

ウラン (VI) の分光光度定量法

リン鉱石およびリン酸製造工程中のウラン (VI)
の分布調査

高 木 利 治
出 原 道 生
沖 村 一 三

Spectrophotometric Determination of Uranium (VI)
Investigation of Distribution of Uranium (VI) in Phosphate Rock
and IMI-TOYO SODA Process Phosphoric Acid Production

Toshiharu Takagi
Michio Izuhara
Ichizo Okimura

Several methods have been published for the determination of uranium in phosphate rock. However, no published report is known dealing with the determination of uranium in the wet phosphoric acid processes. In order to investigate the material balance of uranium in IMI-TOYO SODA process phosphoric acid production and the possibility of its recovery, a spectrophotometric method for its determination has been studied by the authors. As a result, a modified TOPO-DBM method has proved to be most suitable.

U(VI) reacts with tri-n-octyl-phosphine oxide (TOPO) in acidic solution to form a U(VI)-TOPO complex, which is extracted into the organic phase. U(VI) extracted is then colored with dibenzoylmethane (DBM) in pyridine. The absorbance of the organic phase is measured at $416\text{m}\mu$ against ethyl alcohol. Separation of interfering ions prior to the colorimetric determination is accomplished using ether extraction and ion exchange method. From the continuous variation method, the chemical formula of the extracted species is deduced to be $\{[\text{UO}_2(\text{TOPO})_2]^{2+} \cdot (\text{NO}_3)_2^-\}$, and the colored complex U(IV)-DBM is found to have a composition of 1 to 2 in the metal-ligand ratio. The recommended procedure for the calibration curve is as follows.

Varying amounts of a standard uranyl nitrate solution (100 γ/ml , 0.1~1 ml), 2 ml of 10 N-HCl, and 5g of NaNO_3 are mixed, and 5 ml of TOPO ($1 \times 10^{-2}\text{M}$) solution is added to the mixture. The solution is shaken for 5 min, and then allowed to stand for 10 min. A 4 ml aliquot of the organic phase is transferred to a 25-ml volumetric flask. After adding 4 ml of DBM solution and 2.5 ml of pyridine solution, the solution is diluted to 25 ml with ethyl alcohol. After shaking, the solution is allowed to stand for 10 min., then the absorbance of the organic phase is measured at $416\text{ m}\mu$ against ethyl alcohol. Beer's law is followed in the range of 10~100 γ/ml of uranium (VI) in aqueous phase, using 50 mm glass cells.

By using the proposed procedure, the material balance of uranium in the actual plant was obtained, which shows that more than 80% of uranium in phosphate rock was going to the waste calcium chloride solution, indicating that considerable amounts of uranium could be recovered by use of suitable methods.

1. ま え が き

塩酸法湿式リン酸製造工程中のウランの定量法を確立し、工程中のウランの分布を調べた。原料リン鉱石中に含まれているウランが製造工程中で大きく濃縮(100~1000倍)されておれば回収も可能となる。そこで著者らはまず工程中のウランの定量法について検討した。ウランの定量法について多くの報文が提出されているが、当工程中のウランの定量法として適当な方法はない。オキシジン法、クフェロン法、ジエチルジチオカルバミン酸法、アルカリ法^{1~7)}、などは古くから行なわれている定量法であるが、感度が低く微量成分の分析には適当でない。最近開発されたネオトリン法^{8~11)}は、高感度で微量分析に適した方法であるが、共存イオンの影響が大きく、pH調整が困難である。四級アミンによる方法^{12) 13)}¹⁶⁾は、試料溶液量が多くなって有機相への分配比が小さくなり、実用性を失う。従って、製造工程中のウランを定量するにさいし、共存イオンの影響を除去するため、エーテル抽出法¹⁵⁾とイオン交換分離法^{17~19)}を併用した結果各工程での共存イオンの除去が良好であった。この方法により妨害イオンを除去した試料について、トリオクチルフォスフィンオキシサイド(以下TOPOと略記する)により酸性溶液中からウラン(VI)を抽出し、ジベンゾイルメタン(DBM)により、発色定量する方法(以下TOPO-DBM法)について検討した結果精度、感度とも優れ、再現性も良いことがわかった。

これらの方法を用いて、塩酸法湿式リン酸製造工程中のウランの分布を測定しウラン回収の可能性について検討したので報告する。

2. 実 験

[1] 試 薬

(1) ウラン標準液

硝酸ウラニル(和光純薬製、試薬特級) 1.05 gを秤量し、純水に溶解し全量 500ml とし、これを貯蔵液とする。本液は 1 mg/ml-U である。実験に際してはこの溶液を10倍に希釈して使用した。

(2) トリオクチルフォスフィンオキシサイド(TOPO)溶液

TOPO(ドータイト TOPO) 3.86 gをシクロヘキサンに溶解し、全量1000mlとしたものを使用した。

(3) ジベンゾイルメタン(DBM)溶液

DBM(東京化成製、試薬特級) 5 gをエタノールに溶解し、全量 500mlとしたものを使用した。

(4) 硝酸ナトリウム(和光純薬製、試薬特級)

(5) ピリジン溶液

ピリジン(試薬特級)を等量のエチルアルコールに溶解する。

(6) その他の試薬類

市販の特級品をそのまま用いた。

[2] イオン交換樹脂

(1) イオン交換樹脂

Dowex 1×8 (100~200mesh・Cl型)

(2) メチルアルコール塩酸溶液

6 N-塩酸20容をメチルアルコールに加え全量を 100容とする。

(3) アスコルビン酸溶液

アスコルビン酸 4 gをメチルアルコール-塩酸溶液中に溶解させ全量を 100ml とする。

[3] 使用機器

(1) 分光光度計

吸光度測定には島津社製 QR-50 型光電分光光度計を使用、セルはガラスセル50.0mmを使用した。

(2) 振とう器

イワキ製KM型を使用した。

[4] 標準操作

(1) 前処理A¹⁵⁾

ウラン標準液(100 γ /ml) 0.5ml, 6 N-塩酸 20ml を100ml分液漏斗にとりジエチルエーテル 20ml を加えて5分間振り混ぜ10分間静置する。水相を別の分液漏斗に移し、エーテル 20ml を加えて5分間振り混ぜ、水相を洗浄後10分間静置する。水相は 100mlビーカーに移し、有機相は捨てる。ビーカーは砂浴上でゆっくり加熱し、エーテルを蒸発さす。(鉄、モリブデン等が多量に含まれていると考えられるならば、エーテル抽出を繰り返す行なう。)

(2) 前処理B¹⁷⁾

1) イオン交換樹脂の処理

樹脂(Dowex 1×8)はメチルアルコール-塩酸溶液中に浸して貯蔵し、使用の都度イオン交換カラムに移す。樹脂量は10ml とし、メチルアルコール-塩酸溶液 50ml で洗浄し使用する。

もし、試料溶液中に Fe, Co, Ni, Cu が含まれている場合にはアスコルビン酸溶液 50ml で洗浄し、使用する。

2) 樹脂への吸着

2・[4]・(1)で処理した液 20ml をメチルアルコール 80ml を入れた滴下漏斗に移し、よく振り混ぜたのち、50ml/hの流速で滴下し、ウランを樹脂へ吸着させる。試料が Fe, Co, Ni, Cu を含む場合にはアスコルビン酸 4 g を溶解したメチルアルコール 80ml を使用する。ウランは樹脂に吸着されほとんど全部のイオンはそのまま溶出する。

3) 洗浄と溶出

完全に吸着させたのち樹脂をメチルアルコール-塩酸溶液 150mlにて洗浄する。試料が Fe 類を含んでいる場合はアスコルビン酸溶液150mlにて行なう。アスコルビン酸溶液で洗浄した場合は、さらにメチルアルコール-塩酸溶液 100mlにて洗浄し、アスコルビン酸を除去する。洗浄の終わった樹脂は洗浄後、1N-塩酸にてウランを溶出さす。溶出時の流量は 0.8ml/minとした。

4) 溶出液の処理

溶出液は 100mlビーカーに捕集し、砂浴上で蒸発濃縮し、液量を5mlとする。

(3) 測定

前処理の終わった溶液は 100ml分液漏斗に移し、硝酸ナトリウム 5gを加え蒸留水で全量を20mlとする。TOPO溶液5mlを加え 5分間振り混ぜたのち、10分間静置する。水相を捨て有機相 4mlを 25ml-メスフラスコに移す。ピリジン溶液 2.5ml, DBM溶液 5mlを加え、エチルアルコールにて全量25mlとする。溶液はよく振り混ぜて、10分間放置し、波長 416m μ にて吸光度を測定する。

3. 結果と考察

[1] TOPO抽出に及ぼす酸および硝酸塩濃度の影響

操作 2, [4]-(3)においてTOPOによるウラン(VI)の抽出に及ぼす酸および硝酸塩濃度の影響を検討した。これらの結果をそれぞれ Fig.1 および Fig.2 に示す。

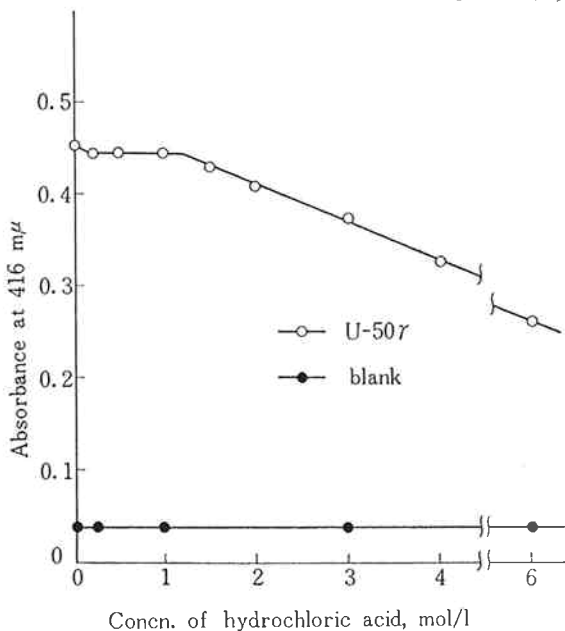


Fig. 1 Effect of H⁺ on TOPO extraction of Uranyl ion

concn. of NaNO₃ : 2 mol/l
 concn. of TOPO : 1 × 10⁻² mol/l
 concn. of DBM : 1 × 10⁻² mol/l
 concn. of pyridine : 5%

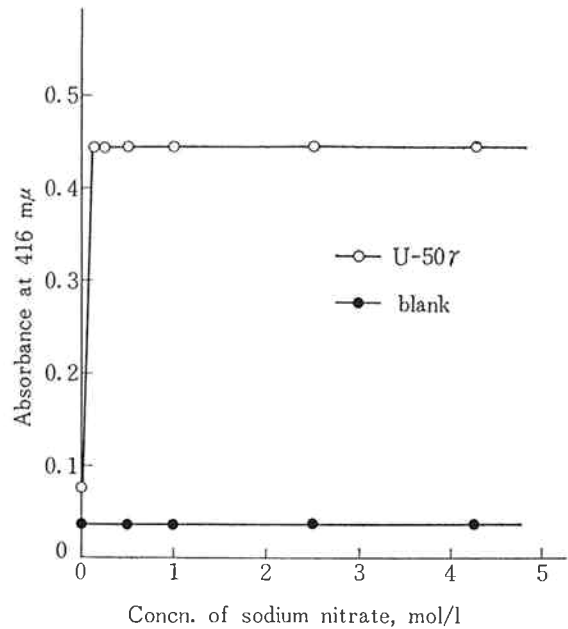


Fig. 2 Effect of NO₃⁻ on TOPO extraction of Uranyl ion

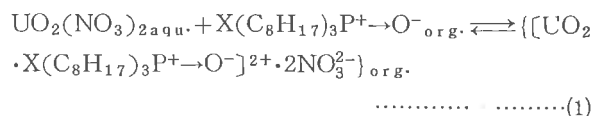
concn. of TOPO : 1 × 10⁻² mol/l
 concn. of H⁺ : 1 mol/l
 concn. of DBM : 1 × 10⁻² mol/l
 concn. of pyridine : 5%

単に硝酸または塩酸のみの水溶液からの抽出系では酸そのものの抽出がかなり大きいため、金属イオンと酸との競合の結果、ある範囲においては酸の濃度の増加とともに、金属イオンの分配比の低下する現象がみられる。(20~22)。(Fig.1)酸の濃度を低めて適当な塩析剤を加えれば一般に金属イオンの分配比は NO₃⁻あるいは Cl⁻の濃度とともに増加するので、分離を検討する際にはこの点も考慮しなければならない。事実、Fig.2 より明らかのようにわずかな塩析剤 (NO₃⁻)の添加によって金属イオンの分配比が急激に増加している事がわかる。以下標準操作では、酸濃度1M, 硝酸塩濃度3Mに保った。

[2] 試薬濃度の影響

(1) TOPO濃度の影響

操作 2 · [4] · (3)においてウラン(VI)を抽出する際のTOPO濃度の及ぼす影響を調べた。その結果を Fig 3 に示す。TOPOはシクロヘキサン中に溶解しており、いっぽうウラニウムは硝酸ウラニル[UO₂(NO₃)₂]の形で水相に存在している。両相を振り混ぜる事によって次の反応が起こるものと思われる。



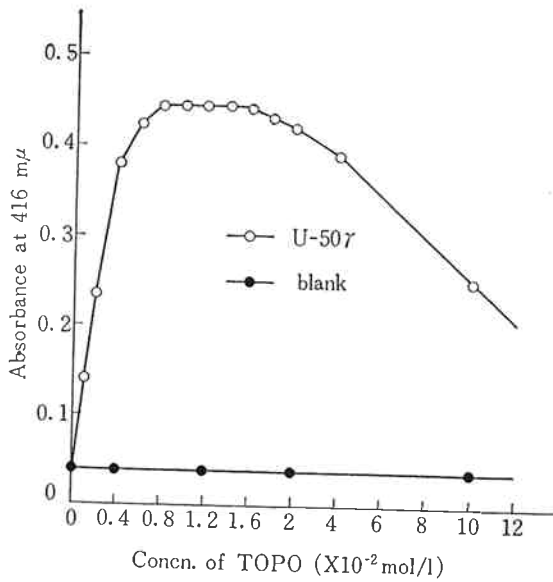


Fig. 3 Effect of concn. of TOPO on Uranyl ion extraction

concn. of H⁺ : 1 mol/l
 concn. of NaNO₃ : 3mol/l
 concn. of DBM : 1×10⁻² mol/l
 concn. of Pyridine : 5%

Fig.3 において TOPO 濃度が 0~0.8×10⁻²M の範囲では反応が完全に右へ進行せずウラン (VI) は完全に有機相へ抽出されていない。この状態で有機相を分離し、DBM を加えると次のような反応によって TOPO は完全に DBM に置き変わるものと思われる。

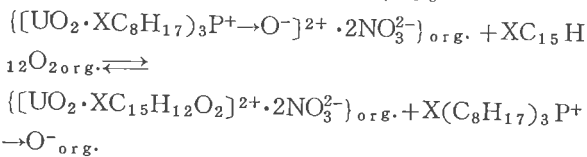


Fig.3 において TOPO 濃度が 0.8×10⁻²M~1.6×10⁻²M の範囲では(1)式は平衡状態にあり、TOPO 濃度が 1.6×10⁻²M 以上になると他の反応が生じウラン (VI) は抽出され難くなるものと思われる。最大一定の吸光度を示す部分はウラン (VI) に対しモル比で約 800~1600 倍の TOPO で抽出した場合である。以下標準操作では TOPO 濃度は 1×10⁻²M (約1000倍) とする。

(2) DBM 濃度の影響

操作 2・[4]・(3)において TOPO-U 抽出物に DBM を加えて発色させる場合、DBM 濃度の発色に及ぼす影響を検討した。その結果を Fig. 6 に示す。図から明らかのように DBM 濃度 2×10⁻³M (ウラン (VI) に対し、モル比で約 200倍) 以上存在すればほぼ一定の吸光度を与える事が判る。以下標準操作では DBM 濃度は 10⁻²M とした。

(3) ピリジン濃度の影響

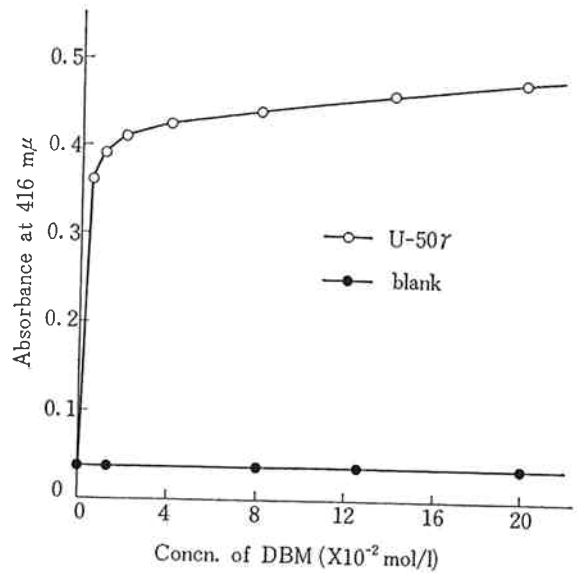


Fig. 6 Effect of concn. of DBM on U(VI)-DBM complex formation

concn. of TOPO : 1×10⁻² mol/l
 concn. of H⁺ : 1 mol/l
 concn. of NaNO₃ : 3 mol/l
 concn. of pyridine : 5%

DBM-U(VI) 錯体はピリジンが共存する場合、錯体の深色性、安定性が増し、一定の吸光度が得られる。これはピリジンの C-N=C 結合が助色作用を及ぼし、発色団である DBM 中の C=C, C=O の発色を促進するものと考えられる。事実 Fig. 7 に示すようにピリジンを加えない場合、その吸光度が低値であるばかりでなく

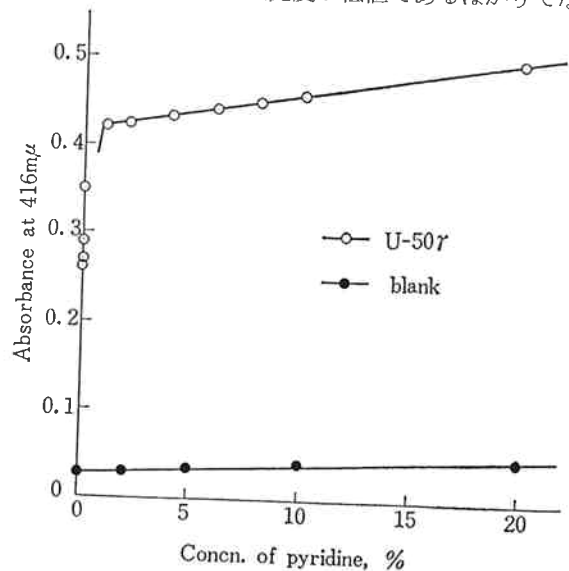


Fig. 7 Effect of concn. of pyridine on U(VI)-DBM complex formation

concn. of TOPO : 1×10⁻² mol/l
 concn. of H⁺ : 1 mol/l
 concn. of NaNO₃ : 3 mol/l
 concn. of DBM : 1×10⁻² mol/l

一定値が得られない。ピリジン濃度が増すほど吸光度を上昇するけれども、その割合はゆるやかであり、悪臭を与えるので多くは使用できない。以下標準操作ではピリジン濃度は5%とした。

[3] 振り混ぜ時間の影響

操作2・[4]・(3)で TOPO-U 抽出時の振り混ぜ時間の影響を検討した。その結果を Fig. 4 に示す。図から

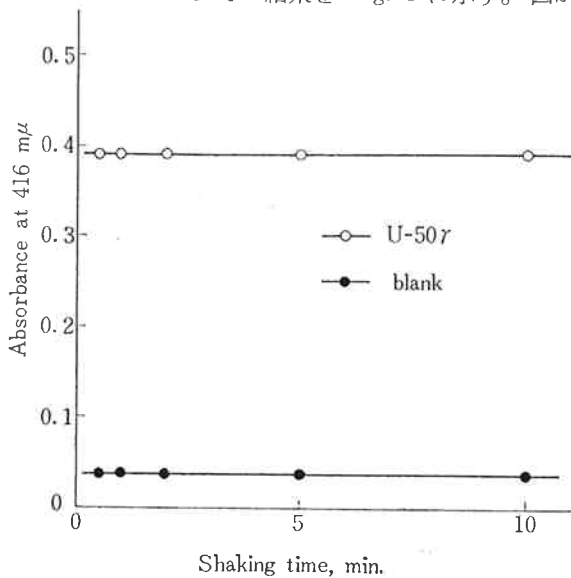


Fig. 4 Effect of shaking time on TOPO extraction of Uranyl ion

concn. of TOPO : 1×10^{-2} mol/l
 concn. of H^+ : 1 mol/l
 concn. of $NaNO_3$: 3 mol/l
 concn. of DBM : 1×10^{-2} mol/l
 concn. of pyridine : 5%

明らかなように30秒以上振り混ぜると最大一定の抽出が得られる。

[4] 呈色の安定性

操作2・[4]・(3)で抽出発色させた有機層を室温(25°C)で放置し、吸光度の経時変化を調べた。抽出後数時間にわたって呈色は安定である。

[5] 水溶液相量の影響

操作2・[4]・(3)を実試料に適用する場合、TOPO抽出時の水相量は試料によって多少が生ずるので、水相量の変動に対する影響を検討した。(有機相は5ml)。その結果を Fig. 5 に示す。図から明らかなように水相量 50ml までは一定の抽出が得られる。

[6] 吸収スペクトル

操作2・[4]・(3)に従って得たトリウム、ジルコニウム、ウラン(VI)の有機相における吸収スペクトルを Fig. 8 に示す。曲線II, III, IVはそれぞれトリウム、ジルコニウム、ウラン(VI) 50γ が存在する場合の吸収曲線を示す。吸収極大は各々390~400mμ の間に存在するものと

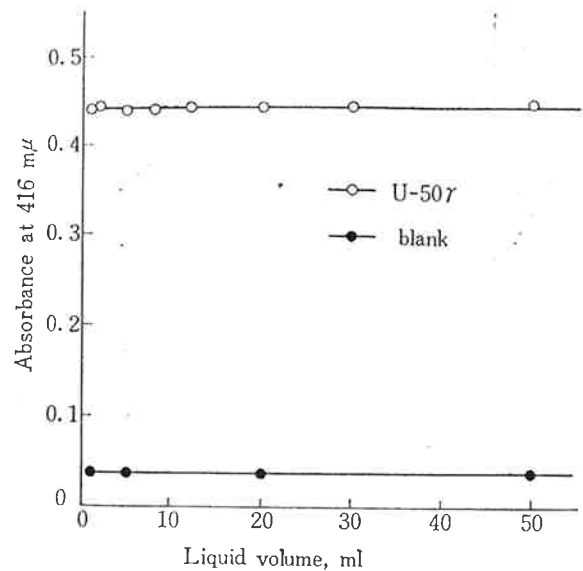


Fig. 5 Effect of liquid volume on TOPO extraction of Uranyl ion

concn. of TOPO : 1×10^{-2} mol/l
 concn. of H^+ : 1 mol/l
 concn. of $NaNO_3$: 3 mol/l
 concn. of DBM : 1×10^{-2} mol/l
 concn. of pyridine : 5%

思われる。操作2・[4]・(3)に従って得た結果からは各々400mμ以下では吸収が強く極大は現われないが、これは試薬(特にDBM)による吸収が370~390mμの範囲で強く生じるためと思われる。

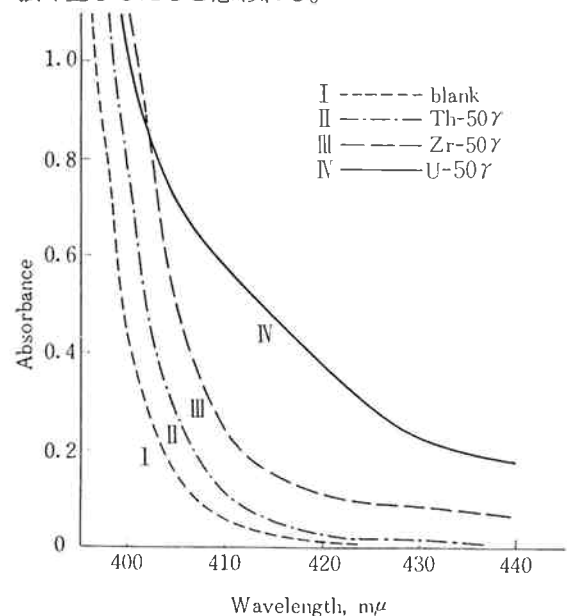


Fig. 8 Absorption spectra of uranium-, thorium-, and zirconium-DBM complexes

concn. of TOPO : 1×10^{-2} mol/l
 concn. of H^+ : 1 mol/l
 concn. of $NaNO_3$: 3 mol/l
 concn. of DBM : 1×10^{-2} mol/l
 concn. of pyridine : 5%

ウラン(VI)の極大吸収の存在すると思われる400m μ 附近では試薬ブランクの吸収も強く、また、勾配も急であるので測定に適さない。410m μ ~420m μ の範囲が最適の測定波長と思われるが、本実験では416m μ で吸光度測定を行なった。Fig. 8 に示すように、トリウム、ジルコニウムはウラニウムと良く似た吸収曲線を与えるが、イオン交換法によってほぼ完全に除去できるし、微量存在しても波長416m μ ではほとんど影響はない。

〔7〕 検量線

以上の諸条件を検討した結果より、最適条件に基づいて、標準操作2・〔4〕・(3)を定めた。操作2・〔4〕・(3)においてウラン(VI)標準溶液添加量を変化させ、エチルアルコールを対照に検量線を作成した。Fig.9 に示すように、水相中のウラニウムの濃度が10~100 γ の範囲でベール則の成立することが判る。なおこの標準操作に

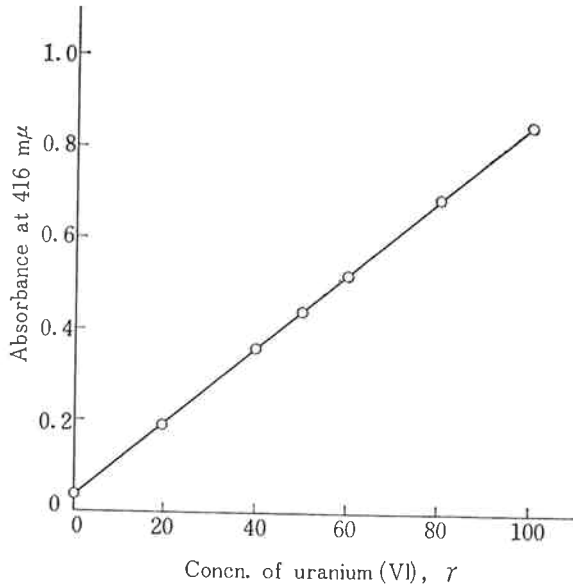


Fig. 9 Calibration curve
 concn. of TOPO : 1×10^{-2} mol/l
 concn. of H⁺ : 1 mol/l
 concn. of NaNO₃ : 3 mol/l
 concn. of DBM : 1×10^{-2} mol/l
 concn. of pyridine : 5%
 shaking time : 5 min.
 reference : ethyl alcohol

従って10回の繰り返し精度を求めた結果、ウラン(VI)濃度50 γ においてエチルアルコールを対称にして測定した平均吸光度0.448に対し、標準偏差は0.5%であった。

〔8〕 連続変化法による錯体の組成決定

TOPOによるウラニウムの抽出における抽出種の組成比はFig. 10に示すように、TOPO : U(VI) = 2 : 1 (モル比)であった。ウラン(VI)は、酸性溶液からは

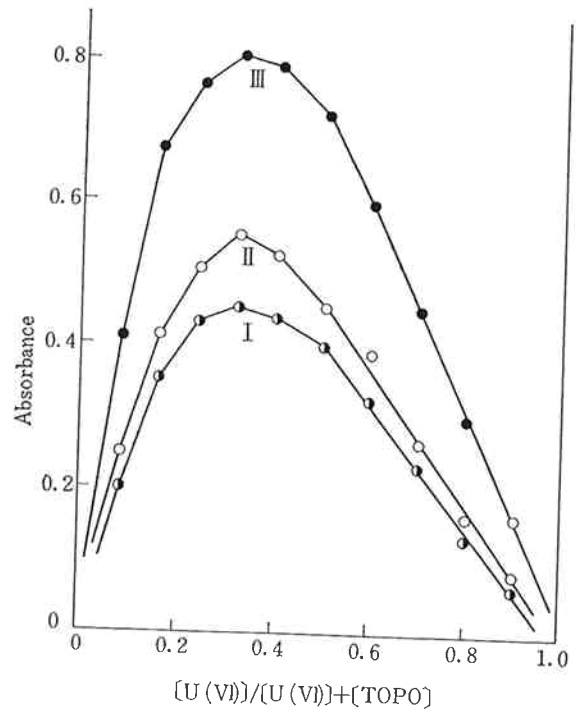
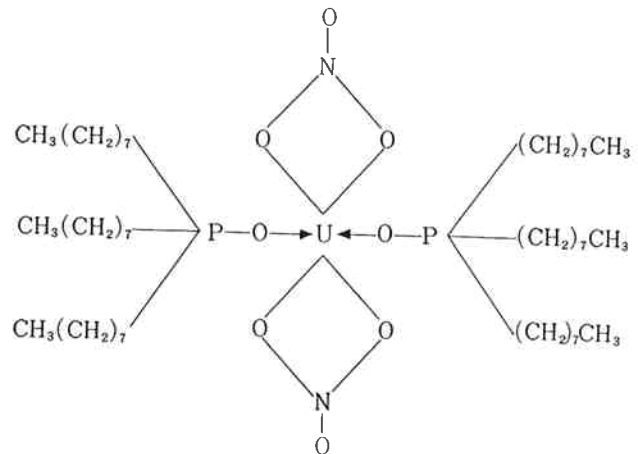


Fig. 10 Continuous variation plots
 U(VI)+TOPO : 1.0×10^{-4} mol/l
 reference : ethyl alcohol
 I, 420 m μ ; II, 416 m μ ; III, 406 m μ

[(TOPO)_n · M · X_m] (ただしMは金属イオンXは陰イオン)の組成の錯体として抽出される事が明らかにされているが²³⁾、次のような構造を有するものと推定される²⁴⁾。



*Uranyl oxygen atoms are not shown; they are out of the plane of the paper, above and below the uranium atom.

DBMとウラン(VI)との錯体の抽出種の組成はFig.11に示すように、DBM : U = 2 : 1 (モル比)であった。DBMはアセチルアセトンとその構造が類似しており種々の金属と錯体を生成しやすい。推定されるDBM-U

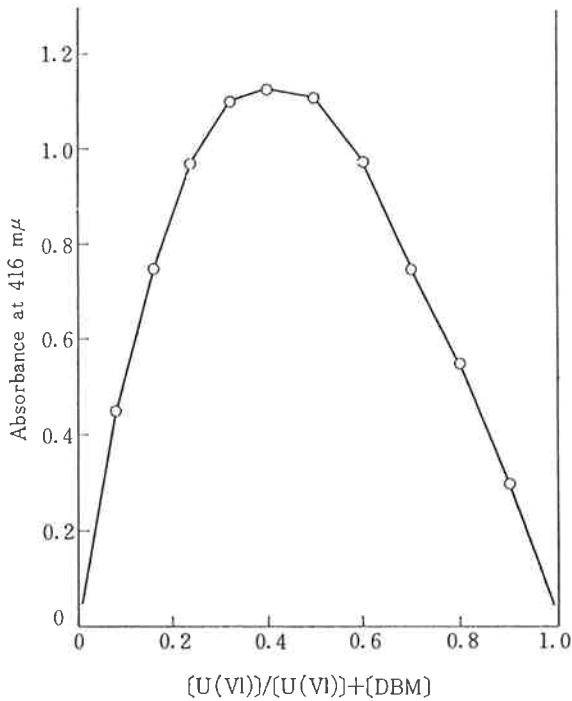


Fig. 11 Continuous variation plots
 U(VI)+DBM ; 4.0×10^{-4} mol/l
 Reference ; ethyl alcohol

(VI) 錯体の構造はいろいろ考えられる^{24) 25)}が、明確な結論は導き出せなかった。

[9] 共存イオンの影響

リン鉱石中に共存する元素、およびウラン(VI)と挙動の類似した元素についてその影響を検討した。その結果をTable 1に示す。参考にリン鉱石およびリン酸製造工程中のマッドの発光分光分析結果をTable 2に示す。

Table 1 Error produced by diverse ions in determination of uranium (VI) with dibenzoylmethane (50% of U(VI) present)

Ion	mg Added	% Error produced
Fe(III)	2	7
	10	27
	80	72
	40+ether extn. ^a	0
Cr(III)	10	-4.5
	20	-5
	40	-8.5
	20+ion exch. ^b	0
V(V)	5	1
	10	4
	20	5.5
	10+ion exch.	0

Mo(VI)	2	2	
	5	18	
	10	41	
Cu(II)	10+ether exth.	0	
	20	1	
Mn(II)	80	4.5	
	80+ion exch.	0	
Th(IV)	5	0	
	20	3	
	40	7	
	40+ion exch.	0	
Ti(IV)	0.1	2.5	
	0.2	6	
	0.5	20	
	1	38	
	2+ion exch.	0	
Zr(IV)	0.4	41	
	1	83	
	2	130	
	4+ion exch.	0	
	0.4	62	
	1	113	
Ce(III)	2	167	
	4+ion exch.	0	
	4	0	
	Rt(IV)	4	0
	Hg(II)	40	0
	Bi(II)	20	0
	Cd(II)	20	0
PO ₄ ³⁻	0.5	-1	
	1	-3	
	5	-10	
	10+ion exch.	0	
	10+Al (NO ₃) ₃	0	
F ⁻	10	-5.5	
	20	-9.5	
	40	-24	
	40	0	
	40	0	
SO ₄ ²⁻	140	2	
	280	5	
	1000	11	

a; Separated by ether extraction method

b; Separated by ion exchange method

Fe (III) Mo (VI)は前処理Aによって除去できる¹⁵⁾。
 Mn (II), Cr (III), V (V), Cu (II), Th (IV), Zr (IV),
 Ti (IV) は前処理Bによって完全に除去できる¹⁷⁾。
 F⁻ およびPO₄³⁻ は前処理Bによって除去できるが、

Table 2 The results of emission spectrometry

Detected element	Fe	Al	Mg	Ca	Si	Cu	Cr	Mn	Na	Ti	P
Phosphate rock	⦿	+-	+-	⦿	+	-	+	+	+	-	⦿
Mud	⦿	⦿	⦿	⦿	+	-	+	+	+	-	+
% in phosphate rock	0.5	1	0.2	3.8	2.5	trace				1.0	17

TOPO 抽出の際 Al (NO₃)₃ の添加によって有機相への抽出をおさえることができる¹⁴⁾。Al (III), Mg (II), Ca (II), Si (IV), Na等は TOPO によって抽出されない。

[10] 実試料分析結果

標準操作に従って実試料についてそれぞれ分析を行な

Table 3 Analytical results

Sample	U(VI) found
Sand (the River Tonda)	1 p.p.m.
Sand (the River Yaji)	1.5 p.p.m.
Mud from sea-bed (TOSO harbors)	3.5 p.p.m.
Process number	
① phosphate-rock A	70 p.p.m.
phosphate-rock B	120 p.p.m.
②	30 p.p.m.
③	15 p.p.m.
④	9 p.p.m.
⑤	20 p.p.m.
⑥	7~8 p.p.m.
⑦	7~8 p.p.m.
⑧	13 p.p.m.
⑨	7~8 p.p.m.

った結果を Table 3に, リン酸製造工程の概略を Fig. 12 に示す。

Table 3 に示すようにウランは各工程に分散されているけれども原料リン鉱石処理量および各生成量から計算すると, 原鉱中のウランは製品リン酸中に約5%, マッド廃棄物中に約10% 廃塩カル液中に約80~85%分散されていることが判った。そこで廃塩カル液中から適当な方法(例えばイオン交換法)によって, ウランを回収するとすれば, 相当量のウランが回収出来るものと思われる。

4. ま と め

原料リン鉱石中に含まれているウランがリン酸製造工程において1つの工程に濃縮され, 系外に取り出せるならば, かなり有力なウラン資源となる。そこでリン酸製造工程中のウランの分布状態を調べるために定量法を確立した。本法に従ってリン鉱石中のウラン(VI)を定量した結果, 標準偏差0.5%であった。既知量のウラン(VI)をリン鉱石試料に添加し, 定量したところ回収率98%であった。本法はウラン(VI)定量に際し最も問題となる共存イオンによる影響を除去できるばかりでなく, 精度, 感度, 再現性ともに優れており, リン鉱石中のウランの定量法として充分適用できることが判った。

本法に従ってリン酸製造工程中のウランの分布を調べた結果, 廃塩カル液中に80%以上のウランが溶存しており, 適当な分離回収法を考慮すれば相当量のウランを回収できることが判った。

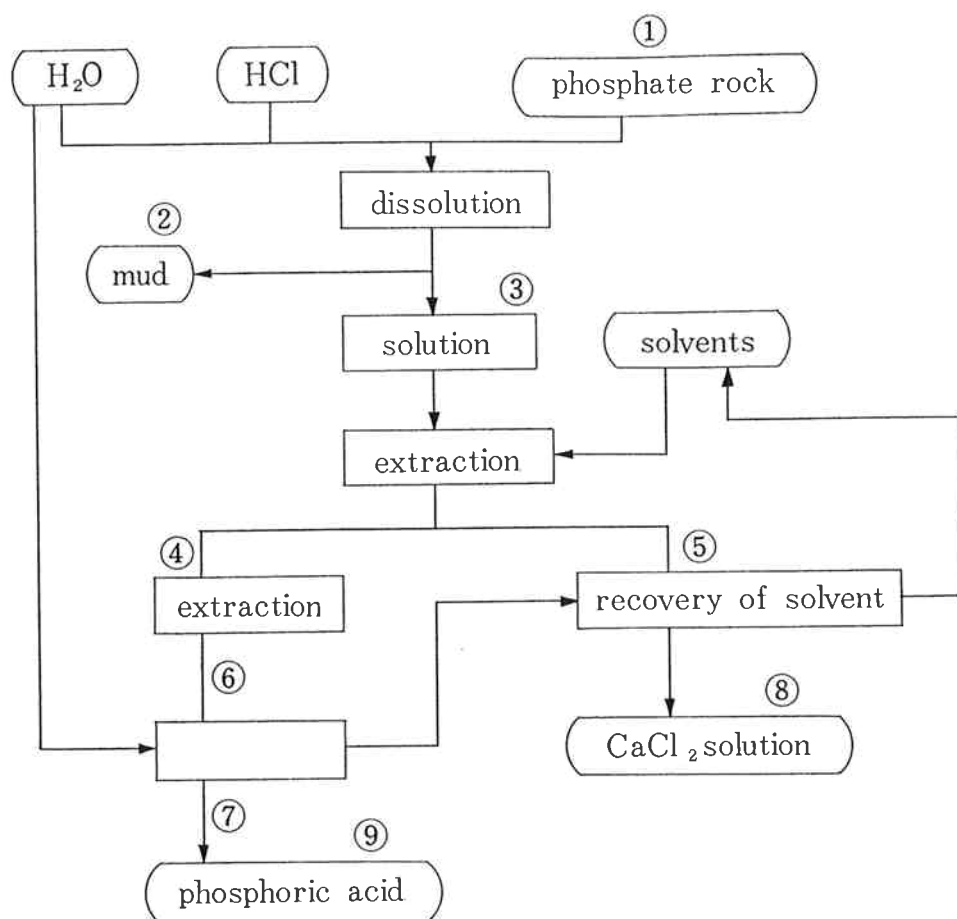


Fig. 12 The flowsheet of phosphoric acid production by IMI-TOYO SODA process

文 献

- 1) "Spectrophotometric data", 547, (1963) London Butterwoths.
- 2) 柴田雄二; "無機学全書 XVII-I 放射性元素U", 51, (1953), 丸善.
- 3) Sandell; "Colorimetric Determination of Metals", 595, (1956).
- 4) "分析化学便覧", 529, (1961), 丸善.
- 5) W. B. Smith and J. Drevery; *Analyst*, **86**, 178, (1961).
- 6) H. H. Gill, R. F. Rolf and G. W. Armstrong; *Anal. Chem.*, **30**, 1788, (1958).
- 7) A. R. Eberle and M. W. Derner; *Anal. Chem.*, **29**, 1134, (1957).
- 8) 桐栄恭二; "化学", 996, 14, (昭32).
- 9) 原; "日化", **78**, 333, (昭32).
- 10) S. Shibata, T. Matsumae, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 279, (1959).
- 11) 高木利治, 本村昭治; "東洋曹達研究報告", **6**, 75, (1962).
- 12) W. J. Maeck, G. L. Booman, M. C. Elliott and J. E. Rein; *Anal. Chem.*, **31**, 1130, (1959).
- 13) B. E. Paige, M. C. Elliott and J. E. Rein; *Anal. Chem.*, **30**, 1902, (1958).
- 14) C. A. Horton and J. C. White; *Anal. Chem.*, **30**, 1779, (1958).
- 15) Morrison and Freiser; "Solvent Extraction in *Anal. Chem.*", 129, (1957).
- 16) W. J. Meack, G. L. Booman, M. E. Kussy, and J. E. Rein; *Anal. Chem.*, **33**, 1775 (1961).
- 17) F. Tera and J. Korkisch; *Anal. Chem. Acta*, **25**, 222, (1961).
- 18) H. J. Sein, R. J. Morris and D. W. Frew; *Anal. Chem.*, **29**, 443, (1957).
- 19) S. Fisher and R. Kunin; *Anal. Chem.*, **29**, 400, (1957).
- 20) R. A. Zingaro, J. C. White; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 315, (1960).
- 21) 渡辺, 小野; 第6回放射化学討論会(1962).
- 22) 渡辺; 同討論会(1962)
- 23) ドータイト試薬解説試料, No. 303
- 24) *Chem. Rev.*, **60**, 129, (1960).
- 25) A. E. Comyns, B. M. Gathhouse. and E. Wait; *J. Chem. Soc.*, 4655, (1958).