

海水中のウラン，亜鉛，銅の分離・定量

河淵 計明*・菅家 惇**・小根国達仁**¹・森本 源**²

(*愛媛大学教育学部理科教育研究室) (**愛媛大学教育学部化学研究室)

(昭和61年10月11日受理)

Separation and Determination of Uranium, Zinc and Copper in Sea Water

Kazuaki KAWABUCHI* · Makoto KANKE** · Tatsuhito KONEKUNI**¹ · Gen MORIMOTO**²

*Laboratory of Science Education **Laboratory of Chemistry

Faculty of Education, Ehime University, Bunkyo-chō, Matsuyama, Ehime 790

(Received October 11, 1986)

SUMMARY

This paper describes a method for separating traces of uranium, zinc and copper in sea water with ion-exchange resin and determining them by spectrophotometry or atomic absorption spectrometry.

Sea water was adjusted to 0.1M with respect to hydrochloric acid, and put through a membrane filter (0.45 μ Millipore filter). 76 g of ammonium thiocyanate were dissolved in a 10 l aliquot of the acidified water, and the solution was passed through a 6 \times 1.1cm column of anion-exchange resin Dowex 1 X-8 (SCN-form). The resin was dry-ashed and the ash was decomposed with a mixture of perchloric acid and hydrofluoric acids. After removal of the acids the residue was dissolved in dilute hydrochloric acid. The resulting solution was adjusted to 0.1M in hydrochloric acid, and passed through a 10.5 \times 1.1cm column at 75 $^{\circ}$ C of cation-exchange resin Dowex 50W X-8 (H-form). At this high temperature, the adsorbed uranium was eluted with a 0.15M ammonium sulfate-0.05M sulfuric acid solution, and then adsorbed zinc and copper with a 1.0M ammonium sulfate-0.05M sulfuric acid solution.

**1 現在；愛媛県今治市南中学校

(Present address ; Minami Secondary School, Imabari, Ehime)

**2 現在；愛媛県北条市北条小学校

(Present address ; Hōjō Elementary School, Hōjō, Ehime)

The uranium in the effluent was determined spectrophotometrically with arsenazo III and the zinc and the copper were determined by atomic absorption spectrometry. As the result of addition tests, about 57% for uranium, 99% for zinc and 36% for copper were recovered by this method, and the determined values of uranium and copper were corrected on the basis of their recoveries to obtain the net contents of the elements.

A sea water sample collected from the seashore of Matsuyama City, Ehime Prefecture gave the values of $3.93 \pm 0.12 \mu\text{g U/l}$, $4.64 \pm 0.46 \mu\text{g Zn/l}$ and $0.36 \pm 0.05 \mu\text{g Cu/l}$ on a 10 l sample basis.

1 緒 言

チオシアン酸アンモニウム-塩酸系においては、多くの重金属イオンがチオシアン酸形陰イオン交換樹脂に強く吸着捕そくされる¹⁾。このことは、海水やケイ酸塩岩石などの地球化学的試料中に含まれる微量重金属元素の前濃縮に有効であり、これまで、海水²⁾、ケイ酸塩岩石³⁾中のモリブデン、タングステン、海水中の銀⁴⁾の定量への適用例を報告した。ウラン(VI)、亜鉛(II)、銅(II)なども同系で樹脂に吸着捕そくされるが¹⁾、本報は、この性質を利用して海水中に含まれるこれら三元素を同時濃縮し、分離したウランはアルセナゾIIIによる吸光光度法、亜鉛、銅は原子吸光法でそれぞれ定量しようとするものである。

天然水中のウランのイオン交換濃縮については、Korkisch らが報告したチオシアン酸形陰イオン交換樹脂を用いたチオシアン酸カリウム-アスコルビン酸系の河川水⁵⁾及びチオシアン酸カリウム系の海水⁶⁾への適用例、三宅らのキレート樹脂による海水中のウランの濃縮・分離⁷⁾、その方法をバッチ法に改めて操作の迅速化を図った大西らの方法⁸⁾がある。Korkisch らは樹脂に捕そくされた重金属チオシアンアト錯体をテトラヒドロフラン-エチレングリコールモノメチルエーテル-塩酸混合溶媒で分解後、6 M塩酸でカラムを洗い、次いで1 M塩酸でウランを選択的に溶離した。また、三宅らは pH 3に調整した海水を CyDTA (1, 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸)の存在下でウランをキレート樹脂に吸着させ、次いで5 M塩酸でウランをカラムから溶離した。大西らの改良迅速法はウランの溶離剤に3%炭酸アンモニウム溶液を使用し、アルセナゾIIIによる定量時にシュウ酸を共存させることが三宅らの方法と異っている。

これらの方法はいずれもウランをアルセナゾIIIで吸光光度定量^{9) 10)}するとき妨害となるトリウム(IV)、ジルコニウム(IV)、鉄(III)、モリブデン(VI)などの除去またはマスクングへの工夫である。海水中に含まれるこれらの元素の平均濃度 ($\mu\text{g/l}$) は、トリウム： 1×10^{-2} 、ジルコニウム： 3×10^{-2} 、鉄：2、モリブデン：10とされており¹¹⁾、また、本報で検討した濃縮・分離系では、これらの元素もウランと類似の吸着挙動を示すことから¹⁾、ウランを選択的に分離することが必要である。既報の研究では上述のように、吸着系または溶離系でウランの単離が検討されているが、本報では、これらの元素を吸着した樹脂を灰化して供試料とし、次いで硫酸アンモニウム-硫酸系陽イオン交換法¹²⁾でウランを選択的に分離する方法を検討した。

本法で、ウランと同時に濃縮・分離される亜鉛と銅についても、海水からのイオン交換濃縮法が既に報告されている^{13) ~16)}。いずれの方法も、キレート樹脂上に数種の重金属元素とともに吸着捕そく後、希硝酸で他元素と同時に溶離してフレイムまたは黒鉛炉原子吸光法で亜鉛、

銅を定量するものである。原子吸光法では他元素の共存があまり問題とならないことから、本報においても陽イオン交換法でウランを溶離後、亜鉛と銅を同時に溶離してフレイム原子吸光法で定量することとした。

確立した方法は、使用海水量が10 l と多く、また、前濃縮に使用した樹脂の灰化、次いで陽イオン交換法によるウラン、亜鉛、銅の分離と操作がやや煩雑であるが、特に、大量の試料水を処理する場合には有効と思われる。実際試料に適用したところ、ウラン、亜鉛、銅とも文献値に近い値が得られたので、その結果を報告する。

2 実 験

2. 1 試薬類

試薬類は市販特級品をそのまま使用した。ただし、金属標準溶液の調製や樹脂の処理に用いる塩酸は蒸留精製したものを使用した。

2. 1. 1 金属標準溶液

ウラン(VI)：硝酸ウランを0.1M塩酸に溶解して約2000 p.p.m. の溶液を調製した。重量法¹⁷⁾で標定した結果、本液はU：2.06 mg/ml であった。標準溶液は原液を0.1M塩酸で希釈して調製した。

亜鉛(II)：塩化亜鉛(II)を0.1M塩酸に溶解して約1000 p.p.m. の溶液を調製した。キレート法¹⁸⁾で標定した結果、本液はZn：1.14 mg/ml であった。標準溶液は原液を0.1M塩酸で希釈して調製した。

銅(II)：塩化銅(II)を0.1M塩酸に溶解して約1000 p.p.m. の溶液を調製した。キレート法¹⁹⁾で標定した結果、本液はCu：1.10 mg/ml であった。標準溶液は原液を0.1M塩酸で希釈して調製した。

原子吸光分析用亜鉛、銅標準溶液：亜鉛、銅の標準溶液を1.0M硫酸アンモニウム-0.05M硫酸混液で希釈して調製した。

2. 1. 2 その他

アルセナゾIII溶液：ドータイト試薬アルセナゾIIIを純水に溶解して0.1%溶液を調製し、使用時は純水で希釈して0.01%として用いた。

イオン交換樹脂

SCN 形陰イオン交換樹脂：純水に一夜浸して膨潤させた Dowex 1-X8 (100~200メッシュ, Cl 形) の約200 ml を内径2.5 cm のクロマト管に移して1.2M塩酸 2 l を通した後、塩化物イオンを検出しなくなるまで水洗する。次いで1 Mチオシアン酸アンモニウム溶液 2 l を流入して樹脂を SCN 形に変え、チオシアン酸イオンを検出しなくなるまで水洗する。吸引脱水後、赤外線ランプ下で乾燥し、飽和臭化カリウムを入れたデシケータ中に保存した。

H形陽イオン交換樹脂：純水に一夜浸して膨潤させた Dowex 50W-X8 (100~200メッシュ, H形) の100 ml を内径2.5 cm のクロマト管に移し、0.5M塩酸-1 Mチオシアン酸アンモニウム溶液 1 l を通して不純物として含まれている鉄を除き、チオシアン酸イオンを検出しなくなるまで水洗する。次に3 M塩酸 2 l を流入して樹脂をH形にもどし、塩化物イオンを検出しなくなるまで水洗する。吸引脱水し、赤外線ランプ下で乾燥後、飽和臭化カリウム溶液の入ったデシケータ中に保存した。

2. 2 装置

イオン交換カラム(1)：石英ガラス綿を底部に詰めた外とう管付ガラス製クロマト管（内径：1.1cm）に SCN 形陰イオン交換樹脂 3 g を純水でかゆ状にして流入して作った。

イオン交換カラム(2)：(1)と同じクロマト管に H 形樹脂 6 g をかゆ状にして流入して作った。

分光光度計：日立製 124 型を使用し、吸収セルは光路長 10 mm のものを用いた。

電気炉：ヤマト製 FM・21 型マッフル炉を使用した。

2. 3 操作

2. 3. 1 金属イオンの定量

ウラン⁹⁾：10 μg 以下のウランを含む溶液に 0.1% アスコルビン酸溶液 1 ml を加えて 5 分間放置後、希アンモニア水（1+10）で pH を 1.5~2.0 に調整する。次いで、0.01% アルセナゾ III 溶液 1 ml を加え、純水で 50 ml に希釈して 1 時間放置後、純水を対照液として 650 nm で吸光度を測定した。

亜鉛(II)、銅(II)：原子吸光分析における測定条件は、測定波長：亜鉛；213.8 nm，銅；324.8 nm，中空陰極ランプ電流：亜鉛；8 mA，銅；10 mA とし、炎は共通して、アセチレン：2.5~3 l/min (0.5 kg/cm²)，空気：13 l/min (1.8 kg/cm²) に調整して生成するものを用いた。

2. 3. 2 分布係数の測定

バッチ法：容量 100 ml の共栓付三角フラスコに約 1 g の樹脂を精秤してとり、0.1M 塩酸性の海水をマトリックスとした 0.001~1.0M チオシアン酸アンモニウム溶液 40.0 ml と金属イオン溶液 1.0 ml (金属イオン量：1~2 mg) を加える。25℃で 20 時間振とう後、濾過して濾液中の金属イオン量を測定し、次式から分布係数 (Kd) を算出した。

$$Kd = \frac{\text{樹脂相中の金属イオンの量} \times \text{液相の体積}}{\text{液相中の金属イオンの量} \times \text{樹脂相の質量}} \quad (\text{ml/g})$$

カラム法：一定量の樹脂でカラムを作り、分布係数を測定しようとする溶液系でコンディショニングを行ない、カラム上端に金属イオン溶液 1 ml を浸透させる。溶離液を流入し、流出液中の金属イオンを定量して次式から分布係数 (Kd) を算出した。

$$Kd = \frac{\text{金属イオンの最大溶出点-間隙液量}}{\text{樹脂の質量}} \quad (\text{ml/g})$$

2. 3. 3 ウラン、亜鉛、銅の海水からの陰イオン交換濃縮と陽イオン交換分離

採水後、直ちに海水 10 l に対して 100 ml の割合で濃塩酸を加えて試料水とし、ミリポアフィルター（ポアサイズ：0.45 μ ）で濾過する。濾過海水 10 l にチオシアン酸アンモニウム 76 g を溶解してカラム(1)に 3~4 ml/min の流速で通す。樹脂を白金蒸発皿に移し、湯浴上で加熱して水分を除き、電気炉に入れて 200℃で 2 時間、500℃で 12~13 時間、800℃で 8~9 時間加熱して樹脂を灰化する。

次いで、灰分にフッ化水素酸 2 ml，過塩素酸 3 ml を加え、ホットプレート上で加熱して灰分を溶解する。加熱を続けて過塩素酸を除き、残留物を少量の希塩酸に溶解して、皿の洗液も合わせて 0.1M 塩酸性に調整後、75℃に保温したカラム(2)に流入する。流出液は捨て、

次に，0.15M硫酸アンモニウム－0.05M硫酸溶液を流入して，60～110 ml の間の流出液を捕集してウランの定量に供試した。

次いで，1.0M硫酸アンモニウム－0.05M硫酸溶液30mlを流入して亜鉛と銅を同時に溶離し，流出液を亜鉛と銅の原子吸光分析に供試した。

3 結果と考察

3.1 ウラン(VI)，亜鉛(II)，銅(II)のSCN形陰イオン交換樹脂への吸着

バッチ法により，チオシアン酸アンモニウムの濃度を変えてウラン(VI)，亜鉛(II)，銅(II)のSCN形陰イオン交換樹脂に対する分布係数を測定した結果をTable 1に示す。

表示のように，三元素ともチオシアン酸イオンの広い濃度範囲にわたって高い分布係数を示し，樹脂に強く吸着捕そくされることがわかる。これらの元素のCl形陰イオン交換樹脂に対するイオン交換挙動は塩酸系で既に調べられており，その結果は成書^{20) 21)}にも引用されているが，低塩酸濃度域では三元素とも分布係数は小さく，樹脂への吸着性を示していない。従っ

Table 1 Distribution coefficients of uranium (VI), zinc (II) and copper (II) on Dowex 1-X8 (SCN-form) in ammonium thiocyanate media

Ion	Concentration of NH ₄ SCN in 0.1 M HCl sea water (M)				
	0	0.001	0.01	0.1	1.0
U (VI)	1.9×10^3	2.0×10^3	4.1×10^3	8.3×10^3	$>1.0 \times 10^4$
Zn (II)	$>1.0 \times 10^4$	$>1.0 \times 10^4$	$>1.0 \times 10^4$	$>1.0 \times 10^4$	5.0×10^3
Cu (II)	$>1.0 \times 10^4$	$>1.0 \times 10^4$	$>1.0 \times 10^4$	$>1.0 \times 10^4$	$>1.0 \times 10^4$

て，SCN形樹脂を使用し，チオシアン酸イオンを共存させることは，これらの元素の樹脂への吸着性を著しく増大させることがわかる。本報では，ウラン，亜鉛，銅を同時に海水から濃縮することを目的としていることから，Table 1の結果をもとに，0.1M塩酸－0.1Mチオシアン酸アンモニウムに海水を調整して，SCN形樹脂3gで作ったカラムに流入することとした。

3.2 ウランの選択的イオン交換分離

H形陽イオン交換樹脂を使用する場合，ウラン(VI)は，硫酸アンモニウム－硫酸系で溶離に適当な大きさの分布係数を示し，また，ジルコニウム(IV)，モリブデン(VI)の分布係数はウラン(VI)よりも小さく，鉄(III)，トリウムでは若干大きいことが知られている¹²⁾。このことから，アルセナゾIIIによるウランの吸光光度定量時に問題となるこれらの元素とウランとのイオン交換分離を期待できるが，亜鉛(II)，銅(II)を含めて，再度，0.20M硫酸アンモニウム－0.05M硫酸溶液における分布係数をカラム法により，75℃で測定した。その結果，それぞれの分布係数は，ウラン(VI)；8.2，鉄(III)；10.7，トリウム(IV)；11.5，銅(II)；37.0，亜鉛(II)；44.5，カドミウム(II)；55.7，ランタン(III)；>100となり，ウランと鉄，トリウムの分離が困難であることがわかった。

そこで，硫酸アンモニウムの濃度を0.15Mに低下させ，樹脂2gで作ったカラムでウラン(VI)と鉄(III)の溶離曲線を求めたところ，Fig.1に示すように，分布係数の差は大きくなったが，

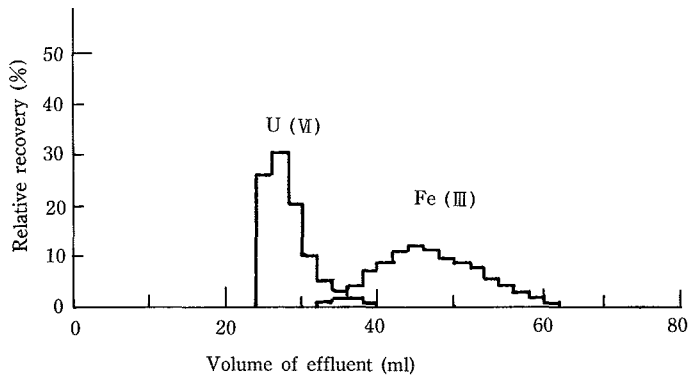


Fig. 1 Elution of U (VI) and Fe (III) from a 3.5×1.1 cm column of cation exchange resin (H-form) at 75°C
Eluate ; $0.15 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 0.05 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$

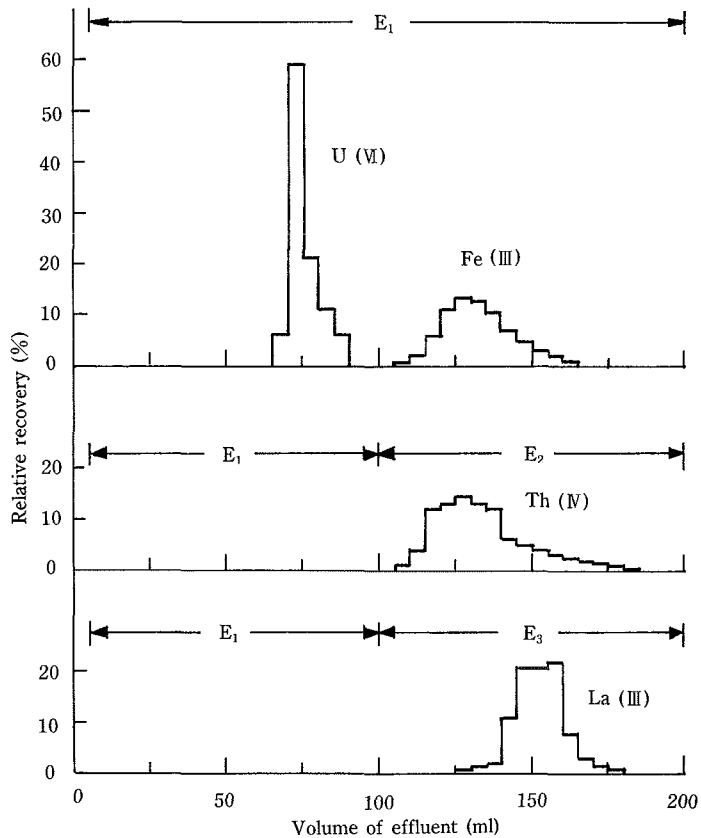


Fig. 2 Separation of uranium from other metal ions on a 10.5×1.1 cm column of cation exchange resin (H-form) at 75°C
E₁ ; $0.15 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 0.05 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$
E₂ ; $0.20 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 0.05 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$
E₃ ; $0.50 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 0.05 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$

なお，両者間に相互汚染が認められた。ここで，Fig.1 の溶離曲線をもとに，両者の分離に必要なカラムサイズを Beukenkamp らの式^{22) 23)} によって求めたところ，樹脂5.1 gで作ったカラムが適当であることがわかった。実際には，若干の余裕をみて，樹脂6 gでカラムを作り，ウラン(VI)，鉄(III)，その他の元素の溶離挙動を調べた結果を Fig.2 に示す。ウランを鉄やトリウムから分離できることがわかる。

さらに，同溶離条件におけるモリブデン(VI)，亜鉛(II)，銅(II) の挙動を調べた結果を Fig.3 に示す。本法により，モリブデンからもウランを分離できることがわかる。亜鉛(II) と銅(II) は上述のように分布係数が大きいことから，ウランよりも遅れて流出するため，ここでは，ウランの溶離完了後，硫酸アンモニウムの濃度を高めて亜鉛と銅を同じフラクションに溶出させた。この場合，鉄，トリウムなども同時に溶出すると思われるが，海水に含まれるこれらの元素量は極微であり，また，亜鉛と銅は原子吸光法で測定するので定量上問題はないと思われる。

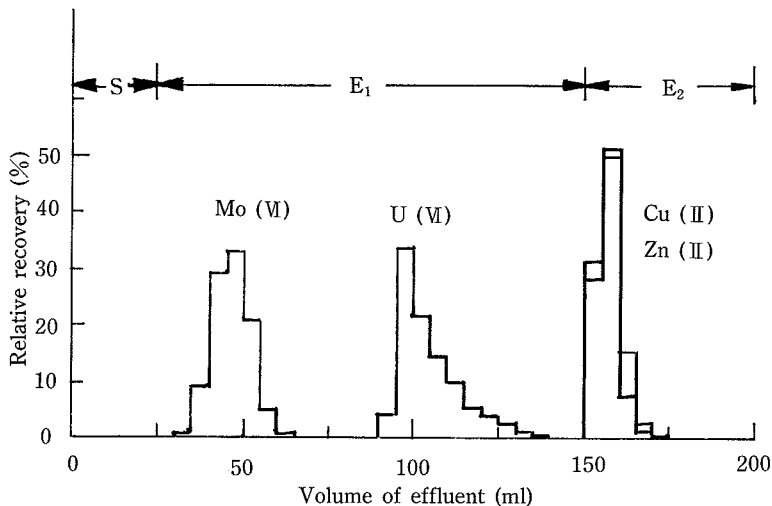


Fig. 3 Separation of Mo (VI), U (VI) Zn (II) and Cu (II) on a 10.5 × 1.1 cm column of cation exchange resin (H-form) at 75°C
 S ; Sample solution and washings
 E₁ ; 0.15 M (NH₄)₂SO₄ - 0.05 M H₂SO₄
 E₂ ; 1.0 M (NH₄)₂SO₄ - 0.05 M H₂SO₄

3. 3 海水中のウラン，亜鉛，銅の定量

海水に含まれるウラン，亜鉛，銅を 2. 3. 3 の操作に従って分離し，測定した結果を Table 2 に示した。

3 回の測定におけるウランの実測値の平均値は，海水10 l について22.4 μg，亜鉛では，ウランの添加試験時の分も含めて51.3 μg，同じく銅では3.1 μg である。これらの値と添加

Table 2 Determination of uranium, zinc and copper in sea water
(All values in $\mu\text{g}/10\text{ l}$)

Run	Added (μg)			Found (μg)		
	U (VI)	Zn (II)	Cu (II)	U (VI)	Zn (II)	Cu (II)
1				23.0	47.3	(13.6)
2				21.7	53.5	3.2
3				22.5	57.5	3.2
4	30.0			39.3	51.9	2.9
5	30.0			39.4	46.4	(9.1)
6		57.0	11.0		95.0	6.8
7		57.0	11.0		94.3	5.1
8		57.0	11.0		134.1	9.1
9	30.0			36.6		
10	30.0			41.8		
11	30.0			37.6		

Values in parentheses are suspected to be contaminated.

In the run 9 through 11, the resin used for the preconcentration was dry-ashed in a quartz dish and the ash was decomposed with aqua regia.

試験での実測値平均から、本法における各元素の全操作を通しての回収率を求めると、ウラン；57%，亜鉛；99%，銅；36%となる。ウラン、銅の回収率の低い原因として、ウランではカラム(2)単独で実験してもその回収率が約71%と低く、一部がカラムに残ること、銅の場合は、カラム(2)からの回収率は100%に近いが、それまでの操作で白金蒸発皿を灰化に使用したことによる損失などが考えられる。

純水を用いて空試験を行ない、実測値を回収率で補正すると、それぞれのブランク値は、ウラン；0.0 μg ，亜鉛；5.4 μg ，銅；5.0 μg であった。

Table 2 の実測値（ウラン；Run 1-3，亜鉛；Run 1-5，銅；Run 2-4）を各元素の回収率で補正し、試薬ブランク値を除いて求めた各元素の海水 1 l 当りの含有量を文献値とともに Table 3 に示す。

試料海水の採水場所、採水時などが異なることから、本報の値と文献値とを厳密に比較することは困難であるが、ウランの含有量は文献値とよく一致し、この元素は、採水場所に関係なくその含有量がほぼ一定していることがわかる。一方、亜鉛や銅では、採水場所、採水時によって大きく変動しており、本報の値もその範囲内にあるが、これらの元素は環境によって含有量が変化し易いことを推察できる。

本法による各元素の定量値の相対標準偏差は、ウラン；3.1%，亜鉛；9.9%，銅；13.9%となり、煩雑な操作にもかかわらず再現性は比較的良好である。なお、Table 2 の Run 9-11 のウラン実測値は、添加試験において前濃縮に使用した樹脂を石英製蒸発皿で灰化し、灰分を王水処理後、カラム(2)でウランを分離、測定して得た値である。Run 4, 5 の値と比較して、灰化容器の材料や灰分の処理法による差異はないように思われる。

3. 4 試料水の保存

採水した試料を保存するとき、微量重金属元素の容器壁への吸着防止策として、一般に、試料水の pH を 1 前後に調整することが有効とされている。ウランや亜鉛の器壁への吸着挙動については、既にRobertson³⁰⁾ が海水を用いてトレーサ実験で検討しており、亜鉛は酸性にし

Table 3 Content of uranium, zinc and copper in sea water

Element	Content ($\mu\text{g/l}$)	Reference
U	4.04, 3.81, 3.95 (av. 3.93 ± 0.12)	This work
	3.63	Miyake et al (1963) ⁷⁾
	3.34	Ogata et al (1970) ²⁴⁾
	3.40 ± 0.12	T. Hashimoto (1971) ²⁵⁾
	2.62	Korkisch et al (1975) ⁶⁾
	3.20	Ōnishi et al (1977) ⁸⁾
	3.0	Hirose et al (1978) ²⁶⁾
	4	Fujinami et al (1979) ²⁷⁾
	2.94	Sugimura et al (1981) ²⁸⁾
Zn	4.24, 4.86, 5.27, 4.70, 4.15 (av. 4.64 ± 0.46)	This work
	2.5~5.0	Kawabuchi et al (1976) ¹³⁾
	4.8 ± 0.3	Kingston et al (1978) ¹⁴⁾
	0.01~0.63	Bruland et al (1979) ¹⁵⁾
	3.30 ± 0.58	Sturgeon et al (1980) ¹⁶⁾
	3.28	ibid
	1.5 ± 0.4	Sturgeon et al (1980) ²⁹⁾
Cu	0.39, 0.39, 0.31 (av. 0.36 ± 0.05)	This work
	0.2~1.5	Kawabuchi et al (1976) ¹³⁾
	2.0 ± 0.1	Kingston et al (1978) ¹⁴⁾
	0.1~0.24	Bruland et al (1979) ¹⁵⁾
	0.91 ± 0.06	Sturgeon et al (1980) ¹⁶⁾
	1.20	ibid
	0.7 ± 0.2	Sturgeon et al (1980) ²⁹⁾

Sea water used in this work was collected at the seashore of Matsuyama, Ehime, on May 23, 1985.

なくても安定なこと，ウランは酸性にしても2週間後ぐらいから徐々に吸着が進むことが示されている。また，銅については微酸性（ $\text{pH} \approx 3$ ）に保つことが器壁や浮遊物への吸着防止に役立つことがSiebert³¹⁾らによって報告されている。

本報においても，汎用するポリエチレン製容器壁へのウラン(VI)の吸着性を追試したが，その結果をFig.4に示した。試料水は，ミリポアフィルターで濾過した海水にウラン(VI)を添加して，濃度を5 p.p.m.にしたものである。図からわかるように，ウランの器壁への吸着はpHに関係なく長期間にわたって認められず，このことはトレーサスケルで行なったRobertsonの結果と一致しない。その理由として，本法では測定法の制約からウランの濃度をp.p.m.レベルとRobertsonの濃度に比べて極端に高くしたことが考えられる。このように実験の範囲では吸着によるウランの減少は認められなかったが，p.p.b.レベルでは損失の恐れもあり，特に，銅の場合はpHを小さくして吸着を防ぐ必要があるので，本法では採水後，直ちに濃塩酸を添加して $\text{pH} \approx 1$ の状態での保存することとした。

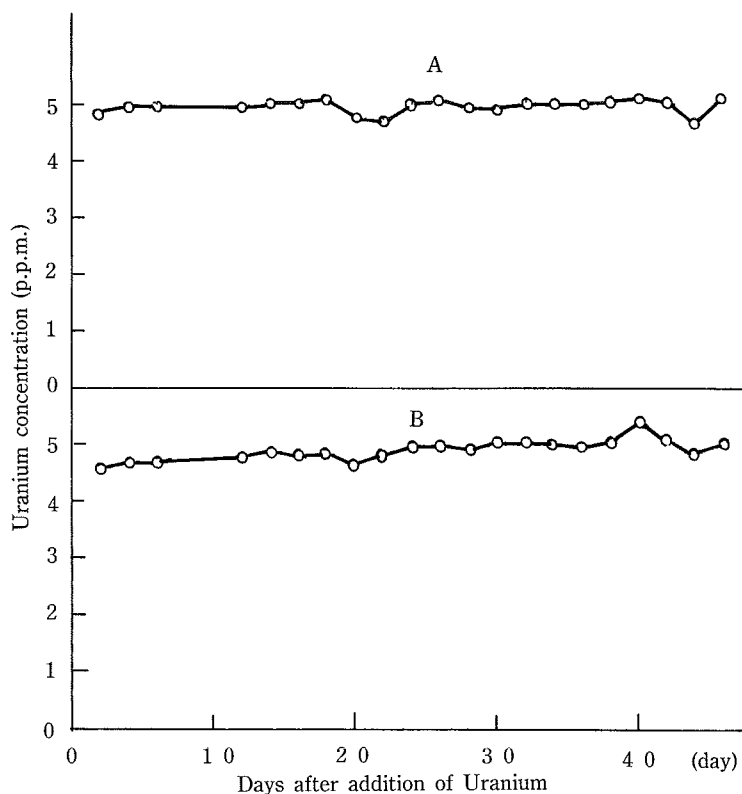


Fig. 4 The adsorption of U (VI) onto the polyethylene bottle surface
 A ; Sea water adjusted to pH 1 with hydrochloric acid
 B ; Sea water

文 献

- 1) K. Kawabuchi, H. Hamaguchi, R. Kuroda, *J. Chromatogr.* **17**, 567 (1965).
- 2) K. Kawabuchi, R. Kuroda, *Anal. Chim. Acta*, **46**, 23 (1969).
- 3) K. Kawabuchi, R. Kuroda, *Talanta*, **17**, 67 (1970).
- 4) K. Kawabuchi, J. P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, **65**, 271 (1973).
- 5) J. Korkisch, L. Gödl, *ibid*, **71**, 113 (1974).
- 6) J. Korkisch, I. Steffan, *ibid*, **77**, 312 (1975).
- 7) Y. Miyake, Y. Sugimura, T. Uchida, *J. Geophys. Res.*, **71**, 3083 (1966).
- 8) 大西勝利, 堀 良万, 泊 康雄, *分化*, **26**, 74 (1977).
- 9) 大西 寛, 樋田行雄, *同上*, **18**, 592 (1969).
- 10) 深町和美, 小原人司, 石橋信彦, *同上*, **21**, 1165 (1972).
- 11) J. P. Riley, G. Skirrow Ed., "Chemical Oceanography", 2nd Ed., Vol. 1, p.418 (1975), (Academic Press London).
- 12) K. Kawabuchi, T. Itō, R. Kuroda, *J. Chromatogr.*, **39**, 61 (1969).

- 13) 河淵計明，菅家 惇，村岡竜秀，山内美和子，分化， **25**, 213 (1976).
- 14) H. M. Kingston, I. L. Burnes, T. J. Brady, T. C. Rains, M. A. Champ, *Anal. Chem.*, **50**, 2064 (1978).
- 15) K. W. Bruland, R. P. Franks, G. A. Knauer, J. H. Martin, *Anal. Chim. Acta*, **105**, 233 (1979).
- 16) R. E. Sturgeon, S. S. Berman, A. Desaulniers, D. S. Russel, *Talanta*, **27**, 85 (1980).
- 17) W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, H. A. Bright, J. I. Hoffman, "Applied Inorganic Analysis", 2nd Ed., p.468 (1955), (John Wiley & Sons Inc., New York).
- 18) 上野景平, "キレート滴定法", p.238 (1962), (南江堂).
- 19) 同上, p.254.
- 20) 垣花秀武, 成田耕造編, "最新イオン交換", p.180 (1962), (広川書店).
- 21) O. Samuelson, "Ion Exchange Separation in Analytical Chemistry", p.311 (1963), (Almqvist & Wiksell, Stockholm, John Wiley & sons Inc., New York).
- 22) J. Beukenkamp, W. Rieman III, S. Lindenbaum, *Anal. Chem.*, **26**, 505 (1954).
- 23) 日本分析化学会近畿支部編, "新版機器分析実験法", p.426 (1962), (技研社).
- 24) 尾方 昇, 井上信子, 日海誌, **23**, 148 (1970).
- 25) T. Hashimoto, *Anal. Chim. Acta*, **56**, 347 (1971).
- 26) A. Hirose, D. Ishii, *J. Radioanal. Chem.*, **46**, 211 (1978).
- 27) 藤波雅久, 長島弘三, 杉谷嘉則, 分化, **28**, 616 (1979).
- 28) Y. Sugimura, M. Mayeda, *Meteorol. and Geophys.*, **32**, 167 (1981).
- 29) R. E. Sturgeon, S. S. Burman, J. A. H. Desaulniers, A. P. Mykytiuk, J. W. McLaren, D. S. Russell, *Anal. Chem.*, **52**, 1585 (1980).
- 30) D. E. Robertson, *Anal. Chim. Acta*, **42**, 533 (1968).
- 31) R. J. Siebert, D. N. Hume, *ibid*, **123**, 335 (1981).