J. Korean Asso. Radiat. Prot.
Vol. 21. No. 1 : (1996)

■ 논 문 ■

Analysis of ^{89}Sr, ^{90}Sr in Soil Sample Using Crown Ether/Chloroform Solvent Extraction Method

Kwang-Hee Hong, Yong-Ho Choi, Sang-Bog Kim, Myong-Ho Lee, Hyo-Guk Park, Kun-Sik Choi, Sam-Rang Kim and Chang-Woo Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, P.O.Box 7, Daeduk-Danji, Taejon, 305-606, Korea

(Received 14 March 1996; Accepted 13 May 1996)

Crown Ether / Chloroform 용매추출법을 이용한 토양시료중의 ^{89}Sr, ^{90}Sr 분석

홍광희, 최용호, 김상복, 이명호, 박효국, 최근식, 김삼랑, 이창우
한국원자력연구소
(대전시 대덕단지 사서함 7, 305-606)

Abstract—For the determination of radiostrontium, ^{89}Sr and ^{90}Sr in environmental soil sample, a solvent extraction method for the separation of Ca and Sr from matrix using crown ether was investigated. In comparison with the existing fuming nitric acid method, the extraction method showed high chemical yield of strontium and provided simple and rapid analytical steps. The new analytical method applied to the determination of radiostrontium in some soil sample around a nuclear power station to show that the analytical procedure is readily applicable to the practical radioactivity monitoring.

Key words : radiostronium, crown ether, solvent extraction method, soil sample.

요약—환경시료중 토양에 대한 방사성 스트론튬인 ^{89}Sr와 ^{90}Sr의 분석을 위해 Ca과 Sr을 분리하기 위한 방법으로 Crown ether를 이용한 추출방법을 사용하여 기존의 발연질산법과 비교하여 보았다. Crown ether를 이용한 추출방법을 기존의 발연질산법과 비교하여 보았을때 높은 Sr 수율을 보였을뿐만 아니라 분석에 소요되는 시간과 절차가 훨씬 빠르고 간단했다. Crown ether을 이용한 추출방법 으로 원전주변 토양에 대한 방사성 스트론튬의 분석을 수행하였으며, 방사성핵종 분석에 의한 환경감시의 효율적인 수행을 위한 스트론튬 분석법을 제시하였다.

중심단어 : 방사성스트론튬, crown ether, 용매추출법, 토양시료

서 론

원자력시설을 운영함에 있어서 외부환경으로 유출또는 방출될 수 있는 방사성핵종을 주변의 각종 환경시료를 대상으로 분석하여 그준위를 평가함으로써 원자력시설의 안정성여부 확인과 환경에 대한 영향평가를 하여야 하며, 만약의 사고시 이를 판단할 수 있는 근거를 확보하여야 한다.

이를 위해서는 주변환경에 대한 방사선환경감시가 꾸준히 실시되어야하며 특히 토양시료에 대한 분석은 중요한 의미를 갖는다. 이는 토양에 침적되는 핵종은 토양에서의 이동, 부유및 침투등의 과정을 거쳐서 인체의 내부피폭에 영향을 미치는 큰 변수로 작용하기 때문이다.

인체에 큰 독성을 끼치는 ^{89}Sr과 ^{90}Sr은 비교적 높은 핵분열 생성율을 갖는 핵종으로서, ^{137}Cs과 함께 중요한 환경감시핵종 중의 하나이며[1], 이들 핵종에 대한 토양에서의 거동에 관한 연구는 매우 활발히 진행되고 있다[2].

그러나 ^{89}Sr와 ^{90}Sr은 순수한 베타방출체로써 환경시료중 그 방사능농도를 측정하려면 시료의 매질성분으로 부터 분리시킨후 베타방사능 계측에 방해되는 방해원소를 제거하여야 하는 스트론튬의 화학적 순수분리및 정제 과정이 계측에 앞서 선행되어야 한다. 대부분의 환경시료에는 칼슘의 양이 상대적으로 많이 함유되어 있으며 스트론튬의 정확한 회수율을 구하기 위해서는 칼슘으로부터의 분리가 충분히 이루어져야 하나, 스트론튬과 칼슘의 화학적 유사성 때문에 그 과정이 용이치 못하다.

발연질산을 이용한 용해도 차이로 인한 칼슘과 스트론튬의 침전분리방법이 가장 널리 행해지고 있지만[3,4] 충분한 분리를 얻기 위해서는 여러차례의 침전분리과정이 요구되며 토양과 같이 칼슘의 양이 풍부한 시료에 대해서는 분리과정중 스트론튬의 손실이 많을 뿐만 아니라 칼슘으로부터의 분리도 충분히 이루어지지 않는다.

특히 유독한 발연질산의 사용으로 분석자의 건강에 해를 미칠 뿐아니라 취급상의 어려움이 따른다. 따라서 이러한 단점을 보완하기 위한 분리방법이 활발히 연구되어왔고 이중에서도 여러가지의 macrocyclic polyether를 사용한 용매추출법을 이용한 Ca과 Sr의 분리방법이 많이 보고되었다[5~9].

최근에는 스트론튬에 대해서 선택적으로 착화합물을 형성하는 dicyclohexano-18-crown-6 ether ($DCH_{18}C_6$)나 그 유도체인 4, 4'(5')-bis(tert-butylcyclohexano)-18-crown-6 ether(DtBuCH18C6)를 이용한 용매추출법으로 질산수용액으로부터 스트륨선택적 분리에 관한 연구도 조사되었다[10,11].

그러나 이러한 스트론튬선택적 crown ether를 이용하여 산성용액으로부터의 용매추출법을 사용할 경우 Ca과 Sr, Ba과 Sr, Pb과 Sr의 분리가 만족스럽게 이루어지지 않는데 이는 이들 각각의 착화합물의 안정도가 넓은 pH영역에서 용매추출이 이루어져야 한다.

이러한 단점을 보완하기 위해서 Horowitz 등은 다공성 흡착제 (Amberite XRD-7^{TM} 혹은 Amberchrome^{TM})에 DtBuCH18C6/1-octanol을 흡착시킨 수지를 제조한 후 컬럼추출방법으로 스트론튬만을 선택적으로 분리하였고 이를 직접 환경시료에 적용하여 분석할 수 있었다[12~15].

또한 이들 수지는 Sr. Spec^{TM}(EIchroM industriies, Inc., USA)이라는 이름으로 시판되고 있으나 이 수지를 직접 환경시료에 적용할 경우에는 수지자체의 낮은 스트론튬 수용능력(0.5~1mg/ml)으로 인하여 매우 적은 양의 시료를 적용해야할 뿐만 아니라 토양과 같이 K나 Ca 등이 상대적으로 풍부한 시료에 대해서는 충분한 분리를 이루지 못하였고[16] 또한 값이 비싸서 많은 양의 시료를 분석해야 하는 환경감시 목적으로는 타당치 못하다.

본 연구에서는 DCH18C6/Chlorform을 사용한 용매추출법으로 질산수용액 시료로부터 스트론튬을 분리시킨 후, 이 과정에서 함께 추출된 미량의 방해원소들을 몇 차례의 정제과정을 통하여 제거시킨 후 기체비례계측기(gas proportional counter)로 ^{89}Sr과 ^{90}Sr의 방사능을 계측하였다. IAEA 표준토양시료와 원전주변 토양시료에 적용하여 분석한 결과를 기존의 발연질산법과 비교, 검토하여 토양시료에 대한 환경감시 목적의 분석방법을 제시하였다.

실험 및 방법

시약및 계측기

DCH18C6는 Merck사 제품으로 정제하지 않고 사용하였으며, 질산 및 기타 시약은 모두 일급시약(Merck, Fluka)을 사용하였다. ^{85}Sr 및 ^{90}Sr 표준용액은 IPL(Isotope Product Laboratory, Burbank, California, USA)에서 구입하였다. 용매추출시 분배비를 알아보기 위해서 첨가한 ^{85}Sr의 농도를 고순도 Ge검출기(EG&G Ortec, Inc., TN)로 ^{85}Sr의 감마방사능을 계측하여 측정하였고, 저준위 백그라운드 베타계측기 (LB5100 II gas proportional counter, Oxford Tennelec, Oak Ridge, USA, background count rate : 0.08 cpm, counting efficiency : 40.5%)로 ^{89}Sr과 ^{90}Sr의 베타방사능을 계측하였다. 미량원소 분석은 A. A.S(Atomic Absorption Spectrometer, Varian Spectra AA4000)로 측정하였다.

용매추출실험

0.1M내지 6M-HNO_3 용액 50ml에 Sr^{+2}carrier 50mg과 ^{85}Sr 1ml(3,700dpm/ml)과 Ca, Ba, Pb 100 mg을 각각 첨가한후 DCH18C6/$CHCl_3$(0.05M~0.5 M)을 수용액대 유기용매와의 부피비율 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1의 비율로 섞은 후 실온에서 5분간 충분히 흔들어주고 두층이 완전히 분리될 때까지 방치한 후 유기층을 분리시키고 다시 한 번 유기용매를 가하여 추출한 후 분리시켜 유기층을 계측용기에 합한후 ^{85}Sr의 방사능을 감마스펙트로미터로 계측하였다.

계측이 끝난 후 유기용액을 1 : 1 부피비율의 0.1 M-EDTA 수용액으로 5분간 흔들어서 2회 역추출하고 EDTA 수용액을 합한 후 다시 ^{85}Sr 감마방사능을 계측하였고 각각의 유기용액층과 수용액층을 A.A.를 이용하여 방해원소의 농도를 측정하였다.

환경시료에 대한 ^{89}Sr 분석절차

잘 건조된 토양을 2mm 체로 거르고 100g 정도를 회화도가니에 넣어 Sr^{2+}-carrier 100mg을 가한 후 550℃에서 하룻밤 정도 회화시켜서 유기물을 완전히 분해시킨다. 500ml 비이커에 회화된 시료를 옮기고 1 : 1-HCl 250ml를 가하고 가끔 흔들어주면서 하룻밤 정도 방치한다.

여과지(Whatman No.3)로 감압하여 거르고, 토양을 다시 한 번 HCl로 leaching 시킨 후 거르고 거른용액은 합한다. 거른용액에 100g oxalic acid를 가하고 녹인 후 50% ammonium acetate 10ml을 용액에 가하고 진한 암모니아수로 pH를 4로 조절하여 옥살산 침전을 형성시킨다. 따뜻한 물중탕에서 하룻밤 정도 방치하여 침전을 숙성시킨 후 냉각시켜 감압여과한 후 침전을 회화도가니에 옮기고 다시 550℃에서 하룻밤 정도 회화시킨다.

회화물을 2M-HNO_3 50ml로 녹이고 녹지않은 찌꺼기는 걸러서 버린다. 질산수용액을 분액깔대기에 옮기고 25ml의 0.5M-DCH18C6/$CHCl_3$를 가하고 2회씩 각각 5분간 흔들어서 유기용매층으로 추출해낸다.

유기용액층을 다른 분액깔대기에 옮기고 50ml의 0.1M-EDTA를 가하고 다시 암모니아수를 가하여 혼합물의 pH를 9로 조절한후 5분간 잘 흔들어서 역추출한 다음(2회 실시) 수용액층은 비이커로 옮기고 유기층은 버린다.

역추출해낸 EDTA수용액을 90℃ 정도로 가열하여 잔재하는 유기성분을 제거한 후 Ba-carrier 20 mg을 가하고 $(NH_4)_2SO_4$ 5g과 EDTA 3g을 첨가하고 pH를 10 이상으로하여 완전히 녹인다음 4N-H_2SO_4로 용액의 pH를 4.5로 조절하고 80℃ 물중탕에서 가열하고 냉각시킨 후 원심분리 시키고 (rpm=3,000) 상등액은 버린다. 얻어진 sulphate 침전에 6N-NaOH 1ml과 0.1N-Na_2CO_3 40ml을 가하고 물중탕에서 가열하여 carbonate침전으로 변환시킨 후 원심분리하여 상등액은 버린다.

침전을 0.01N-Na_2CO_3 용액 20ml로 2번 씻은후 침전을 2N-HCl 1ml로 녹이고 Fe^{2+}-carrier 5mg을 가한후 암모니아수를 첨가하여 Fe, Al 등을 제거하고 5%-Na_2CrO_4용액을 첨가하여 Ba, Ra 그리고 Pb를 제거한다[3].

Ammonium carbonate 5g을 첨가하고 가열시켜 carbonate 침전을 형성시켜서 chromate성분을 분리시킨 다음 다시 침전을 HCl 1ml로 녹인 후 Y-carrier 20mg와 10ml 0.1M-EDTA 그리고 20ml 10

%-$(NH_4)_2SO_4$ 용액을 가하고 4N-H_2SO_4로 용액의 pH를 4.5로 조절하여 순수한 $SrSO_4$ 침전을 얻는다.

^{89}Sr방사능 계측시까지의 붕괴를 보정하기 위해 이때의 시간과 날짜(t1)를 기록한다. 침전을 감압여과하고 methanol과 aceton으로 씻은 후 건조시키고 무게를 정밀히 측정하여 스트론튬의 화학수율을 측정한 후 ^{89}Sr 방사능을 계측한다. 얻어진 계측값으로부터 다음식과 같이 계산하여 ^{89}Sr의 방사능 농도를 얻고 백그라운드 측정값으로부터 검출하한치를 얻는다[17,18].

$$A_{sr89} = \frac{1}{\eta_{ch,\ Sr} \times \eta_{Sr89(1)} \times e^{-\lambda Sr89\ t1}} \times (R_1 - R_{01}) - (R_2 - R_{02}) \times \frac{\eta_{Sr90(1)} + \eta_{Y90(1)} \times (1 - e^{-\lambda Y90\ t1})}{\eta_{ch,\ Y} \times \eta_{Y90(2)} \times (1 - e^{-\lambda Y90\ t2}) \times (e^{-\lambda Y90\ t3})}$$

$$LLD_{Sr89} = \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \times \left[R_{01} \times \frac{1}{t_{M1}} + \frac{1}{t_{01}} + \frac{\eta_{Sr90(1)} + \eta_{Y90(1)} \times (1 - e^{-\lambda Y90\ t1})}{\eta_{ch,\ Y} \times \eta_{Y90(2)} \times (1 - e^{-\lambda Y90\ t2}) \times e^{-\lambda Y90\ t3}} \times \frac{R_2}{t_{M2}} + \frac{R_{02}}{t_{02}} \right]^{1/2}}{\eta_{ch,\ Sr} \times \eta_{Sr89(1)} \times e^{-\lambda Sr89\ t1}}$$

t1 : $SrSO_4$ 침전형성부터 $SrSO_4$ 계측까지의 시간(sec.)
t2 : $SrSO_4$ 침전형성부터 Sr/Y 분리까지의 시간(sec.)
t3 : Sr/Y 분리부터 Y-oxalate 계측까지의 시간(sec.)
R_1, t_{M1} : $SrSO_4$의 계측값(counts/sec.) 및 계측시간(sec.)
R_{01}, t_{01} : $SrSO_4$의 백그라운드 계측값(counts/sec.) 및 계측시간(sec.)
R_2, t_{M2} : Y-oxalate의 계측값(counts/sec.) 및 계측시간(sec.)
R_{02}, t_{02} : Y-oxalate의 백그라운드 계측값(counts/sec.) 및 계측시간(sec.)
$\eta_{Y90(2)}$: Y-oxalate 계측시 ^{90}Y에 대한 계측효율
λ_{Sr89}, λ_{y90} : ^{89}Sr와 ^{90}Y의 붕괴상수
$k_{1-\alpha,\ k1-\beta}$: 신뢰도(95% 신뢰구간에서는 $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = 1.645$)[16]
$\eta_{ch,\ Sr}$, $\eta_{ch,\ Y}$: Sr과 Y의 화학수율
$\eta_{Sr89(1)}$, $\eta_{Sr90(1)}$, $\eta_{Y90(1)}$: $SrSO_4$ 계측시 ^{89}Sr, ^{90}Sr, ^{90}Y에 대한 계측 효율

^{90}Sr 방사능 측정

침전을 일주일 정도 방치한 후 원심분리용 시험관에 옮기고 Y-carrier 20mg과 0.1M-EDTA 10 ml을 가한후 암모니아수로 pH를 10 이상으로 조절하여 침전을 녹인다. 10X-$(NH_4)_2SO_4$ 용액 20 ml을 가하고 4N-H_2SO_4로 용액의 pH를 4.5로 조절하고 물중탕속에서 가열하여 침전을 형성시키고 원심분리하여 Sr-sulphate 침전을 제거한다.

상등액에 다시 5%-$(NH_4)_2C_2O_4$ 20ml을 가하고 3M-HCl을 침전이 완전히 생길 때까지 가하여 $Y_2(C_2O_4)_3$ 침전을 형성시키고 ^{90}Y 방사능 붕괴보정을 위하여 시간과 날짜(t2)를 기록한다. 침전을 감압여과한 후 methanol 과aceton으로 세척하고 건조시킨 후 계측을 실시하고 계측시간과 날짜(t3)를 기록한다.

계측된 값으로부터 ^{90}Sr방사능을 다음식과 같이 계산한다.

$$A_{Sr90} = \frac{R_2 - R_{02}}{\eta_{ch,\ Sr} \times \eta_{ch,\ Y} \times \eta_{Y90(2)} \times (1 - e^{-\lambda Y90\ t2}) \times e^{-\lambda y90\ t3}}$$

$$LLD_{Sr90} = \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \times \left(R_{02} \times \frac{1}{t_{M2}} + \frac{1}{t_{02}}\right)^{1/2}}{\eta_{ch.\,Sr} \times \eta_{ch.\,Y} \times \eta_{Y90(2)} \times (1 - e^{-\lambda Y90\ t2}) \times e^{-\lambda Y90\ t3}}$$

^{89}Sr과 ^{90}Sr의 방사능을 측정하기 위한 변수들과 함께 전체적인 분석 흐름도를 그림 1에 나타내었다.

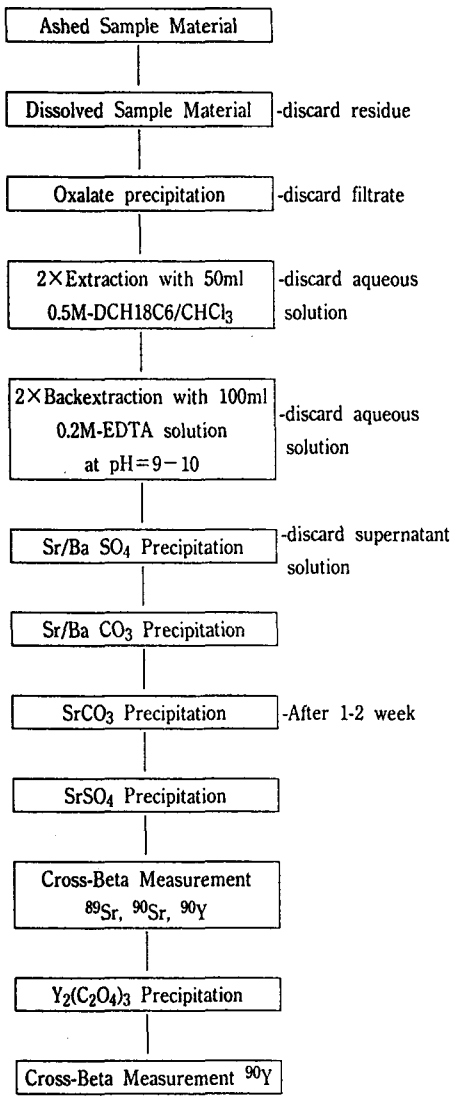

Fig. 1. Analytical procedure for the measurement of radiostrontium activity.

Y의 화학수율 결정

Y의 화학수율을 구하기 위하여 계측이 끝난 Y-oxalate 침전을 50ml비이커에 옮기고 0.1M-EDTA 용액 5ml와 22.4X-triethanolamine 25ml를 가하여 녹인 다음 Eriochrom black-T 지시약을 소량 가하고 0.1M-$ZnSO_4$ 용액으로 적정한다. 용액의 색깔이 남색에서 핑크색으로 변할 때까지의 소비량을 기록하고 다음 식으로부터 Y의 화학수율을 결정한다.

$$\eta_{ch,Y} = \frac{8.892 \times [V_{0.1M\text{-}EDTA(5ml)} - V_{0.1M\text{-}ZnSO_4(ml)}]}{\text{Y-carrier무게(20mg)}}$$

결과 및 고찰

여러 가지 질산수용액의 농도와 부피비율에 대한 ^{85}Sr의 2회연속 추출결과를 유기용액층에 대한 감마방사능을 측정하여 그림 2에 나타내었다.

그림에서와 같이 2M-HNO_3 수용액과 유기용액대 수용액의 부피비율이 1 : 2인 조건에서 Sr이 95%이상 유기용액층으로 추출되었고 수용액층으로의 역추출은 0.1M-EDTA로 1 : 1의 부피비율에서 2회 추출한 결과 거의 모두 역추출할 수 있었다.

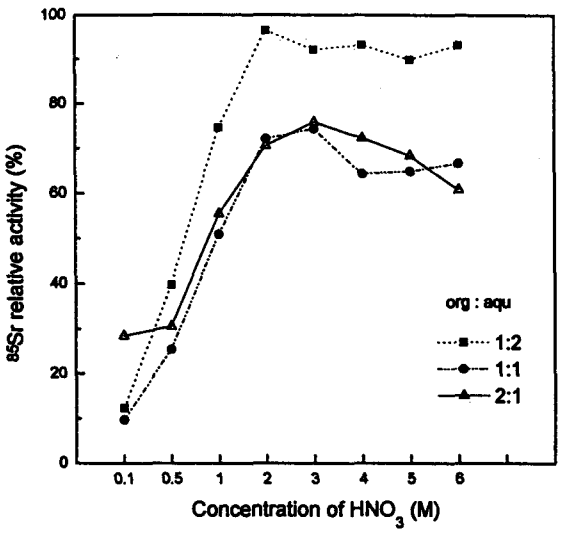

Fig. 2. Extraction Curve for ^{85}Sr in various aqueous nitric acid concentrations and volume ratios of organic phase to aqueous phase.

이들 과정에서 유기용액층과 수용액층의 A.A.분석 결과 미량의 Ca, Ba 및 Pb도 함께 추출되었으나 역추출된 수용액층에 대해서 다시 몇차례의 정제 과정을 통하여 방해원소는 쉽게 제거될 수 있었다.

이러한 방법을 IAEA 표준시료와 직접 제조한 표준환경시료에 적용하여 분석한 결과를 발연질산법을 사용한 결과와 함께 표 1에 나타내었다.

Table 1. Comparison of measured activity of radiostrontium using crown ether extraction method and normal fuming Nitric acid method.

Sample	analytical methods for Ca/Sr separation[1)]	chemical recovery of Sr(%)	measured activity (Bq/kg)		LLD[2)] (Bq/kg)	
			^{90}Sr	^{89}Sr	^{90}Sr	^{89}Sr
1[3)]	f.n.a	8.6	4.70± 0.03[5)]	<LLD	0.24	0.10
	c.e.e	52.5	4.94± 0.06	<LLD	0.20	0.15
2[3)]	f.n.a	25.5	4.95± 0.03	<LLD	0.28	0.18
	c.e.e	55.7	5.14± 0.05	<LLD	0.17	0.12
IAEA-375[4)]	c.e.e	50.2	105.5± 2.13	<LLD	0.15	0.01
IAEA-373[4)]	c.e.e	52.5	1314± 5.96	<LLD	0.13	0.11
IAEA-367[4)]	c.e.e	53.2	99± 2.59	<LLD	0.16	0.15

1) f.n.a. : fumic nitric acid method
c.e.e : crown ether extraction method
2) LLD value is calculated on a 95% confidence level
3) added activity : 5.12 Bq/kg
4) recommended activity :
IAEA-375 : 108 Bq/kg, IAEA-373 : 1320 Bq/kg, IAEA-367 : 102Bq/kg
5) standard deviation is 1 σ

용매추출법을 통한 순수한 $SrSO_4$ 침전형태의 Sr 화학수율은 평균 52.8± 1.8% 정도로 비교적 높은 수율을 보였으나 발연질산법을 사용하였을 경우에는 스트론튬의 화학수율이 8.6%에서부터 25.5% 범위로서 훨씬 낮았을 뿐만 아니라 그 값도 일정하지 못했다.

IAEA표준시료(IAEA-375 soil, IAEA-373 clover, IAEA-367 sediment, Analytical Quality Control Services, IAEA P.O. Box 100, A-1400 Vienna, Austria)를 분석한 결과 모두 1% 오차 이내에서 일치하였고 시료 100g을 분석하여 1,000분간 계측한 결과 검출한계치는 95% 신뢰도 구간에서 ^{89}Sr은 평균 0.13 Bq/kg-dry soil 이었고 ^{90}Sr은 0.17 Bq /kg-dry soil을 얻을 수 있었다.

울진 2호기 발전소 주변 토양에 대한 분석결과는 표 2에서와 같이 ^{89}Sr에 대해서는 모두가 검출한계치 이하값을 나타내었고 ^{90}Sr은 0.23~1.9 Bq/kg-dry soil의 값을 보였다. 이는 과거 핵실험등에 의한

Table 2. Activity concentration of ^{89}Sr and ^{90}Sr in soil sample around Uljin nuclear station.

soil	recovery of Sr(%)	measured activity(Bq/kg)	
		^{90}Sr	^{89}Sr
1	52.6	0.54± 0.05	<LLD*
2	47.4	1.89± 0.12	<LLD
3	52.6	1.86± 0.07	<LLD
4	52.9	0.40± 0.05	<LLD
5	40.4	0.23± 0.14	<LLD

* ^{89}Sr LLD : 0.13 Bq/kg(at 95% confidence level)

낙진에 의한 기여분에 해당하는 농도로 보아 발전소가동으로 인한 토양으로의 방사성 스트론튬의 오염은 없었음을 알 수 있었다.

이상에서와 같이 토양시료에 대해서 유독한 발연질산을 사용하지 않고도 DCH18C6/$CHCl_3$를 이용한 용매추출과 방해원소 제거단계를 통해서 방사성 스트론튬의 농도를 측정할 수 있었고 기존의 발연질산법과 비교하여 높은 화학수율을 보였을 뿐만 아니라 훨씬 빠르고 간편하게 분석할 수 있어서 토양에 대한 환경감시 뿐만 아니라 모든 종류의 환경시료에도 적용할 수 있을 것으로 생각된다.

References

1. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiotion, report to the genenal Assembly, 1982
2. Y.H.Choi, "*Uptake,movement and distribution of ^{54}Mn, ^{60}Co, ^{85}Sr and ^{137}Cs in the soil-plant of rice and major upland crops*", ph.D. thesis in Chungnam National University, August 1995
3. H.Volchok, and G De planque(Eds), *EML procedures Manual, Report HASL-300* 26th end, Environmental Measurement Laboratory, New York(1983)
4. A.L.Boni, "Determination of total radiostrontium in biological samples containing large quantities of calcium", *Anal. Chem.* 35, 744−747 (1963)
5. G.Zirnhelt, M.J.F.Leroy, J.P.Brunette, Y.Frere and ph. Gramain, "strontium extraction with a polymer-bound 18-crown-6 polyether", *Sep. Sci. Technol.* 16, 403(1981)
6. H.O.Fourie and J.P.Ghijsels, "Radiostrontium in biological material : A precipitation and extraction procedure eliminating the use of fuming nitric acid", *Health Phys. 17,* 685−689(1969)
7. D.G.Easterly,J.B.Brooks,J.K.Hasuike and C.L. Weaver, "*Development of ion exchange processes for the removal of radionuclides from milk*", US Environmental protection Agency Techn.Rep. RO/EERL 71-1, Washington, DC(1971)
8. T.Kimura, K.Iwashima, T.Ishimori and H.Hamaguchi, "Separation of stron tium ion from a large amount of calcium ion by the use of macrocyclic ether", *Chemistry Letters* 563−564 (1977)
9. M.L.Dietz and E.P.Horwitz, "An improved method for determining ^{89}Sr and ^{90}Sr in urine", *Health Phys.* 61, 871−877(1991)
10. G.H.Kramer and J.M.Davis, "Isolation of strontium-90, yttrium-90, promethium-147 and cerium-144 from wet ashed urine by calcium oxalate copreci-pitation and sequential solvent extraction", *Anal. Chem.* 54, 1428−1431(1982)
11. E.P.Horowitz,M.L.Dietz and D.E.Fisher, "Correlation of the extraction of strontium nitrate by a crown ether with the water content of the organic phase", *Solvent Extr.Ion Exch.* 8, 199−208(1990)
12. C.M.Wai and H.S.Du, "Separation of yttrium-90 and strontium-90 on papers impregnated with ionizable crown ethers", *Anal. Chem.* 62, 2412−2414(1990)
13. E.P.Horowitz, M.L.Dietz and D.E.Fisher, "Sepaartion and preconcentration of strontium from biological, environmental and nuclear waste samples by extraction chromatography using a crown ether", *Anal. Chem.* 63, 522−525(1991)
14. E.P.Horowitz, M.L.Dietz and D.E.Fisher, "Extraction of strontium from nitric acid solutios using dicyclohexano-18-crown-6 and Its derivatives", *Solvent Extr.Ion Exch.* 8, 557−572 (1990)
15. E.P.Horowitz, R.Chiarizia and M.L.Dietz, "A novel strontium-selective extraction chromatographic resin", *Solvent Extr.Ion Exch.* 10, 313−336(1992)
16. K.H.Hong, C.W.Lee,Y.H.Choi and M.H.Lee, "Separation of radiostrontium from environ-

mental sample using strontium selective chromatographic resin(Sr.Spec^{TM})", *J.Korean Asso. Radiat.Prot. Vol 20.* 1, 1－7(1995)

17. N.Tsoulfanidis, "*Measurement and Detection of Radiation*", pp.57－71, Hemisphere publishing Co. (1983)
18. L.A.Curie, "Limits for qualitative and quantitative determination : application to radiochemistry", *Anal. Chem.* 40, 586－593(1968)