$ 。無定形では, その P/Zr 比率が1.5以上で理想的なイ

† Recent Separation Techniques Used in Environmental Radiochemical Analysis—With special reference to simple analysis by use of organic solvent —. Shoichi KAWAMURA: National Institute of Radiological Sciences, 9-1, Anagawa 4-chome, Chiba-shi 260.

オン交換体として働き、P/Zr 比率が高いほど吸着容量は大きい。無定形の吸着は水の含有量と密接な関係があり、水分子がとれると、セシウムの吸着性は非常に大きくなる。結晶形では(調製条件によって種々のものが得られるが)、代表的なものは、 α -ZrP である。このほか β -ZrP, γ -ZrP がある。

2.3 モリブドリン酸アンモニウム (AMP)

正塩は $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、酸性塩は $(\text{NH}_4)_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ で調製時の pH により若干組成が変わる。セシウムの吸着性は、酸性塩より正塩が大きく、吸着により $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ となる。吸着の強さの順は $\text{Cs}=\text{Ti}>\text{Rb}>\text{Ag}>\text{Zn}=\text{K}>\text{Ba}>\text{Cd}>\text{Cu}>\text{Ni}>\text{Ca}>\text{Mn}\sim\text{Sr}\sim\text{Co}>\text{Mg}>\text{Na}>\text{Li}$ である¹²⁾。AMP はセシウムの吸着に用い、①溶液中で AMP を生成させて吸着する。②AMP 粉末を加えて吸着させる。③カラムクロマトグラフィーによって吸着分離する方法がある¹⁷⁾。そのセシウムの吸着性は、フェロシアン化物よりやや劣るが、ろ過性が優れているので、①、②の方法で用いられる。なお、AMP はルビジウムも若干吸着するので注意する。

2.4 不溶性フェロシアン化物

金属の硝酸塩溶液に、フェロシアン化ナトリウム溶液を加えて作る。二価金属 M, N のフェロシアン化物は $\text{M}^{2+}[\text{N}^{2+}\text{Fe}(\text{CN})_6]$ で示される。 N^{2+} と Fe はともに CN と結合し束縛されるが、 M^{2+} は、束縛されずイオン交換にあずかる。アルカリ金属 A を含むと $\text{A}_{2x}\text{M}_{1-x}[\text{NFe}(\text{CN})_6]$ ($x=0, 1$) となる。酸には強く、塩酸では 0.01~2M 溶液に安定、硝酸ではごく一部の Fe(II) が Fe(III) に酸化される程度である。アルカリには弱く分解する。一般に陽イオン交換性であるが、フェロシアン化銅は陰イオン交換性も示す。吸着の強さは $\text{Cs}>\text{Rb}>\text{NH}_4>\text{K}>\text{Na}$ の順で、その吸着機構は複雑である¹²⁾。

フェロシアン化物のうち、 $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ¹⁸⁾ は粉末なのでカラム法の吸着体には適さないが、その他はカラム法の吸着体に使用できる。たとえば、 $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ はカラムにつめ、 ^{137}Cs , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{95}Zr , ^{144}Ce , ^{85}Sr , ^{106}Ru を含む海水に 1, 2-シクロヘキサジアミン四酢酸 (DCyTA) を加えたのち、このカラムに流すと ^{137}Cs だけが吸着され定量できる。また、フェロシアン化ジルコニウムは 100~200 メッシュにしたものが得られる。この 7g を内径 1.5cm のカラムにつめ、海水 1 l を 1 時間にわたって流すと、海水中の ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{95}Zr , ^{137}Cs が同時に吸着定量できる。

3. 放射性核種の予備濃縮と最近の分析法

Milham¹⁹⁾ は、遠心接触装置を作りトリイソオクタルアミン (TIOA)・キシレンと接触させて、大量の環境水から ^{65}Zn を捕集している。

Tölg²⁰⁾ は、超微量元素分析のための試料処理、分離、濃縮法に関する総説を書いている。

Hendrickson²¹⁾ は、種々のフェロシアン化物を調製し、セシウムに対する吸着性を追試、比較して、Watari²²⁾ が調製したフェロシアン化銅付加 IRA-904 が最も優れていると報告している。

野中²³⁾ は、AMP とガラス繊維を混ぜたカラムに、試料溶液を流し、AMP に付着した ^{40}K , ^{87}Rb を 0.5M 硝酸アンモニウムで溶出除去後、水酸化ナトリウム溶液を流し AMP を溶解し、 ^{137}Cs を溶出し、モリブデン除去後、 Cs_2PtCl_6 の放射能から ^{137}Cs を定量している。セシウムは 5 時間で分離でき、化学回収率は 90% 以上である。本法によるミルク、野菜、日常食、海藻中の ^{137}Cs の分析結果は、従来の方法とよく一致するという。

Vanderborcht²⁴⁾ は、水溶液中で微量金属とオキシンの錯体を作り活性炭に吸着させて、20 以上の微量元素を 5~10% の精度で予備濃縮している。アルカリおよびアルカリ土類元素が共存しても、吸着率は変わらないという。

三橋²⁵⁾ は、フォールアウトで汚染された牧草を食べた牛の乳には、セリウムなどが認められないことから、溶媒抽出により牛乳中の ^{90}Sr を迅速定量している。牛乳の灰を酸に溶解し、ジ-2-エチルヘキシルリン酸 (HDEHP) で ^{90}Y を抽出、分離しシュウ酸イットリウムの沈殿を β 線計測している。分離操作は約 8 時間で迅速分離でき、放射化学純度は高く収率も一定しているという。

水池²⁶⁾ は、無機微量成分分析の場合、環境汚染のおそれがある溶媒抽出を避け、目的元素を固・液抽出分離する一連の研究を行っている。

水池²⁷⁾ は硫化物、水酸化物、水和酸化マンガン(IV)、ヒ素、セレン、テルル、フッ化物などの沈殿による共沈法、共沈浮選法、捕集沈殿添加法、超音波吸収法、試薬ろ紙法などによる微量元素の捕集についても述べている。

また Mizuike²⁸⁾ は、ナトリウム、カリウム、ニッケル、カドミウム、バリウム、鉛などのマトリックスを加熱乾固し、水、塩酸、有機溶媒または、その混合物に溶解し、存在する鉄、コバルト、銅、亜鉛、カド

ミウムなど（いずれもマイクログラム量）の沈殿を作り効率よく捕集している。

Folsom²⁹⁾は、フェロシアン化銅付加樹脂を用いて海中のセシウムを捕集し、 γ 線スペクトロメトリで放射能を、蛍光分析法でセシウムを定量している。

Irving³⁰⁾は、予備濃縮および放射化学分析の総説を書いている。

Wagner³¹⁾は、水のサンプリングの問題点、方法、コンポジット試料、単独試料の適用性、試料貯蔵法に関する総説を書いている。

Kubo³²⁾は、スチレン・ジビニルベンゼン重合樹脂が、クロロベンゼンによって膨潤ゲル化することを利用して、1-ニトロソ-2-ナフトールを含む疎水ゲルを作り、カラム(1cm×10cm)につめ、このカラムに0.05ppmコバルトを含む海水2 lを、1時間40mlの流速で流し、コバルトを捕集しメチルイソブチルケトン(MIBK)で溶出、分離している。コバルトの濃縮係数は67という。

Kimura³³⁾は、Powdex PAO(陰イオン交換体)に同量の Powdex PCH(陽イオン交換体)を加え混合し、直径4.5cmの分離型ろ過器に入れ、雨水3 lを、1分間200mlの流速で自然ろ過後、Powdex混合物と流出液をそれぞれ γ 線スペクトロメトリしている。Powdex混合物には、^{141,144}Ce, ¹³¹I, ⁷Be, ^{103,106}Ru, ¹⁴⁰Ba, ¹³⁷Cs, ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb, ¹⁴⁰La が認められるが、流出液には認められないという。

Mackenzie³⁴⁾は、スコットランド、クライド湾沿岸の海底土、海水中的 ^{134,137}Cs, ²¹⁰Pb, ^{226,228}Ra 濃度を定量し、環境パラメータを測定、考察している。セシウムの定量は30~80メッシュのフェロシアン化コバルトカリウム(KCFC)をつめたカートリッジ(1cm×4cm)に10 lの海水を通し、カートリッジのまま放射能をNaI(Tl)シンチレーションまたはGe(Li)検出器による γ 線スペクトロメータで測定している。²²⁶Raは、²²²Rnの放射能から定量する。^{226,228}Raは、微細な二酸化マンガン・付加アクリル繊維³⁵⁾で捕集して、²²⁸Ra/²²⁶Ra比を測定し、前記の²²⁶Raの値から²²⁸Raの量を算出する。²¹⁰Pbは、その孫娘核種²¹⁰Poの銀ばく上の自発沈着物を、 α 線スペクトロメトリで定量し、永続平衡の関係を使って²¹⁰Pbを計算、定量している。このときの²¹⁰Poの化学収率は、²⁰⁸Poをスパイクしてその回収率から求める。

Kimura³⁶⁾は、粉末イオン交換樹脂 Powdex (PAOとPCH)で雨水10 lの放射性核種を効率よく捕集し、 γ 線スペクトロメータで定量している。

Motojima³⁷⁾は、オキシ付加活性炭で、放射性廃棄物からコバルトを除去している。

Sebesta³⁸⁾は、ポリオキシエチレングリコール1000および過剰の金属塩化物の共存下で、モリブドリン酸、タングストリン酸、タングステイ酸のカルシウム塩、ストロンチウム塩および銅塩とラジウムが、定量的に共沈するための最適条件を発見している。そしてこの最適条件で、鉱山水を定量している。

Leyden³⁹⁾は、水溶液の微量元素の予備濃縮を目的とする溶媒の蒸発、電着、液液抽出、表面吸着、沈殿、イオン交換、イオン交換体付加物、試薬付加物などに関する総説を書いている。

Krivan⁴⁰⁾は、サンプリング、貯蔵、前処理、試料分解、予備濃縮、化学分離、測定法の検討におけるトレーサの役割について記している。

Terada⁴¹⁾は、AMPやフェロシアン化コバルトカリウムなどをシリカゲルに保持させた吸着体を調製し、天然水中の¹³⁷Csを捕集している。

Terada⁴²⁾は、1-ニトロソ-2-ナフトールを付加した「ワコーゲルC100」(60~80メッシュ)を調製しカラム(1.4cm×10cm)につめ、pH 3以上の天然水を、1時間1 lの流速で流し、カラムに吸着したコバルト(II)を、酢酸またはアセトン・塩酸(9:1)で溶出して原子吸光法で定量している。海水2.5 lでの濃縮係数は100であるという。

Berge⁴³⁾は、コバルト、亜鉛、カドミウム、鉛の陰イオン錯体を作り、陰イオン交換樹脂に流し、これらの金属を予備濃縮している。金属イオン濃度2 μ M以下の水試料(100mlから1 l)に、トリス・塩酸緩衝液を加え、pH 8に調整し、8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸を加え、陰イオン錯体を作る。この溶液を、バイオ・ラド AG 1-X2 (OH⁻形100~200メッシュ)のカラム(1cm×6cm)に、1分間10mlの流速で流す。カラムに吸着している亜鉛、カドミウム、鉛は2 M硝酸で溶出し、コバルトは12 M塩酸(3 ml)で溶出する。0.2~40ppbの金属濃度の回収率は99%以上で、濃縮係数は25と100である。これらの金属の陰イオン錯体は、カラムに吸着させたまま数日間放置しても定量的に溶出できる。したがって、本法は野外実験に適するという。

Nakaoka⁴⁴⁾は、年間5 mremに相当する、海水中の⁵¹Cr, ⁵⁴Mn, ⁵⁹Fe, ^{58,60}Co, ⁶⁵Zn, ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb, ¹⁴⁰Laの定量法を開発している。試料海水を、亜硫酸と塩酸で処理しCr(VI)をCr(III)に還元したのち、pH10.5に調整して水酸化マグネシウムを生成し核種を共沈させる。

^{95}Zr , ^{95}Nb は85%, その他の核種は95%共沈できるという。pH 7.5 で再沈殿してマグネシウムを除去したのち, ^{59}Fe , ^{65}Zn , ^{95}Zr を定量する。本法で天然海水 400l 中の9核種が定量できる。化学分離と γ 線スペクトロメトリを含め、分析所要時間は約34時間という。

Kovarskiiら⁴⁵⁾は、海水中の銅、亜鉛、鉛、コバルト、ニッケル、カドミウム、マンガン、金、鉄を捕集するため、海水を電解し、生成した水酸化マグネシウムの沈殿に、これらの金属を共沈、捕集している。

Kimuraら⁴⁶⁾は、マグネシウムと硝酸塩中に不純物として含まれる微量の水銀、銀、銅、鉄、インジウム、マンガン、鉛、亜鉛の予備濃縮と定量法を開発している。試料を硝酸に溶かし、pH 8.1~9 (水銀はpH 3) に調整し、活性炭被覆ろ紙でろ過し、ろ紙を500°Cで5分間、自動水銀蒸発器中で加熱し、フレイムレス原子吸光分光光度計、マイクロガス分析器で定量する。

斎藤ら⁴⁷⁾は、海水に活性炭、アスコルビン酸(吸着補助剤)を加え、pH を調整し、超音波洗浄器にかけろ過し、活性炭に吸着している鉄、亜鉛を分析している。その結果、Vanderborghtr⁴⁸⁾のオキシソ-活性炭法とよく一致する結果が得られるという。

佐々木ら⁴⁹⁾は、海水中の ^{60}Co , ^{137}Cs 分離のための前処理法の検討を行っている。

4. 有機溶媒を用いる環境放射化学分析

4.1 溶媒抽出による分離

トルエン、エーテルのような水と混じり合わない有機溶媒を、放射性核種が溶存する水相と振りまぜて分離する溶媒抽出は、研究段階が終了し現在では実用段階にあるように思われる。

溶媒抽出は、操作が簡便、迅速で、シャープに分離できる等の長所をもつ。この反面、人手がいる、有機廃液処理の問題があるなどの欠点がある。

環境試料の溶媒抽出は、おもにバッチ法で行われる。

Sillら⁴⁹⁾は、土壌のラジウムからカリホルニウムに至る α 放出体を同時定量している。土壌にフッ化カリウム、ピロ硫酸を加えて溶融し、ケイ素を蒸発除去し、固化物を希塩酸に溶融し、硫酸バリウムの沈殿を作り α 放出体を共沈させる。この沈殿を、硝酸を加えた硝酸アルミニウムに溶解し、第四級アミン混合物(Aliquat 336)でトリウム、プルトアクチニウム、ウラン、ネプツニウム、プルトニウムを抽出する。酸不足の硝酸アルミニウムを、抽出物に加え、アメリカニウム、キュリウム、カリホルニウムを新たな Aliquat 336

で抽出する。最初の有機相から、トリウムを10M塩酸で逆抽出し、プルトアクチニウム、ウラン、ネプツニウム、プルトニウムを、過塩素酸・ギ酸混液で逆抽出する。新たな有機相から、アメリカニウム、キュリウム、カリホルニウムを8M硝酸で逆抽出する。ウランは、 ^{237}Np の相互妨害を避けるため、別に取り扱う。各フラクションは電着し、 α スペクトロメータではほとんど妨害なく定量している。電着を含めた全操作の回収率は、トリウム、プルトアクチニウム、ウラン、ネプツニウム、プルトニウム、アメリカニウム、キュリウム、カリホルニウムに対し、それぞれ98, 88, 94, 95, 99, 96, 94, 81%であるという。

Inoueら⁵⁰⁾は、土壌中のプルトニウムの定量的場合、陰イオン交換樹脂では化学収率が悪かったのでトリノ-オクチルアミン(TOA)で抽出している。 ^{239}Pu を収率トレーサとして土壌に加え、8M硝酸で処理し、水酸化第二鉄で共沈後、8M硝酸溶液からTOA・キシレンで抽出し、10M塩酸で洗浄、0.5Mシュウ酸で逆抽出する。水相はキシレンで洗浄する。有機相を水洗し、その水相をキシレンで洗浄し前の水相に合わせ電着する。収率は89%という。

Sillら⁵¹⁾は、土壌、じん埃、糞、生体組織、血液、穀類中の ^{210}Pb をジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(DDTC)で抽出・定量している。試料をフッ化カリウム、ピロ硫酸で溶融し、ケイ素を除き濃酸溶液からDDTC・クロロホルムで抽出し、さらにジチゾンで抽出して精製している。100gの骨灰、土壌からの全回収率は約98%という。

Myersら⁵²⁾は、ピッチブレンド中の ^{237}Np , ^{239}Pu 同位体存在度の測定のため、テノイルトリフルオロアセトン(TTA)で抽出、分離している。

Menonら⁵³⁾は、アーカンサスの雨水の $^{141}\text{Ce}/^{144}\text{Ce}$ 比率を測定し核実験との関係を考察している。雨水にCe(III)担体と硝酸を加え、加熱、蒸発、減容し10M硝酸溶液とし、臭素酸ナトリウムを加えCe(IV)をリン酸トリブチル(TBP)・四塩化炭素で抽出し、過酸化水素を含む水で逆抽出し、シュウ酸セリウムの沈殿を作り放射能測定している。

Ikedaら⁵⁴⁾は、海水中の ^{95}Zr - ^{95}Nb をTBPで抽出、分離する迅速法を考案している。試料海水に硝酸ジルコニル担体を加え、水酸化ランタンでジルコニウムを共沈し沈殿を10M塩酸に溶解し、5%TBP・トルエンで ^{95}Zr - ^{95}Nb を抽出、定量している。 ^{95}Zr - ^{95}Nb の分離は定量的で、放射化学的純度も高いという。

Vančoら⁵⁵⁾は、誘導放射性核種、核分裂生成物の12

核種を溶媒抽出，分離している。これらの核種を含む水溶液を，ジエチルジチオカルバミン酸アンチモン，亜鉛およびナトリウム ($\text{Sb}(\text{DDC})_3$, $\text{Zn}(\text{DDC})_2$, NaDDC) のクロロホルム溶液で，それぞれ振とうし， ^{46}Sc , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{64}Cu , ^{65}Zn , ^{95}Nb , ^{99}Mo , ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{152}Eu を選択的に分離している。

4.2 液体シンチレーション計数器による無機放射性核種の測定

液体シンチレーション計数器（以下「液シン」と略）による測定は，試料調製が容易で自己吸収がなく，低エネルギーの β 線や α 線を効率よく測定できる特長がある。この反面，化学クエンチングや色クエンチングが起こると，計数効率は著しく低下する欠点がある⁵⁶⁾。無機放射性核種には Fe^{3+} , Ni^{2+} のような有色の核種もあり，これらは色クエンチングを起こす⁵⁷⁾。また，核種の質量は一般に非常に小さいので，バイアル内壁に付着し計数効率が低下するものもある。したがって「液シン」で測定する場合は，必要最少量の担体を添加しHDEHPを加えて錯化し，色クエンチングが起きないように配慮する⁵⁸⁾。

Coursey ら⁵⁹⁾は，市販のゾルゲル(エマルジョン)シンチレータAquasol II と Biofluor (New England Nuclear 製)，ならびに PCS (Amersham Corp. 製) を使って，種々の無機放射性核種を測定している。そのシンチレータ添加後の組成と計数効率をつぎに列挙する。なお，HDEHP 濃度は， ^{90}Sr だけが 0.01M，その他は 0.05M である。

① ^{90}Sr ; Aquasol II, Sr 150ppm, 水 5%, HDEHP, 計数効率98%。② ^{90}Sr - ^{90}Y ; Biofluor, Sr 120ppm, 水 4%, 計数効率98% (^{90}Sr に対して), 99% (^{90}Y に対して)。③ ^{134}Cs ; PCS, 水 0.3%。計数効率 92%。④ ^{55}Fe ; PCS: *p*-キシレン(1:1), Fe^{3+} 1ppm, 水 0.4%, HDEHP, 計数効率35%。⑤ ^{60}Co ; Biofluor, Co 27ppm, 水2.5%, 計数効率94%。⑥ ^{63}Ni ; PCS, Ni 50ppm, 水 3.6%, HDEHP, 計数効率69%。⑦ ^{147}Pm ; PCS, 水 1%, 計数効率91%。⑧ ^{153}Eu ; PCS, 水 5%, HDEHP 計数効率 90%。⑨ ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{242}Pu ; PCS, HDEHP, 計数効率 100%。⑩ ^{241}Am , ^{243}Am - ^{239}Np ; PCS, HDEHP, 計数効率100% (α 粒子に対して)。

野口⁵⁹⁾は，ラドンがトルエンによく吸収されることに注目し，吸収したトルエンを「液シン」で測定し，水，空気中のラドン含有量を定量している。

Uyesugi ら⁶⁰⁾は， ^{90}Y の ^{90}Sr との永続平衡成立を待たないで ^{90}Sr を「液シン」で測定し定量している。

Smith ら⁶¹⁾は，血液の ^{85}Kr を測定している。

Piltingsrud ら⁶²⁾は， $^{89,90}\text{Sr}$ を含む炭酸ストロンチウムの沈殿をシンチレータに懸濁して，液体シンチレーション β スペクトロメータで測定し，測定器付属の電算機で計算し， $^{89,90}\text{Sr}$ を定量している。

Cazzola ら⁶³⁾は，血液の ^{51}Cr , ^{59}Fe を測定している。

Seredenko ら⁶⁴⁾は， ^{45}Ca , ^{90}Sr , ^{144}Ce を含む水 (1l までの) に陽イオン交換樹脂粉末 (直径0.26 mm) を加え，2～3時間かきまぜ，樹脂粉末を分取し，液体シンチレーション β 線スペクトロメータで定量している。

Richard ら⁶⁵⁾は，市販「液シン」を改良し低レベルの ^{36}Cl , ^{239}Pu を定量している。

Prichard ら⁶⁶⁾は，試料水10ml にシンチレータ 5 ml を加え，市販「液シン」で40分間測定して 370 mBq (10 pCi)/l レベルの ^{222}Rn を定量している。

Walker ら⁶⁷⁾は， ^{99}Tc 定量のため水，土壌，野菜を前処理し3M硫酸に溶解し，Tc (VII) に酸化し，TBP で抽出，分離し「液シン」で測定している。この方法で，水 592 μBq (16 fCi)/ml，土壌 3.7 mBq (100 fCi)/g，野菜 7.4 mBq (200 fCi)/g 程度の ^{99}Tc が定量できるという。

Lopez ら⁶⁸⁾は， ^{54}Mn , ^{51}Cr , ^{57}Co , ^{125}I に対する NaI (TI) 検出器による γ 測定の計数効率と，「液シン」による計数効率を比較している。 γ 測定の計数効率が高いのは ^{57}Co で，「液シン」の計数効率が高いのは ^{54}Mn , ^{51}Cr , ^{125}I であるという。

Homma ら⁶⁹⁾は，ラドンがトルエンによく溶け「液シン」で測定できることから， ^{222}Rn - ^{226}Ra 平衡系に積分計数法を適用して絶対測定している。

堀内ら^{70), 71)}は，天然水中の ^{220}Rn をトルエンで抽出，分離して「液シン」で測定，積分計数法を用いて絶対測定し，壊変曲線の解析により水中のラジウム，ラドン，トリウムを同時定量している。

Murakami ら⁷²⁾は，水試料をトルエンベースシンチレータで2分間振とうし， $^{220, 222}\text{Rn}$ を抽出，分離し，4時間平衡にして積分計数法で， $^{220, 222}\text{Rn}$ を100%の計数効率で測定している。

Horiuchi ら⁷³⁾は，テフロン栓をしたガラスびんに試料溶液とシンチレータを入れ，倒立放置してラドンをシンチレータに吸収させ「液シン」による積分計数法で測定している。この方法による定量下限は18.5 mBq ($5 \times 10^{-13}\text{Ci}$) Raで，ラドンの洩れがなく煩雑なキュリーびん封入操作も省略できる。

堀内ら⁷⁴⁾は，ラドン，トリウムの抽出法と「液シン」および積分計数法による水中の $^{224, 226}\text{Ra}$, ^{228}Th の新定

量法について報告している。

村上ら⁷⁵⁾は、ラドンの測定を中心にして天然放射能の測定法について記している。一方、野口⁷⁶⁾は、ラドンの抽出、低レベル測定について記している。

天野ら⁷⁷⁾は、野外での簡便な大気中 ^{222}Rn 濃度の測定法として、空気を直接液体シンチレータ中でバブリングさせて ^{222}Rn を捕集し、「液シン」で測定している。

岩倉らは、低レベルの「液シン」の製作に成功⁷⁸⁾し低放射能試料の測定と試料調製法について記している⁷⁹⁾。

4.3 溶媒抽出物の「液シン」による測定

溶媒抽出で分離した有機相に、シンチレータを加え「液シン」で測定すると、試料調製の煩雑さはなく溶媒抽出と「液シン」測定の特性が活かされた簡単な分析法となる。

Claassen⁸⁰⁾は、環境水中の低レベルの ^{60}Co を抽出し「液シン」で測定している。試料水にコバルト担体を加え pH 9~10 に調整し、水酸化コバルトの沈殿を作り、この沈殿を最少量の硝酸で溶解し、 Fe^{3+} 担体と過剰の濃アンモニア水を加え、酸素を吹きこみ水酸化第二鉄を生成させて妨害元素をスカベンジングする。コバルトは、ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)の形で溶液に残留する。溶液の pH を 6 に調整し、チオシアン酸アンモニウム溶液、MIBK を加え、コバルトを抽出、分離する。アリコータの MIBK の吸光度(625nm) からコバルトの回収率を求める。残りの MIBK にはシンチレータを加え、「液シン」で ^{60}Co を測定する。

Flynn⁸¹⁾は、海水中の放射性ヨウ素をつぎの方法で定量している。海水にヨウ化カリウム担体、過マンガン酸カリウム、水酸化ナトリウムを加え30分間沸騰させる。冷却後、pH 1.5~2.0 に調整し、脱色するまで亜硫酸ナトリウムを加え、さらに少量追加する。この溶液に、亜硝酸ナトリウムを加えたトルエン (100ml) を加えて振とうし、ヨウ化物をヨウ素に酸化する。亜硫酸ナトリウムを含む硝酸溶液で逆抽出し、減容のためさらに亜硝酸ナトリウム、トルエン (20ml) を加えて振とうする。トルエン相を尿素溶液で洗浄し、水滴を遠心除去し、2-メチル-1-ブテンを加え紫外線照射で脱色し、シンチレータを加えて「液シン」で測定する。放射性ヨウ素の回収率は、トルエン溶液のヨウ素の吸光度 (485nm) の測定で求める。この方法による ^{22}Na , ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{82}Br , ^{90}Sr , ^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{106}Ru , ^{134}Cs , ^{144}Ce , ^{147}Pm , ^{207}Bi に対する除染係数は 10^3 以上

で、共存元素が多くても分析できる。検出限界は $185 \mu\text{Bq}$ ($5.0 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}$)/ml であるという。

Ikedara⁸²⁾は、海水、海藻の ^{60}Co の迅速定量法を考案している。海水にはコバルト担体を加え、水酸化マグネシウムの沈殿を生成させて共沈、捕集し、沈殿に塩酸を加え 8 N 塩酸溶液を調製する。海藻は灰化してコバルト担体を加え、塩酸に溶解し、TOA・トルエンで鉄を抽出除去して、8 N 塩酸溶液を調製する。

これらの 8 N 塩酸溶液をダイヤイオン SA100 カラム (陰イオン交換樹脂) に通し、8 N 塩酸で洗浄し、4 N 塩酸でコバルトを溶出し、TOA・トルエンでコバルトを抽出、分離し、シンチレータを加え「液シン」で測定する。この方法によるコバルトの全回収率は95%以上で、計数効率率は80%であるという。

Palägyi⁸³⁾は、核分裂生成物が共存する水試料から、放射性ヨウ素を TOA・ベンゼンで抽出、分離し、メタノール・水酸化ナトリウム溶液を加えて脱色し、トルエンシンチレータを加え「液シン」で測定している。計数効率率は70%、検出限界は1.5時間の測定で 185mBq (5 pCi)/l であるという。

Miglio⁸⁴⁾は、生体試料 (尿、肉、腎臓) の灰から、アメリカウム、キュリウム、カリホルニウムを抽出、分離し「液シン」で測定している。生体試料の灰に濃硝酸を加えて加熱乾固する (プルトニウム共存の場合は硝酸にフッ化水素酸を加える)。乾固物を、0.01M 硝酸に硝酸リチウムを 8 M 加えた溶液に溶解し、POP-OP, *p*-terphenyl を含むトルエンに *N,N,N*, trioctyl-*N*-methyl-ammonium chloride (TOMAC) を溶解したシンチレータを加え抽出、分離し、「液シン」で測定している。この方法では、カリウムを含む試料でも影響なく放射能測定できる。肉、腎臓からの ^{239}Pu の抽出率は $93.5 \pm 6.3\%$ である。しかし尿からの抽出率は、これより低くバラツキがあるので、尿のプルトニウムは HDEHP で抽出、分離する。最初の灰化が完全でないと、クエンチングやスペクトルのシフトが起こる。この方法によるアメリカウム、キュリウム、カリホルニウムの平均回収率は、 $96.0 \pm 2.3\%$ であるという。

佐藤ら⁸⁵⁾は、海産生物中の放射性コバルトおよび安定コバルトを抽出、分離し、「液シン」で放射性コバルトを、吸光度法で安定コバルトをそれぞれ測定している。

McDowell ら⁸⁶⁾は、化学薬品、リン酸塩含有鉱石、肥料など、リン酸塩含有試料に含まれるウラン、トリウムを抽出、分離し、「液シン」で測定している。試料に硝酸と過塩素酸 (ケイ酸塩を分解するときはフッ

化水素酸を加える)を加え、加熱乾固する。リン酸イオンの妨害を抑えるため Al^{3+} を加え、ウラン、トリウムをトリオクチルホスヒンオキシド (TOPO)・トルエンで抽出、分離する。ウラン、トリウムは炭酸アンモニウム溶液で、トリウムは希硫酸で、それぞれ逆抽出する。この抽出操作のときアルコール類を添加すると、固形物の生成が少なく分相もよい。逆抽出した溶液中の有機物を、硝酸と過塩素酸を加えて分解し、溶液の pH を 1~0 付近に調整する (トリウム、ウランの第 1 級、第 3 級アルキルアミンによる抽出率は、溶液の pH に非常に左右される。pH 0~1 の間の抽出率が最も高い)。ウランを第 3 級アルキルアミン (Adogen 364) を含むシンチレータで抽出分離し、同じ溶液のトリウムを第 1 級アルキルアミン (1-ノニルデシルアミン) を含むシンチレータで抽出、分離し「液シン」でそれぞれ測定する。検出限界は $140\mu\text{Bq}$ (0.0038pCi) である。50~100 cpm レベルの試料で、試料溶解、抽出、放射能測定を含めた精度は、ウランに対し 2.5%、トリウムに対し 3% であるという。

4・4 抽出クロマトグラフィ

溶媒抽出は、通常バッチ法で行われ、成分の分離係数が大きい試料に適用できる。分離係数が小さいと、バッチ法による相互分離は困難となる。

抽出クロマトグラフィ^{87),88)}は、2 液相間の溶媒抽出が多段的にくり返されて目的成分を相互分離する、液・液分配クロマトグラフィである。

その長所は、選択性が優れている、溶離液に鉍酸が使用でき、後の操作が簡単であることなどである。その欠点は、固定相の溶媒の保持量が少ないことである⁸⁹⁾。このため、適切な保持体の開発が要望される。

著者らは、艾葉が疎水性で溶媒の保持性が良好であることに着目し、HDEHP, TOA, TIOAなどを付加した吸着体を作り、その吸着特性を調べている。

4・5 抽出クロマトグラフィによる分離

環境放射能分析に関連がある分離例をつぎに記す。

Horwitzら⁹⁰⁾は、セリウムとアメリシウムを分離している。ケイソウ土 (100~300メッシュ) をシリル化し、Aliquat 336 を付加して、カラム ($0.8\text{cm} \times 14\text{cm}$) につめ、 $^{244}\text{Cm}^{3+}$ 11.2mg, $^{241}\text{Am}^{3+}$ 1.3mg を吸着させる。溶離液 3.6M LiNO_3 - 0.01M HNO_3 を 1 分間 $1\text{ml}/\text{cm}^2$ の流速で流し、オレンジ色の $^{244}\text{Cm}^{3+}$ を溶出し、同じ流速で 1M 硝酸を流しピンク色の Am^{3+} をそれぞれ溶出、分離している。

Moore⁹¹⁾は、アメリシウム、セリウム、カリホルニウムからアメリシウムを分離している。 1M HDEHP ・ヘプタンをテフロン粉末 (60~70メッシュ) に付加し、カラム ($0.5\text{cm} \times 7\text{cm}$) につめ、このカラムに希硝酸、過硫酸アンモニウムで酸化した $\text{Am}^{3+}(\text{AmO}_2^+)$ ならびに Cm^{3+} , Cf^{3+} を吸着させる。1 分間 5~6 滴の流速で、溶離液 0.01M 硝酸を流し Am^{3+} を溶出し、 0.3M 硝酸を流し Cm^{3+} を、 4M 硝酸を流し Cf^{3+} を、それぞれ溶出、分離している。本法は、セリウム共存下のアメリシウムの定量や精製に用いられるという。

Denigra⁹²⁾は、鉍酸を加えて陰イオン錯体を作り、核分裂生成物ならびに中性子照射したウラン、ネプツニウムを分離している。保持体には、ポリトリフルオロモノクロロエチレン粉末を用い、TBP と HDEHP をそれぞれ付加している。カラムには、内径 $0.4\sim 0.6\text{cm}$ 、長さ $14\sim 30\text{cm}$ の 4 種類を用いている。

Fritzら⁹³⁾は、ウラン (Ⅵ) を、トリウム (Ⅳ)、ジルコニウム (Ⅳ)、ランタノイド (Ⅲ) から分離している。XA-D-2 (60~80メッシュ) に 0.5M ジ-*n*-オクチルスルホキサイド (DOSO)・ジクロロエタンを付加した吸着体を調製し、カラムにつめる。カラムは $2\text{cm} \times 9\text{cm}$ と $0.6\text{cm} \times 10\text{cm}$ とし、溶液組成により変える。カラムに試料を吸着させ、 1M 硫酸を 1 分間 $1\sim 3\text{ml}$ の流速で流しウラン (Ⅵ) を溶出している。

Stroński⁹⁴⁾は、HDEHP・*n*-ヘプタンを粉末 Kel-F に付加した吸着体を作り、カラムにつめ、微量の Eu-Gd, Eu-Tb, Ho-Er, Tm-Lu, Yb-Lu, ($\text{Am}+\text{Cm}$)-Eu, ($\text{Am}+\text{Cm}$)- PuO_2 を分離している。一方、 $\text{Am}(\text{Ⅲ})+\text{Cm}(\text{Ⅲ})$ と UO_2 の分離では、試料を HDEHP 付加 Kel-F をつめたカラム ($0.5\text{cm} \times 6\text{cm}$) に吸着させたのち、1 分間 $0.006\text{ml}/\text{cm}^2$ の流速で 1.33M 塩酸と 12M 塩酸を流し、($\text{Am}+\text{Cm}$), UO_2 をそれぞれ溶出している。

Testaら⁹⁵⁾は、TOPO・シクロヘキサンを付加した microporous polyethylene (Microthene-710) を調製し、尿中のプルトニウムを定量している。硝酸を加え 5 分間沸騰させた尿を冷却したのち、塩化第一鉄と亜硝酸ナトリウムを加え尿中のプルトニウムを $\text{Pu}(\text{Ⅳ})$ に変える。この溶液に、TOPO 付加・Microthene-710 を加え、バッチ法で 30 分間かきまぜる。Pu を捕集した Microthene-710 は、カラムにつめ水洗したのち、 6M 塩酸- 0.1M ヨウ化水素酸で $\text{Pu}(\text{Ⅲ})$ を溶出する。本法の除染係数は、ラジウムに対し 10^3 以上、セリウム、アメリシウムに対し 10^3 、ウランに対し 2×10^3 、プロトアクチニウムに対し 50、トリウムに対し 30、ネプツニ

ウムに対し15であるという。

Testaら⁹⁶⁾は、フォールアウト、エアフィルタ、使用済燃料、尿、糞などの放射性核種を、Microthene-710とKel-Fを用いる抽出クロマトグラフィで捕集、定量している。本法のカラム法による最適試料量は10～100mlという。

また、TOAまたはHDEHPを付加したMicrothene-710をカラムにつめて、 ^{90}Y 、 ^{233}U 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am をそれぞれ捕集する。これらにInsta-Gelを加えて「液シン」で測定する。その計数効率は、91～97%の間であるという。

Honjoら⁹⁷⁾は、アセチルアセトン・クロロホルムを付加したKel-F(40～80メッシュ)をAl(III)-Cr(III)の分離に、TTA・MIBKを付加したKel-FをMg(II)-Pb(II)-Mn(II)-Co(II)-Ni(II)-Cu(II)の分離にそれぞれ用いている。試料はいずれもミリグラム量である。

Tomažičら⁹⁸⁾は、HDEHPを付加したケイソウ土で、常用量のウランとマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、セシウムのそれぞれをカラム法で分離している。

Honjoら⁹⁹⁾は、1-ニトロソ-2-ナフトール・四塩化炭素をKel-F(42～80メッシュ)に付加した吸着体を作り、微量のCo(II)の吸着挙動を調べ、この結果に基づき海水中の微量Co(II)をカラム法で捕集、分離する研究をしている。その回収率は97～98%という。

Brownら¹⁰⁰⁾は、生化学、生体医学の分野における、抽出クロマトグラフィの基礎的事項ならびに応用について解説している。

Hermannら¹⁰¹⁾は、HDEHPを付加したポリテトラフロエチレン(125～160 μm)を、カラム(0.4cm×6.2cm)につめ、このカラムに ^{95}Zr 、 ^{137}Cs を吸着させている。45°Cで1分間0.5ml/cm²の流速で0.25M塩酸を流し ^{137}Cs を溶出し、8%シュウ酸で ^{95}Zr を溶出している。

また、HDEHPをセライトに付加し、カラム(0.4cm×6cm)につめ、このカラムに核分裂生成物を吸着させ、1分間0.8ml/cm²の流速で、まず0.01M塩酸で($^{99\text{m}}\text{Tc}$ 、 103 、 ^{106}Ru 、 134 、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr)を溶出し、0.25M塩酸で 141 、 ^{144}Ce を溶出し、12M塩酸でU、 ^{90}Mo を8%シュウ酸で ^{95}Zr - ^{95}Nb を順次、溶出、分離している。一方、HDEHPをセライトに付加し、カラム(0.6cm×23cm)につめ、使用済燃料を流して吸着させ、45°Cで1分間0.25ml/cm²の流速で、0.01M塩酸を流し(^{90}Sr 、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 、 ^{106}Ru 、 ^{137}Cs)を溶出し、以下順次0.25M塩酸で ^{144}Ce 、 ^{241}Am を、1M塩酸で ^{154}Eu を、8.9M塩酸で

(^{90}Y 、 ^{90}Mo 、U、Pu)を、8%シュウ酸で ^{95}Zr をそれぞれ溶出、分離している。

Smulekら¹⁰²⁾は、シリル化したケイソウ土に、ポリエーテルである1,13-bis(8-chinoliny)1,4,7,10,13-pentaoxatridecaneを付加した吸着体を調製し、カラム(0.3cm×14cm)につめ、このカラムにアルカリ金属を吸着させて、40°Cで0.01Mチオシアン酸ナトリウムを1分間0.3～0.4mlの流速で流し、(Li, Na), K, Rbの順に溶出し相互分離している。また、dicyclohexyl-18-crown-6のメチレン溶液をケイソウ土に付加した吸着体を作り、カラム(0.3cm×14cm)につめ、1分間0.3～0.4mlの流速で0.01M過塩素酸ナトリウムを流し、バリウム、ストロンチウム、カルシウムの順に溶出し相互分離している。

Halász¹⁰³⁾は、抽出クロマトグラフィのカラムに関連する事項について解説している。

Lee¹⁰⁴⁾は、天然水中で有機物に会合している微量のコバルト、銅を、逆相高速液体クロマトグラフィで吸着させて、アセトニトリル水を流して溶出、分離して原子吸光法で検出している。

抽出クロマトグラフィは、前述のカラム法のほかに薄層クロマトグラフィにも適用できる。カラムクロマトグラフィと薄層クロマトグラフィは密接な関係がある¹⁰⁵⁾。したがって、比較的、実験が容易な薄層クロマトグラフィから、カラムクロマトグラフィに対する物質の挙動が推定できる。Kurotakiら¹⁰⁶⁾も、ある程度の関連を認めている。

多くの分析法は、自動化に対する努力が払われている。抽出クロマトグラフィは自動化の可能性はある。抽出クロマトグラフィの欠点を補うものができれば、環境放射化学分析の新しい道が拓かれるものと思われる。

文 献

- 1) 夏目晴夫： *Radioisotopes*, **21**, 59, 145 (1972)
- 2) 池田長生： *ibid.*, **21**, 202 (1972)
- 3) 斎藤信房、他：「同位体と化学」、広川書店、東京(1978)
- 4) 河村正一：分析化学, **23**, 305 (1974)
- 5) 田中義一郎：同上, **23**, 434 (1974)
- 6) 山県 登、他：原子力工業, **23**, (1) 75, (2) 74, (3) 65, (4) 69, (5) 75, (6) 75, (7) 73 (1977)
- 7) 坂東昭次： *Radioisotopes*, **32**, 297 (1983)

- 8) 渡利一夫, 他: 日本原子力会誌, **18**, 336 (1976)
- 9) 阪上正信: 現代化学**22**, 「地球と環境の化学」, p. 225, 岩波, 東京 (1980)
- 10) 樋口英雄: *Radioisotopes*, **30**, 618 (1981)
- 11) 第10回放医研環境セミナー, 環境放射性物質に関する最近の分析測定法とその将来報文集 (1983)
- 12) Veselý, V. and Pekárek, V.: *Talanta*, **19**, 219; **19**, 1245 (1972)
- 13) 河村正一: 化学教育, **21**, 236 (1973)
- 14) 阿部光雄: 分析化学, **23**, 1254; **23**, 1561 (1974)
- 15) 門馬俊子, 岩島 清: *Radioisotopes*, **16**, 68 (1967)
- 16) Hasegawa, Y. and Tomita, I.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2389 (1974)
- 17) Morgan, A. and Arkell, G.M.: *Health Phys.*, **9**, 857 (1963)
- 18) Kawamura, S., et al.: *Anal. Chim. Acta*, **49**, 317 (1970); **56**, 405 (1971); **81**, 91 (1976); **102**, 225 (1978)
- 19) Milham, R.C., et al.: *Health Phys.*, **20**, 91 (1971)
- 20) Tölg, G.: *Talanta*, **19**, 1489 (1972)
- 21) Hendrickson, W.F. and Riel, G.K.: *Health Phys.*, **28**, 17 (1975)
- 22) Watari, K., et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **4**, 190 (1967)
- 23) 野中信博, 他: *Radioisotopes*, **25**, 599 (1976)
- 24) Vanderborcht, B.M. and Van Grieken, R.E.: *Anal. Chem.*, **49**, 311 (1977)
- 25) 三橋俊彦, 阪上正信: *Radioisotopes*, **26**, 673 (1977)
- 26) 水池 敦, 福田克顕: 化学の領域, **27**, 228 (1973)
- 27) 水池 敦: ぶんせき, **1975**, 461 (1975)
- 28) Mizuike, A., et al.: *Talanta*, **19**, 527 (1972)
- 29) Folsom, T.R., et al.: *J. Radiat. Res.*, **16**, 19 (1975)
- 30) Irving, H.M.N.H.: *J. Radioanal. Chem.*, **33**, 287 (1976)
- 31) Wagner, R.: *Z. Anal. Chem.*, **282**, 315 (1976)
- 32) Kubo, M., et al.: *Talanta*, **24**, 519 (1977)
- 33) Kimura, T. and Hamada, T.: *Radioisotopes*, **27**, 348 (1978)
- 34) Mackenzie, A.B., et al.: *J. Radioanal. Chem.*, **48**, 29 (1979)
- 35) Moore, W.S. and Reid, D.F.: *J. Geophys. Res.*, **78**, 8880 (1973)
- 36) Kimura, T. and Hamada, T.: *Anal. Chim. Acta*, **120**, 419 (1980)
- 37) Motojima, K. and Kawamura, F.: *Radiochem. Radioanal. Letters*, **44**, 175 (1980)
- 38) Sebesta, F. and Obdrzalek, M.: *J. Radioanal. Chem.*, **59**, 119 (1980)
- 39) Leyden, D.E. and Wegscheider, W.: *Anal. Chem.*, **53**, 1059A (1981)
- 40) Krivan, V.: *Talanta*, **29**, 1041 (1982)
- 41) Terada, K., et al.: *ibid.*, **17**, 955 (1970)
- 42) Terada, K. and Nakamura, K.: *ibid.*, **28**, 123 (1981)
- 43) Berge, D.G. and Going, J.E.: *Anal. Chim. Acta*, **123**, 19 (1981)
- 44) Nakaoka, A., et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **18**, 360 (1981)
- 45) Kovarskii, N. Ya, et al.: *Anal. Abstr.*, **42**, 6H 35 (1982)
- 46) Kimura, M. and Egawa, S.: *Talanta*, **29**, 329 (1982)
- 47) 斎藤裕美, 宇井偵二: 分析化学, **31**, 349 (1982)
- 48) 佐々木將博, 他: *Radioisotopes*, **32**, 234 (1983)
- 49) Sill, C.W., et al.: *Anal. Chem.*, **46**, 1725 (1974)
- 50) Inoue, Y. and Sakanoue, M.: *J. Radiat. Res.*, **11**, 98 (1970)
- 51) Sill, C.W. and Willis, C.P.: *Anal. Chem.*, **37**, 1661 (1965)
- 52) Myers, W. and Lindner, M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 3233 (1971)
- 53) Menon, M.P., et al.: *J. Geophys. Res.*, **68**, 4495 (1963)
- 54) Ikeda, N., et al.: *Radioisotopes*, **18**, 8 (1969)
- 55) Vančo, D., et al.: *J. Radioanal. Chem.*, **51**, 191 (1979)
- 56) 石河寛昭: *Radioisotopes*, **24**, 75 (1975)
- 57) 糠沢 敦, 他: *ibid.*, **24**, 588 (1975)
- 58) Coursey, B.M. and Calhoun, J.M.: "Liquid Scintillation Counting", Vol. 2, p. 19, Academic Press, New York (1980)
- 59) 野口正安: *Radioisotopes*, **13**, 362 (1964)

- 60) Uyesugi, G.S. and Greenberg, A.E.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **16**, 581 (1965)
- 61) Smith, A.L., et al.: *ibid.*, **21**, 171 (1970)
- 62) Piltingsrud, H.V. and Stencel, J.R.: *Health Phys.*, **23**, 121 (1972)
- 63) Cazzola, M., et al.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **27**, 660 (1976)
- 64) Seredenko, T.N., et al.: *Anal. Abstr.*, **36**, 6 J 85 (1975)
- 65) Richard, H., et al.: *Health Phys.*, **32**, 311 (1977)
- 66) Prichard, H.M. and Gesell, T.F.: *ibid.*, **33**, 577 (1977)
- 67) Walker, C.R., et al.: *Anal. Abstr.*, **40**, 6H-53 (1981)
- 68) Lopez, B., et al.: *ibid.*, **41**, 1 B 20 (1981)
- 69) Homma, Y. and Murakami, Y.: *J. Radioanal. Chem.*, **36**, 173 (1977)
- 70) 堀内公子, 村上悠紀雄: 分析化学, **28**, 661 (1979)
- 71) 堀内公子, 村上悠紀雄: *Radioisotopes*, **28**, 508 (1979)
- 72) Murakami, Y. and Horiuchi, K.: *J. Radioanal. Chem.*, **52**, 275 (1979)
- 73) Horiuchi, K. and Murakami, Y.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **32**, 291 (1981)
- 74) 堀内公子, 村上悠紀雄: 日化誌, **1981**, 116 (1981)
- 75) 村上悠紀雄, 堀内公子: 化学増刊, **78**, 147 (1979)
- 76) 野口正安: *Radioisotopes*, **24**, 745 (1975)
- 77) 天野 光, 笠井 篤: *ibid.*, **30**, 649 (1981)
- 78) Iwakura, T., et al.: IAEA-SM-232/32, p. 163 (1979)
- 79) 岩倉哲男, 樫田義彦: *Radioisotopes*, **24**, 668 (1975)
- 80) Claassen, H.C.: *Anal. Chim. Acta*, **52**, 229 (1970)
- 81) Flynn, W.W.: *ibid.*, **76**, 113 (1975)
- 82) Ikeda, N., et al.: *Radioisotopes*, **24**, 857 (1975)
- 83) Palägyi, Š.: *J. Radioanal. Chem.*, **29**, 271 (1976)
- 84) Miglio, J.J.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **29**, 581 (1978)
- 85) 佐藤兼章, 他: *Radioisotopes*, **28**, 285 (1979)
- 86) McDowell, W.J., et al.: "Liquid Scintillation Counting", Vol. 1, p. 333, Academic Press, New York (1980)
- 87) Braun, T. and Ghersini, G., ed.: "Extraction Chromatography", Elsevier, Amsterdam (1975)
- 88) 本浄高治: 化学, **37**, 203 (1982)
- 89) 木羽敏泰: 化学の領域, **27**, 837 (1973)
- 90) Horwitz, E.P., et al.: *Radiochim. Acta*, **8**, 127 (1967)
- 91) Moore, F.L.: *Anal. Chem.*, **40**, 2130 (1968)
- 92) Denig, R., et al.: *J. Radioanal. Chem.*, **6**, 331 (1970)
- 93) Fritz, J.S. and Kennedy, D.C.: *Talanta*, **17**, 837 (1970)
- 94) Stroński, V.I.: *Radiochim. Acta*, **13**, 25 (1970)
- 95) Testa, C. and Staccioli, L.: *Analyst*, **97**, 527 (1972)
- 96) Testa, C. and Site, A.D.: *J. Radioanal. Chem.*, **34**, 121 (1976)
- 97) Honjo, T., et al.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 3051 (1977)
- 98) Tomažić, B. and Čuković, M.: *J. Radioanal. Chem.*, **44**, 355 (1978)
- 99) Honjo, T., et al.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1239 (1978)
- 100) Brown, P.R. and Krstulovic, A.M.: *Anal. Biochem.*, **99**, 1 (1979)
- 101) Hermann, A., et al.: *J. Radioanal. Chem.*, **51**, 253 (1979)
- 102) Smulek, W. and Łada, W.A.: *ibid.*, **50**, 169 (1979)
- 103) Halász, I.: *Anal. Chem.*, **52**, 1393A (1980)
- 104) Lee, J.: *Water Res.*, **15**, 507 (1981)
- 105) 木羽敏泰: 化学と工業, **29**, 901 (1976)
- 106) Kurotaki, K. and Kawamura, S.: *Radiochem. Radioanal. Letters*, **21**, 129 (1975)