

Cryptand 이온교환 수지를 이용한 우라늄(VI) 이온의 흡착

박성규* · 김준태
조선대학교 화학과
(2003. 9. 29 접수, 2003. 10. 30 승인)

Adsorption of Uranium(VI) Ion Utilizing Cryptand Ion Exchange Resin

Seong-Kyu Park* and Joon-Tae Kim
Department of Chemistry, Chosun University, Gwangju, 501-759, Korea
(Received Sep. 29, 2003, Accepted Oct. 30, 2003)

요 약 : 1%, 2%, 5% 및 10%의 가교도를 가진 스티렌 디비닐벤젠 공중합체에 1-aza-15-crown-5 거대고리 리간드를 치환반 응으로 결합시켜 cryptand 이온교환 수지들을 합성하였다. 이들 수지의 합성은 염소 함량과 원소 분석 그리고 IR-스펙트럼으로 확인하였다. 우라늄(UO_2^{2+}) 이온의 흡착에 미치는 pH, 시간, 수지의 가교도 그리고 용매의 유전상수에 따른 영향들을 조사하였다. 우라늄 이온은 pH 3 이상에서 큰 흡착율을 보였으며, 금속 이온들의 흡착 평형은 2시간 정도였다. 한편, 에탄올 용매에서 수지에 대한 흡착 선택성은 우라늄(UO_2^{2+}), 마그네슘(Mg^{2+}), 네오디뮴(Nd^{3+}) 이온이었고, 우라늄 이온의 흡착력은 1%, 2%, 5% 및 10%의 가교도 순 이었으며, 용매의 유전상수 크기에 반비례하였다.

Abstract : Cryptand ion exchange resins were synthesized with 1-aza-15-crown-5 macrocyclic ligand attached to styrene divinylbenzene (DVB) copolymer with crosslink of 1%, 2%, 5% and 10% by substitution reaction. The synthesis of these resins was confirmed by content of chlorine, element analysis, and IR-spectrum. The effects of pH, time, dielectric constant of solvent and crosslink on adsorption of uranium (UO_2^{2+}) ion were investigated. The uranium ion was showed fast adsorption on the resins above pH 3. The optimum equilibrium time for adsorption of metallic ions was about two hours. The adsorption selectivity determined in ethanol was in increasing order uranium (UO_2^{2+}), magnesium (Mg^{2+}), neodymium (Nd^{3+}) ion. The adsorption was in order of 1%, 2%, 5%, and 10% crosslink resin and adsorption of resin decreased in proportion to order of dielectric constant of solvents.

Key words : 1-aza-15-crown-5, crosslink, styrene, macrocyclic ligand

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)62-230-6645
E-mail : skapark@chosun.ac.kr

1. 서 론

Lindoy와 공동 연구자들¹³은 일련의 질소-산소 주계(cryptand) 거대고리 리간드를 합성하여 전이 금속 이온과 후전이 금속 이온의 착물 형성을 연구하고, 특정 금속 이온에 대한 선택성을 갖는 거대고리 리간드를 찾고, 그러한 선택성이 나타나게 되는 원인을 조사하였다.

거대고리 화합물은 고리를 형성하고 있는 주계 원자의 성질에 따라서 알칼리, 알칼리 토금속 전이 금속 및 중금속 이온과 안정한 착물⁴⁵을 이루고 있으며, 이러한 금속 이온의 분리는 용매 추출계의 평형 연구⁶⁷에서부터 시작되었다.

또한, 중화 반응이나 침전을 이용한 금속 이온의 제거는 금속 이온의 높은 용해도로 제거 효과가 낮고 기술적으로 어려움이 있는 반면 무기물을 이용한 금속 이온의 흡착과 분리는 고도의 기술이나 복잡한 설비 없이도 쉽게 할 수 있기 때문에 다양한 형태로 이용이 검토되고 있다.^{8,10}

X-ray 분석법에 의하여 란탄족과 우라늄 착물에 대한 구조 결정을 하였는데 동일 평면상의 모든 산소 원자들은 우라늄 이온과 결합한다¹¹는 사실을 밝혔다. 한편, 용매 추출법이나 거대고리 화합물을 직접 고정상 또는 이동상으로 하는 크로마토그래피에서 발생할 수 있는 독성이 있는 거대고리 화합물의 유실에 의한 환경오염을 막고 분리효과가 보다 우수한 분리방법을 개발하기 위한 연구¹²가 활발히 진행되어 왔다. Blausius 등^{13,14}은 여러 가지 거대고리 화합물과 포름알데히드를 축합시키거나 디비닐벤젠과 비닐기를 갖고 있는 거대고리 화합물을 공중합시켜 수지를 합성하였으며, 또한 스티렌-1,4-디비닐벤젠(스티렌-DVB)에 cryptand계를 치환시키고 이들 수지를 이용하여 금속 이온의 분리에 관한 연구를 하였고, cryptand계 수지와 금속 이온의 흡착력은 이온 직경-공동 반경 개념의 특성에 따른다고 하였다.

한편, 20세기에 들어 세계 각 국들은 환경을 최대한 보존하면서 에너지원으로 이용할 수 있는 항구적인 해결책의 하나로 우라늄을 이용한 원자력산업을 등장시켰다. 국내에서도 피산의 저질탄, 인산비료의 폐액 등에서도 산지에 따라 우라늄 함량이 0.42~1.2%¹⁵로 폐기물처리 면이나 자원 보존이란 측면에서도 분리 회수가 시급한 실정이다.

원자력 발전에 적합한 핵연료의 제조와 품질관리를

위하여 이산화우라늄에 함유되어 있는 미량 불순물의 분석이 매우 중요한 것으로 인식되고 있으며, 특히 중성자 흡수 단면적이 큰 란탄족 원소와 자원 회수의 의미에서 미량 우라늄의 분리, 농축은 핵연료 및 핵 재료 물질의 분리에 있어서 필수적인 연구 분야이다.

따라서 본 연구에서는 우라늄과 전이금속들을 선택적으로 분리, 회수 할 수 있는 스티렌-DVB 공중합체를 합성¹⁶하여 클로로메틸 화시키고 여기에 1-aza-15-crown-5(1-aza-15-C-5) 거대고리 리간드를 화학 결합시켜 새로운 기능성 수지를 합성한 다음 우라늄(UO₂²⁺), 마그네슘(Mg²⁺) 및 네오디뮴(Nd³⁺) 이온들의 흡착^{17,21}에 대하여 알아보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

Uranium nitrate, neodymium nitrate, 1-aza-15-crown-5 및 styrene은 Aldrich사의 제품을, 1,4-divinyl benzene (55%), 1,4-dioxane, benzoyl peroxide는 동경화성의 특급 시약을, magnesium nitrate, benzene, toluene, potassium iodide 등은 일반 시약을 그대로 사용하였다.

염소이온의 정량은 Orion사의 염소 선택성 전극을, 적외선 스펙트럼은 Shimadzu IDP-440A로, 원소분석은 Carlo-Erba사의 model 1108을 사용하였으며, pH 측정은 Coming사의 pH meter 320의 카로멜 유리 전극을 사용하였다. 우라늄, 네오디뮴 및 마그네슘 이온은 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer) Lab-test 710형과 Coleman spectrophotometer(350 - 750 nm)을 사용하여 양을 측정하였다.

2.2. Cryptand 이온교환 수지의 합성

2.2.1. 스티렌-DVB 공중합체 합성

환류 냉각기와 온도계를 장치한 500 mL의 삼구플라스크에 질소 가스 도입 관을 연결하고 교반 속도를 알 수 있는 장치를 설치하여 스티렌-DVB 공중합체를 합성¹⁶하였다. 삼구플라스크에 250 mL의 증류수를 가하고 수지를 가교도에 따라 1% 경우는 스티렌 99 mL /DVB 1.8 mL, 2% 경우는 스티렌 98 mL /DVB 3.6 mL, 5% 경우는 스티렌 95 mL /DVB 9.0 mL 그리고 10% 경우는 스티렌 90 mL /DVB 18 mL을 가하고 개시제로 1 g의 벤조일퍼옥사이드, 안정제로 10 g의 NaCl, 0.5 g의 겔라틴 및 1.5

g의 아라비아고무를 가한 후 1500 rpm 으로 교반하면서 90 °C에서 8시간 동안 반응시켜 냉각시킨 다음 상등액을 버리고 메탄올을 가하여 공중합체를 세척한 다음 증류수 메탄올 순으로 다시 세척하였다.

2.2.2. 공중합체의 염산화

2.2.1.에서 합성한 스티렌-DVB 공중합체를 110 °C에서 24시간 이상 건조시킨 다음 5 g을 취하여 250 mL의 플라스크에 넣고 100 mL의 클로로에테르를 가하여 실온에서 2시간 동안 팽윤 시켰다. 25 mL의 클로로에테르에 2 g의 염화아연을 녹여서 플라스크에 가하고, 방치한 후 상등 액을 버리고 100 mL의 디옥산증류수(70:30) 혼합용액을 가하여 1시간 교반하면서 공중합체를 세척한 다음 건조기에서 50 °C로 3일간 건조시켰다.

2.2.3. 공중합체의 관능화 반응

클로로메틸화시킨 1%, 2%, 5% 그리고 10%의 스티렌-DVB 공중합체 각각 2 g 씩에 50 mL의 벤젠을 넣고 끓는 온도에서 2시간 동안 교반 환류하여 팽윤시킨 다음 여액의 벤젠을 제거한 후, 50 mL의 톨루엔과 0.75 g의 KI, 그리고 1-aza-15-C-5 거대고리 리간드 21.93 g을 가하고 질소 분위기에서 55 °C로 30시간 교반 환류 하였다. 실온에서 냉각시킨 후 여과하고 2 M 염산, 증류수, 1 M 수산화나트륨 증류수 순으로 잘 세척한 다음 최종적으로 메탄올로 여러 번 세척하여 공기 중에서 건조시켜 얻은 1%, 2%, 5% 및 10%의 가교도를 가진 1-aza-15-C-5-스티렌-DVB 수지(cryptand 이온교환 수지 혹은 수지)는 300 ~ 400 mesh였다.

2.2.4. 실험방법

수지의 합성과정에서 가교도 결합에 따른 염소의 함량을 측정하기 위하여 염화이온 선택성 전극을 사용하여 염소의 함량을 측정하고, 수지들의 합성은 KBr 원판법에 의한 IR-스펙트럼으로 확인하였으며 최종 합성수지인 1%, 2%, 5%, 10%의 가교도를 가진 수지들은 원소분석기로 C, H, N, O 원소들의 함량을 분석하였다 또한 pH, 시간, 가교결합도, 용매의 유전상수 크기에 따른 금속 이온의 흡착특성을 조사하기 위하여 2.0×10^{-3} M의 $UO_2(NO_3)_2$ 과 $Mg(NO_3)_2$ 및 $Nd(NO_3)_3$ 용액 일정량을 취하여 묽은 질산 또는 수산화나트륨으로 pH를 조절하고 1% 가교도의 수지 0.1 g 씩을 가한 후 실온에서 2시간 동안 저온 후 이것을 여과한 다음 여액에 남아있는 우라늄, 네오디뮴 및 마그네슘 이온을 묽은 질산 매질에서

ICP-AES로 정량 분석하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. 수지의 확인

스티렌-DVB 공중합체는 기존의 중합형 이온 교환수지 합성에 많이 사용되는 벤조일 퍼옥사이드를 개시제로 하여 수용액에서 서스펜션 중합반응으로 *scheme 1*과 같이 합성¹⁶하였다.



Scheme 1

한편, 공중합 과정에서 가교도에 따른 염소의 함량을 측정하기 위해서 열 가수분해 시켜 생성되는 HCl을 증류수에 흡수시키고 염화 이온 선택성 전극을 사용하여 측정된 염소의 함량을 Table 1에 실었는데 가교도가 증가할수록 염소 함량이 감소하였다. 이는 가교도가 증가할수록 DVB 함량이 증가하여 가교 밀도가 증가되고 공중합체의 가교 밀도 증가에 따른 다공도는 낮아져 치환반응 과정에서 염소의 함량이 감소되었다.

Table 1. Chlorine contents in copolymer(3-chloromethyl styrene-DVB)

Degree of crosslinking(%)	Percent of chlorine
1	12.35
2	11.86
5	10.21
10	10.10

Table 2는 KBr 원판법으로 얻은 IR-데이터로 클로로메틸화된 스티렌-DVB 공중합체에 1-aza-15-C-5 를 결합시켰더니 3400 cm^{-1} 부근에서 N-H 피크와 700 cm^{-1} 부근에서 C-Cl의 흡수 피크가 보이지 않는 것으로 보아 1-aza-15-C-5가 치환된 것으로 생각되며, 거대고리 리간드의 도입으로 1260 cm^{-1} 의 강하고 넓은 C-O-C와 C-N-C의 신축진동 피크와 1030 cm^{-1} 에서 예민한 C-N의 새로운 신축진동 피크가 나타났다.

클로로메틸화 과정에서 클로로에테르는 클로로메틸 화제와 용매의 역할을 한다. 1%와 2%의 가교도를 갖는 공중합체는 클로로에테르에 의해 크게 팽윤되기 때문에 반응중 질화되어 구형을 잃고 찌그러진 모양을 나타냈다. 클로로메틸화된 공중합체는 가교도가 낮으면 연한 황색을 띠는 백색이지만 5%와 10%의 공중합체는 밝은 갈색을 띤다.

Table 2. IR-data of 1%, 2%, 5%, and 10%-crosslinked styrene-DVB copolymer(A), 1-aza-15-C-5(B), and 1% crosslinked 1-aza-15-C-5-styrene-DVB resin(C)

Kinds of resin function groups	Frequency(cm-1)		
	(A)	(B)	(C)
N-H	---	3400	---
Aromatic(C-H)	3000~3100	---	3000~3100
Aliphatic(C-H)	2850~2950	2800~2950	2850~2950
Benzene ring (C=C)	1450~1500	---	1450~1500
C-O-C, C-N-C	---	1050~1150	1260
Mono Substitution (4 peaks)	1750~1950	---	1750~1950
C-Cl	700	---	---
C-N	---	---	1030

또한, 가교도의 크기에 따라 수지를 합성하고 원소 분석한 결과를 Table 3에 나타내었는데 가교도가 증가함에 따라 질소 함량이 감소되는 실험 결과를 얻었다. 이와 같은 결과는 가교도가 증가함에 따라 DVB 함량이 증가하여 가교 밀도의 증가에 따른 다공도가 낮아져 치환반응 과정에서 염소의 함량이 감소되고, 이것이 치환되는 거대고리 리간드에 영향을 미쳐 질소 함량의 감소를 초래하였다.

Table 3. Compositions of 1-aza-15-C-5-styrene-DVB-resins with various crosslinked

Degree of crosslinking(%)	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)
1	74.85	8.40	3.01	13.74
2	75.03	8.54	2.95	13.48
5	75.80	8.91	2.70	12.59
10	76.51	9.02	2.59	11.88

3.2. 이온의 흡착

3.2.1. pH의 영향

수지에 대한 금속 이온의 흡착 가능한 산도 영역을 확인하기 위하여 $2.0 \times 10^{-3}\text{ M}$ 의 우라늄, 네오디뮴 및 마그네슘 이온을 에탄올 용매에서 2시간 동안 저으면서 대표적으로 1% 가교도를 가진 수지의 pH 변화에 따른 흡착특성을 조사한 결과는 Fig. 1과 같다. 수지를 이용한 우라늄 이온의 흡착율은 pH 2~3 사이에서 서서히 증가하다가 pH 3 이상에서 급격히 증가되고, 마그네슘 이온의 흡착율은 pH 3~4 사이에서 서서히 증가하다가 pH 4 이상에서 급격히 증가됨을 나타내는데, 이는 cryptand 수지가 염기성 아민이므로 강산성 (pH < 2) 용액에서는 수지의 질소 원자가 양성자화되어 금속 양 이온의 흡착을 방해하고, 약산성 (pH > 3) 용액으로 갈수록 우라늄과 마그네슘 이온은 안정한 착물²¹을 형성하여 큰 흡착율을 나타낸다. 반면, 네오디뮴 이온은 높은 pH 영역(산성)에서도 착물을 형성하지 못함을 보이고 있는데, 이는 +3가의 희토류원소 이온들은 강하게 수화되어 있어 cryptand 수지와 착물을 형성하기 위해서는 이 수화엔너지를 극복해야 되므로 착물 형성이 쉽지 않은 것으로 생각된다. 착물을 잘 형성하는 우라늄과 마그네슘 이온의 수화엔탈피²²는 각각 -2990.5 kJ/mole, -2526 kJ/mole인데 비하여 착물을 잘 형성하지

못하는 네오디뮴 이온의 경우는 -4317 kJ/mole 이다 그리고 본 연구에서는 cryptand 수지가 염기성이므로 pH 6 이하인 산성 용액에서만 금속 이온의 흡착 실험을 수행하였다.

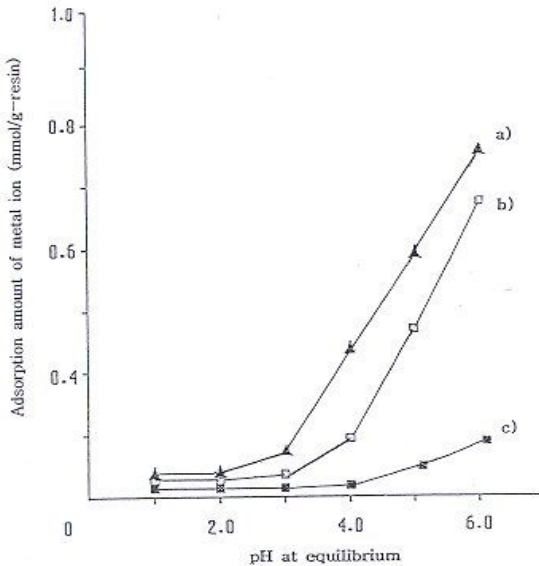


Fig. 1. Amount of a) UO_2^{2+} , b) Mg^{2+} , and c) Nd^{3+} adsorbed on 1% crosslinked 1-aza-15-C-5-styrene-DVB resin at various pH in ethanol (concentration : $2.0 \times 10^3 \text{ M}$, time : 2hr).

3.2.2. 평형도달 시간의 영향

수지로서 갖추어야 할 조건중의 하나는 흡착 평형에 빨리 도달해야 하는 것이다. 따라서 본 연구에서는 에탄올 용매 pH 6.0에서 1% 가교도를 가진 수지에 $2.0 \times 10^3 \text{ M}$ 의 우라늄, 네오디뮴 및 마그네슘 이온들의 흡착평형 시간에 대하여 조사한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 수지와 착물을 잘 형성하는 우라늄과 마그네슘 이온은 흡착율이 75%와 64%로 크며¹², 네오디뮴 이온은 27% 정도로 cryptand계 수지와 착물을 잘 형성하지 못함을 보여준다. 그리고 수지에 대한 각 금속 이온의 흡착율은 우라늄 > 마그네슘 > 네오디뮴 이온의 순서인데, 이는 금속 이온의 크기와 수지 공동의 비가 0.7~0.9 정도면 정전기적 상호작용이 매우 커 안정한 착물을 형성²³한다는 이론에 의하여 우라늄 (2.28 Å), 마그네슘 (2.06 Å), 네오디뮴 (2.49 Å) 이온의 크기 대 수

지 공동 (2.5 Å)의 비를 살펴보면 0.912 (우라늄), 0.824 (마그네슘), 0.996 (네오디뮴)로 모두 착물을 잘 형성할 것 같지만, 네오디뮴 이온은 수화에너지의 영향으로 낮은 흡착율을 보인다. 그리고 이러한 금속 이온들은 각 흡착율에 관계없이 1% 수지와 착물형성시 정전기적 결합과 수지의 질소 원자에 의한 공유결합이 첨가되기 때문에 2시간 정도만 지나도 흡착 평형에 도달한다. 이것으로 보아 질소 원자를 주게 원자로 가지고 있는 cryptand형 금속 착물의 경우는 이온 직경-공동 반경 개념¹⁵ 뿐 아니라 금속 이온과 수지간의 공유결합성, 금속이온의 수화에너지 등이 복합적으로 작용됨을 알 수 있다.

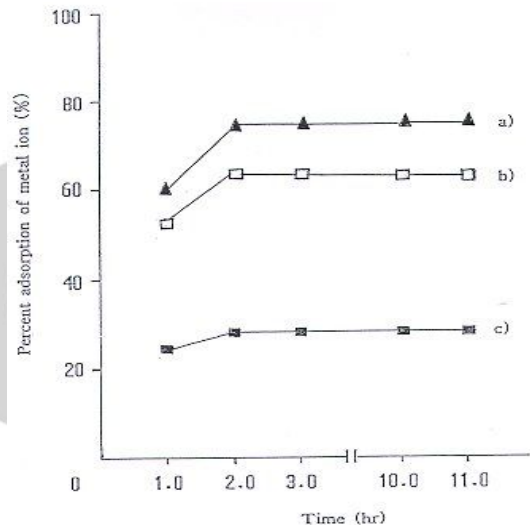


Fig. 2. Adsorption rate of a) UO_2^{2+} , b) Mg^{2+} , and c) Nd^{3+} on 1% crosslinked 1-aza-15-C-5-styrene-DVB resin in ethanol (concentration : $2.0 \times 10^3 \text{ M}$, pH : 6.0).

3.2.3. 수지 가교도의 영향

Fig. 3은 1%, 2%, 5% 그리고 10%의 가교도를 가진 수지를 이용하여 우라늄 이온의 농도를 $0.5 \sim 6.0 \times 10^3 \text{ M}$ 범위에서 변화시키면서 에탄올 용매에서 흡착량을 살펴보았다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 1%와 2%의 가교도를 가진 수지는 $1.0 \times 10^3 \text{ M}$ 에서 0.5 mmol/g 이상을 흡착하나 5%와 10%의 가교도를 가진 수지는 0.10 mmol/g 밖에 흡착하지 못하고, 1% \approx 2% > 5% \approx 10%의 흡착 결

과를 보이는데 이는 스티렌-DVB 공중합체 합성시 DVB의 양에 따라 가교도가 결정되며 DVB 함량이 감소할수록 수지의 가교 밀도는 감소한 반면 다공도가 높아져 1%, 2%는 5%, 10%에 비하여 수지 속으로 우라늄 이온의 확산 속도가 크기 때문이다. 그러나 우라늄 이온의 농도가 높은 (6.0×10^{-3} M) 범위에서는 5%, 10%가 1%, 2%의 수지와 거의 같은 정도로 흡착된다. Fig. 3의 흡착 곡선에서 관측된 최대 흡착량을 보이는 점이 수지의 겉보기 용량이며 1%, 2%, 5% 및 10% 수지에 대한 우라늄 이온의 겉보기 용량은 각각 0.88, 0.83, 0.78 및 0.76 mmol/g 이었다.

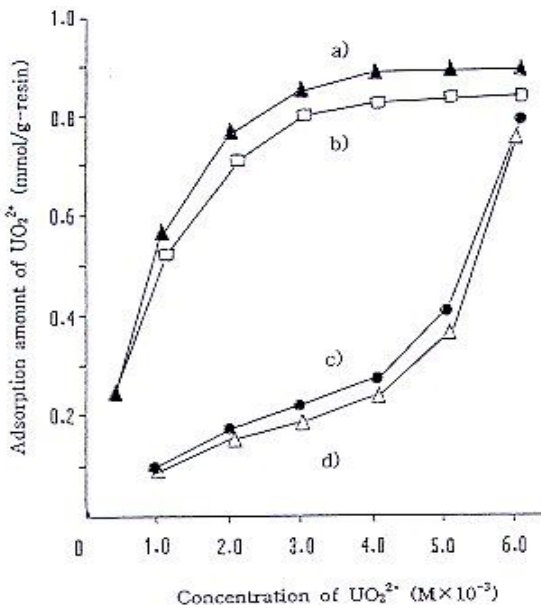


Fig. 3. Adsorption rate of UO_2^{2+} on crosslinked in ethanol (time : 2hr, pH : 6.0) a) 1% crosslinked, b) 2% crosslinked, c) 5% crosslinked, and d) 10% crosslinked l-aza-15-C-5-styrene-DVB resin.

3.2.4. 용매 유전상수의 영향

용매의 종류에 따라 우라늄 이온의 흡착 영향을 알아보기 위해서 유전상수(ϵ , 25 °C)의 크기가 다른 증류수 (78.54), 아세토니트릴 (37.50) 및 에탄올 (24.55) 중에서 우라늄 이온의 흡착율을 조사한 결과는 Fig. 4와 같다.

Fig. 3에서 5%와 10%의 가교도를 가진 수지는 1%

의 가교도를 가진 수지보다 전반적으로 금속 이온의 흡착율이 저조하므로 Fig. 4에서는 1%의 가교도를 가진 수지를 선택하여 금속 이온의 농도를 $1.0 \sim 5.0 \times 10^{-3}$ M로 조절하면서 우라늄 이온의 흡착율을 살펴보았더니 에탄올 > 아세토니트릴 > 증류수의 순으로 흡착율이 증가하였다. 이는 유전상수 값이 작을수록 정전기적 결합력 (쿨롬의 힘)이 크기 때문이다.

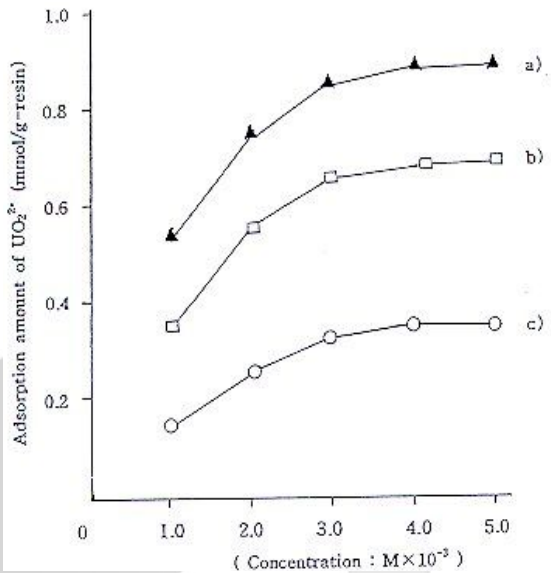


Fig. 4. Adsorption of UO_2^{2+} on 1% crosslinked l-aza-15-C-5-styrene-DVB resin in various solution (time : 2hr, pH : 6.0) a) ethanol, b) acetonitrile, and c) distilled water.

4. 결론

우라늄 이온을 선택적으로 분리 회수할 목적으로 cryptand 이온교환 수지를 합성한 다음 여러 가지 조건에 따른 흡착 실험을 한 결과는 다음과 같다.

수지의 가교도에 따른 밀도 차이로 다공도가 달라져 염소의 함량이 변화되면서 리간드에 영향을 미쳐 질소 함량도 달라졌다. pH 2 이하 (강산성에서는 수지의 질소원자가 양성자화 되어 우라늄 이온의 흡착을 방해하나, pH 3 이상 (약산성 쪽으로 갈수록 안정한 착물을 형성하여 큰 흡착율을 나타냈다. 금속 이온의 흡착율은 금속 이온 대 수지 공동의 비, 금속 이온과 수지간의 공유결합성 그리고 금속 이온의 수화에너지 등에 영향을

받으며, 수지와 우라늄 이온의 착물 형성시 정전기적 결합과 수지의 질소 원자에 의한 공유결합이 첨가되어 2시간 정도만 지나도 흡착 평형에 도달하였다. 낮은 가교도를 가진 수지는 높은 가교도를 가진 수지에 비하여 DVB 함량이 적어 가교 밀도가 낮고 다공도가 높아져 묽은 용액에서도 수지 속으로 우라늄 이온의 확산 속도가 커서 우라늄 이온을 잘 흡착하고, 수지에 대한 우라늄 이온의 흡착율은 용매의 유전상수 크기에 반비례하였다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 조선대학교 연구비에 의하여 수행되었음.

참고 문헌

- L. F. Lindoy, K. R. Adam, D. S. Bladwine, A. Bashall, M. McPartlin, and H. R. Powell, *J Chem. Soc., Dalton Trans.*, 237(1994).
- M. A. Ahearn, J. Kim, A. J. Leong, L. F. Lindoy, G. V. Meehan, and O. A. Matthews, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3591(1996).
- P. G. Grimslery, L. F. Lindoy, H. C. Lip, R. J. Smith and J. T. Baker, *Aust. J. Chem.*, **30**, 2095(1977).
- J. Kim, T. H. Ahn, M. R. Lee, M. H. Cho, and S. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **43**(2), 167(1999).
- K. W. Chi, Y. S. Ahn, K. T. Shim, H. Huh, and J. S. Ahn, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **23**(6), 688(2002).
- H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**(3), 4684 (1971).
- H. C. Lip, L. F. Lindoy, J. H. Rea, R. J. Smith, K. Henrick, M. Mcpartin, and P. A. Tasker, *Inorg. Chem.* **19**(11), 3360(1980).
- K. S. Huh and S. G. Sin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **9**(5), 680(1998).
- Y. J. Park, K. K. Park, M. Y. Suh, S. K. Yoon, K. S. Choi, K. Y. Jee, and W. H. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **44**(4), 305(2000).
- M. Y. Suh, S. C. Sohn, C. H. Lee, K. S. Choi, D. Y. Kim, Y. J. Park, K. K. Park, K. Y. Jee, and W. H. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **44**(6) 526(2000).
- G. Bombieri and G. Depaoli, *Inorg. Chim. Acta.*, **18**, 123(1976).
- T. Hayashita, J. H. Lee, S. Chem, and R. A. Bartsch, *Anal. Chem.*, **63**(17), 1844(1991).
- E. Blasius and K. P. Janzen, *Pure & Appl. Chem.*, **54**, 2115(1982).
- E. Blasius and P. G. Maurer, *Makromol. Chem.*, **178**, 649(1977).
- H. Otsuka, H. Najima, M. Takagi, and K. Ueno, *Anal. Chim. Acta*, **147**, 227(1983).
- H. Egawa, T. Nonaka, and M. Ikari, *J. Appl. Poly. Sci.*, **29**, 2045(1984).
- S. K. Park and J. T. Kim, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **6**(6), 1004(1995).
- S. H. Lee, K. R. Kim, J. S. Shon, J. H. Yoo, and H. S. Chung, *J. Ind. Eng. Chem.*, **5**(3), 296(1999).
- S. K. Park, J. T. Kim, and G. H. Noh, *J. Kor. Sani.*, **15**(1), 77(2000).
- K. B. Chung, H. H. Kim, and S. H. Chang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **6**(1), 8(2000).
- M. Y. Suh, T. Y. Eom, I. S. Suh and S. J. Kim, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **8**(5), 366(1987).
- Y. Marcus, "Introduction to liquid state chemistry", John Wiley & Sons, London, 1977.
- C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**(2), 386(1970).