

## Resin-Metal Chelate의 제조와 Hydroxy 화합물 및 l-Ascorbic Acid의 산화 촉매효과에 관한 연구

黃圭子\* · 李鈴鮮 · 金泳美 · 李龍根<sup>†</sup>

淑明女子大學校 藥學大學 製藥學科

\*延世大學校 理科學 化學科

(1988. 7. 12 접수)

## Studies on Preparation of Resin-Metal Chelates and Its Catalytic Activity for the Oxidation of Hydroxy Compounds and l-Ascorbic Acid

Kyu-Ja Whang\*, Young Sun Lee, Young Mi Kim, and Yong-Keun Lee<sup>†</sup>

Department of Manufacturing Pharmacy, Sookmyung Women's University, Seoul 140~132, Korea

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received July 12, 1988)

**요 약.** 양이온 교환수지(Diaion WK 11)를 사용하여 hydrazide 또는 triethylenetetramine 결사슬을 가진 polymethacrylate계 킬레이트수지를 만들어 수지중의 질소함량을 원소분석법으로 구한 다음 제조된 수지와 시판 킬레이트수지(Diaion CR 10 및 CR 20)를 금속이온 Cu(II), Co(II), Fe(III)들과 반응시켜 금속 킬레이트수지를 만들었다. 금속의 함량은 킬레이트적정법으로 구하고 수지의 절단면을 electron microprobe X-ray analyzer로 관찰하여 수지내부의 금속의 존재를 확인하였다. 한편, 금속 킬레이트수지를 hydroxy compounds와 l-ascorbic acid의 산화반응에 이용한 결과 유용한 촉매임을 확인하였다.

**ABSTRACT.** Chelating resins containing hydrazide or triethylenetetramine side chain were prepared using a commercial cation exchange resin, Diaion WK 11, and their nitrogen contents were determined by elemental analysis. The synthesized resin, and commercial chelating resins, (Diaion-CR 10 and -CR 20) were treated with various metal chelates of which metal contents were subsequently determined by chelatometry. Sectioned beads of the resin-metal chelates were also observed using electron microprobe X-ray analyzer. To examine the catalytic activity of the resin-metal chelates, they were applied to the oxidation of various hydroxy compounds and l-ascorbic acid, and found to be effective catalysts.

### 서 론

킬레이트수지는 그 특정금속을 흡착하는 성질을 이용하여 중금속 함유 폐수처리, 금속의 분리 및 회수<sup>1</sup>, 공업약품등의 정제목적<sup>2</sup>에 이용되고 있다. 킬레이트수지의 합성방법은 킬레이트생성기를 가진 저분자 화합물의 중합 또한 공중합

에 의한 방법<sup>3</sup>과 불용성 고분자모체에 킬레이트 생성기를 도입하는 방법<sup>4</sup>으로 나뉘어질 수 있다.

Gregor<sup>5</sup>이 킬레이트성 이온교환수지를 발표한 이후, Dingman<sup>6</sup>이 polyamine-polyurea 수지에 관한 연구를 보고한 바있으며, Parrish<sup>7</sup>, Sugh<sup>8</sup>, Lee<sup>9</sup> 및 Kim<sup>10</sup>은 8-hydroxyquinoline에 관련된 킬레이트수지에 대한 연구를 발표하였다. 또한 Vernon<sup>11</sup>이 hydroxamic acid를

가진 킬레이트수지에 관하여, Kida들<sup>12</sup>이 polydithiocarbamate(DTC) 기를 포함하는 DTC수지의 흡착성을 연구하였다. 특히 Egawa들<sup>13-16</sup>은 styrene-divinylbenzen 또는 Methyl methacrylate-divinylbenzen copolymer와 glycidyl methacrylate polymer에 여러가지 킬레이트생성기를 도입시킨 일련의 연구를 발표한 바 있는 등 이 분야에 관련된 많은 연구들이 보고되고 있다.

한편, 킬레이트수지를 금속과 반응시켜 만든 resin-metal chelate의 경우, 여러가지 유기화학 반응에 촉매로서 이용될 수 있으며 특히 사용 후 여과에 의해서 손쉽게 회수할 수 있어 반복 사용이 가능하여 공업적으로 잇점이 있는 것으로 알려져 있다<sup>17</sup>.

본 실험에서 현재 시판중인 양이온 교환수지 Diaion WK 11을 사용하여 간단한 공정으로 hydrazide 및 triethylenetetramine결 사슬을 가진 polymethacrylate계 수지를 제조하여, 제조된 수지와 시판 킬레이트수지 Diaion CR10 및 CR 20에 금속이온을 흡착시켜 resin-metal chelate를 만들었다. 또 이들을 hydroxy compounds와 l-ascorbic acid의 산화반응에 사용하여 그 촉매 효과를 비교검토하였다.

## 실 험

**시약, 기기 및 재료.** Cu(II), Co(II) 및 Fe(III) 금속염은 Merck특급 질산염을 triethylenetetramine은 Fluka의 공업용 시약을 사용하였고 그밖의 시약은 모두 일급 및 특급시약을 사용하였다.

원소 분석기는 Carloerba 11106을 사용하였으며 분광광도계는 Hitachi 200-20, pH meter는 Orion research model 611, electron microprobe X-ray analyzer는 JEOL JCXA-733을 각각 사용하였다. 실험에 사용한 수지는 Mitsubishi kasei kogyo Co.의 킬레이트수지 Diaion CR 10 및 CR 20과 약산성 양이온 교환수지 WK 11이었다. 완충용액은 pH 1~2는 KCl-HCl, pH 3~6은 NaOAc-HOAc, pH 7~9는 tris(hydroxymethyl) aminometane-HCl, pH 10은 NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>4</sub>OH

를 사용하여 조제하였다.

**킬레이트수지의 제조.** polymethacrylate계 양이온 교환수지인 WK 11에 hydrazide 및 triethylenetetramine기를 도입하는 방법은 Egawa들의 제법<sup>14,15</sup>에 준하였다. 즉 WK 11 1.0 g에 대하여 hydrazine hydrate 10ml 또는 triethylenetetramine 5ml를 가하고 저어주면서 150°C 기름중탕에서 일정시간 반응시킨 후, 미반응의 hydrazine hydrate 또는 triethylenetetramine을 N-HCl로 씻은 다음 다시 중성이 될때까지 탈 이온수로 씻고, 50°C항온 건조기에서 건조시켰다. 위의 방법으로 hydrazide기가 도입된 수지(RMH)와 triethylenetetramine기가 도입된 수지(RMT)의 질소 함량은 원소분석법으로 측정하였고, 적외분광스펙트럼으로 acid amide에 기인되는 흡수띠를 확인하였다.

**금속이온의 흡착 및 관찰.** 0.2H Cu(II), Co(II), Fe(III) 용액 각각 20 ml에 pH 2~10범위의 적합한 완충용액 80ml, 킬레이트수지 1.0 g을 폴리에틸렌병에 넣고 진탕기에서 일정시간 반응시켜 resin-metal chelate를 만들었다. 수지에 흡착된 금속이온의 양은 용액중에 남아있는 금속이온의 농도를 킬레이트적정법<sup>18</sup>으로 측정하여 산출하였다. 또 금속이온이 흡착된 resin-metal chelate를 microtome으로 절단하고 그 절단면에 가속전압 15KV, beam diameter 1μm, 시료전류 10×10<sup>-6</sup>A의 조건으로 각 금속의 Kα 선을 조사하여 이들의 electron microprobe X-ray profile을 관찰하였다.

**Resin-metal chelate의 산화반응에의 이용.**

(1) Hydroxy compounds의 산화반응: 환류 냉각기가 달린 유리반응용기에 일정량의 resin-metal chelate와 완충용액을 가한 다음 hydroquinone, catechole, resorcinol을 각각 4×10<sup>-4</sup>M 농도되게 취하고 반응온도를 50°C로 유지하여 60분간 공기기류중에서 반응시켰다. 반응액의 흡광도를 hydroquinone은 290 nm, catechole은 277 nm, resorcinol은 274 nm에서 측정하고 바탕 시험값으로부터 반응물을 구하였다. 이 때 CR 10-Cu(II)는 pH 4에서 CR 20-Cu(II) 및 WK 11-Cu(II)는 pH 6에서 24시간 반응시켜 만든 re-

sin-Cu(II) chelate를 사용하였다. 또한, 촉매량과 반응시간을 변화시키면서 hydroquinone의 산화반응에 미치는 영향을 관찰하였다.

(2) l-ascorbic acid의 산화반응 : 완충용액에 resin-metal chelate를 촉매로 일정량 넣고, l-ascorbic acid를 8 ppm의 농도가 되도록 가한다음 25°C에서 200 rpm으로 저어주면서 일정시간 반응시켰다. Onishi<sup>19</sup>의 방법에 준하여 용액중의 l-ascorbic acid의 농도를 514 nm에서 흡광도를 측정하여 산화반응률을 구하였다.

결과 및 고찰

**Hydrazide 및 triethylenetetramine기의 도입.** Egawa<sup>14,15</sup>은 methacrylate와 divinylbenzene을 공중합시킨 후에 hydrazide 또는 triethylenetetramine기를 175°C에서 10시간 반응시켜 도입하였으나, 본 실험은 polymethacrylate계 수지인 Diaion WK 11에 도입하였으므로 이것의 내열온도를 고려하여<sup>20</sup> 반응온도를 150°C로 낮추고 반응시간을 각각 5, 7, 10시간으로 변화시키며 킬레이트수지인 RMH 및 RMT를 제조하였

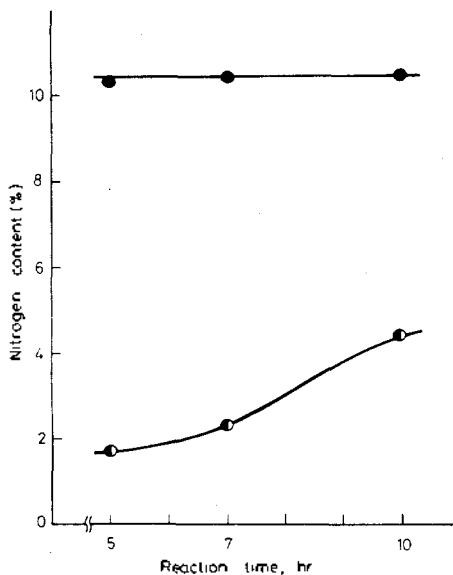


Fig. 1. Effect of reaction time on nitrogen contents. Reaction temp: 150°C, ○:RMH, ●:RMT.

다.

원소분석으로 제조된 수지들의 질소함량을 구한결과는 Fig. 1과 같다. RMT의 경우는 시간의 변화에 대하여 질소함량이 거의 일정하였으나, RMH의 경우는 시간의 경과에 따라 증가하는 양상을 보였다.

제조된 킬레이트수지들은 IR로 측정된 결과는 matrix로 사용한 WK 11과 비교하여 볼 때 WK 11에서는 볼 수 없었던 1,550cm<sup>-1</sup>의 acid amide에 기인하는 흡수띠가 RMH나 RMT의 경우 나타나는 것으로 보아 hydrazide 및 triethylenetetramine기가 acid amide의 형태로 도입되었음을 확인할 수 있었다.

금속의 흡착 및 관찰. Fig. 2는 시판 킬레이

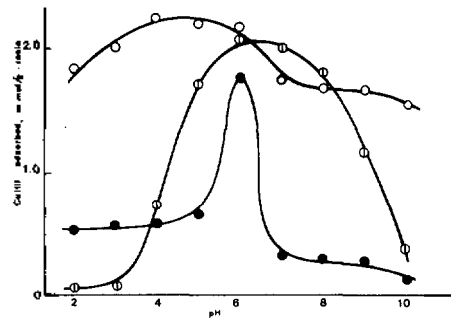


Fig. 2. Effect of pH on the sorption of Cu(II) in the chelating resins shakin time; 24hr., ○:WK 11, ○:CR 10, ●:CR 20.

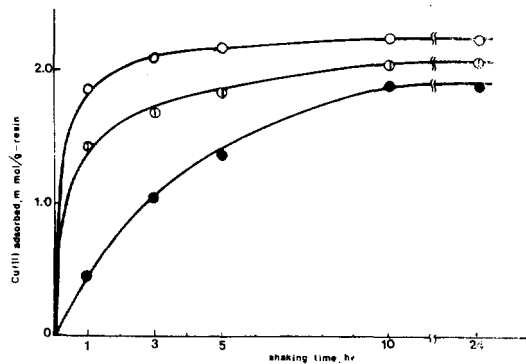


Fig. 3. Effect of shaking time on the sorption of Cu(II) in the chelating resins. ○:CR 10, ●:CR 20, ○:WK 11.

트수지를 0.2M Cu(II)와 적합한 완충용액을 1 : 4로 혼합시킨 액에 24시간 반응시켜 만든 CR 10-Cu(II), CR 20-Cu(II) 및 WK 11-Cu(II) 중의 구리의 함량을 나타낸 것이다. CR 10-Cu(II)는 pH 4, CR 20-Cu(II)와 WK 11-Cu(II)는 pH 6에서 각각 최고의 구리함량을 나타내었다. 이와 같은 현상은 pH 6 이상에서는 일부의 Cu(II) 이온이 수산화물 침전이 형성되며, 낮은 pH에서는 Cu(II)-킬레이트의 생성정수가 감소되기 때문이라고 생각된다.

또한 반응시간에 따른 구리의 흡착량을 조사한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 구리의 흡착량은 5시간이상에서 현저히 증가하여 24시간일때 일정하게 되었다.

150°C에서 10시간동안 반응시켜 만든 RMH, RMT 및 WK 11을 구리와 코발트는 pH 6에서, 철은 pH 2에서 흡착시켰을때 수지 g당 구리, 코발트, 철의 흡착량을 Table 1에 나타내었다.

일반적으로 양호한 킬레이트수지를 제조하기 위해서는 적절한 킬레이트생성기를 도입해야 하며, 수지내에 킬레이트를 생성하기에 충분한 입체공간이 필요하다<sup>17</sup>. 그런데 본 실험은 킬레이트 생성기의 지지체역할을 하는 고분자로서 시판품을 사용하였으므로 가교도나 다공성등을 변화시켜서 각각의 킬레이트생성기를 적당한 입체적 배려를 피할 수 없는 한계성이 있었다. 따라서 결사슬의 크기가 상대적으로 큰 수지인 RMT의 경우 입체장애를 받아 금속의 흡착량이 오히려 적었다고 생각된다.

또 수지에 금속이온이 흡착되는 기구는 킬레

이트생성기에 의한 것과 이온교환기에 의한 이온교환반응의 양 기구에 의한다고 알려져 있다<sup>18</sup>. 킬레이트 생성기를 가지고 있지않은 WK 11도 이온교환능이 큰(2.9 meq/ml 이상)<sup>20</sup> 이온교환수지 이므로 킬레이트생성기가 도입된 RMH와 비슷한 흡착능력을 나타낸다고 생각된다.

금속이온이 흡착된 수지를 관찰하여 보면 외관상 각각의 금속이온의 고유한 색을 띠고 있어 수지의 표면에 금속이온이 흡착되었음을 쉽게 관찰할 수 있다. 또한 수지의 표면뿐만 아니라 내부에도 금속이 존재하는가를 알기 위하여 수지의 절단면을 electron microprobe X-ray analyzer로 분석한 결과, Fig. 4와 같이 각 금속의 K $\alpha$ 선에 의해서 각각의 X선 흡수강도가 bead 전면에 걸쳐서 나타났다. 이로서 수지의 표면뿐만 아니라 내부에도 금속이 존재함을 알 수 있다. 그런데 철(III)이온의 경우 내부가 표면보다 X선 강도가 약하게 나타났다. 이것은 pH 6의 NaOAc-HOAc 완충용액에서 흡착시켰기 때문에 철(III)이온이 수산화물로 침전되어 부분적인 철(III)의 킬레이트가 불완전하게 생성되므로 상대적으로 수지내부의 X선 강도가 약해진 것으로 생각된다. 따라서 이러한 요인을 최소화 하기

Table 1. Metal content in resin-metal chelate

Resin	Metal content (mmol/g-resin)		
	Cu(II)	Co(II)	Fe(III)
RMH	2.29	1.12	0.95
RMT	1.50	0.64	0.45
WK 11	2.26	1.04	0.35

Chelatin Cu(II), Co(II) resins were prepared in acetate buffer at pH 6, but Fe(III) resin in KNO<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub> buffer at pH 2.

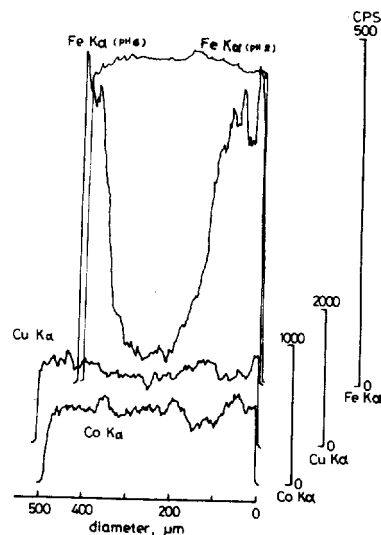


Fig. 4. Electron microprobe X-ray (metal-K $\alpha$ ) profiles of a sectioned spherical bead of resin-metal chelate.

Table 2. The catalytic activity of various resin-metal chelates for the oxidation of hydroxy compounds

Catalyst	Conversion rate, %		
	Catechole	Resorcinol	Hydroquinone
CR 10	2.0	0.8	6.6
CR 10-Cu(II)	20.1	6.2	37.8
CR 20	2.5	1.2	7.5
CR 20-Cu(II)	29.2	7.8	41.0
WK 11	1.7	0.5	5.6
WK 11-Cu(II)	18.7	5.3	33.9
No catalyst	1.6	0.2	2.5

Substrate concentration:  $4 \times 10^{-4}$  M, oxidation in phosphate buffer: pH 7.0 (0.02 M), reaction time: 60min, temp:  $50^{\circ}\text{C}$  in air stream, amount of resin-metal chelate: 200mg.

위하여 철(III)이온의 흡착에는 pH 2의  $\text{KNO}_3$ - $\text{HNO}_3$  완충용액을 사용한 결과보다 완전한 철(III)의 킬레이트의 생성으로 bead내부와 표면의 X선 흡수강도가 균일하게 나타났다.

**Resin-Metal Chelate의 촉매활성.**

(1) Hydroxy compounds의 산화반응: Hydroxy compounds의 산화반응의 조작에 따라 촉매도 각종 resin-Cu(II) chelate를 hydroxy compounds의 산화반응에 이용한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서와 같이 촉매효과는 hydroxy compounds의 OH위치에 따라 차이가 있으나 catechole에서는 matrix인 수지를 사용하였을 때 보다 금속을 흡착시킨 resin-Cu(II) chelate의 경우는 10배 이상 높았다. resin-Cu(II) chelate의 촉매활성은 WK 11-Cu(II) < CR 10-Cu(II) < CR 20-Cu(II) 순으로 증가하였다. 한편, resorcinol의 경우는 각종 촉매간에 큰 차이가 없었으나 촉매를 사용하지 않은 경우보다는 높았다.

pH 6, 7, 8의 0.02M phosphate 완충용액에서의 hydroxy compounds 산화반응에 CR 20-Cu(II)를 촉매로 사용한 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Effect of pH of catalytic activity for hydroxy compounds

Substrate	Conversion rate, %		
	pH 6	pH 7	pH 8
Hydroquinone	12.4	41.0	50.6
Catechole	18.0	29.2	13.5
Resorcinol	7.4	7.8	7.1

Substrate concentration:  $4 \times 10^{-4}$  M, amount of CR 20-Cu(II): 200 mg reaction time: 60 min, temp:  $50^{\circ}\text{C}$  in air stream.

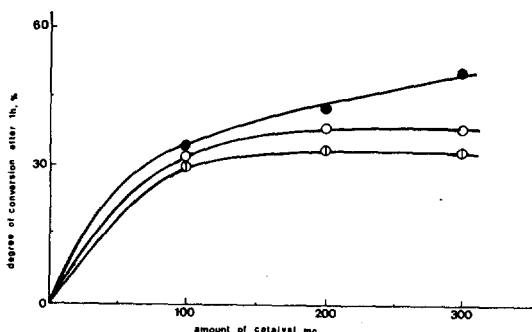


Fig. 5. Catalytic activity of various resin-Cu(II) chelates for the oxidation of hydroquinone. ○:CR10-Cu(II), ●:CR20-Cu(II), ◐:WK11-Cu(II).

hydroquinone은 pH 8, catechole과 resorcinol은 pH 7에서 높은 반응률을 나타내었다. 또한, pH 5의 0.02 M NaOAc-HOAc 완충용액을 사용하였을 때는 반응률이 현저히 떨어졌으며, pH 9의 tris(hydroxymethyl)aminomethane-HCl 완충용액은 hydroxy compounds에 직접적인 영향을 끼쳐 반응률을 구할 수가 없었다. CR 10-Cu(II), WK 11-Cu(II)의 양을 각각 100, 200 및 300mg 변화시켜 촉매활성을 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. CR 10-Cu(II)와 WK 11-Cu(II)는 200mg에서 부터 촉매효과가 일정하게 되었고 CR 20-Cu(II)는 양의 증가에 따라 촉매효과도 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 6은 CR 10-Cu(II), CR 20-Cu(II) 및 WK 11-Cu(II)의 각 촉매양을 200mg으로 고정하여 시간에 대하여 관찰한 것으로 반응시간이 증가함에 따라

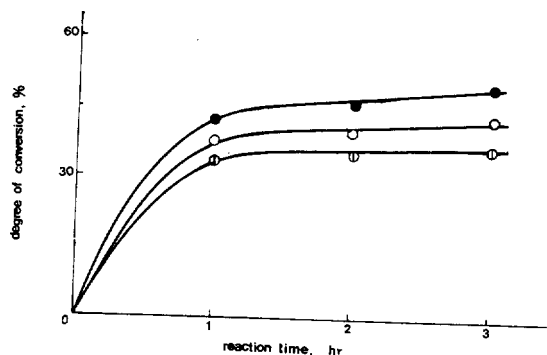


Fig. 6. Effect of reaction time on the oxidation for hydroquinone. ○:CR10-Cu(II), ●:CR20-Cu(II), ◐:WK11-Cu(II).

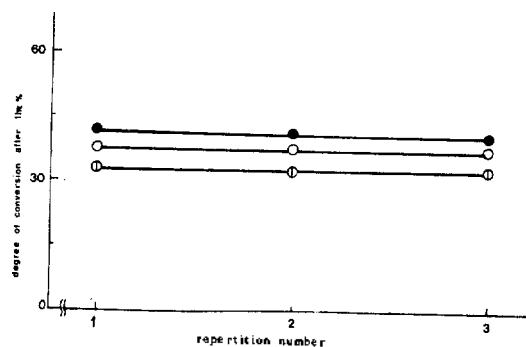


Fig. 7. Catalytic activity of various resin-Cu(II) chelates for the oxidation of hydroquinone after repeated use. ○:CR10-Cu(II), ●:CR20-Cu(II), ◐:WK11-Cu(II).

반응률이 증가하였다. CR 10-Cu(II), CR 20-Cu(II) 및 WK 11-Cu(II)를 hydroquinone의 산화반응에 대하여 일정한 조건하에서 1~3회 반복사용한 후의 촉매효과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서와 같이 반복사용시에도 촉매효과는 거의 일정하게 유지되었다.

(2) *l*-ascorbic acid의 산화반응: 촉매로서 각각의 resin-Cu(II) chelate를 *l*-ascorbic acid의 산화반응에 사용하여 일정시간 반응시킨 후 남아있는 *l*-ascorbic acid의 농도  $C$ 와 반응하기 전의 농도  $C_0$ 에서 계산된  $\log C_0/C$ 와 시간  $t$ 사이의 관계는 Fig. 8에서와 같이 직선관계를 나타내고 있으므로 이 반응은 *l*-ascorbic acid의 산화반응에 대하여 1차반응으로 진행함을 알 수 있

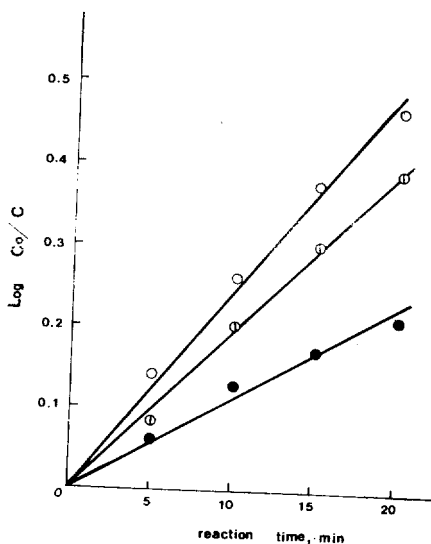


Fig. 8. Relationship between reaction time and Log  $C_0/C$   
Reaction temp. 25° in  $N_2$  stream, pH 4.3  
○:WK11-Cu(II), ●:RMH-Cu(II), ●:RMT-Cu(II).

다. *l*-ascorbic acid의 산화반응에 대한 각종 resin-metal chelate의 촉매효과를 Table 4에 나타내었다. 촉매효과의 크기는 resin-Fe(III) chelate < resin-Co(II) chelate < resin-Cu(II)의 순이며 이는 각 수지에 흡착된 금속이온양의 순서와 일치하고 있다. 특히 resin-Cu(II) chelate의 경우가 월등히 큰 것은 수지 g당 금속의 함량이 타 금속에 비해 크기 때문이며, Nord<sup>21</sup>, Martinez<sup>22</sup>, Onishi<sup>19</sup>들의 보고와도 일치한다.

resin-Co(II) chelate의 경우 반응액중에서 금속이온이 용출되었는데 이것은 수지와 코발트간의 chelate가 불안정함<sup>17</sup>에 기인하는 것으로 생각된다. 수지자체만을 사용하였을 때나 바탕실험의 경우에는 거의 촉매효과가 없으며 금속을 흡착시킨 resin-metal chelate의 경우만이 촉매효과가 있었고, 그중에서도 *l*-ascorbic acid의 산화반응에 대한 촉매효과는 RMH-Cu(II)가 가장 좋았다.

## 결 과

시판 킬레이트 수지인 Diaion CR 10 및 CR

Table 4. Catalytic effect of resin-metal chelates for the oxidation of l-ascorbic acid

Resin	Degree of conversion, %
RMH	0.24
RMH-Cu(II)	65.38
RMH-Co(II)	18.54
RMH-Fe(III)	1.96
RMT	0.49
RMT-Cu(II)	38.61
RMT-Co(II)	3.96
RMT-Fe(III)	3.78
WK11	0.00
WK11-Cu(II)	59.46
WK11-Co(II)	16.61
WK11-Fe(III)	0.57
No catalyst	0.00

l-ascorbic acid : 8ppm, acetate buffer : pH 4.3(0.2 M), reaction time : 20 min, temp : 25°C in N<sub>2</sub> stream, amount of resin-metal chelate:20 mg.

20과 양이온 교환수지 WK 11에 Cu(II) 이온을 최적 pH인 CR 10의 경우 pH 4, CR 20과 WK 11은 pH 6에서 흡착시켜 resin-Cu(II) chelate를 만들었다. hydroxy compounds의 산화반응에 이들 resin-Cu(II)를 촉매로 사용한 결과 WK 11-Cu(II) < CR 10-Cu(II) < CR 20-Cu(II)의 순서로 촉매활성이 컸다. 산화촉매로 사용한 resin-Cu(II) chelate는 전량 회수할 수 있었으며 다시 3회 반복사용한 경우에도 촉매활성은 아무 변화가 없다.

또한, 양이온 교환수지 WK 11을 hydrazine hydrate 또는 triethylenetetramine과 반응시켜 polymethacrylate계 수지에 hydrazide기를 도입한 킬레이트수지인 RMH와 triethylenetetramine기를 도입한 킬레이트수지인 RMT를 제조하였다. 각각의 킬레이트 수지에 Cu(II), Co(II) 및 Fe(II)이온을 흡착시킨 후, electron microprobe X-ray analyzer로 수지내부의 각 금속의 존재를 확인한 다음, 이 resin-metal chelate들을 l-ascorbic acid의 산화반응에 이용한 결과, RMH-Cu(II)의 산화촉매작용이 가장 우수하였

다.

#### 인 용 문 헌

1. H. Egawa, T. Kuroda and N. Shiraiishi, *Chem. Soc. Jpn.*, 685(1982).
2. H. Maeda and H. Egawa, *ibid.*, 1767(1979).
3. L. D. Pennington and M. B. Williams, *Ind. Eng. Chem.*, 51, 759(1959).
4. A. Sugh and N. Ogawa, *Chem. Pharm. Bull.*, 24, 1349(1976).
5. H. P. Gregor, M. Taifer, L. Citrael and E. I. Becker, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2834(1952).
6. J. Dingman, Jr. S. Siggia, C. Barton and K. B. Hiscock, *Anal. Chem.*, 44, 1351(1972).
7. J. R. Parrish and R. Stevenson, *Anal. Chim. Acta.*, 70, 189(1974).
8. A. Sugh, N. Ogawa and M. Hisitamitsu, *Chem. Pharm. Bull.*, 26, 798(1978).
9. D. W. Lee, T. H. Lee and K. H. Park, *J. Kor. Chem. Soc.*, 27, 353(1983).
10. D. W. Kim, K. S. Kim and H. S. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, 30, 69(1986).
11. F. Vernon and H. Eccles, *Anal. Chim. Acta.*, 82, 369(1976).
12. S. Kida, S. Hirano, F. Ando and Y. Nonaka, *Chem. Soc. Jpn.*, 915(1977).
13. H. Egawa and H. Maeda, *ibid.*, 578(1983).
14. H. Egawa, T. Nonaka and Y. Fujiyama, *ibid.*, 888(1977).
15. H. Egawa and M. Takahara, *ibid.*, 1786(1973).
16. H. Egawa, Y. Jogo and H. Maeda, *ibid.*, 1760(1979).
17. H. Egawa, T. Nonaka and N. Kozakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 3536(1982).
18. 上野景平 著; Chelate 適定法, 南江堂 (1969)
19. I. Onishi and T. Hara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 37 1314(1964).
20. Diaion, Manual of Ion Exchange Resins (2), Mitsubishi Chem Ind Ltd., (1972).
21. H. Nord, *Acta. Chem. Scan.*, 9 424 (1955).
22. P. Martinez, J. Zuluaga and C. Sieiro, *Z. Phys. Chemie.* 265, 1225(1984).