ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
(*Journal of the Korean Society of Analytical Sciences*)
Vol. 6. No. 5. 1993
Printed in the Republic of Korea

새로운 HDBPDA와 Dowex 이온교환수지의 이온교환 특성

김동원 · 김창석* · 최기영** · 전영신*** · 정영규 · 윤여학 · 홍춘표****
충북대학교 자연과학대학 화학과
*충북대학교 사범대학 과학교육과
**목원대학교 화학과
***한국원자력연구소 분석화학 연구실
****공주대학교 사범대학 화학교육과
(1993. 9. 16. 접수)

Ion Exchange Characteristics of Novel HDBPDA and Dowex Ion Exchange Resins

Dong Won Kim, Chang Suk Kim*, Ki Young Choi, Young Shin Jeon***, Young Kyu Jeong, Yeo Hag Yoon, and Choon Pyo Hong****
Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea
**Department of Chemistry, College of Education, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea*
***Department of Chemistry, Mokwon University, 301-729, Daejon, Korea*
****Korea Atomic Energy Research Institute, Analytical Chemistry Department, Daejon 305-606, Korea*
*****Department of Chemistry Education, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea*
(Received Sept. 16, 1993)

요약 : 새로운 HDBPDA 이온교환수지, {(4, 5) ; (13, 14)-Dibenzo-6, 9, 12-trioxa-3, 15, 21,-triazabicyclo [15. 3. 1]heneicosa-(1, 17, 19)(18, 20, 21)triene ion exchange resin : HDBPDA ion exchange resin}의 이온교환용량은 3.8meq/g이었다. 그리고 HDBPDA와 강산성 양이온교환수지인 Dowex 50W-X8(200-400mesh)에 대한 알칼리 및 알칼리 토금속 이온의 분포계수를, 물과 여러 농도의 염산 용액 중에서 측정하였다. HDBPDA 이온교환수지에 대한 금속 이온들의 분포계수는 염산 농도의 영향을 크게 받지 않았으나, 일반적으로 염산의 농도가 감소할수록 점진적으로 약간 증가하는 경향을 보였다. 그리고 물 속에서의 분포계수가 가장 컸다. Dowex 50W-X8에 대한 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분포계수는 염산 농도의 감소에 따라 증가하였으며, 특히 알칼리 토금속 이온들의 분포계수가 알칼리 금속 이온들에 비하여 훨씬 더 급격하게 증가하였다. HDBPDA 이온교환수지에 대한 알칼리 및 알칼리 토금속이온들의 분포계수는, 염산 농도에 대하여 직선적으로 변화하였으며, 그 기울기, d log Kd/d log M_{HCl}은 약 −0.2였다. 그러나 Dowex 50W-X8에 대한 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 경우, 보통의 염산 농도하에서 그 기울기는 각각 약 −1 및 −2였다. 그러나 매우 묽은 염산 농도하에서는 분포계수와 염산 농도 사이의 직선 관계는 성립하지 않았으며, 그 기울기는 위의 값으로부터 벗어났다.

Abstract : HDBPDA ion exchange resin, {(4, 5) ; (13, 14)-Dibenzo-6, 9, 12-trioxa-3, 15, 21-triazabicyclo [15. 3. 1] heneicosa-(1, 17, 19)(18, 20, 21)triene ion exchange resin :

HDBPDA ion exchange resin] had a capacity of 3.8 meq/g dry resin. The distribution coefficients of alkali and alkaline earth metal ions on HDBPDA and strongly acidic cation exchange resin, Dowex 50W-X8(200-400mesh) in water, and the various concentrations of hydrochloric acid were determined. Concentration of hydrocbloric acid have almost not influenced on the distribution coefficients of alkali and alkaline earth metal ions for the HDBPDA ion exchange resin, but generally the distribution coefficient was slightly increased with decreasing concentration of hydrochloric acid. The distribution coefficients of metal ions in water are larger than those in various hydrochloric acid concentrations. The distribution coefficients of alkali and alkaline earth metal ions for the Dowex 50W-X8 ion exchan ge resin increased with decreasing hydrochloric acid concentration. Especially, the distribution coefficients of alkaline earth matal ions increased rapidly compared to those for alka i metal ions. The distribution coefficients of alkali and alkaline earth metal ions on HDBPDA ion exchange resin increased in a linear manner with decreasing acid concentration, and the slope, d log Kd/d log M_{HCl} is about −0.2. Of the distribution cofficients of alkali metal ions on Dowex 50W-X8, at range of moderate hydrochloric acid concentration, the slope is about −1, while the slope for alkaline earth metal ions is about −2. However, at very low hydrochloric acid concentration, the linear variation between distribution coefficient and acid concentration was not occurred, but the slope was deviated from above values at low acid concentration.

Key words : HDBPDA Ion Exchange Resin, Capacity, Dowex 50W-X8, Alkali and Alkaline Earth Metal Ions, Distribution Coefficents, Hydrochloric Acid, Slope.

1. 서 론

크라운 에테르와 크립탄드들을 pendant group으로 폴리머 사슬의 골격에 결합시켜 이온교환수지를 합성한 예는 Blasius,[1,2] Frére[3] 등에서 찾아볼 수 있다. Frére 등은 아자크라운 에테르와 크립탄드들을 리간드로 하여 새로운 이온교환체를 만들고, 이것을 사용하여 알칼리 및 알칼리 토금속 양이온들을 분리하였다. 그러나 분리도가 좋지는 않았다. 이와 같은 이온교환수지를 만들어 동위원소를 분리하거나,[4,5] 혹은 촉매효과[6]를 연구한 이는 많다. 그리고 Kim 등은[7-9] pyridine을 포함하는 아자크라운 화합물을 합성하였으며, 이것을 Merrifield 수지에 결합시켜 새로운 이온교환수지를 만들고, 그의 물리화학적 성질들을 알아본 바 있다.

본 연구에서는, Kim 등이 합성한 새로운 이온교환수지인 HDBPDA 양이온교환체의 이온교환용량을 측정하고,[9] 여러 염산 농도에서의 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분포계수를 측정하려는 것이다. 그리고 물속에서의 분포계수도 측정한다. 그리고 다른 한편으로는, 강산성 양이온교환수지인 Dowex 50W-X8(200-400mesh)에 대한 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분포계수를, 여러 농도의 염산 용액 중에서 측정하고, 그의 이온교환 특성을 HDBPDA 이온교환수지와 비교하려 한다.

2. 실험 및 방법

(1) 기기 및 시약

HDBPDA 이온교환수지는 본 연구진의 합성 방법에 따라 합성하여 실험에 사용하였다.[9] 그리고 Dowex 50W-X8(200-400mesh)는 Dow Chemical사의 제품이었고, 알칼리 및 알칼리 토금속의 염화물들을 실험에 사용하였다.

모든 시약들은 Merck, Sigma 및 Wako 제품이었으며, 분석급 시약들을 사용하였다. 금속 이온들의 분석에는 Hitachi사의 Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer, Z-2000을 사용하였다. Shaker는 Edmund Buecher사의 제품이었다

(2) 이온교환 용량

HDBPDA 양이온교환수지의 이온교환용량은 다음과 같이 측정하였다. 수지 0.2g을 칭량하여 100mL 들이 폴리에틸렌병에 넣은 다음, 여기에 5% NaCl을 포함하는 50mL의 0.1 N NaOH 수용액을 넣고 하룻밤 동안 방치하였다.

그런 다음 그 중에서 25mL의 용액을 취하여 이것을 0.1N HCl로 적정하였다. 이온교환용량은 다음 (1) 식에 의하여 구하였다.[10,11]

$$\text{Capacity} = \frac{(V_{NaOH} \times N_{NaOH}) - (V_{HCl} \times N_{HCl})}{\text{수지의 무게} \times \%\,\text{건조물질}/100} \quad \cdots(1)$$

여기서 V_{NaOH}와 V_{HCl}은 NaOH와 HCl의 부피를 mL로 나타낸 것이고, N_{NaOH}와 N_{HCl}은 노르말 농도이다. 그리고 % 건조물질은 따로 이온교환수지 0.5g 을 110℃에서 하루 동안 건조시킨 수지의 무게를 달아서, 역으로 구한 것이다.

(3) 분포계수

HDBPDA 및 Dowex 50W-X8 이온교환수지 0.2g을 칭량하여 100mL 들이 폴리에틸렌병에 넣고, 여기에 알칼리 및 알칼리 토금속의 0.01M 염화물 용액 1mL를 가하였다. 그런 다음, 여기에 각각 다른 여러 농도의 염산 용액 49mL를 가한 후, 하루 동안 흔들어 주면서 평형에 도달하게 하였다. 상등액을 취한 다음 원자흡수분광계로 각 금속 원소들의 함량을 정량분석하였다. 물속에서의 분포계수도 같은 방법으로 구하였다. 분포계수는 다음 (2)식을 사용하여 구하였다.[11~13]

$$Kd = \frac{(C_{st} - C_{eq})\, V_{soln}}{C_{eq} \times M_p} \quad \cdots\cdots(2)$$

여기서 Kd는 분포계수이고, C_{st}와 C_{eq}는 각각 표준용액과 평형 후의 금속 이온들의 농도이다. 그리고 M_p와 V_{soln}은 각각 이온교환수지의 무게와 전체 용액의 부피로, 그것을 g과 mL로 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

새로운 HDBPDA 이온교환수지, {(4, 5) : (13, 14) - Dibenzo - 6, 9, 12 - trioxa - 3, 15, 21 - triazabicyclo [15.3.1] heneicosa - (1, 17, 19)(18, 20, 21)triene ion exchange resin : HDBPDA ion exchange resin} 의 이온교환 용량은 3.8meq/g이었다. 강산성 양이온교환수지, Dowex 50W-X8의 이온교환용량, 4.8 meq/g과 비교하여 약간 작은 값을 가지고 있음을 알 수 있다.[14] 그러나 이 값은 강산성 양이온교환체, Wofatit F와 Wofatit P의 이온교환용량 2.9 및 1.9 meq/g에 비하면 큰 값이다. 또한 Bio-Rad ZP-1이나, Bio-Rad ZT-1, 혹은 DIAION SK 102의 capacity, 1.5, 0.8 및 0.6 meq/g에 비하면 HDBPDA 의 capacity는 매우 큰 값이라 할 수 있다.[14]

HDBPDA 이온교환수지의 열분해 온도는 360~460℃였고, Tmax 는 390℃였다.[9] 이 온도는 HDBPDA 이온교환수지를 합성할 때 matrix로 사용한 Merrifield 수지의 분해 온도 320~465℃ 및 T_{max}=375℃에 비하여 조금 높은 온도이다. 이것은 HDBPDA 폴리머의 분자량이 조금 증가하는 때문이라 생각된다. 따라서 새로운 HDBPDA 이온교환수지는 열에 대하여 안정함을 알 수 있다.[14]

Fig. 1 과 *Fig.* 2에는 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 HDBPDA 이온교환수지에 대한 분포계수를 염산 농도와 순수한 물에 대하여 그려 놓았다.

일반적으로 금속이온의 분포계수는, 이온의 산화수나 용매의 종류, 농도, 이온교환수지의 종류 및 금속 이온들의 이온 반경 등의 영향을 받는다.[15~18] 같은 조건하

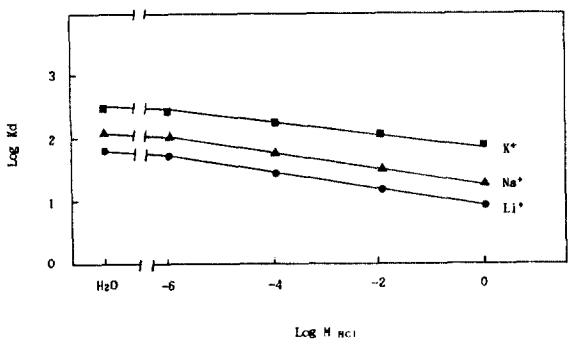

Fig. 1. Plot of log Kd for alkali metal ions on HDBPDA ion exchange resin versus hydrochloric acid concentration and water.

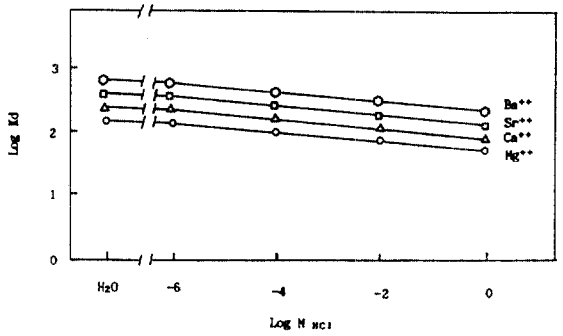

Fig. 2. Plot of log Kd for alkaline earth metal ions on HDBPDA ion exchange resin versus hydrochloric acid concentration and water.

에서는 용매의 농도가 묽을수록, 금속 이온의 이온 반경과 전하량이 클수록, 또한 금속 이온의 수화 이온 반경이 작을수록 금속 이온의 분포계수는 크다.[15~18] 또한 counter anion과 착물을 잘 만들고, 양이온의 활동도 계수가 감소할수록 금속 이온의 분포계수는 감소한다. 이것은 양이온의 농도가 감소하고, 이온 회합이 증가하기 때문이다.[15]

Li(Ⅰ), Na(Ⅰ), K(Ⅰ)과 Mg(Ⅱ), Ca(Ⅱ), Sr(Ⅱ) 및 Ba(Ⅱ)의 Pauling 이온 반경은 각각 0.6, 0.95, 1.33, 0.65, 0.99, 1.13 및 1.35Å이다.[19] 그리고 같은 금속 이온에 대하여 수화 이온 반경은 각각 3.82, 3.58, 3.31, 4.28, 4.12, 4.12 및 4.04Å이다.[17] 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 금속 이온의 이온 반경이 증가하고, 한편으로 수화 이온 반경이 작아질수록 금속 이온의 분포계수가 증가한다. 그러나 알칼리 토금속 이온들의 분포계수가 같은 조건하에서 알칼리 금속 이온들에 비하여 큰 것은, 수화 이온 반경 효과보다 전하 효과가 크기 때문으로 생각된다. 그리고 염산 농도가 감소할수록 금속 이온의 분포계수는 증가한다. 이것은 염산 농도가 감소하면 용매 속의 수소 이온의 농도가 감소하기 때문에 화학평형이 금속 이온의 이온교환수지에 대한 흡착의 방향으로 이동되기 때문이다. 이와 같은 사실은, 순수한 물 속에서의 분포계수가 여러 농도의 염산 용액 중에서의 그것보다 크다는 사실로부터 확인할 수 있다.

금속 이온들의 이온교환수지에 대한 이온교환 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다. 먼저 알칼리 금속 이온들에 대해서는, 다음과 같이 쓸 수 있을 것이다.

$$R\,H + KCl = R\,K + HCl \quad \cdots\cdots(3)$$

$$K = \frac{R\,K}{KCl} \cdot \frac{HCl}{RH} = Kd\,\frac{HCl}{RH} \quad \cdots\cdots(4)$$

$$Kd = k_1(HCl)^{-1} + k_2 \quad \cdots\cdots(5)$$

같은 방법으로, 알칼리 토금속 이온들에 대하여 분포계수를 나타내면 다음과 같다.

$$Kd = k_3(HCl)^{-2} + k_4 \quad \cdots\cdots(6)$$

여기서 k_1, k_2, k_3, k_4는 각각 상수이다. 그리고 R은 HDBPDA 이온교환수지를 나타내고, RH는 이것을 H-form으로 바꾼 형태를 나타낸다. 식 (5)를 보면, *Fig.* 1의 직선의 기울기, 즉 $d\log Kd/d\log_{HCl}$의 값이 −1이 되어야 함을 알 수 있다. 그러나 그 값은 약 −0.2였다. 한편, 알칼리 토금속 이온들에 대해서는 직선의 기울기가 −2가 되어야 한다. 그러나 알칼리 금속과 마찬가지로 기울기는 약 −0.2였다. *Fig.* 2를 보면 이것을 알 수 있다. 이것은 HDBPDA 이온교환수지가 작용기를 가지고 있지 않으며, 다만 흡착이 주로 crown ether의 hydrophilic cavity의 크기와 결합 원자의 크기 및 전하에 의하여 이루어진다는 것을 나타내는 것이다.[20] 염산 농도의 변화에 대하여 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분포계수의 변화가 그리 크지 않다는 것은, 이것을 잘 반영하고 있는 것이다. 그러나 작용기를 가지고 있는 Dowex 50W-X8[14]에 대한 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분포계수는 매우 다른 변화를 보여 준다.

Fig. 3과 Strelow[15]의 실험 결과인 *Fig.* 4를 보면 이와 같은 사실을 알 수 있다. Dowex 50W-X8과 AG 50W-X8은 다 같이 술폰화된 폴리스티렌계 수지이며, 작용기는 SO_3H이다.[14,15] *Fig.* 3과 *Fig.* 4를 보면 알 수 있듯이, 보통의 염산 농도(0.1M~1.0M) 하에서의 금속 이온들의 분포계수와 염산 농도 사이에서는 직선 관계가 성립된다.

그리고 직선의 기울기, $d\log Kd/d\log M_{HCl}$은 Dowex 50W-X8과 AG 50W-X8에 대하여 같은 경향을 보였는데, 한결같이 알칼리 금속 이온들에 대해서는 약 −1이었으며, 알칼리 토금속 이온들에 대해서는 기

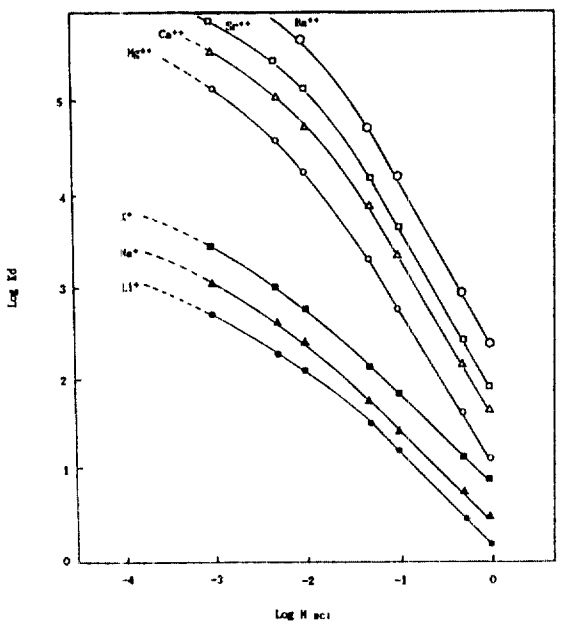

Fig. 3. Adsorption of alkali and alkaline earth metal ions on Dowex 50W-X8 ion exchange resin from hydrochloric acid solutions.

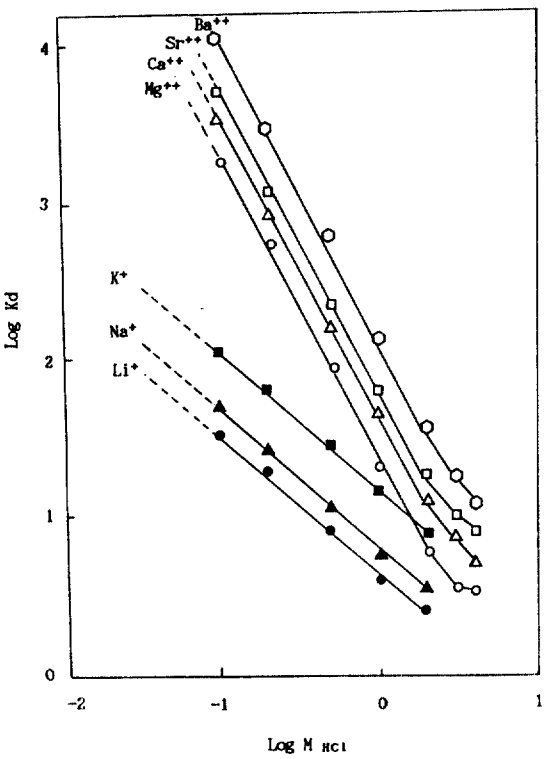

Fig. 4. Adsorption of alkali and alkaline earth metal ions on AG 50W-X8 ion exchange resin from hydrochloric acid solutions. After Strelow.[15]

울기가 약 −2였다. 이것은 이 농도 사이에서는 기대했던 바와 같이 알칼리 금속 이온들에 대하여는 이상적인 1 : 1 exchange 가 이루어지고 있음을 의미한다.[18] 그리고 알칼리 토금속 이온들에 대해서는 1 : 2 exchange 가 이루어지고 있다는 것을 뜻하는 것이다. *Fig.* 3을 보면 알 수 있는 바와 같이, 보통의 염산 농도 하에서는 염산의 농도가 10배 묽어지면, 알칼리 금속 이온들의 분포계수는 10배 증가하고, 알칼리 토금속 이온들의 분포계수는 100배 증가한다. 그것은 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들에 대한 직선의 기울기가 각각 −1과 −2이기 때문이다. 이와 같은 결과는 Strelow의 결과와도 일치한다[15].

그러나 염산 농도가 보통의 농도 (0.1M～1.0M)보다 더 묽어지면, 분포계수와 염산 농도 사이의 직선 관계는 더 이상 성립되지 않으며, 직선의 기울기는 감소한다. *Fig.* 3을 통하여 이 사실을 알 수 있다. 이와는 대조적으로 HDBPDA 이온교환수지의 경우는 넓은 농도 범위에 걸쳐서 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분포계수가 염산 농도와 직선 관계를 가진다. 그러나 직선의 기울기는 앞에서 언급한 바와 같이 매우 작고, 약 −0.2에 지나지 않는다. 그리고 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들에 대한 기울기의 차이는 거의 발견할 수 없다. 기울기가 매우 작은 까닭에 HDBPDA 이온교환수지의 경우는, 염산 농도가 10^4배 감소할 때, 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분포계수는 겨우 약 2배 내지 1.5배 증가할 뿐이다. 그리고 순수한 물 속에서의 분포계수도 1.0M 염산 용액에서의 값에 비해 알칼리 금속 이온들의 경우는 약 2.6 배, 알칼리 토금속 이온들의 경우는 약 2.0배 증가할 뿐이다. 그러나 1.0M 염산 용액에서의 분포계수는 HDBPDA 이온교환수지의 경우가, Dowex 50W-X8이나 AG 50W-X8 이온교환수지의 경우보다 그 값이 일반적으로 크다. 그럼에도 불구하고 염산의 농도가 감소함에 따른 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분포계수는 매우 서서히 증가하

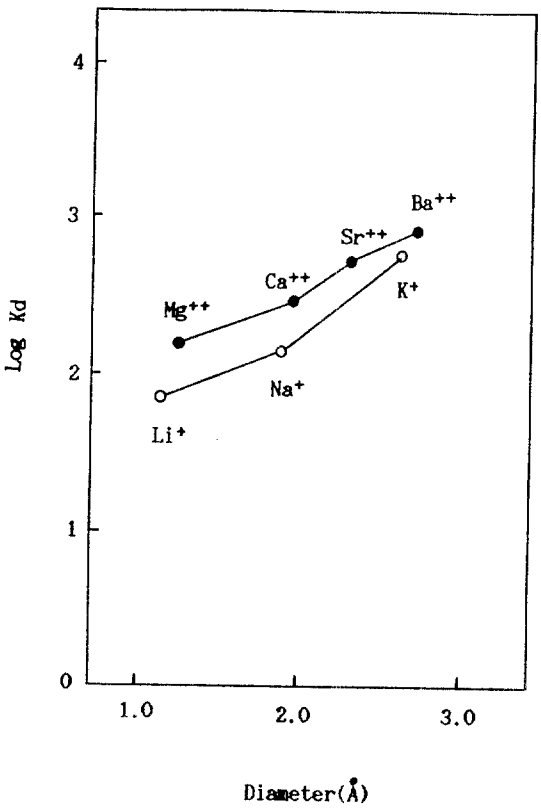

Fig. 5. Plot of log Kd versus cation diameter. Ion exchange resin : HDBPDA ion exchange resin, Solvent : Water, Temperature : 25℃, ○ : Alkali metal ions, ● : Alkaline earth metal ions.

는데, 그것은 기울기 d log Kd/d log M_{HCl}의 값이 매우 작기 때문이다.

Fig. 5에서는 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 HDBPDA 이온교환수지에 대한 분포계수를 금속 이온들의 이온 반경에 대하여 그려 놓았다. 분포계수는 순수한 물 속에서 측정한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 분포계수는 금속 이온의 크기가 증가함에 따라 증가하였다. 이와 같은 사실은 Izatt 등의 결과와 잘 일치한다.[21] Izatt 등은 crown ether와 무기염들 사이의 착물화 반응에서의 안정도 상수를 구하고, 그 값을 금속 이온의 크기에 대하여 plot하였다.

그 결과 crown ether의 cavity size와 금속 이온의 크기가 아주 비슷할 때 큰 안정도 상수값을 갖는다는 것을 발견하였다. HDBPDA 이온교환수지의 크기는 18-crown-6와 거의 같은 크기를 가질 것이고, 18-crown-6의 cavity size는 2.6~3.2Å이다.[22] 따라서 Li(Ⅰ)의 분포계수가 가장 작고, Ba(Ⅱ)의 분포계수가 가장 크다는 것을 알 수 있다. *Fig.* 5를 통하여 이와 같은 사실을 볼 수 있다.

알칼리 금속의 경우는 Li(Ⅰ)<Na(Ⅰ)<K(Ⅰ) 순으로, 알칼리 토금속의 경우는 Mg(Ⅱ)<Ca(Ⅱ)<Sr(Ⅱ)<Ba(Ⅱ)의 순서로 분포계수가 증가하는데, 이것은 이들 금속 이온들의 크기 순서와 일치하는 것이다. Christensen 등[20]은 cavity diameter에 대한 양이온의 diameter의 비가 0.75에서 0.9 사이에 있을 때 cyclic polyether dicyclohexyl-18-crown-6와 여러 금속 이온들 사이의 안정도 상수값이 가장 크다는 것을 발견하였다.

Li(Ⅰ), Na(Ⅰ), Mg(Ⅱ) 및 Ca(Ⅱ)의 ion size 는 각각 1.20, 1.90, 1.30 및 1.98Å인데, 이 값은 HDBPDA 이온 교환수지의 cavity size에 훨씬 못 미치므로, 잘 맞지 않아 작은 분포계수를 갖는 것이라 여겨진다. 그러나 K(Ⅰ), Sr(Ⅱ) 및 Ba(Ⅱ)의 ion size 는 각각 2.66, 2.26 및 2.70Å이기 때문에 분포계수가 큰 것이라 생각된다. 같은 전하를 가지고 있는 이온들은 이온 반경이 증가할수록 분포계수가 증가한다.[22] 이와 같은 현상은 같은 전하를 가질 때 이온의 크기가 증가하면 selectivity가 증가하는 사실과 일치한다.[16,17] 그리고 selectivity는 이온의 전하의 증가에 비례하여 증가한다.

Li(Ⅰ), Na(Ⅰ) 및 K(Ⅰ)의 이온 크기는 각각 1.20, 1.90 및 2.66Å인데, 분포계수는 그에 비례하여 증가하고 그 값은 물 속에서 각각 60, 145 및 521이다. 또한 알칼리 토금속 이온들의 경우도 마찬가지이다. Mg(Ⅱ), Ca(Ⅱ), Sr(Ⅱ) 및 Ba(Ⅱ)의 이온 크기는 각각 1.30, 1.98, 2.26 및 2.70Å이고, 이온의 크기에 비례하여 분포계수가 증가한다. 그리고 물에서의 그 값들은 각각 180, 285, 441 및 651이다. 그러나 이온 반경이 같을 때에는 전하가 큰 양이온일수록 분포계수가 클 것이다.[20]

Fig. 5에서 볼 수 있는 것처럼 Li(Ⅰ)와 Mg(Ⅱ), Na(Ⅰ)와 Ca(Ⅱ) 및 K(Ⅰ)와 Ba(Ⅱ)의 이온 크기는 거의 같으나, 분포계수값은 2가 이온의 경우가 더 크다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 Christensen 등의 이론으로 설명할 수 있을 것이다.[20] 그들에 의하면, cavity diameter에 대한 양이온의 크기의 비가 같을

경우는 2가 이온의 경우가 1가 이온의 경우에 비하여 결합상수의 값이 크다. 2가 이온이 1가 이온에 비하여 더 선택적으로 착물을 이룬다. 그것은 cyclic polyether complex 내의 metal-oxygen bond가 주로 이온성이지만, 금속 이온의 전하가 증가할수록 공유결합성이 증가하기 때문이다. 또한 공유결합이 증가할수록 착물화 반응에 있어서의 엔탈피 변화는 더 큰 음의 값을 갖는다. 그리고 큰 음의 엔탈피 변화의 값을 갖는다는 것은 안정한 착물을 이룬다는 것을 말한다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 교육부 기초과학연구소 학술연구 조성비(BSRI-92-321)로 이루어졌으며, 이에 대하여 감사한다.

인 용 문 헌

1. E. Blasius, W. Adrian, K. P. Janzen, and G. Klautke, *J. Chomatog.*, **96**, 89,(1974).
2. E. Blasius, K. P. Janzen, V. B. NGuyen, T. NGuyen-tien, R. Raush, J. Stockemer, and A. Toussiant, *Talanta*, **27**, 127(1980).
3. Y. Frére and P. Gramain, *Makromol. Chem.*, **183**, 2163(1982).
4. K. G. Heumann and H. P. Schiefer, *Angew. Chem., Int. Ed Engl.*, **19**, 406(1980).
5. D. W. Kim, Y. S. Jeon, T. Y. Eon, M. Y. Suh, and C. H. Lee, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, **150**, 417(1991).
6. F. Montanari and P. Tendo, *J. Org. Chem.*, **46**, 2125(1981).
7. D. W. Kim, Y. K. Shin, J. J. Oh, C. S. Kim, and J. H. Yang, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **12**, 591(1991).
8. D. W. Kim, T. Y. Eom, B. C. Song, and T. S. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **35**, 753(1991).
9. D. W. KIm, C. S. Kim, K. Y. Choi, and T. S. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **36**, 955(1992).
10. K. Dorfner, *Ionenaustauscher, Dritte Aufl.*, P. **47**, *Walter de Gruyter*, 1970.
11. D. W. Kim, *Dissertation, Universitaet Innsbruck*, 1975.
12. D. W. Kim, K. S. Kim, and N. K. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **29**, 164(1985).
13. D. W. Kim, K. S. Kim, and H. S. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **30**, 69(1986).
14. K. Dorfner, Ionenaustauscher, *Dritte Aufl.*, pp. **292~297**, *Walter de Gruyter*, 1970.
15. F. E. W. Strelow, *Anal. Chem.*, **32**, 1185(1960).
16. K. Dorfner, *Ionenaustauscher, Dritte Anfl.*, pp. **50~54**, *Walter de Gruyter*, 1970.
17. R. E. Nightingale, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1381 (1959).
18. F. Nelson, D. C. Michelson, H. O. Phillips, and K. A. Kraus, *J. Chromatog.*, **20**, 107(1965).
19. F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry, 3rd ed.*, p. **52**, *Interscience Pub., John Wiley & Sons*, 1972.
20. J. J. Christensen, J. O. Hill, and R. M. Izatt, *Science*, **174**, 459(1971).
21. R. M. Izatt, D. E. Terry, B. L. Haymore, L. D. Hansen, N. K. Dalley, A. G. Avondet and J. J. Christensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 7620 (1976).
22. M. Hiraoka, *Crown Compounds in Organic Chemistry 12*, pp. **73~74**, *Elsevier Scientific Pub. Comp.*, 1982.