

## Lipophilic Acyclic Polyether Dicarboxylic Acid에 의한 액체막을 통한 금속이온의 이동

曹文煥\* · 趙成鎬 · 李仁鍾†

강원대학교 자연과학대학 화학과

†한림대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 8. 30 접수)

## Transport of Metal Ions Across Bulk Liquid Membrane by Lipophilic Acyclic Polyether Dicarboxylic Acids

Moon Hwan Cho\*, Seong Ho Cho, and Ihn Chong Lee†

Department of Chemistry, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

†Department of Chemistry, Hallym University, Chuncheon 200-701, Korea

(Received August 30, 1993)

**요 약.** Acyclic polyether dicarboxylic acid는 액체막계에서 금속이온의 운반체로 연구되었다. 수소이온이 이온화될 수 있는 리간드는 금속이온의 이동에 수소이온이 반대방향으로 이동된다. 이와 같은 리간드는 pH를 변화시키면 효과적으로 금속이온을 분리할 수 있고 농축시킬 수도 있다. 금속이온의 이동은 source phase의 염기의 농도와 receiving phase의 산의 농도를 증가시키면 증가된다. Acyclic polyether dicarboxylic acid를 운반체로 사용한 경쟁이동반응에서 칼슘이온을 선택적으로 분리할 가능성이 있다.

**ABSTRACT.** Acyclic polyether dicarboxylic acid have been studied as metal cation carriers in a bulk liquid membrane system. The proton-ionizable ligands feature allows the coupling of a cation transport to reverse proton transport. This feature offers promise for the effective separation and concentration of metal cations with the metal cation transport being driven by a pH gradient. Metal cation transport increased regularly with increasing hydroxide(OH<sup>-</sup>) concentration of source phase and with proton(H<sup>+</sup>) concentration of receiving phase. Competitive transport by the acyclic polyether dicarboxylic acids is selective for calcium ion over other alkaline-earth cations.

### 서 론

중성리간드를 액체막 실험에서 금속이온의 운반체로 사용될 때 리간드가 중성이기 때문에 전기적 중성을 유지하기 위하여 금속이온이 액체막을 통과할 때 음이온도 함께 수반하여야 한다<sup>1,2</sup>. 따라서 중성리간드를 사용한 액체막계에서 음이온의 성질도 양이온의 이동속도를 결정하는 중요한 요인이 된다. 이러한 문제의 다른 해결 방안은 금속이온이 수용액층에서 유기층으로 이동될 때 음이온의 수반이 필요없는 새로운 리간드인 운반체의 설계이다.

J. J. Christensen과 그의 공동 연구자들<sup>3,4</sup> 크기가

다른 세가지의 Calix[n]arene(n=4, 6, 8)을 이용한 액체막 실험에서 알칼리이온이 둘 또는 세가지가 함께 있을 때 다른 금속이온들에 비하여 Cs(I)이 높은 선택성을 갖고 있다고 발표하였으며, 특히 이 실험에서 금속이온의 이동량은 리간드 공동(cavity)과 source phase의 pH에 크게 영향을 받는다고 보고하였다. 한편, R. A. Bartsch와 그의 공동 연구자들<sup>5-7</sup>은 crown ether에 carboxylic group을 붙인 새로운 형태의 리간드를 합성하여 알칼리 금속이온 및 알칼리 토금속이온의 용매추출 결과 중성 crown ether보다 금속이온의 이동량이 크며, 그 이유는 중

성리간드의 경우 수용액층에서 유기층에 있는 리간드와 금속이온이 착물을 형성하여 이동될 때 전기적 중성을 유지하기 위하여 음이온도 수반되어야 하지만 carboxylic group을 도입한 거대고리 리간드는 음이온의 수반없이 금속이온을 이동시키기 때문이다.

또한, E. Kimura와 그의 공동 연구자들은<sup>8</sup> 질소를 포함한 거대고리 리간드에 carboxylic group을 도입시킨 형태의 리간드를 합성하여 란탄족 금속이온과의 여러가지 열역학적 파라미터를 측정하였으며 금속과 리간드의 1:1 착물형성에 있어서 pH가 7 부근에서 완전한 착물이 형성됨을 알았다. R. M. Izatt와 그의 공동 연구자들은<sup>9</sup> 금속이온의 운반체로 triazole 형태의 이온화될 수 있는 수소를 가진 거대고리 리간드를 사용하여 bulk liquid membrane 으로 알칼리 금속이온과 알칼리 토금속이온의 이동량을 보고하였으며, 이들은 source phase와 receiving phase의 pH 변화에 따라 금속이온의 이동량이 현저하게 차이가 있음을 발견하였다.

Strzelbicki와 그의 공동 연구자들은<sup>10,11</sup> didodecyloligo(oxyethylene) carboxylic acid들을 사용하여 Zn(II), Cd(II)과 Hg(II)의 추출 결과를 보고하였는데

pH 효과와 NaCl의 효과에 대하여 논의하였다. 높은 pH와 NaCl의 존재하에서 아연이온을 선택적으로 분리할 수 있다고 보고하였다.

1985년 R. A. Bartsch와 그의 공동 연구자들은<sup>12</sup> 용매추출 방법에 사용한 리간드는 lipophilic acyclic polyether dicarboxylic acid이며 알칼리 토금속이온의 경쟁반응 실험에서 다른 금속이온에 비하여 바륨이온이 선택적이라고 보고하였다.

이온화할 수 있는 수소를 가진 리간드를 이용한 액체막 실험을 통하여 양이온의 이동현상에 관한 연구는 여러 학자들에 의해 연구되어 왔다. 표에 나타난 금속 양이온의 이동결과를 이해하기 위하여 source phase의 금속양이온이 유기층을 통해 receiving phase로 이동하는 메카니즘을 Fig. 2로 설명할 수 있다. Fig. 2에서 M(II)은 금속양이온을 나타내고 L은 운반체(carrier) 역할을 하는 리간드를 나타낸다.

이 메카니즘을 각 단계별로 설명하면 다음과 같다. 첫단계는 source phase의 염기에 의해 리간드에 있는 수소가 제거되고, source phase의 금속이온과 이온화된 리간드가 전기적으로 중성 상태의 착물을 형성하여 금속이온이 유기층으로 이동하게 된다.

둘째 단계는 이렇게 형성된 착물은 유기층을 가

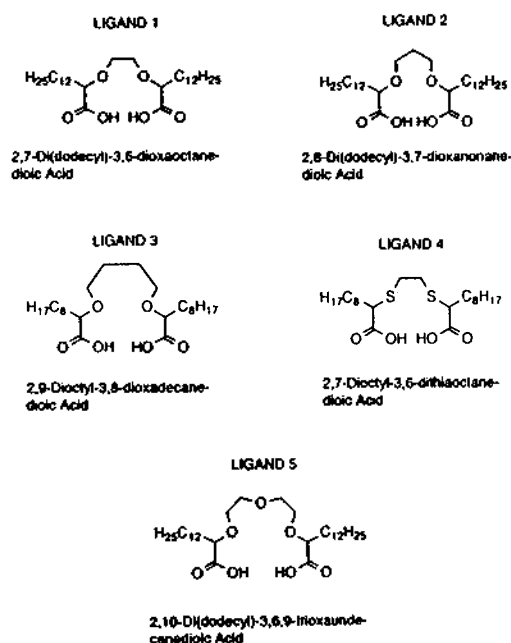


Fig. 1. Structures of ligands used in this study.

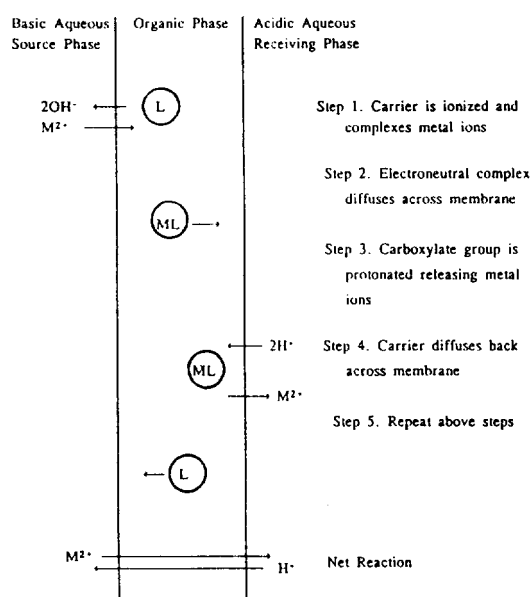


Fig. 2. Mechanism of proton-coupled metal ion transport by a diionizable polyether.

로질러 receiving phase 쪽으로 확산하게 된다. 세째 단계는 유기층을 가로질러 확산된 금속이온과 리간드의 금속착물은 receiving phase의 경계에 도달하면 receiving phase에 있는 수소이온이 리간드에 첨가되고 리간드와 착물을 형성하고 있던 금속이온은 receiving phase로 이동이 된다. 네째 단계는 수소이온이 첨가되고 금속이온과 분리된 리간드는 다시 유기층을 통해 source phase 쪽으로 확산되어 위의 작용을 반복하게 된다. 따라서 source phase에 있던 금속 양이온은 receiving phase 쪽으로 이동하고, 반대로 receiving phase에 있던 수소이온은 source phase 쪽으로 역이동이 일어난다.

본 실험에서 사용된 리간드는 이온화될 수 있는 수소가 양끝에 위치한 것으로 금속이온은 source phase에서 receiving phase로 이동되어지고 이와 같은 추진력(driving force)은 금속이온의 농도와 수소이온이 역으로 이동되어지는데 있다. 이와 같은 원리를 이용하여 source phase의 수산화이온의 농도와 receiving phase의 수소이온의 농도를 조절함으로써 수산화이온과 수소이온의 농도변화에 따른 금속이온의 이동현상을 관찰하고 최적조건(optimum condition)을 결정하고자 한다.

본 연구에서는 액체막을 통한 금속이온의 이동 실험에서 pH를 조절하면 음이온의 수반이 필요없는 lipophilic acyclic polyether dicarboxylic acid를 운반체로 사용하여 알칼리 토금속이온의 이동량 변화를 관찰하였다. 본 연구에 사용된 리간드는 Fig. 1에 나타내었다.

## 실 험

**시 약.** 물은 1차 증류수를 이온교환수지에 통과시킨 다음 재증류하여 사용했으며, 클로로포름(Showa Chem. Co., G.R.)은 더이상 정제하지 않고 증류수로 포화시킨 후 막(membrane) 용매로 사용하였다. 금속염은  $Mg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ,  $NaOH$ (Kanto Chem. Co., G.R.),  $Ca(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (Shinyo Pure Chem. Co., G.R.),  $Sr(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (Junsei Chem. Co., E.P.), 그리고  $Ba(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (Hayashi Pure Chem. Co., E.P.)을 더이상 정제없이 모두 0.1M 수용액으로 만들어 실험에 사용했으며, pH 조절은  $NaOH$ 와  $HCl$

(Hori Pham. Co., E.P.)로 조절하였다. 운반체로 사용된 리간드는 R. A. Bartsch<sup>13</sup> 등이 합성한 방법에 따라 합성하여 사용하였다.

**실험과정.** 본 실험에 사용된 액체막의 구조는 전 논문<sup>14</sup>에 기술하였다. 전형적인 액체막계는 리간드가 녹아있는 유기층과 금속이온이 포함된 source phase, 그리고 receiving phase의 두 수용액층으로 나누어지며, 유기층과 수용액층은 서로 섞이지 않으므로 액체막이 형성된다. 이와 같은 cell은 세부적으로 3.0 ml membrane phase, 0.6 ml source phase와 5.0 ml의 receiving phase로 나누어지고, 두 수용액층은 유리관(i.d.=8 mm)으로 분리되고, 이 두 층은 유기층과 접촉하게 된다.

유기층에는 1 mM의 리간드가 포함된 클로로포름을 사용하였고 source phase의 금속이온의 농도는 0.1M이며 염기의 농도는 2 mM로 사용하였으며, receiving phase의 수소이온의 농도는 0.01M로 하였다. 이 cell의 바닥에 자석것개를 넣고 Hurst Synchronous Motor를 사용하여 120 rpm의 속도로 저어준다. 24시간 후에 receiving phase로부터 3 ml의 시료를 취해 각 양이온의 농도를 원자흡수분광광도계(Atomic Absorption Spectrophotometer, Perkin Elmer Model 2380)로 측정하였다.

각 실험은 최소한 3회 이상 반복 실험한 결과를 평균하여 보고하였으며, 각 실험값 사이의 표준편차는  $\pm 15\%$  이하였다. 계산방법은 전 논문<sup>14</sup>과 동일하다.

## 결과 및 고찰

**pH 효과.** 이 결과는 Table 1에 나타냈으며, Table 1의 결과들을 Fig. 3으로 나타냈다. Fig. 3은 source phase의 수산화이온( $OH^-$ )의 농도에 대한  $Ca(II)$ 의 이동량을 도시한 것이다. Source phase의 수산화이온( $OH^-$ )의 농도가 증가할 수록  $Ca(II)$ 의 이동량 또한 증가하는 것을 볼 수 있다. 그 이유는 수산화이온의 농도가 작을 때는 유기층에 녹아 있는 리간드의 수소이온을 모두 제거할 수 없기 때문에  $Ca(II)$ 이 receiving phase로 이동될 때 약간의 음이온의 수반에 기인한 것으로 생각되며, 수산화이온의 농도가 0.002 M되었을 때  $Ca(II)$ 이 가장 많이 이동되었다. 이것은

Table 1. Moles transported Ca(II) for source and receiving phase condition change in a bulk liquid membrane system<sup>a</sup>

R. P.	S. P.	Distilled water	Conc. of OH <sup>-</sup>	
			0.002 M	0.0025 M
Distil. water		1.1 <sup>b</sup>	2.9	3.2
[H <sup>+</sup> ]	0.005 M	7.7	34.8	31.4
	0.01 M	17.5	44.3	37.1
	0.1 M	16.8	31.1	29.7

<sup>a</sup>Membrane phase: 0.001 M carrier transport after 24 hr.

<sup>b</sup>Unit: Moles transported  $\times 10^6$  mol/s  $\cdot$  cm<sup>2</sup>.

Table 2. Moles transported Ca(II) for source and receiving phase condition change in a bulk liquid membrane system<sup>a</sup>

M. P.	S. P.	Conc. of OH <sup>-</sup>		
		0.001 M	$0.5 \times 10^{-3}$ M	$0.25 \times 10^{-3}$ M
$0.5 \times 10^{-3}$ M		23.2 <sup>b</sup>	16.0	11.4
$0.25 \times 10^{-3}$ M		13.7	9.0	6.8
$0.125 \times 10^{-3}$ M		9.8	5.5	5.0
0.0 M		0	0	0

<sup>a</sup>Receiving phase: 0.01 M HCl, Transport after 24 hr.

<sup>b</sup>Unit: Moles transported  $\times 10^6$  mol/s  $\cdot$  cm<sup>2</sup>.

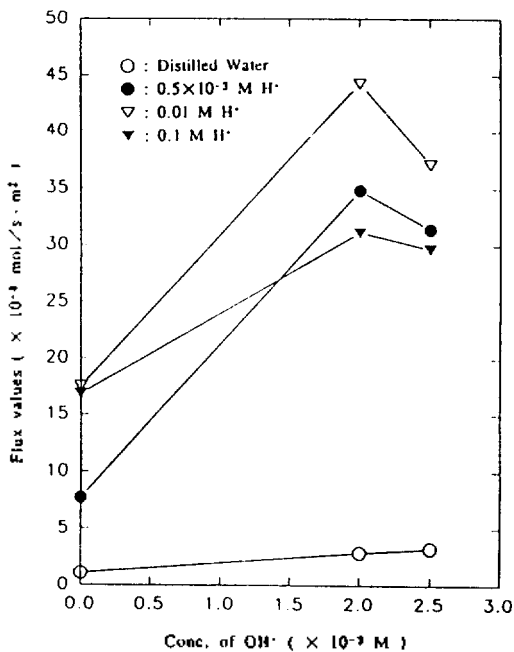


Fig. 3. Plot of flux value of Ca(II) vs. concentration of OH<sup>-</sup> in source phase (conc. of carrier in membrane phase: 0.001 M).

유기층에 있는 리간드의 이온화할 수 있는 수소를 완전히 제거하였기 때문에 음이온의 수반이 더 이상 필요하지 않기 때문으로 생각된다.

Receiving phase의 수소이온 농도가 증가할 수록 Ca(II)의 이동량 또한 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 Table 1에서 설명한 바와 같이 금속이온의 추진력(driving force)이 receiving phase의 수소이온의 역이동이라는 것을 입증하는 결과이다. 그러나

수소이온 농도가 0.1 M일 경우 Ca(II)의 이동량이 감소하는 현상이 나타나는데, 이것은 receiving phase의 수소이온이 많아서 유기층에 녹아있는 리간드의 수소가 해리되지 않은 상태로 존재하기 때문으로 생각된다.

Source phase의 증류수(distilled deionized water)를 사용했을 때 Ca(II)의 이동은 거의 나타나지 않았다. 그 이유는 유기층에 녹아있는 리간드의 수소를 제거할 수 없기 때문에 Ca(II)이 receiving phase로 이동하는데 주분자의 음이온을 수반하여야 하기 때문이다. 그러나 source phase의 수산화이온의 농도가 증가할수록 리간드의 수소가 제거됨으로써 음이온 수반의 기회가 감소하게 되고, 따라서 Ca(II)의 이동량 또한 증가하는 것을 볼 수 있다.

리간드의 농도변화에 따른 금속이온의 이동. Table 2는 source phase의 염기의 농도변화와 유기층의 리간드의 농도변화에 대한 Ca(II)의 이동량 변화를 나타냈고, 이 결과를 Fig. 4로 도시하였다. 이 결과에서 보면 유기층의 리간드의 농도가 증가할 수록 Ca(II)의 이동량 또한 직선적으로 증가한다는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 1973년 Reuch와 그의 공동 연구자들에<sup>15</sup> 의해 거대고리 리간드로 DB18C6를 이용한 실험에서 염화칼슘과 염화나트륨의 이동량은 리간드의 농도 증가와 직선관계가 있다는 것을 보고하였으며, 1982년 Fyles와 그의 공동 연구자들<sup>16</sup>은 운반체로서 carboxylic crown ether를 이용한 K(I)의 이동속도에 대한 연구에서 K(I)의 농도가 운반체의 농도보다 클 때 K(I)의 이동속도는 운반체의 농도와 직선적인 함수로 나타나는 것을 알았다.

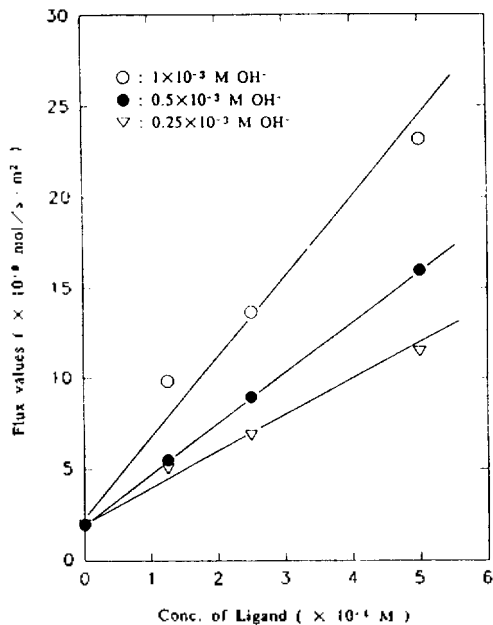


Fig. 4. Plot of flux value of Ca(II) vs. concentration change of carrier in membrane phase (conc. of H<sup>+</sup> in receiving phase: 0.01 M).

본 실험에서도 Ca(II)의 농도가 리간드의 농도보다 클 때 Ca(II)의 이동된 양은 리간드 농도의 함수로써 직선적으로 증가한다는 것을 확인하였다. 이와 같은 현상이 나타나는 것은 유기층에 녹아있는 리간드의 농도가 클수록 source phase 경계면에서 금속이온과 착물을 형성할 수 있는 기회가 증가하게 되므로 이동된 양 또한 증가하게 된다.

위의 여러 조건 변화에 대한 Ca(II)의 이동량으로부터 최적조건(optimum condition)을 source phase의 염기의 농도를 0.002 M, receiving phase의 산의 농도를 0.01 M, 유기층의 리간드의 농도를 0.001 M로 결정하였고, 이 조건을 금속이온의 단일 이동, 경쟁이동 실험에서 사용하였다.

**단일 양이온의 이동.** 앞에서 설명한 액체막을 이용하여 각각의 리간드에 따른 금속이온 이동된 값을 Table 3에 나타냈다. Table 3의 알칼리 토금속이온의 이동결과에서 산소와 산소를 연결시켜 주는 알킬기의 길이가 증가할수록 금속이온의 이동이 감소하는 현상을 보이고 있다. 이것은 알킬기의 길이가 길어질수록 금속이온과 산소원자 사이의 상호작용의 세기가 감소하기 때문인 것으로 생각되며,

Table 3. Moles transported of single metal cations in a bulk liquid membrane system<sup>a</sup>

M(II)	Moles transported <sup>b</sup>				
	Ligand 1	Ligand 2	Ligand 3	Ligand 4	Ligand 5
Mg(II)	7.5	18.6	1.9	7.2	12.2
Ca(II)	44.3	27.8	4.2	17.1	20.6
Sr(II)	17.2	13.0	7.2	9.5	8.1
Ba(II)	8.8	7.4	6.0	6.7	7.8

<sup>a</sup>Moles transported in 0.002 M OH<sup>-</sup>, 0.1 M M(II)/0.001 M ligand in chloroform/0.01 M H<sup>+</sup> bulk liquid membrane. Transport after 24 hr. <sup>b</sup>Unit: Moles transported × 10<sup>8</sup> mol/s · m<sup>2</sup>.

또한 산소원자가 3개 포함된 리간드의 경우 금속이온의 이동이 다시 증가되었다. 이것은 산소원자의 수가 2개인 경우보다 산소원자의 수가 3개인 경우 금속이온과 리간드와의 이온-이중극자 상호작용(ion-dipole interaction)이 다소 증가한 결과로 생각된다. 또한 주개원자가 모두 산소인 경우 다른 알칼리 토금속이온이 Ca(II)의 이동량보다 작게 이동하였다. 리간드 3의 경우에는 오히려 Sr(II)이나 Ba(II)의 이동량이 Ca(II)의 이동량보다 크게 나타났는데 이는 알킬기가 길어짐에 따라 Ca(II)보다 크기가 더 큰 Sr(II) 등이 리간드 3과 착물을 잘 형성되기 때문이라고 생각된다.

반면에 산소원자 대신 황원자로 치환된 리간드의 경우 칼슘이온의 이동량이 작게 나타났다. 이것은 황으로 치환된 리간드가 산소원자로된 리간드보다 알칼리 토금속이온과 착물을 잘 형성하지 않기 때문이다. 리간드 1과 리간드 4는 구조가 같고 주개원자만 다르다. 주개원자가 무른(soft) 황원자는 굳은(hard) 금속인 알칼리 토금속과 주개원자가 굳은 산소원자만큼 착물을 잘 형성하지 않는 것으로 알려져 있다. 고로 주개원자가 황으로된 리간드 4가 리간드 1보다 칼슘이온의 이동량이 작게 나타났다.

**Ca(II)과 다른 금속이온과의 경쟁이동.** Source phase에 Ca(II)과 같은 농도로 다른 알칼리 토금속이온이 함께 있을 때 두 양이온의 이동된 값을 Table 4에 나타냈다.

J. D. Lamb과 그의 공동 연구자들은<sup>16</sup> 저대고리 리간드를 운반체로 사용하여 클로로포름 액체막을 통한 알칼리 및 알칼리 토금속이온의 이동속도에

Table 4. Moles transported of Ca(II) and M(II) competitive transported in a bulk liquid membrane system<sup>a</sup>

M(II)	Moles transported <sup>b</sup>				
	Ligand 1	Ligand 2	Ligand 3	Ligand 4	Ligand 5
Ca(II)	27.9	44.0	2.7	22.8	10.6
Mg(II)	7.4	6.5	0	2.1	0
Ca(II)	31.0	44.0	4.6	13.7	11.7
Sr(II)	1.7	2.5	0.7	4.5	3.2
Ca(II)	40.5	26.8	3.9	11.0	16.7
Ba(II)	—	—	9.6	11.6	11.0

<sup>a</sup>Moles transported in 0.002 M OH<sup>-</sup>, 0.1 M Ca(II)/M(II)/0.001 M ligand in chloroform/0.01 M H<sup>+</sup> bulk liquid membrane, Transport after 24 hr. <sup>b</sup>Unit: Moles transported × 10<sup>8</sup> mol/s·m<sup>2</sup>.

관한 연구에서 리간드-금속이온 착물의 안정도 상수 (log K) 값이 5.5~7.0일 때 최대의 이동속도를 가진다고 보고한 바 있고, 또한 이동속도에 미치는 요인으로 양이온과 리간드의 농도, 액체막의 표면적, 음이온의 종류 및 운반체의 특성을 들고 있다. 그러나 이들이 사용한 리간드는 중성 리간드인 반면, 본 연구에서 사용한 리간드는 이온화될 수 있는 수소를 가진 리간드로서 이동속도에 영향을 미치는 요인은 양이온과 운반체의 농도, 액체막의 표면적, source phase의 염기의 농도, receiving phase의 수소이온의 농도를 들 수 있다.

만일 안정도 상수가 너무 작으면 리간드와 금속이온이 착물을 형성하지 못하기 때문에 금속이온이 source phase에서 유기층으로 이동되지 못한다. 반대로 안정도 상수가 너무 크면 리간드와 금속이온이 착물을 잘 형성하지만 너무 강하게 결합하고 있기 때문에 유기층에서 receiving phase로 금속이온을 넘겨 주지 못한다. 따라서 가장 효과적으로 운반체의 역할을 하는 리간드는 착물 형성에 있어서 적당한 안정도 상수를 가져야만 한다.

그러나 두가지 이상의 금속이온이 함께 존재할 때는 리간드와 가장 안정한 착물을 형성하는 금속이온이 다른 양이온에 비해 우선적으로 이동하게 된다. Ca(II)과 알칼리 토금속이온과의 경쟁 반응에서는 Table 4에서 보는 바와 같이 Ca(II)이 다른

금속이온들과 좋은 선택성을 보이지는 않았다. 그러나 리간드 1과 2의 경우 Ca(II)이 다른 알칼리 토금속이온들보다 큰 선택성이 관찰되었다.

## 결 론

본 논문에서는 이온화될 수 있는 수소를 가지고 있는 acyclic polyether dicarboxylic acid들을 금속이온 운반체로 사용하여 bulk liquid membrane system을 이용하여 알칼리 토금속이온의 이동량을 관찰하였으며 그 결과들을 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 액체막을 통한 금속이온의 이동에 있어서 이온화될 수 있는 수소를 갖는 리간드는 source phase의 염기의 농도와 receiving phase의 산의 농도에 크게 영향을 받는다.

2. 액체막을 통한 Ca(II)의 이동은 리간드의 농도가 증가함에 따라 이동량이 직선적으로 증가한다. 이것은 source phase와 유기층의 경계면에서 리간드와 금속이온과의 착물형성의 기회가 증가하기 때문이다.

3. Ca(II)과 다른 알칼리 토금속이온과의 경쟁반응에서 리간드 1과 2의 경우 Ca(II)의 선택적으로 이동되어 다른 알칼리 토금속이온이 포함된 수용액에서 Ca(II)을 선택적으로 분리할 수 있을 것이다.

본 연구는 1991년도 학술진흥재단의 자유공모과제(지방대학육성 학술연구조성비) 연구비 및 교육부 기초과학육성 연구비(RSRI-92-392)의 일부에 의한 것이며 이에 감사할 드리는 바입니다.

## 인 용 문 헌

- Christensen, J. J.; Lamb, J. D.; Izatt, S. R.; Starr, S. E.; Weed, G. C.; Astin, M. S.; Stitt, B. D.; Izatt, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3219.
- Lamb, J. D.; Christensen, J. J.; Izatt, S. R.; Bedke, K.; Astin, M. S.; Izatt, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3399.
- Izatt, S. R.; Hawkins, R. T.; Christensen, J. J.; Izatt, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 63.
- Izatt, R. M.; Lamb, J. D.; Hawkins, R. T.; Brown, P. R.; Izatt, S. R.; Christensen, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *105*, 1782.
- Strzelbicki, J.; Bartsch, R. A. *Anal. Chem.* **1981**,

- 53, 2251.
6. Charewicz, W. A.; Heo, G. S.; Bartsch, R. A. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 2094.
7. Charewicz, W. A.; Bartsch, R. A. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 2300.
8. Kadama, M.; Koike, T.; Mahatma, A. B.; Kimura, E. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1270.
9. Izatt, R. M.; Lindh, G. C.; Bradshaw, J. S.; Modaniel, C. W.; Bruening, R. L. *Sep. Sci. and Tech.* **1988**, *23*, 1813.
10. Strzelbicki, J.; Charewicz, W.; Beger, J.; Hinz, L. *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 2695.
11. Strzelbicki, J.; Charewicz, W.; Beger, J.; Hinz, L. *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 1695.
12. Kang, S. I.; Czech, A.; Czech, B. P.; Stewar, L. E.; Bartsch, R. A. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1713.
13. Cho, M. H.; Yu, S. H.; Bartsch, R. A. *Inorg. Chem.* *submitted* 1993.
14. Cho, M. H.; Seno-Woo, K. H.; Heo, M. Y.; Lee, I. C.; Yoon, C. J.; Kim, S. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1988**, *9*, 5.
15. Reuch, C. F.; Cussler, E. L. *AIChE J.* **1973**, *19*, 736.
16. Fyles, T. M.; Milk-Diemer, V. A.; McGavin, McGavin, C. A.; Whitfield, D. M. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2259.
17. Lindoy, L. F.; Smith, R. H. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1314.
18. Lamb, J. D.; Christensen, J. J.; Oscarson, J. L.; Neilsen, B. L.; Assey, B. W.; Izatt, R. M. *JAM. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6820.