

天然水中の極低レベルトリチウム測定のための基礎的研究  
—トリチウムの電解濃縮における<sup>2</sup>D-NMRの利用—

橋本哲夫\*・野中雅史\*・酒井裕二\*  
重富潤一\*・青木滋\*\*・佐藤修\*\*

Fundamental experiments for measurements of extremely low-level tritium  
concentration in natural water

—Application of <sup>2</sup>D-NMR in electrolytic enrichment of tritiated water—  
by

Tetsuo HASHIMOTO, Masafumi NONAKA, Yūji SAKAI  
Jun-ichi SHIGETOMI, Shigeru AOKI and Osamu SATŌ

(Abstract)

The electrolytic enrichment method has been widely used in many laboratories in order to measure accurately the naturally occurring low-level tritium concentration. However, it is not only impossible to determine the practical enrichment factor of tritium for each cell, but also separation factors of tritium are greatly influenced by experimental factors, such as the surface condition and electrolytical history of the electrode, applied current density, temperature, and so on.

In this report, firstly a simple and conventional determination of deuterium was established by using a NMR (Nuclear Magnetic Resonance) apparatus, combined with an internal standard of deuterated acetone. It was verified that this method is applicable to the determination of deuterium concentration ranging from about 150ppm (corresponding to average deuterium concentration in natural water) to 1300ppm; the measurement of accuracy being about  $\pm 4\%$ . Subsequently, since deuterium together with tritium is also enriched during the electrolytic procedure, the enrichment factor of deuterium for each cell was taken into account as an indicator in place of tritium enrichment. After the electrolytic enrichment, the deuterium concentration in the residual water samples could be directly measured by the NMR method, while tritium concentrations were also determined by a liquid scintillation counting method.

Finally, the relationship between  $\alpha$  and  $\beta$ , corresponding to the separation factors of deuterium and tritium, respectively, was evaluated for Ni-Ni and Ni-Fe electrodes as illustrated in Fig.7. It was concluded that the Ni-Fe electrode gives a preferably higher enrichment factor for tritium than Ni-Ni electrode, although there remain the problems related to dissolution of the anode material during the electrolysis.

---

\*新潟大学理学部化学科      \*\*新潟大学積雪地域災害研究センター

Key words : Low-level tritium, Electrolytic enrichment, Deuterium, NMR (Nuclear Magnetic Resonance), Enrichment factor, Separation factor.

キーワード：低レベルトリチウム， 電解濃縮， 重水素， NMR（核磁気共鳴吸収）， 濃縮率， 分離係数。

## い ま え が き

水素の同位体には、プロチウム ( $^1\text{H}$ ) の他に安定同位体の重水素（以下Dと略記）および宇宙線と空気成分との相互作用に起源を持つ半減期12.3年の $\beta$ -放射体トリチウム（以下Tと略記）が存在する。これらの同位体の大部分は水の形で存在するため、DおよびTの挙動を探ることは地下水や湧水などの天然水に関する水理学的、水文学的知見を得るための有力な手段であり、特にTは近年発展してきた液体シンチレーション計数法を使用することにより低レベルT濃度の測定が可能であるばかりか、他の方法では得られない滞水年代や滞水量変動などの時間的情報をも得ることが可能となる。

先の報告において、Tの地盤、地すべり災害研究への利用をめざし、降雨雪中や大気中水分中のT濃度（橋本ら，1984）や地すべり地における湧水中のT濃度と溶存イオン濃度の季節変動や水溶性天然ガス付随水中の極低T濃度の測定を行ってきた（橋本ら，1985，1986）。これらの測定経験からすれば、天然水中のT濃度は概ね数10pCi/l以下と極低レベルであり\*、直接液体シンチレーションカウンターで測定を行っても計数値が小さくバックグランド計数の寄与も大きくなり、十分な精度を持つ計数値を得るためには相当な時間が必要となるなど、より信頼性の高いT濃度を得ることは困難である。よってこのような低レベルのTを精度よく測定するためには電解濃縮の併用が必要となる。

当研究室においても近年電解濃縮装置を試作し、電解の基礎条件を検討するとともに（橋本ら，1985）、実際に天然水に適用しT濃度の測定を行ってきた。しかし、電解濃縮の際の問題は濃縮率の決定法にあり、濃縮の目安となる $\beta$ 値（Tの分離係数）が電極の材質や表面状態、電解履歴、電流密度、温度などの様々な条件により大きく変動することが報告されている。このため、現在広く用いられているT濃度既知の溶液からの $\beta$ 値を、同時に電解濃縮した数個以上に亘る未知試料のセルに適用するという方法では、必ずしも正しい補正値が得られない可能性もあり、最終的に得られるT濃度の信頼性も少なくなる。したがって、ここでは特に現在直接測定不可能となっている20pCi/l以下の天然水のT濃度の信頼性のある測定を可能にするために、各セルについて濃縮率を決定する必要があると考え、電解の際にTとともに濃縮されるDに注目して、Hに対するDの濃縮率をTの濃縮率の決定に用いることを検討した。

本報告では、まずはじめにDの測定を天然レベルからNMR（核磁気共鳴吸収）で試み簡便なD測定法の確立をめざした。また、電解濃縮には従来のNi-Ni電極に加えて新たに濃縮率が高いとされているNi-Fe電極を製作し、電極のちがいがからTの濃縮特性を調べるとともにNMRを濃縮後のDの測定に適用してみた。その結果、NMRは簡便なD測定法となることがわかり、分析誤差4%程度での定量が可能であった。また、電解濃縮の際のD測定にも十分適用でき、Dの濃縮率を求めるのに有効であった。さらに電極の面では、Ni-Fe電極は高い分離係数を与える反面、再現性がよくない傾向を示していた。

\* 通常の天然水では計数率は1cpm以下であり、計数効率を13%とするとT濃度は概ね80pCi/l以下に相当する。

## II 実験方法

### 1. NMRによるDの測定法

測定装置はパルスFT-NMR (JEOL, MODEL FX90Q) を使用しており、D核の共鳴周波である13.71MHzのRFパルスを照射することによって一度に広いケミカルシフトに渡って励起を起こさせるようになっている。ついで、励起の際の吸収周波数を検出することにより得られる自由誘導減衰信号をフーリエ変換することでNMRスペクトルを得ることができる。

まず始めに、天然水中のDをNMRで検出するため、測定条件を検討した。図-1に今回使用した試料管の模式図を示す。D濃度を求める際、試料水(約3ml)中のDのピークのみから濃度を決定することはNMRの条件設定上困難であるため、Dのケミカルシフトを考慮してDでラベルしたアセトン(以下重アセトンと略記)を外部標準として選んだ。また、重アセトンは水に不溶であることから内径2mmガラスキャピラリーに封入して用いることにした。さらに天然レベルのDは150ppm程度であるため、測定には多数回の積算が必要となる。そのために試料を30%LiNO<sub>3</sub>溶液として<sup>7</sup>Liによって内部ロックをかけ磁場の安定化をはかり、多数回の積算が可能であるよう配慮した。

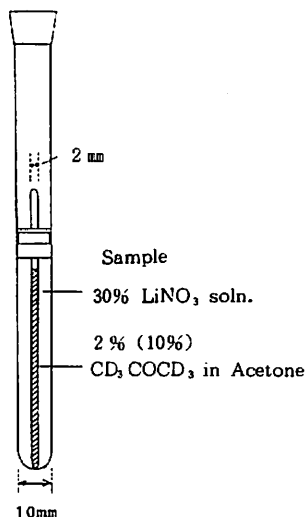


図-1 D濃度測定用NMR試料管  
Fig. 1 Schematic diagram of NMR sample tube for measurement of deuterium concentration.

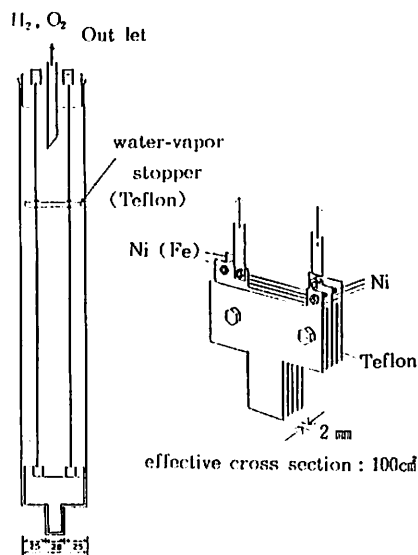


図-2 T電解濃縮用多極式電解セル  
Fig. 2 Electrolytic cell and multi-plates electrode for electrolytic enrichment.

### 2. Tの電解濃縮

Tの電解濃縮には、図-2に示すガラス電解セルおよび3枚の1mm厚Ni板からなる陽極と2枚のNi板またはFe板からなる陰極を、テフロンボルトで各電極間を2mmに保ち固定した多極式電極を用いている。この電極の有効断面積は100cm<sup>2</sup>としてあり、電解液がほぼ60mlまでに減少しても電流密度を一定に保つことができる。またセル中央部には、電解中の水滴や蒸気の損失を減少させるためにテフロン製のストッパーを取り付けてある。電極表面の化学処理はマーシャルブライト液と10N HClで行い、腐蝕性物質が発生するのをできるだけ防ぐように、化学処理後すぐ電解槽に組み込んだ。

今回の実験には、KUR(京都大学原子炉実験所)冷却水(T濃度、557dpm/ml)を200倍程度希釈

したT水600gにNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を6.0g加えたものを電解液とし、6本同時に冷却器 (Taitec, CML-I)で4℃に保った水槽に組み込み、電極間を直列につないで直流安定化電源 (Metronics, MSV70A-10)から常時10Aの電流をかけ、電流密度0.1A/cm<sup>2</sup>の条件下で約6.7日電解を行った。

### 3. T, Dの測定

電解濃縮後、試料水にCO<sub>2</sub>ガスを約2時間通じて中和後蒸留を行い、不純物を除去したものを測定試料とした。Tについては、濃縮前の試料水と同様に40mlを100mlテフロンバイアルに取り、液体シンチレーター (Aquasol-II)を60ml加えて50℃に温め混合し、2~3日放置後液体シンチレーションカウンター (Aloka LSC-LB1)で200分計数した。クエンチングの補正は、バイアル外部から<sup>137</sup>Csのγ線を照射してコンプトン電子の波高分布を取り、その重心チャンネルから計数効率を求め絶対壊変率を算出した (橋本ら, 1987)。Dについては、前に述べた条件によりNMRにて測定した。

## III Tの電解濃縮の原理

DおよびTを含んだ試料水を電解すると同位体効果が働き、分子量の重いHDOおよびHTOが濃縮される。これが電解濃縮の原理であるが、両者の濃縮の度合は電解条件や電極の表面状態など様々な条件に支配されており、実際は同位体分離係数 $\alpha$ 、 $\beta$ として表わすことができる。 $\alpha$ と $\beta$ は(1)式で表わされる関係にあり、電解濃縮後の体積濃縮率 $V/V_0$ 、Dの濃縮率 $d/d_0$ 、Tの濃縮率 $t/t_0$ を求めることによつて算出できる。

$$\frac{V}{V_0} = \left( \frac{dV}{d_0 V_0} \right)^\alpha = \left( \frac{tV}{t_0 V_0} \right)^\beta \dots\dots\dots(1)$$

従来は、T濃度既知のセルの濃縮率を求めて他の全てのセルに適用していたが、 $\beta$ 値の再現性を見る限りでは、必ずしも正しい補正法とはならない可能性も考えられる。そこで、NMRによるDの測定を電解前後の試料に適用することを試み、 $\alpha$ 値 (Dの分離係数)を各セルについて求めようとした。つまり、 $\alpha$ 値と $\beta$ 値の間の関係をあらかじめ求めておけば、電解後の $\alpha$ 値から各セルについての $\beta$ 値が算出でき、セル1本1本の補正が可能となり、得られるT濃度の信頼度が増すと思われる。

## IV 結果と考察

### 1. NMRによるD測定法の検討

Dの分析法としては質量分析法が一般に用いられているが (Kirshenbaum, 1951)、大がかりな装置や機器が高価であるなど分析は特定の実験室に限定される。また、D濃度増加にともなう比重の変化 (Kirshenbaum, 1951)やガスクロマトグラフを用いたD濃度測定法 (Mochizuki, et al., 1987)があるが、いずれも天然レベルの低濃度では不可能であり、測定可能濃度に限界があるばかりでなく測定精度もよくない傾向がみられた。そこで今回、核スピン $I = 1/2$ というD核の磁氣的性質に着目し、NMRによる簡便なD測定法を検討した。

Tseら (1980)は最初にNMR法によるD濃度の測定を行っている。彼らの報告に見られるように、当初Li Iをキャピラリーのアセトン中に溶解させたが、溶解量が少ないため<sup>7</sup>Liによるロックがかからないのみならず、アセトン中への不均一なLi Iの分散が時間と共に見られたので、直接LiNO<sub>3</sub>を試料溶液に溶かすことにした。

このような条件下で測定時間50分、積算回数1024回で天然レベルのDの測定を試み、得られたスペク

トルを図-3に示す。Dのピークは低磁場側に試料中のHDO由来の水酸基のピーク、高磁場側にキャプラリー中の重アセトン由来のメチル基のピークが確認できた\*。そこで、重アセトンのピーク積分値を $D_a$ 、試料中のHDOのピーク積分値を $D_h$ と定義し、ピーク積分比 $D_h/D_a$ をD濃度を表わすパラメーターとして用いることにした。

試料中のD濃度を求めるためには、導入したパラメーター ( $D_h/D_a$ ) とD濃度との関係を調べる必要がある。そこで、市販 $D_2O$  (99.7%) を富山大の質量分析器でD濃度を測定した試料水 (D濃度, 146.5ppm) で希釈することによりD濃度既知の試料水を調製し、2%および10%重アセトンを外標準としてNMRで $D_h/D_a$ を測定した。図-4 a, b に $D_h/D_a$ とD濃度の関係を示す。この図から $D_h/D_a$ とD濃度との間に良好な直線関係があることがわかり、 $D_h/D_a$ の測定よりD濃度の見積りが可能となった。このNMR法は、天然レベルから1300

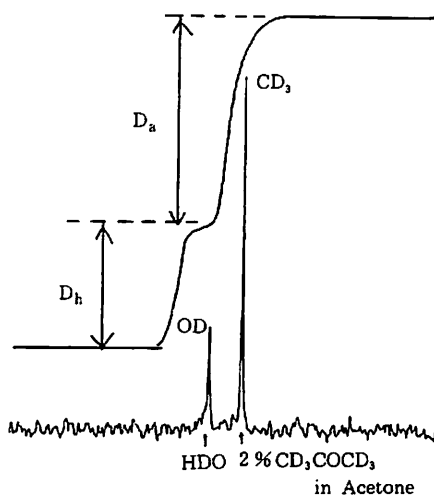


図-3 天然水からの $^2D$ -NMRスペクトル (1024回積算) とピーク面積 $D_h$ ,  $D_a$ の定義  
Fig. 3 D-NMR spectrum from natural water sample and definition of integral area,  $D_h$  and  $D_a$ .

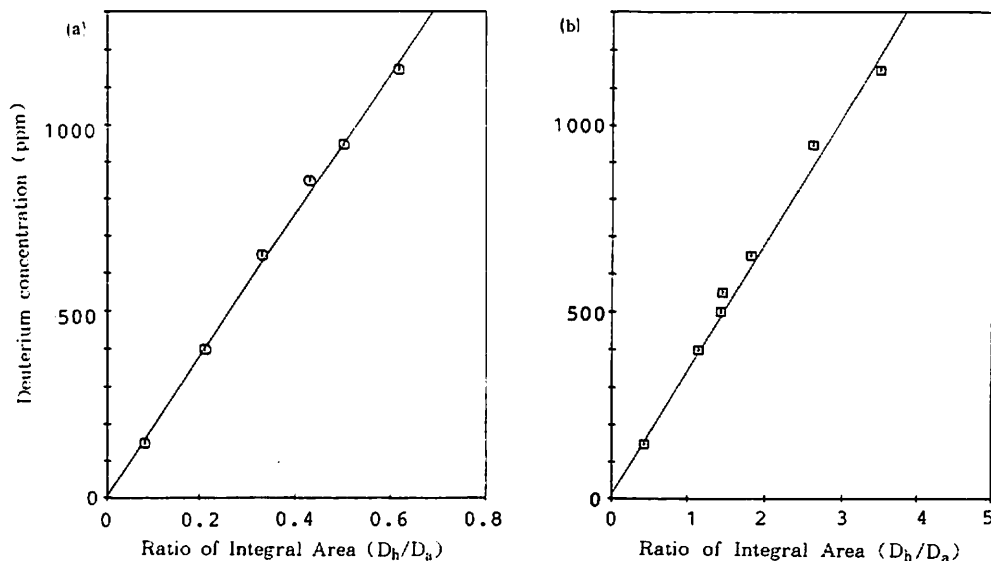


図-4 D濃度とアセトン, HDO由来のNMRピーク面積比の関係  
(a) 10%重アセトン基準 (b) 2%重アセトン基準

Fig.4 Relationship between deuterium concentration and ratios of integral area ( $D_h/D_a$ ).  
(a) 10% deuterated acetone internal standard.  
(b) 2% deuterated acetone internal standard.

\* O-DとC-Dの場合, OによるよりもCによるDの核スピンの相互作用が大きく, 吸収は高磁場側へシフトする。なお, D標識化ベンゼンでは $\pi$ 電子の作用もありC-Dの吸収ピークは, O-Dよりも低磁場側にシフトしていた。

表-1 NMR法による天然水からのD濃度測定結果  
Table.1 Deuterium concentration from natural water samples using NMR method.

Sample name	D <sub>h</sub> /D <sub>a</sub> ratio	Deuterium concentration
Toyama	0.437 ± 0.03	146.5* (ppm)
G <sub>1+2</sub>	0.472 ± 0.06	158.6 ± 9.7
G <sub>3</sub>	0.426 ± 0.02	141.5 ± 8.7
G <sub>4-b</sub>	0.451 ± 0.06	150.8 ± 6.0
G <sub>4-1</sub>	0.469 ± 0.02	157.5 ± 8.7
DW	0.466 ± 0.06	156.4 ± 6.0

\*This value was obtained by mass-spectrometry in Toyama University.

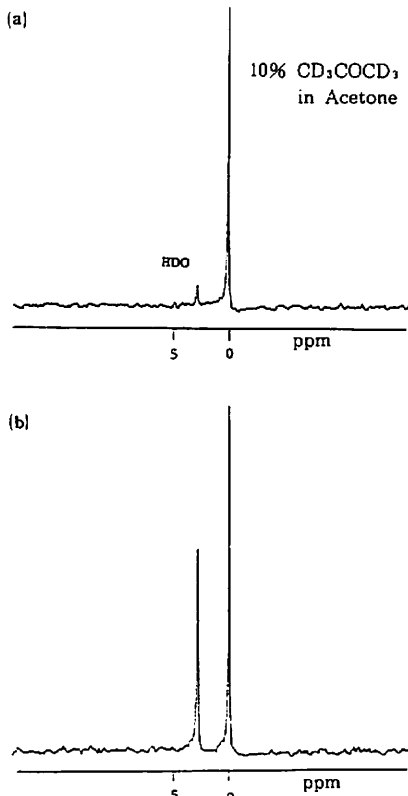


図-5 電解濃縮前後の<sup>2</sup>D-NMRスペクトルの変化

(a) 濃縮前 (b) 濃縮後

Fig. 5 Changes of <sup>2</sup>D-NMR spectra by application of electrolytic enrichment.

(a) before electrolysis.

(b) after electrolysis.

ppmまでのD濃度測定が試料水約3mlの少量で可能であり、貴重な試料水の場合引き続き実験へのNMR測定後の試料水の再使用も可能である特徴を有している。

そこでこの方法を天然水に適用したところ、表-1に示すように誤差範囲内ではほぼ150ppmと一致した結果が得られた。測定精度自身はNMRデータの処理系に熟練を要する部分があり再現性はほぼ4~5%で、これ以上の精度向上はフーリエ解析を含めたデータ処理面の検討が必要であることがわかった。また、30% LiNO<sub>3</sub> 溶液からのOD信号の検出が可能であることから、蒸留なしでの天然水そのもののD測定も可能であるかどうか調べた。その結果、予備実験からは妨害なしと思われるFe<sup>3+</sup>やI<sup>-</sup>のそれぞれ12.5mg/mlおよび10mg/ml溶液からもNMRスペクトル観察が可能であることがわかった。

次にNMRによるD測定を電解濃縮後の試料水に適用した結果を図-5に示す。この図からもわかるように、重アセトンのピークの高さがほぼ等しいことからDが電解によって濃縮されているのが確認できる。また、天然レベルではS/N比のよいスペクトルを得るために1000回程度の積算、測定時間にして50分程度必要であるのに対して、濃縮試料では100回程度の積算(5分程度)で同程度のS/N比のスペクトルが得られることがわかった。

## 2. 電解濃縮でのTおよびDの濃縮率と回収率

表-2にNi-NiおよびNi-Fe電極で得られた水の体積濃縮率(V<sub>0</sub>/V)およびT、Dの濃縮率の一例を示す。Ni-Ni電極を用いた場合、Tは8~9倍、Dは6~7倍濃縮されているのに対して、Ni-Fe電極の場合はTが9倍程度、Dは7~8倍濃縮されており、Ni-Ni電極よりNi-Fe電極を用いたほうがT、Dの濃縮に有利であることがわかる。このように電極の材質によって同位体間で濃縮が変化するのは、金属の原子間距離、酸化状態、表面状態の違いや過電圧とか酸化

還元電位の大小などによって、電極表面での水素原子の移動速度や同位体交換反応の速度が支配されるためであると考えられる。

電解前後のTおよびDのモル数の比、すなわち電解後にどれだけT、Dが残存しているかを示すのが回収率である。表-2のデータを回収率になおし、他の回数の電解濃縮の結果とともに図-6にプロットした。この図からもわかるように、 $\beta$ 値は各セルごとに一定ではないため通常行われているような一つのT濃度既知の標準溶液を電解して得られた $\beta$ 値を他のいくつかの未知試料に適用するという方法では、真の濃縮率を与えず、結果としてのT濃度値にも信頼性は少ないと考えられる。また、この結果からはNi-Ni電極とNi-Fe電極とでTとDの回収率の間の相関が異なる傾向を示し、またNi-Ni電極では体積濃縮率の僅かな違いが回収率に影響を与えているように思えるが、Ni-Fe電極では顕著な相違が見られなかった。このことから、体積濃縮率のちがいよりも、一回ごとの電解で状況が異なっていると考えたほうが妥当であると思われる。

表-2 各セルごとの体積濃縮率 ( $V_0/V$ ) およびD, Tの濃縮率

Table.2 Volumetric enrichment factors and enrichment factors of deuterium and tritium for each cell.

Cell No.	$N(V_0/V)$	$Z(t/t_0)$	$Z'(d/d_0)$
1	12.07	$8.50 \pm 0.43$	6.36
2	12.10	$9.48 \pm 0.48$	7.07
Ni-Ni 3	12.20	$9.30 \pm 0.47$	6.70
(+) (-) 4	12.15	$8.51 \pm 0.43$	6.25
5	12.00	$9.77 \pm 0.49$	7.37
6	12.47	$9.74 \pm 0.49$	7.08
1	11.49	$9.44 \pm 0.10$	7.59
2	11.47	$9.36 \pm 0.10$	5.80
Ni-Fe 3	11.47	$9.45 \pm 0.10$	7.27
(+) (-) 4	11.47	$9.56 \pm 0.10$	7.78
5	11.42	$9.25 \pm 0.10$	8.27
6	11.47	$9.72 \pm 0.10$	8.76

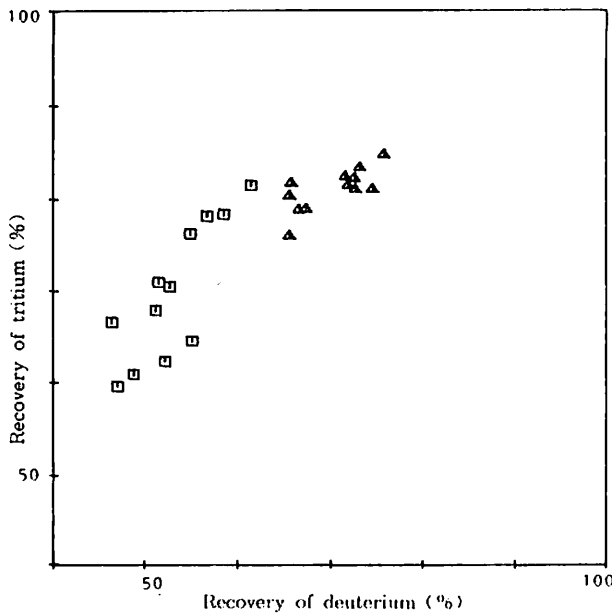


図-6 電解後のDとTの回収率の関係  
Fig. 6 Relationships between deuterium and tritium recoveries after electrolysis.

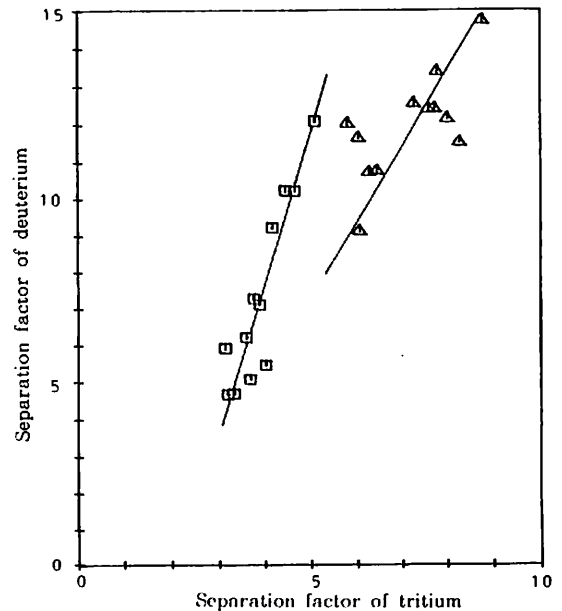


図-7 電解後のDとTの分離係数 ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) の関係  
Fig. 7 Relationships between deuterium and tritium separation factors after electrolysis.

### 3. TおよびDの分離係数

前節(2)で求めた回収率と体積濃縮率( $V_0/V$ )より(1)式の関係からT, Dに対する分離係数を求め、プロットした結果を図-7に示す。この図からもわかるように、Ni-Ni電極、Ni-Fe電極とも $\alpha$ 値と $\beta$ 値の間にはほぼ一定の相関があると考えられ\*、また電極の違いからみるとNi-Ni電極とNi-Fe電極とでやや異なった相関を示している。そもそも分離係数は、電解中の電極表面での水素原子の移動速度や同位体交換反応の起こり易さによって決まるものであり、長時間の電解中に電極表面での金属酸化物や水酸化物の被膜の生成などによって金属の特性が弱められるために変化すると考えられる。このことは、両極が同じ金属からなるNi-Ni電極では、電解中に陽極から溶け出す $Ni^{2+}$ が陰極に吸着したとしても陰極としてのNiはそれほど影響を受けないのに対して、Ni-Fe電極は両極が異なる金属であるため、陰極への $Ni^{2+}$ の吸着が分離係数をばらつかせる原因の一つと考えられる。このことは、電解中の電解液中に $Ni^{2+}$ が陽極から溶出していることをジメチルグリオキシムとの反応による赤色沈殿の生成からも確かめており、電解終了後の陰極表面には繰り返しの実験でNi金属の黒い析出物が必ず見られたことから裏づけられた。したがって、純粋なFe陰極表面での高い分離係数を得るためには( $\beta$ 値が30にも及ぶ結果が文献からみられる(井上, 1986)), Ni以外の陽極材質の選択をも陽極物質の溶解を防ぐことの検討が必要となる。また陰極表面の表面化学処理による凹凸パターンの程度が $\beta$ 値に差異をもたらすことの結果もみられる(Taylor, 1981)ので、表面観察を走査型電子顕微鏡を用いて行ってきたが、ただ今のところ陽極物質の陰極表面への析出の影響のほうが大きかった。

このような実験結果をふまえた上で、今後はNiの吸着の防止や電極の違いによる分離係数の変化を検討するとともに、 $\alpha$ 値と $\beta$ 値の関係を詳しく調べていくつもりである。 $\alpha$ 値と $\beta$ 値の関係がわかれば、 $\alpha$ 値に一定の誤差があるものとして各セルについての $\beta$ 値が算出できるため、極低レベルのT濃度に対する信頼性が増すことが期待される。

## V 結 論

簡便なD測定法としてNMRを使用したところ、天然レベルのDの検出が可能となり、標準試料と共にDのピーク積分比をパラメーター( $D_H/D_a$ )として検量線を作成してみた。その結果、パラメーターとD濃度との間に直線関係が得られ、D測定が分析誤差4%程度で可能であることがわかった。そこで電解濃縮の際のD測定に適用した結果、電解でのDの濃縮の様子がNMRスペクトルから観察でき、同時にDの濃縮率の決定を行うことができた。このことから、電解濃縮でのTとDの濃縮率の関係をおおよそつかむことができたが、さらに詳しい考察のためには電極の基礎的性質の検討が必要になるであろう。

TとDの濃縮率の関係をもとに、極低レベルの天然水中のT濃度測定値に信頼性が増せば、現在問題となっている地下水の大量汲み上げに伴う地盤沈下に際しての滞水層の水文学的知識が豊富になるばかりでなく、現在ではほとんど正確なT濃度測定が不可能な1950年代の滞水層を見いだすことも可能となろう。さらには、先の報告書(橋本ら, 1986)での地すべり地帯の湧水からのT濃度の年間変動結果でも、低濃度故に測定結果に含まれる誤差が多く(30%以上に及ぶものもあり)有意義な変動と見なされないものも数多くみられた。地盤災害の前兆としてのT濃度の僅かな変動が恒常的に把握可能となれば、災害予知へのT濃度測定結果の適用が可能となろう。

\* $1/n\beta/1/n\alpha$ の値はNi-Ni電極では1.4, Ni-Fe電極では1.2程度であった。



従来の研究より湧水や地下水のT濃度変動と地すべり現象、さらには地盤災害とは密接な関係があることは確かであり、ここで提案した電解濃縮法をより発展させることにより、これら天然水中の極低レベルT濃度測定値への信頼性をより向上させ、他で得られない地盤災害研究方法の一つとして今後発展させようとしている。

## 謝 辞

本研究に際し、標準水を提供して頂いた富山大学の佐竹 洋氏、またNMR測定では分析センターの大野享男氏に大変お世話になりました。さらに電解濃縮法に関しては、放射線医学総合研究所の井上義和氏に教えて頂くことが多くありました。この場を借りてこれらの方々に深く感謝致します。

なお、本研究の研究費の一部は、文部省科学研究費、エネルギー特別研究（核融合）(1)“環境トリチウムの変動測定とその解析（分担者として61, 62年度参加）”（研究代表者・高島良正）に依りました。関係者の御厚意に感謝致します。

## 文 献

- 橋本哲夫・樋口 靖・佐藤 修・青木 滋・殿内重政・外林 武 (1984) : 液体シンチレーション法による大気中および降水中のトリチウム濃度測定. 新潟大学災害研年報, 6, 73-82.
- 橋本哲夫・樋口 靖・酒井裕二・佐藤 修・青木 滋・外林 武 (1985) : 湧水・地下水のトリチウム濃度の測定—姫川系浦川流域および新潟地区水溶性天然ガス井からの天然水中のトリチウム濃度—. 同上, 7, 163-172.
- 橋本哲夫・樋口 靖・酒井裕二・仲川隆夫・青木 滋・佐藤 修 (1986) : 地すべり多発地帯からの湧水中のトリチウムと溶存イオン濃度の年間変動—姫川水系浦川流域金山沢について—. 同上, 8, 71-80.
- 橋本哲夫・酒井裕二・野中雅史・仲川隆夫 (1987) : 低レベルトリチウム測定における検出効率補正法の検討— $\alpha$ 放射体を使用した内部標準新検出効率補正法—. Radioisotopes, 投稿中.
- 井上義和 (1986) : 低レベルトリチウム測定のための電解濃縮法. Radioisotopes, 35, 57.
- 北岡豪一 (1981) : トリチウムの電解濃縮における分離係数について. Radioisotopes, 30, 247-252.
- KIRSHENBAUM, I (1951) : "Physical Properties and Analysis of Heavy Water", McGraw-Hill, New York.
- MOCHIZUKI, M., NODA, S. and MORISHITA, T. (1987) : Simple Method for Determination of Heavy Water by Combined Use of Gas Chromatography and Platinum catalyst. Radioisotopes, 36, 163-168.
- ÖSTLUND, H.G. and WERNER, E. (1962) : The Electrolytic Enrichment of Tritium and Deuterium for Natural Tritium Measurement. "Tritium in the Physical and Biological Sciences", Vol.1, IAEA, 95-104.
- TSE, R.S., WONG, S.C. and YUEN, C.P. (1980) : Determination of Deuterium/Hydrogen Ratios in Natural Waters by Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. Anal. Chem. 52, 2445.
- TAYLOR, C.B. (1981) : Present Status and Trends in Electrolytic Enrichment of Low-Level Tritium in Water. Methods of Low-Level Counting and Spectrometry, IAEA, Vienna, STI/PUB/592, 303-323.