ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 11, No. 4, 1998
Printed in the Republic of Korea

수용액에서 Poly-dibenzo-18-crown-6 를 이용한 금속이온들의 흡착 및 분리 특성

김해중 · 장정호 · 신영국
충북대학교 자연과학대학 화학과
(1998. 2. 13 접수)

Adsorption and Separation Behaviors of Metal Ions Using a Poly-Dibenzo-18-Crown-6 in Aqueous Solution

Hae Joong Kim*, Jeong Ho Chang and Young-Kook Shin
Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea
(Received February 13, 1998)

요 약: 수용액에서 poly-dibenzo-18-crown-6를 이용한 알칼리, 알칼리토금속이온 및 전이금속이온들의 흡착 및 분리특성을 조사하였다. 알칼리금속이온들과 알칼리토금속이온들의 흡착정도와 분포비의 순위는 각각 Li(I) < Na(I) < K(I) 와 Mg(II) < Ca(II) < Sr(II)를 나타내었다. 전이금속이온들의 흡착정도와 분포비의 순위는 Cu(II) < Ni(II) < Co(II) < Cd(II) < Pb(II) < Ag(I)로 나타났다. 또한 Li(I)-Na(I)-K(I), Mg (II)-Ca(II)-Sr(II), Cu(II)-Cd(II)-Ag(I) 와 Ni(II)-Co(II)-Pb(II)의 혼합금속용액에서의 금속이온들의 용리곡선을 조사한 결과 이들 이온의 머무름시간이 흡착정도와 분포비에 의해서 영향을 받았으며 K(I), Sr(II), Ag(I) 와 Pb(II)의 분리가능성을 확인할 수 있었다.

Abstract: The adsorption and separation behaviors of alkali, alkaline earth and transition metal ions using a poly-dibenzo-18-crown-6 were investigated in aqueous solution. The adsorption degree(E) and distribution ratio(D) of alkali, alkaline earth metal ions were Li(I) < Na(I) < K(I) and Mg(II) < Ca(II) < Sr(II), respectively. The adsorption degree(E) and distribution ratio(D) of transition metal ions was Cu(II) < Ni(II) < Co(II) < Cd(II) < Pb(II) < Ag(I). Also, from the elution curves for mixed metal solution of Li(I)-Na(I)-K (I), Mg(II)-Ca(II)-Sr(II), Cu(II)-Cd(II)-Ag(I) and Ni(II)-Co(II)-Pb(II), the retention time(t_R) of metal ions were affected by the adsorption degree(E) and distribution ratio(D). This results showed good separation efficiency of K(I), Sr(II), Ag(I) and Pb(II) from the mixed metal solution.

Key words: poly-dibenzo-18-crown-6, adsorption degree(E), distribution ratio(D)

1. 서 론

거대고리리간드가 특정 금속이온에 대해 선택성을 갖고 있기 때문에 거대고리리간드를 포함한 중합체,[1-2] 실리카겔에 결합된 거대고리리간드[3-5] 및 Merrifield 수지에 azacrown ether를 결합시킨 이온교환체 등[6-8]을 금속이온들에 대한 흡착제 또는 액체 크로마토그래피에서 정지상으로 이용한 금속이온들의 분리에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 거대고리리간드를 포함하고 있는 중합체의 경우 단량체에 비하여 선택성과 결합능력이 뛰어나 금속이온들에 대한 흡착제로서의 효율성이 좋을것이라 보고된 바 있다.[9]

Nakagima등[10]은 Poly(benzo-15-crown-5)와 Bis (benzo-15-crown-5)에 실리카겔을 결합시킨 거대고리리간드를 정지상으로, 물과 물/메탄올의 혼합용매를 이동상으로 사용하여 음이온 변화에 따른 알칼리 및 알칼리토금속이온들에 대한 분리실험결과 금속이온들의 분리효율이 뛰어남을 알았다. Bartsch등[11]은

비고리형과 고리형 polyether기를 포함한 carboxylic acid 수지를 이용하여 금속양이온들의 흡착력을 조사한 결과, 수용액에서의 pH, poly crown unit의 성질, cyclic polyether에 존재하는 carboxylic 작용기의 구조적 위치에 따라 흡착정도가 의존함을 보고하였다.

Kim등[12]은 poly-NTOE(1,12-diaza-3,4 : 9,10-dibenzo-5,8-dioxacyclopentadecane)를 결합시킨 silica gel를 정지상으로 하는 액체 크로마토그래피를 이용하여 금속이온들간의 결합상수 및 분리인자들의 순위를 조사한 결과 전이금속이온들의 경우 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) 였으며, 중금속이온들의 경우 Cd(II) < Pb(II) < Hg(II)임을 보고하였다. 또한 전이금속 및 중금속이온들이 혼합된 용액에서 Hg(II)의 분리효율이 다른 이온들에 비하여 뛰어남을 보고한 바 있다.

또한 Kim등[13]은 poly-N,N'-bispalmitoyl 1,12-diaza-3,4 : 9,10-dibenzo-5,8-dioxacyclopentadecane를 이용한 수용액상에서 전이금속이온들의 concentration factor(CF)와 흡착량 조사에서 CF와 흡착량의 순위가 전이금속이온들의 수화자유에너지에 크게 의존하였으며, 혼합금속용액에서 다른 금속이온들에 비해 Pb(II)의 흡착율이 뛰어나 혼합금속용액에서 Pb(II)의 분리가능성을 보고한 바 있다.

본 연구에서는 알칼리, 알칼리토금속 및 전이금속이온들과 선택성이 있는 polydibenzo-18-crown-6를 합성한 후, 이를 흡착제로 이용하여 알칼리, 알칼리토금속 및 전이금속이온들의 흡착정도와 분포비등을 조사하였으며, 또한 이를 정지상으로 이용한 elution chromatography에 의해서 혼합금속용액에서의 금속이온들의 분리효율을 조사하여 K(I), Sr(II), Ag(I) 및 Pb(II)의 분리가능성을 확인할 수 있었다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 기기

$LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3, $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Sr(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Pb(NO_3)_2$ 및 $AgNO_3$등은 Junsei사 와 Aldrich사의 특급시약 및 분석시약을 사용하였다. 또한 Dibenzo-18-crown-6는 Aldrich사의 특급시약을 구입하여 사용하였다.

합성된 중합체는 IR(Mattson사, Galaxy 2020), EA(Perkin-Elmer Model 240C)등을 이용하여 확인하였다. 수용액상에서 금속이온의 농도는 원자흡수분광광도계(Hitachi사, Z-8000)와 유도결합플라즈마분광계(Jobin-yvon사, JY 38PLUS)로 확인하였으며, 흡착실험은 수조형 shaker(Dong Yang Science사, 7-85)를 사용하였다.

2.2. Poly-dibenzo-18-crown-6의 합성

Poly-dibenzo-18-crown-6는 Hayashita등[14]의 방법에 의해서 축합중합반응으로 다음과 같이 합성하였다. Dibenzo-18-crown-6 5.0 g(0.014 mol)을 150 mL의 포름산에 녹인 용액에 37%의 formaldehyde 100 mL를 저어주면서 서서히 첨가시킨다. 이 용액을 24시간동안 환류시킨다음 냉각시켜 침전시킨 후 침전물을 포름산과 물을 이용하여 교대로 세척하고 진공건조기에서 건조시켰다. 이 생성물을 1 M NaOH과 1 M HCl로 세척한 다음 증류수로 세척하고 건조시켜 최종생성물을 얻었다. 원소분석결과(이론치 : C(68.4%), H(6.73%), O(24.9%), 실험치 : C(69.1%), H(6.58%), O(24.3%)). 합성한 poly-dibenzo-18-crown-6의 구조는 *Fig.* 1에 나타내었다.

2.3. 흡착 과정

모든 금속용액은 0.1 M 질산염의 stock solution를 제조한 후 묽혀 사용하였다. 금속용액(0.01 M~0.0005 M, 10 mL)과 poly-dibenzo-18-crown-6(0.07 g)을 각각 섞은 혼합용액을 시험관에 넣고 밀폐시킨 다음 항온 수조형 shaker(70 r.p.m., stroke 20 mm), 25℃에서 5시간동안 흔들어 주어 완전히 평형에 도달시켰다. 이 혼합물을 원심분리기(3000 r.p.m., 3 min)를 이용하여 상층만 분리하여 취한 후 원자흡수분광광도계로 농도를 확인하였다. 또한 예비실험 결과 Pb(II)-metal(II)의 혼합용액과 Pb(II)만 존재하는 용액에서의 중합체에 흡착되는 양의 차이는 무시할 정도로 나타났다.

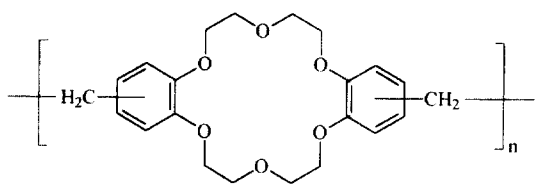

Fig. 1. Structure of the poly-dibenzo-18-crown-6.

금속이온들의 흡착차이는 다음과 같이 흡착정도(adsorption degree, E)와 분포비(distribution ratio, D)로서 나타낼 수 있다.[14]

$$E = \frac{[M]_i - [M]_f}{[M]_i} \times 100$$

$$D = \frac{[M]_i - [M]_f}{[M]_f} \times \frac{V_w}{W_m}$$

여기서 $[M]_i$와 $[M]_f$는 금속이온의 초기와 나중농도를 나타내며, V_w는 용액의 부피(mL), W_m는 흡착제의 무게(g)를 나타낸다.

2.4. 금속이온의 분리

본 연구에서는 poly-dibenzo-18-crown-6를 정지상으로 이용한 elution chromatography에 의해서 Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Sr(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) 및 Ag(I)의 분리가능성을 확인하였다. Elution chromatography에서 사용한 컬럼은 안지름이 4 mm인 파이렉스 유리관을 사용했으며, 컬럼에 일정량(1.5 g)의 정지상을 채웠을 때의 길이는 90 mm였다. 또한 정지상은 50 mL의 증류수에 넣어 일정하게 저어준 용액을 컬럼에 서서히 채운다음 증류수를 완전히 용리시킨 후 분리하였다.

혼합금속 용액에서 금속이온의 상대적인 분리효율을 알아보기 위하여 1.0×10^{-2} M인 각각의 금속이온 1.0 mL를 취하여 혼합한 후 이 용액 1.0 mL를 취하여 컬럼에 넣고 증류수를 용리액으로 사용하여 금속이온들간의 분리를 시도하였다. 용리된 금속이온의 농도는 원자흡수분광광도계(Hitachi Z-8000)와 유도결합플라즈마분광계(Jobin-yvon사, JY 38PLUS)를 사용하여 확인하였으며, 모든 금속이온들의 용리속도는 0.20 mL/min로 고정시켰다.

3. 결과 및 고찰

수용액에서 poly-dibenzo-18-crown-6에 흡착되는 Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Sr(II) 및 전이금속이온들의 흡착특성을 조사한 후, poly-dibenzo-18-crown-6를 정지상으로 이용하여 혼합 금속용액으로부터 금속이온들의 분리효율성을 조사하였다.

3.1. 금속이온들의 흡착

Polyethylene tube에 0.07 g의 poly-dibenzo-18-crown-6와 일정한 농도(3.5×10^{-3} M)의 금속용액 10 mL를 넣은 다음 밀폐시키고 항온수조형 shaker에서 25℃, 5시간동안 흡착실험한 결과를 *Table* 1에 나타내었다. *Table* 1에서 보듯이 알칼리금속이온인 Li(I), Na(I), K(I)와 알칼리토금속이온인 Mg(II), Ca(II), Sr(II)의 흡착정도(adsorption degree)와 분포비(distribution ratio)의 크기 순위는 각각 Li(I) < Na(I) < K(I) 와 Mg(II) < Ca(II) < Sr(II)를 나타내었다. 이러한 순위는 금속이온들의 크기[15]와 흡착제로 사용한 중합체의 공동크기(2.6~3.2 Å)[16]의 상대적인 크기의 비와 전하밀도에 의해서 결정되었다. 이 사실은 정지상을 형성하고 있는 중합체의 경우 주개원자가 산소원자로만 구성되어져 알칼리 및 알칼리토금속이온간에 정전기적 인력이 작용하기 때문에 금속이온과 리간드간의 최적크기 개념[17]으로 설명할 수 있다. 또한 알칼리금속이온 보다는 알칼리토금속이온들의 흡착정도(adsorption degree)와 분포비(distribution ratio)가 조금 큰 이유는 알칼리금속이온에 비하여 알칼리토금속이온들의 전하 밀도가 크기 때문으로 설명이 가능하다.

전이금속이온들의 흡착정도(adsorption degree)와 분포비(distribution ratio)의 순위는 Cu(II) < Ni(II)

Table 1. The adsorption degree(E) and the distribution ratio(D) of alkali, alkaline earth metal ions in aqueous solution containing 0.07 g poly-dibenzo-18-crown-6 and metal (3.5×10^{-3} M) at 25°C

metal ion	adsorption degree(E)	distribution ratio(D)	hydration free energy[a] ($-\Delta G^{o}_{w<-g}$, kcal/mol)	ionic[b] radii(Å)
Li(I)	77.08	481.6	123.5	0.60
Na(I)	88.48	777.6	98.3	0.95
K(I)	90.80	1409.4	80.8	1.33
Mg(II)	79.06	539.0	455.5	0.65
Ca(II)	90.51	1362.6	380.8	0.99
Sr(II)	93.37	2011.5	345.9	1.13

[a]reference 19, [b]reference 15

Table 2. The adsorption degree(E) and the distribution ratio(D) of transition metal ions in aqueous solution containing 0.07 g poly-dibenzo-18-crown-6 and metal (3.5×10^{-3} M) at 25°C

metal ion	adsorption degreem(E)	distribution ratio(D)	hydration free energy[a] ($-\Delta G^{\circ}_{w<-g}$, kcal/mol)	ionic[b] radii(Å)
Co(II)	88.83	1135.5	479.4	0.74
Ni(II)	88.11	1058.6	494.2	0.72
Cu(II)	86.28	898.4	498.7	0.72
Cd(II)	90.06	1293.4	430.5	0.97
Pb(II)	90.94	1433.8	359.8	1.20
Ag(I)	94.88	2649.4	114.5	1.26

[a]reference 19, [b]reference 18

< Co(II) < Cd(II) < Pb(II) < Ag(I)로서 Pauling이 제안한 전이금속이온들의 이온크기[18] 순위와 일치하였으며, 전이금속이온들이 갖는 수화자유에너지[19]의 음의 값 크기에 역비례하였다. 특히 Ag(I)의 경우 다른 전이금속이온들에 비해 수화자유에너지값이 작기 때문에 탈수가 용이하게 일어난 것임을 알 수 있으며, 이러한 사실은 poly-bispalmitoyl NTOE를 이용한 전이금속이온들의 흡착 실험 결과 농도인자가 전이금속이온들의 수화자유에너지의 음의 값 크기에 역비례한다는 사실과도 일치하였다.[13] 이로부터 중합체에 의한 전이금속이온들의 흡착과정에서 금속이온의 수화자유에너지가 중요한 인자임을 알 수 있었다.

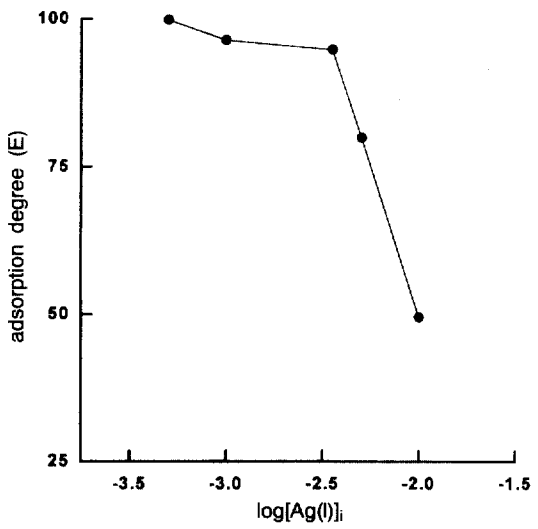

Fig. 2. Conentration dependence of adsorption degree on the poly-dibenzo-18-crown-6 in aqueous solution. Log values of metal concentration: $[Ag(I)]_i$; 5.0×10^{-4} M= −3.3, 1.0×10^{-3} M=-3.0, 3.5×-10^{-3} M= − 2.45, 5.0×10^{-3} M= − 2.3, 1.0×10^{-2} M= − 2.0.

금속이온의 농도변화에 따른 poly-dibenzo-18-crown-6에 흡착되는 흡착효율을 알아보기 위하여 Ag(I)의 농도가 5.0×10^{-4} M에서 1.0×10^{-2} M인 범위에서의 흡착되는 정도와 금속이온의 농도와의 관계를 *Fig.* 2에 나타내었다. *Fig.* 2에서 보듯이 Ag(I)의 흡착되는 정도는 농도가 감소할 수록 증가하는 경향을 나타내었으며, 3.5×10^{-3} M에서의 흡착정도는 94.88로서 5.0×10^{-4} M에서의 흡착정도(99.89) 보다는 다소 작지만 금속이온의 초기농도에 따른 상대적인 흡착효율이 증가함을 알 수 있었다. 그러므로 금속이온의 초기농도와 흡착정도를 고려한 결과 poly-dibenzo-18-crown-6에 흡착되는 Ag(I)의 효율적인 농도는 3.5×10^{-3} M임을 알 수 있었다.

3.2. 이온들의 분리

Poly-dibenzo-18-crown-6를 이용한 Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Sr(II) 및 전이금속이온들의 선택적인 흡착결과로부터 이들 금속이온들의 분리가능성을 확인할 수 있었기때문에 혼합금속용액에서의 이들 금속이온들의 상대적인 분리크로마토그램을 조사한 결과를 *Fig.* 3~6에 나타내었다.

알칼리금속이온들간의 분리효율을 조사하기위해 Li(I)-Na(I)-K(I) 혼합용액에서의 Li(I), Na(I) 및 K(I)의 용리곡선을 *Fig.* 3에 나타내었다. *Fig.* 3에서 보듯이 알칼리금속이온들의 용리경향성은 앞서 조사한 이들 금속이온들의 흡착정도와 분포비가 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. 다시말해서 금속이온들의 흡착정도와 분포비가 증가할 수록 이온들의 머무름시간(t_R)이 증가하였다. 이온들의 용리순위는 Li(I) < Na(I) < K(I) 순으로 머무름시간(t_R)이 증가하였으며, Li(I)와 Na(I)간의 머무름시간 차이는 크지 않았

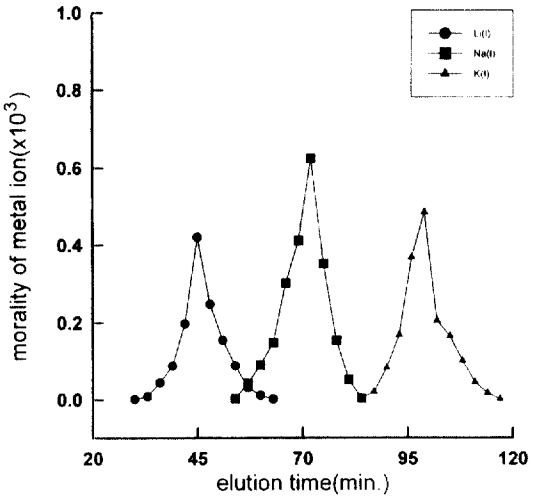

Fig. 3. Elution curves of Li(I)-Na(I)-K(I) mixed metal solution with water as eluent. Column; 4 mm i.d.×90 mm, Flow rate; 0.20 mL/min.

지만, Li(I)와 K(I), Na(I)와 K(I)간의 머무름시간 차이는 비교적 크기때문에 이들 이온들간에 K(I)의 분리 가능성이 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4에서는 알칼리토금속이온들간의 분리효율을 조사하기위해 Mg(II)-Ca(II)-Sr(II) 혼합용액에서의 Mg(II), Ca(II) 및 Sr(II)의 용리곡선을 나타내었다. *Fig.* 4에서 보듯이 알칼리토금속이온들의 용리경향성은 알칼리금속이온들처럼 흡착정도와 분포비가 증가할 수록 이온들의 머무름시간(t_R)이 증가하였다. 이온들의 용리순위는 Mg(II) < Ca(II) < Sr(II) 순으로 머무름시간(t_R)이 증가하였으며, Mg(II)와 Ca(II)간의 머무름시간 차이에 비해서 Mg(II)와 Sr(II)간의 머무름시간 차이가 크기 때문에 이들 이온들간의 분리 가능성이 뛰어남을 알 수 있었다. 또한 알칼리금속이온들인 Li(I), Na(I), K(I)에 비해서 알칼리토금속이온들인 Mg(II), Ca(II), Sr(II) 들의 머무름시간이 상대적으로 증가하였는데 이것은 알칼리금속이온들에 비해서 알칼리 토금속이온들의 전하밀도 증가로 인한 흡착정도와 분포비가 증가로 인하여 이온들의 머무름시간(t_R)이 증가함을 알 수 있었다.

중금속이온들인 Pb(II) 와 Ag(I)의 분리효율을 조사하기 위하여 Cu(II)-Cd(II)-Ag(I)와 Ni(II)-Co(II)-Pb(II)의 혼합금속용액에서의 금속이온들의 용리곡선을 *Fig.* 5와 6에 나타내었다. *Fig.* 5에서 보듯이 Cu(II)-Cd(II)-Ag(I)의 혼합금속용액에서 Ag(I)의 머무름시간이 Cu(II)와 Cd(II)에 비해서 비교적 크기때문에 Cu(II)-Cd(II)-Ag(I)의 용액에서 Ag(I)의 분리가능성을 알 수 있었다. *Fig.* 6에서는 Ni(II)-Co(II)-Pb(II)의 혼합금속용액에서 Pb(II)의 머무름시간이 Ni(II)와 Ci(II)에 비해서 비교적 크기때문에 Ni(II)-Co(II)-Pb(II)의 용액에서 Pb(II)의 분리가능성을 알 수 있었다. 전이금속이온들의 머무름시간 차이는 알칼리금속과 알칼리토금속이온들의 용리곡선 결과와

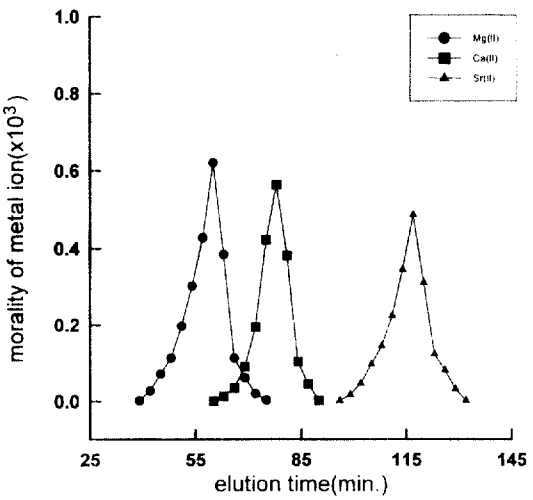

Fig. 4. Elution curves of Mg(II)-Ca(II)-Sr(II) mixed metal solution with water as eluent. Column; 4 mm i.d.×90 mm, Flow rate; 0.20 mL/min.

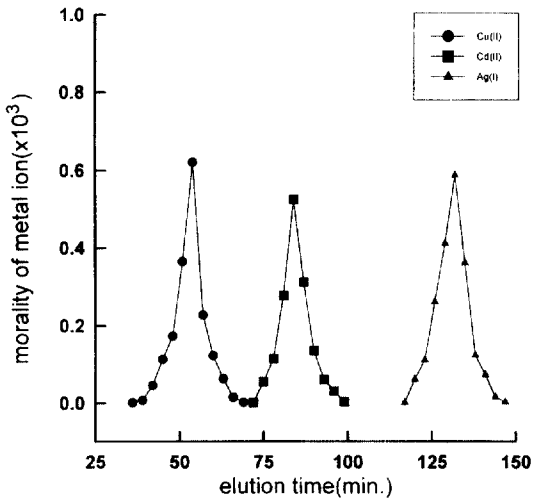

Fig. 5. Elution curves of Cu(II)-Cd(II)-Ag(I) mixed metal solution with water as eluent. Column; 4 mm i.d.×90 mm, Flow rate; 0.20 mL/min.

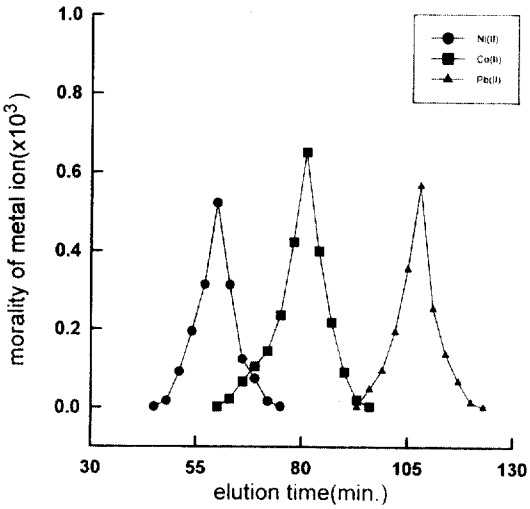

Fig. 6. Elution curves of Ni(II)-Co(II)-Pb(II) mixed metal solution with water as eluent. Column; 4 mm i.d.×90 mm, Flow rate; 0.20 mL/min.

마찬가지로 금속이온들의 흡착정도와 분포비에 의해서 결정됨을 알 수 있었다. 이러한 사실로부터 poly-dibenzo-18-crown-6를 이용한 혼합금속용액에서의 중금속이온들(Pb(II)와 Ag(I))의 분리됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

Poly-dibenzo-18-crown-6를 이용하여 혼합금속용액에서의 알칼리, 알칼리토금속 및 전이금속이온들의 분리효율을 조사하기위해 먼저, 금속이온들의 흡착정도(adsorption degree), 분포비(distribution ratio)를 조사한 결과 금속이온들의 크기, 전하밀도 및 수화자유에너지에 의해 결정됨을 알 수 있었다. 농도변화에 따른 흡착효율은 금속이온의 초기농도와 흡착정도로부터 poly-dibenzo-18-crown-6에 흡착되는 금속이온의 효율적인 농도가 3.5×10^{-3} M임을 알 수 있었다.

또한 혼합금속용액으로부터 이들 금속이온들간의 분리가능성을 알아보기 위해 Li(I)-Na(I)-K(I), Mg(II)-Ca(II)-Sr(II), Cu(II)-Cd(II)-Ag(I)와 Ni(II)-Co(II)-Pb(II)의 혼합금속용액에서의 금속이온들의 용리곡선을 조사한 결과, 용리경향성이 흡착정도와 분포비에 의해서 영향을 받았으며, K(I), Sr(II), Ag(I)와 Pb(II)의 분리가능성을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. A. Haoyun, W. Yangjie, R. M. Izatt and J. S. Bradshaw, *J. Inclu. Pheno. and Mole. Recog. Chem.*, **11**, 303 (1991).
2. T. Hayashita, M. J. Koo, J. C. Lee, J. S. Kim and R. A. Bartsch, *Anal. Chem.*, **62**, 2283 (1990).
3. R. L. Bruening, K. E. Krakowiak and J. S. Bradshaw, *Anal. Chem.*, **63**, 1014 (1991).
4. J. Xiao, M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, **68**, 2818 (1996).
5. M. Nagajima, K. Kimura and T. Shono, *Anal. Chem.*, **55**, 463 (1983).
6. H. J. Kim, S-J. Kim, S. J. Kim, S. R. Park and D. W. Kim, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **229**, 165 (1998).
7. D. W. Kim, Y. S. Jeon, T. Y. Eom, M. Y. Suh and C. H. Lee, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **150**, 417 (1991).
8. D. W. Kim, Y. S. Jeon, M. Y. Suh and K. S. Joe, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **189**, 219 (1995).
9. J. Anzai, A. Ueno and Y. Suzuki, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3**, 55 (1982).
10. M. Nagajima, K. Kimura and T. Shono, *Anal. Chem.*, **55**, 463 (1983).
11. T. Hayashita, J. H. Lee, S. Chen and R. A. Bartsch, *Anal. Chem.*, **63**, 1844 (1991).
12. H. J. Kim, Y. K. Shin and S. J. Kim, *Anal. Sci.*, **8**, 259 (1995).
13. H. J. Kim, Y. K. Shin and S. H. Kwon, *Anal. Sci.*, **9**, 406 (1996).
14. T. Hayashita, H. Noguchi, H. Oka and M. Igawa, *J. Appl. Poly. Sci.*, **39**, 561 (1990).
15. F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., p. 52, John Wiley and Sons, 1972.
16. M. Hiraoka, *Crown Compounds in Organic Chemistry*, Vol. 12, p. 73, Elsvier Scientific Pub., 1982.
17. J. J. Christensen, J. O. Hill and R. M. Izatt, *Science*, **174**, 459 (1971).
18. J. D. Lee, *Concise Inorganic Chemistry*, 4th ed., p. 147, Chapman and Hall, 1991.
19. H. L. Friedman and C. V. Krishman, "*Water, a Comprehensive Treatise*", Frank, F. Ed.; Plenum, New York, **3**, 54 (1973).