

아민화된 다공성 비다공성 음이온 교환수지의 성질과 붕소 동위원소분리에 관한 연구

閔泰鎭 · 吳濟直*†

동국대학교 이과대학 화학과

*공주사범대학 화학과

(1984. 8. 13 접수)

Studies on the Properties of Porous and Nonporous Aminated Anion Exchange Resin and the Separation of Boron Isotopes

Tae Won Min and Je Jik O*†

Department of Chemistry, Dong Guk University, Seoul 100, Korea

*Department of Chemical Education, Kong Ju National Teacher's College,

Kongju 301, Korea

(Received August 13, 1984)

요 약. 스티렌과 디비닐벤젠을 이용한 공중합체의 합성에 회석제로서 헵탄과 톨루엔을 사용하여 다공성 및 미세구조에 미치는 영향을 조사하였다. 스티렌디비닐벤젠 공중합체를 아미노화하여 음이온 교환수지를 합성하였으며 이수지의 이온교환용량과 알코올 수용액에서 붕산에 대한 분포계수 값을 구하였고 이온교환 크로마토그래프와 질량분석기를 이용하여 붕소의 동위원소 분리효과를 연구하였다.

ABSTRACT. For the separation of boron isotopes, aminated polystyrenedivinylbenzene ion-exchange resins were prepared by chloromethylation of styrene-divinylbenzene copolymer (DVB 10%), followed by the reaction of methylamine. During the preparation of styrene-divinylbenzene copolymer, heptane for the porous resin and toluene for the non-porous resin were used as diluent, and the pore volume of the resins was determined by mercury porosimeter. In both water and aqueous alcohol solutions, the distribution coefficient of boric acid was decreased in accordance with increasing the alcohol concentration and the number of carbon atoms in the alcohol molecules. As a result of separation of boron isotope with nonporous and porous resin in water solvent, the separation efficiency of porous resin is better than that of the nonporous, and the result in both water and 50 % methyl alcohol solvent relevant to nonporous resin indicated that the latter was better than the former.

1. 서 론

흡착과 이온교환능이 좋은 이온교환 수지가 Meitzner¹ 등에 의해 처음으로 합성된 이후 다공성 이온교환 수지의 합성방법, 수지의 다공성 및 안정성에 대한 연구가 많이 있었다.²⁻⁹ 또한

chloromethylation 과 amination 에 의한 다공성 음이온교환수지의 합성법도 많이 연구되었다.¹⁰⁻²⁰ 이온교환수지를 이용한 동위원소의 분리는 Taylor 와 Urey²¹에 의해 처음으로 Li 동위원소가 분리된 이후 많은 원구자들에게 의해 U, Na,

Ca, Co 등의 동위원소 분리에 대한 연구가 있었으며²²⁻²⁶ 붕소의 동위원소 분리는 1959 Yoneda²⁹에 의해 처음으로 시도 되었다. 그들은 강염기성 음이온 교환수지, Amberlite CG-401을 유리염기형으로 하여 붕소 동위원소를 분리하였다.

본 연구에서는 이온교환 수지의 다공성을 형성하는 diluent로서 톨루엔과 헵탄을 사용하여 스티렌(이하 ST라 칭한다)과 디비닐벤젠(이하 DVB라 칭한다)으로부터 porous-aminated polystyrene divinylbenzene copolymer (이하 P-ASTCODVB라 칭한다) 및 nonporous aminated polystyrene divinylbenzene copolymer (이하 N-ASTCODVB라 칭한다) 음이온교환수지를 합성하고 이 수지의 이온교환용량 및 diluent가 다공성에 미치는 영향을 연구할 것이고 이들 수지를 사용하여 붕소 동위원소를 분리하게 될 것이다. 그리고 또한 다공성 이온교환수지와 비다공성 이온교환수지에 대한 동위원소 분리인자 값의 차이 및 용리액의 분리효과 등을 알아 볼 것이다.

2. 실험

2.1 시약 및 기기. ST와 DVB는 WAKO 1급 시약을 감압증류하여 사용하였으며 클로로메틸 메틸 에테르와 메틸아민은 TOKYO KASEI 1급 시약을 과산화벤조일(이하 BPO로 칭한다)과 그밖의 시약은 특급 및 1급 시약을 정제않고 사용하였다. 이온교환 켈럼은 1cm²×114cm인 파이렉스 유리켈럼을 만들어 사용하였고 기기는 Infrared Spectrophotometer (JASCO), Porosimeter (Aminco), Scanning Electron Microscope (JEM-1000X, ASID Mode, 20kV), Ionmeter (Horiba), Thermoionization Mass Spectrometer (TSN-206SA CAMECA, France) 등을 사용하였다.

2.2 다공성, 비다공성 STCODVB 공중합체의 합성. P-STCODVB 및 N-STCODVB 공중합체를 합성하기 위한 장치, 환류냉각기 및 교반기가 장치된 1000ml 삼구플라스크를 사용하였으며 질소가스하에서 85°C, 교반속도 500~1000 rpm으로 12시간 반응시켰다. 입자크기(500~1000

mesh)가 일정한 STCODVB 공중합체를 얻기 위해 서스펜션 중합 방법을 사용하였으며 개시제로 BPO 필의 안정제로 염화나트륨과 아라비아고무, 분산매로 증류수를 사용하였다. 그리고 ST에 가교제인 DVB (부피비10%)를 넣고 diluent로써 물분율이 $F_m=0.5$ 되도록 헵탄과 톨루엔을 사용하여 합성하였다. 합성된 공중합체는 메탄올과 벤젠으로 세척한 후 진공 건조하였다.

2.3 아민화 STCODVB 음이온 교환수지의 합성. N-STCODVB와 P-STCODVB 공중합체 각 30g에 클로로메틸메틸에테르 250g을 가하고 실온에서 1시간 팽윤시킨 후 클로로메틸메틸에테르 100ml에 염화아연 5g을 녹인 용액을 각각 넣고 교반을 계속하면서 50°C 이상 되지 않도록 항온조속에서 12시간 반응시켰다. 그 다음 상온으로 냉각하여 여과하고 염산(10%)과 디옥산 수용액(70%) 및 메틸알코올(50%)과 증류수로 세척한 후 아민화를 위하여 클로로 메틸화된 STCODVB 50g과 벤젠 120g을 넣고 1시간동안 가열하고 냉각하였다. 여기에 요오드화나트륨 30g과 메틸아민 125g을 넣고 6시간동안 환류온도까지 가열하고 24시간동안 방치하였다. 그리고 벤젠, 염산(10%) 및 증류수로 세척한 후 70~80°C에서 건조시켰다.

2.4 수지 합성 및 미세구조 확인. 수지의 합성여부 그리고 P-STCODVB와 P-ASTCODVB 수지의 pore volume 등에 대한 검토는 각각 IR 스펙트럼, Mercury porosimeter를 이용하여 조사하였다.

2.5 이온교환 용량의 측정. 합성된 음이온 교환수지를 10% NaOH 수용액으로 충분히 세척하여 OH-form으로 한 다음 증류수로 중성이 될 때까지 세척하고 80°C 진공 건조기에서 건조시킨다. 건조된 수지 1g을 정확히 평량하여 폴리에틸렌병에 넣고 0.1N HCl 50ml를 가한 다음 24시간 흔들어준 후 상등액 20ml를 취하여 0.1NaOH로 적정하였다.

2.6 붕산에 대한 분포계수 검토. OH-form으로 한 N-ASTCODVB(50~100mesh) 음이온 교환수지를 1g씩 정확히 평량하여 작은 폴리에틸렌병에 각각 넣고 각 알코올 수용액을 40ml씩

가한후 10% 과당을 포함하는 0.1M-H₃BO₃ 용액 10ml을 각병에 넣고 24시간동안 흔들어 준 후 평형에 도달된 용액을 각각 10 ml씩 취하여 증화적정법으로 붕산의 농도 변화를 찾았고 다음 식에 의해 K_d³⁰ 값을 구하였다.

$$K_d = \frac{C_i - C_f}{C_f} \cdot \frac{V}{M}$$

여기서 K_d는 분포계수이고 C_i는 처음농도 C_f는 평형후의 농도 그리고 V는 용액의 부피 및 M 수지의 무게이다.

2.7 수지의 염소 및 질소의 정량분석. 클로로 메틸화된 수지속의 염소 양은 1M-NaOH 30ml를 넣은 연소 플라스크에서 완전 연소시킨 후 염소이온을 이온메타로 측정하여 확인했고 아민화된 수지중의 질소 함량은 Kjeidahl법에 의하여 정량하였다.

2.8 붕소 동위원소의 분리. Fig. 1과 같은 붕소 동위원소 분리장치(파이렉스 칼럼 1cm²×114 cm)에 합성된 수지를 100 cm 높이로 충전했다.

그 다음 10% 과당을 포함한 0.1M 붕산수용액을 10ml/h의 속도로 류하(breakthrough)²⁶시키면서 흘러나오는 용액을 10 ml씩 각각 수합하여 증화 적정으로 농도를 확인했다. 처음과 같은 농도의 붕산이 유출될때까지 충분히 흡착시

킨 후 용리제로서 증류수 및 메탄올(50%) 수용액을 사용하여 같은 속도로 용리시키면서(reverse breakthrough)⁶² 각 10 ml씩 수합한 후 역시 증화 적정에 의해 농도를 확인했다. 그리고 각각 수합된 붕산 수용액은 질량분석기에 의하여 붕산속의 붕소 동위원소 비를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 IR 흡수 스펙트럼 분석. Fig. 2에 나타난 바와 같이 방향족 C-H에 의한 3000~3100cm⁻¹, C=C의한 1600, 1500, 1450 그리고 650~850cm⁻¹ 영역에서 벤젠고리 치환체에 의한 흡수 봉우리가 나타나는 것으로 보아 STCODVB의 합성을 확인할 수 있다. 또 클로로 메틸화된 STCODVB의 스펙트럼에서는 1260, 670cm⁻¹에 -CH₂Cl의한 흡수 봉우리가 나타나고 있으며 아민화된 스펙트럼에서는 3390~3450cm⁻¹ 영역의 N-H 흡수봉우리 및 1120cm⁻¹에서 C-N에 의한 흡수 봉우리가 나타나고 -CH₂Cl에 의한 1260, 670 cm⁻¹의 흡수 봉우리가 없어진 것으로 보아 AS-TCODVB 음이온교환 수지가 합성되었음을 확인할 수 있다.

3.2 STCODVB 및 ASTCODVB 공동합체의 세공용적. Porosimeter로 1 psi에서 15000 psi까지 압력을 높이면서 pore volume 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

침투된 수은의 양은 P-STCODVB와 N-STCODVB에서 각각 0.66, 0.113cc/g이므로 다공

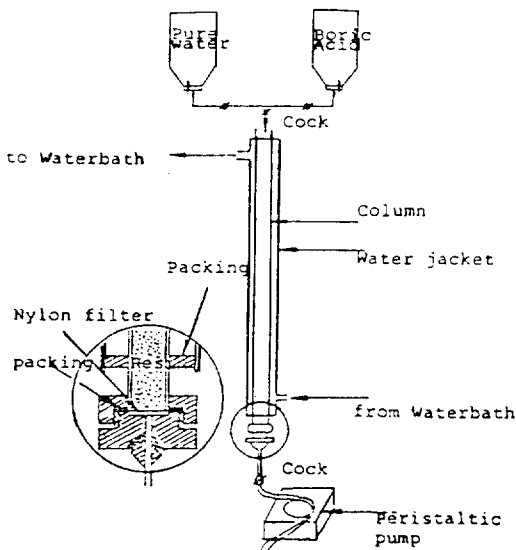


Fig. 1. Isotope separation apparatus.

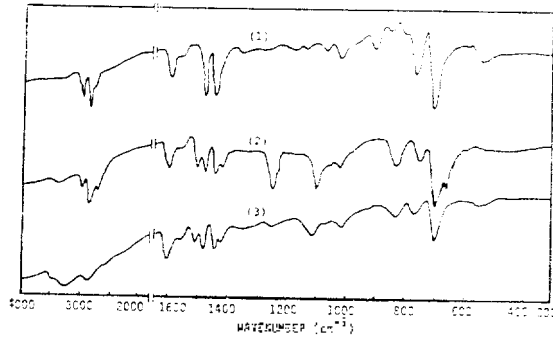


Fig. 2. Infrared spectra of synthetic polymers. 1. polystyrene-divinylbenzene; 2. Chloromethylated polystyrene-divinylbenzene; 3. Aminated polystyrene-divinylbenzene.

Table 1. Distribution coefficient of 0.1 N HCl on the anion exchangers at various times

Bead	Time	10min	30min	1h	2h	3h	6h	24h
N-Bead		7.30	39.50	65.94	84.13	117.58	148.71	179.24
P-Bead		49.87	78.43	108.48	150.77	168.45	174.89	183.14

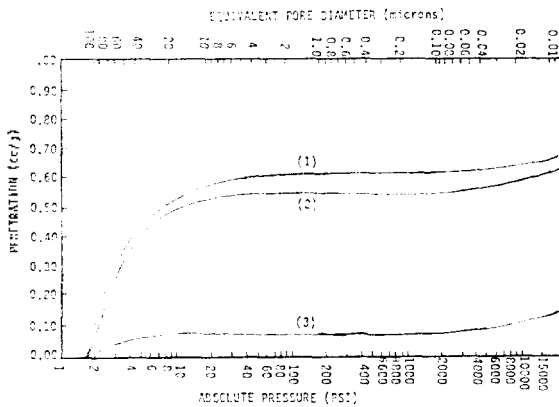


Fig. 3. Pore volume and pore diameter of synthetic resins; (1) Porous poly styrene-divinylbenzene(DVB 10%); (2) Aminated poly styrene-divinylbenzene; (3) Nonporous poly styrene-divinylbenzene (DVB 10%).

성 수지 합성의 diluent로서 헵탄이 톨루엔보다 적합함을 확인할 수 있었다. 또한 아민화 시킨 P-ASTCODVB 공중합체의 pore volume이 0.6cc/g 인것으로 보아 P-STCODVB 수지가 아민화되어 세공 용적이 다소 감소 되었음을 알 수 있다.

3.3 이온교환 용량. 각 이온교환수지의 이온교환 용량은 P-ASTCODVB:4.86meq/g, N-ASTCODVB:4.80meq/g로 비슷한 이온교환 용량을 가지고 있음을 알 수 있다. 이것은 같은 무게의 수지중에 포함된 아민화도는 비슷한 것을 의미한다. 그러나 Table 1에서 나타난 바와 같이 두 수지의 이온교환 용량은 비슷하나 흡착속도는 다공성 수지가 비다공성 수지보다 빠른 것으로 조사되었다.

3.4 붕산에 대한 분포계수 변화. N-ASTCODVB 수지에 대한 각 알코올 수용액에서의 붕산에 대한 분포계수 값은 Table 2와 같다. Table 2의 각 측정치를 검토한 결과 메탄올의 농도가

Table 2. Distribution coefficients for H₂BO₃⁻ on N-ASTCODVB anion exchanger in the concentration of various alcohols

Alc.	Vol. %	20	40	60	80
CH ₃ OH		110.4	97.6	31.5	5.2
C ₂ H ₅ OH		112.3	94.4	28.4	4.2
C ₃ H ₇ OH		108.6	89.6	26.2	3.5
C ₄ H ₉ OH		92.3	80.5	22.7	2.7

증가할수록 붕산음이온은 메탄올과 일부는 trimethyl borate를 형성되며 더욱이 이온교환수지와 알코올간의 interaction이 증가되므로 K_D 값이 감소된다. 또한 농도가 같은 알코올에서도 일부는 붕산이온과 Akylborate를 형성하기 때문에 K_D가 감소하며 그 보다 더 큰 이유는 알코올의 탄소수가 증가할수록 hydrophobicgroup이 증가하므로 이온교환수지와 알코올간의 친화력이 증가하여 이온교환능력이 약해져서 K_D 값이 감소되는 것으로 생각된다.^{31~35}

3.5 수지중의 염소 및 질소의 정량분석. 염소의 함량은 수지 1g 당 0.1802g(18.02%)이고 질소의 함량은 0.0602g이었다. 그러므로 콜로로 메틸화된 수지로 부터 아민화되는율은 대략 82.3%였다.

3.6 붕소 동위원소의 분리. 합성된 N-ASTCODVB 및 P-ASTCODVB 수지를 사용하여 붕산속의 붕소의 동위원소를 분리한 실험결과를 Table 3, 4, 5 및 6과 Fig. 4와 5에 나타내었다. Table 3과 4 및 5의 R_f와 Fig. 4와 5의 ¹⁰B의 존재비 곡선(점선)에서 나타난 것과 같이 전단부(breakthrough)에서는 ¹¹B이 농축되었고 후단부(reverse breakthrough)에서는 ¹⁰B이 농축되었음을 알 수 있다. 즉 Table 3과 4에 나타난 바와 같이 N-ASTCODVB와 P-ASTCODVB의 결과는, 시료 15번을 비교하면 ¹⁰B의 원자 %가 전자의 경우 0.855% 감소함에 반하여 후자

Table 3. Isotopic ratio of ^{10}B and several results in the breakthrough method on the N-ASTCODVB anion exchanger

Sample No.	Mole/l	ml	f_i (m mole)	^{10}B (atom %)	$f_i (R_i - R_0)$
Original		10		19.108 \pm 0.003	
15	0.0100 \pm 0.0002	10	0.100	18.253 \pm 0.003	8.58 \times 10 $^{-4}$
19	0.0293 \pm 0.0002	10	0.293	18.613 \pm 0.003	1.38 \times 10 $^{-3}$
30	0.0843 \pm 0.0002	10	0.843	18.939 \pm 0.003	1.42 \times 10 $^{-3}$
59	0.0843 \pm 0.0002	10	0.843	19.345 \pm 0.003	2.04 \times 10 $^{-3}$
69	0.0293 \pm 0.0002	10	0.293	19.621 \pm 0.003	1.50 \times 10 $^{-3}$
70	0.0100 \pm 0.0002	10	0.100	19.853 \pm 0.003	7.42 \times 10 $^{-4}$

Eluent; pure water. f_i ; amount of boric acid in fraction i . R_i ; isotopic ratio of ^{10}B (atom ratio) in fraction i . R_0 ; isotopic ratio of ^{10}B (atom ratio) in original.

Table 4. Isotopic ratio of ^{10}B and several results in the breakthrough method on the P-ASTCODVB anion exchanger (Eluent: Pure water)

Sample No.	Mole/l	ml	f_i (m mole)	^{10}B (atom %)	$f_i (R_i - R_0)$
15	0.0100 \pm 0.0002	10	0.100	17.945 \pm 0.003	1.16 \times 10 $^{-3}$
19	0.0293 \pm 0.0002	10	0.293	18.604 \pm 0.003	1.49 \times 10 $^{-3}$
30	0.0843 \pm 0.0002	10	0.843	18.920 \pm 0.003	1.59 \times 10 $^{-3}$
59	0.0843 \pm 0.0002	10	0.843	19.410 \pm 0.003	2.55 \times 10 $^{-3}$
69	0.0293 \pm 0.0002	10	0.293	19.642 \pm 0.003	1.56 \times 10 $^{-3}$
70	0.0100 \pm 0.0002	10	0.100	19.951 \pm 0.003	8.42 \times 10 $^{-4}$

Table 5. Isotopic ratio of ^{10}B and several results in the breakthrough method on the N-ASTCODVB anion exchanger (Eluent: 50% CH₃OH)

Sample No.	Mole/l	ml	f_i (m mole)	^{10}B (atom %)	$f_i (R_i - R_0)$
15	0.0100 \pm 0.0002	10	0.100	17.970 \pm 0.003	1.14 \times 10 $^{-3}$
19	0.0293 \pm 0.0002	10	0.293	18.610 \pm 0.003	1.46 \times 10 $^{-3}$
30	0.0843 \pm 0.0002	10	0.843	18.939 \pm 0.003	1.42 \times 10 $^{-3}$
59	0.0843 \pm 0.0002	10	0.843	19.345 \pm 0.003	2.04 \times 10 $^{-3}$
69	0.0293 \pm 0.0002	10	0.293	19.634 \pm 0.003	1.53 \times 10 $^{-3}$
70	0.0100 \pm 0.0002	10	0.100	19.898 \pm 0.003	7.92 \times 10 $^{-4}$

Table 6. The separation factors of boron isotope in the breakthrough method on the anion exchanger (Flow rate: 10ml/hr.)

Exchanger and eluent	Separation factor	
	ϵ	S
N-ASTCODVB	3.4 \times 10 $^{-3}$	1.0034
P-ASTCODVB	4.0 \times 10 $^{-3}$	1.0040
H ₂ O	3.4 \times 10 $^{-3}$	1.0034
50% CH ₃ OH	3.6 \times 10 $^{-3}$	1.0036

의 경우에는 1.163% 감소한 것으로 보아 다공성 수지가 비다공성수지보다 동위원소 분리에 더 효과적임을 알 수 있다. 붕산이온의 분포계수가 물에서 보다 메탄올 수용액에서 작으므로 물과 50% 메탄올 수용액을 각각 용리제로 사용하여 붕소 동위원소의 분리 효과를 비교하였다. Table 5의 시료 15번을 비교하면 ^{10}B 의 원자 % 감소치가 1.138%인데 이같은 동일한 이온교환수지와 용리액으로 순수한 물을 사용했을 때의

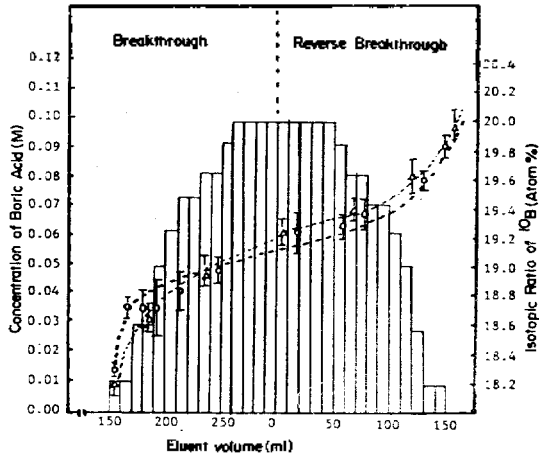


Fig. 4. Chromatogram and isotopic ratio of boron in the breakthrough method. Column; 1cm²×100cm, Ion exchanger; ○:N-ASTCODVB, △:P-ASTCODVB (50~100mesh). Flow rate; 10ml/h, Eluent; Pure water.

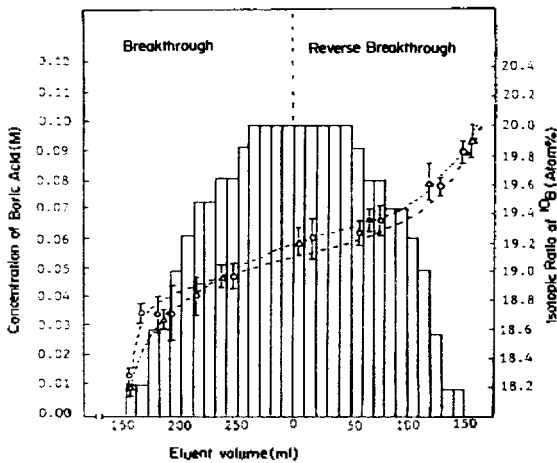


Fig. 5. Chromatogram and isotopic ratio of boron in the breakthrough method. Column: 1cm²×100cm, Ion exchanger; N-ASTCODVB (50~100 mesh), Flow rate; 10ml/h, Eluent; ○:H₂O, △: 50% CH₃OH.

¹⁰B의 원자 % 감소치 0.855% 보다 훨씬 큰 값이라는 것을 알 수 있다. 이 사실을 Fig. 5에 나타내었다. 그러므로 용리액으로 순수한 물보다는 50%메탄올 수용액이 동위원소 분리효과가 크다는 것을 알 수 있다. 여기에 관계되고 실험적

으로 얻어지는 동위원소분리효과를 나타내는 기준으로 1단의 분리인자(single stage separation factor)가 사용되며, 그 값은 다음식으로 구할 수 있다.^{26~38}

$$S = \frac{\sum f_i |R_i - R_0|}{QR_0(1 - R_0)} + 1 = \epsilon + 1$$

f_i 는 fraction i 의 붕산량(m mole)이고 R_i 는 fraction i 중의 ¹⁰B의 원자비값이며 또 R_0 는 원시료중의 ¹⁰B의 원자비이고 Q 는 전체의 교환용량(m mole), ϵ 는 분리계수이며 \sum 는 Table에 나와 있는 i 에 대한 값의 합을 뜻한다. Table 3과 Fig. 4로부터 N-ASTCODVB 이온교환체에 흡착된 붕산은 0.1 M 붕산 150 ml 이므로 $Q = 15$ m mole이고 $R_0 = 0.19108$ 이므로 각 수치틀 위 식에 대입하여 계산한 결과는 $S = 1.0034$ 이었다. 같은 방법으로 각 실험치에 대한 값은 Table 6와 같다. Table 3, 4, 5, 및 6과 Fig. 4와 5의 ¹⁰B 존재비 곡선(점선)에서 나타낸 바와 같이 동위원소 분리효과는 다공성이 비다공성보다 좋고 순수한 물보다는 50% 메탄올 수용액을 사용했을 때가 더욱 효과적이라는 사실도 알려 주고있다.

4. 결 론

ST와 DVB를 지지체로 한 STCODVB 공중합체를 합성함에 있어 diluent로서 헵탄을 사용할 때 porous resin이 얻어짐을 확인했고, STCODVB의 클로로 메틸화를 거쳐 아민화시킨 수지의 이온교환 용량은 P-ASTCODVB와 N-ASTCODVB에서 각각 4.86meq/g, 4.80meq/g임을 알 수 있었다. 클로로 메틸화된 수지의 염소 함량은 18.02% 이었고, 클로로메틸화 수지로부터 아민화되는 정도는 대략 82.3%이었다.

알코올 수용액에서 붕산의 N-ASTCODVB에 대한 분포 계수를 조사한 결과 알코올의 농도가 증가할수록 알코올의 탄소수가 증가할수록 그 분포계수는 감소함을 볼 수 있었다. 또한 붕소 동위원소의 분리인자 값으로 비교해본 결과 같은 조건에서 P-ASTCODVB가 N-ASTCODVB보다 더 큰 값이었으며 용리액이 있어서는 순수한 물보다는 50%메탄올을 사용했을 때가 더 크다는 것을 알 수 있다. 이와같은 결과는 다공성

이온교환수지가 바다공성 이온교환 수지보다 붕소 동위원소분리에 적합함을 보여준다. 그리고 용리액은 순수한 물보다 50% 메틸알코올 수용액이 더 효과적이라는 사실도 알려주고 있다.

따라서 P-ASTCODVB 수지와 본 실험에 사용된 칼럼을 사용하여 흡착과 용리과정을 여러번 행한다면 전단부에는 ^{11}B 이 후단부에는 ^{10}B 이 농축되므로써 붕소 동위원소의 분리가 이루어질 수 있음을 조사했다. 그러므로 우리나라를 비롯한 여러 동위원소들도 음이온 화학종으로 만들어 P-ASTCODVB 수지를 사용한 이온교환 크로마토그래피법을 이용하면 동위원소 분리가 가능할 것으로 여겨진다.

인용문헌

1. E. T. Meitzer and J. A. Oline, *Union of S Africa Pat.*, 2393 (1959).
2. K. A. Kun and R. Kunin, *J. Polym. Sci.*, **B2**, 587 (1964).
3. K. A. Kun and R. Kunin, *ibid.*, **A1**, **A6**, 2689 (1968).
4. W. L. Sederel and G. J. Dejong, *J. App. Polym. Sci.*, **17**, 2835 (1973).
5. H. Halgen, G. J. Dejong and W. L. Sederal, *J. Polym. Sci.*, **19**, 2647 (1975).
6. K. Dusek, *J. Polym. Sci.*, **B3**, 209 (1965).
7. J. R. Millar, *J. Chem. Soc.*, 170 (1960).
8. J. R. Millar, *ibid.*, 2740 (1964).
9. J. R. Millar, O. G. Smith and T. R. E. Kressman, *ibid.*, 304 (1965).
10. G. D. Jones, *Ind. Chem.*, **44**, 2686 (1956).
11. K. W. Pepper, H. M. Paisley and M. A. Young, *J. Chem. Sci.*, 4097 (1953).
12. 野田, 香川, *工業化學雜誌*, **66**, 854 (1963).
13. Charles H. McBurney, *U. S. Pat.*, **2**, **629**, 710 (1953).
14. Charles H. McBurney, *U. S. Pat.*, **2**, **694**, 702 (1954).
15. 西村, 杉原, *科學と工業*, **32**, 110 (1958).
16. E. Blasius and I. Bock, *J. Chromatog.*, **14**, 244 (1954).
17. S. Kobayashi and A. Ymada, *Macromolecules*, **8**, 390 (1975).
18. L. Wolf and R. Hering, *Chem. Tech.*, **10**, 661 (1958).
19. S. K. Freeman, *J. Organometal Chem.*, **26**, 212 (1961).
20. O. Sjabadka, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **99**, 363 (1979).
21. J. Tayler and H. C. Urey, *J. Chem. Phys.*, **6**, 429 (1938).
22. D. A. Lee, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 161 (1976).
23. D. Hughes and J. Harvey, *U. S. Atom En. Comm. Rept.*, BNL-325 (1964).
24. M. Seko *et al.*, *U. S. Pat.*, **4**, 118, 457 (1978).
25. M. Kotoka, K. Hurayama and H. Kakikana, **8**, 1482 (1973).
26. H. Kakikana *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 1958 (1977).
27. M. Aida, Y. Sakuma and Kakihana, *日本原子力學會誌*, **19**, 614 (1977).
28. M. Aida, Y. Sakuma and Kakihana, *日本原子力學會誌*, **19**, 182 (1977).
29. Y. Yoneda and S. Makishima, *J. Phys. Chem.*, **63**, 2057 (1959).
30. F. W. E. Strelow, A. H. Victor and C. Eloff, *Anal. Chem.*, **43**, 870 (1971).
31. S. Makishima, Y. Yoneda and T. Tajima, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1618 (1957).
32. H. I. Schlesinger and H. C. Brown, *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 213 (1953).
33. C. G. Sabau, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 195 (1962).
34. N. L. Allinger, *et al.*, *Organic Chemistry*, 1st Ed. Worth Pub. Inc., p.65~68, (1971).
35. E. H. Lee, S. L. Jeon, M. S. Jhon, *Bull. Kor. Chem. Soc.* **5**, 175 (1984).
36. F. H. Spedding *J. Amer. Chem. Soc.*, **11**, 6125 (1955).
37. Sakuma, M. Okamura and H. Kakihana *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 1860 (1980).
38. H. Kakihana, *et al.*, *S. Nucl. Sci. and Tech.* **23** (12), 31 (1978).