

## 질소-주계 합성수지를 이용한 U(VI), Cu(II), Dy(III) 이온들의 흡착특성

노기환·김준태·김희정  
광주보건대학 환경행정학과

### Adsorption Characteristic of U(VI), Cu(II), Dy(III) Ions Utilizing Nitrogen-Donator Synthetic Resin

Gi-Hwan Rho · Joon-Tae Kim · Hee-Joung Kim  
*Dept. of Environmental Administration, Gwangju Health College, Gwangju, Korea*

#### Abstract

The ion exchange resins have been synthesized from chlormethyl styrene - 1,4-divinylbenzene(DVB) with 1%, 2%, and 20%-crosslinking and macrocyclic ligand of cryptand 21 by copolymerization method and the adsorption characteristics of uranium (VI), copper(II) and dysprosium(III) metallic ions have been investigated in various experimental conditions. The synthesis of these resins was confirmed by content of chlorine, element analysis, and IR-spectrum. The effects of pH, equilibrium time, dielectric constant of solvent and crosslink on adsorption of metallic ions were investigated. The metal ion was showed fast adsorption on the resins above pH 3. The optimum equilibrium time for adsorption of metallic ions was about two hours. The adsorption selectivity determined in ethanol was in increasing order uranium( $UO_2^{2+}$ ) > copper( $Cu^{2+}$ ) > dysprosium( $Dy^{3+}$ ) ion. The adsorption was in order of 1%, 2%, and 20% crosslink resin and adsorption of resin decreased in proportion to order of dielectric constant of solvents.

**Key words** : styrene, divinylbenzene(DVB), cryptand 21, crosslink, macrocyclic ligand

---

\*Corresponding author E-mail : rohgh@kjhc.ac.kr

## 1. 서 론

에너지원을 충당하기 위해 각 국가들은 여러 가지 방법으로 에너지개발을 촉진시켜 오는 과정에서 엄청난 환경을 파괴 시켜왔으며, 부존자원이 없는 나라들은 미개발국을 상대로 자원의 해결책을 위해 노력해 왔다. 특히 우리나라는 부존자원이 거의 없는 상태로 획기적인 에너지 공급책이 없는 한 장래의 에너지수급에 큰 차질을 초래할 것임은 사실이다. 이와 같은 이유로 환경을 최대한 보전하면서 에너지원을 구할 수 있는 항구적인 해결책의 하나가 우리나라를 이용한 원자력 산업의 등장이다.

국내에서도 정읍산, 보령산, 섬진강 유역의 모나자이트 중에는 0.34%<sup>1,2)</sup> 이상의 비교적 경제성이 좋은 우라늄을 포함하고 있으며 피산의 저질탄, 인산 비료의 폐액등에서도 산지에 따라 0.42~1.2%<sup>3)</sup>로써 폐기물 처리면이나 자원 보존이란 측면에서도 분리 회수가 시급한 실정이다.

거대고리 화합물을 이용한 금속이온의 분리는 Frensdorff<sup>4,5)</sup> 등에 의한 용매추출계의 평형 연구에서부터 시작되었으며 거대고리 화합물은 그 자체의 합성뿐만 아니라, 금속 이온의 선택적 착물형성, 촉매로의 이용, 생체막 속에서 이온 운반자의 원리, 광학 이성질체 분리, 생화학, 생물물리, 의학 및 농약의 분야에 이르기까지 광범위한 연구가<sup>6-10)</sup> 수행되고 있다. 이들의 연구 결과로 picrate 이온과 같이 크게 편극화된 음이온들을 이용한 이온쌍 용매추출(ion-pair solvent extraction)로 알칼리 또는 알칼리 토금속 원소의 분리, 방사성 및 비 방사성 동위원소의 분리, 중금속 원소의 분리, 농축<sup>11-13)</sup>에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 또한 거대고리 화합물과 착물을 형성하는 금속 이온을 용매 추출한 후 이를 직접 형광 분석<sup>14)</sup>하거나 분광 분석법<sup>15)</sup>으로 정량 Huckley<sup>16)</sup> 등과 Igawa<sup>17)</sup> 등은 각각 란탄족 원소와 음이온의 상호분리에 대하여 연구한 바 있으며, Arnaud-Neu<sup>18)</sup>,

Luboch<sup>19)</sup> 등은 cryptand 계와 전이금속을, Almasio<sup>20)</sup> 등은 cryptand 계와 란탄족 금속과의 착물형성에 관하여 연구하였으며, Brugman, Kimura<sup>21-23)</sup> 등은 silica gel, kieselguhr, Dowex 등을 고정상으로 하여 유기 화합물과 여러 가지 금속 이온들의 분리에 미치는 거대고리 화합물의 영향에 대해 조사한 바 있다. 한편, 용매추출법이나 거대고리 화합물을 직접 고정상 또는 이동상으로 하는 크로마토그래피에서 발생 할 수 있는 독성이 있는 거대고리 화합물의 유실에 의한 환경오염을 막고 분리효과가 보다 우수한 분리방법을 개발하기 위하여 거대고리 화합물을 작용기로 하는 수지를 합성하여 HPLC를 고정상으로 이용하려는 연구가 활발히 진행되어 왔다<sup>24)</sup>.

Blausius<sup>25)</sup> 등은 여러 가지 거대고리 화합물과 HCHO를 축합시키거나 divinylbenzene과 vinyl기를 갖고 있는 거대고리 화합물을 공중합시켜 수지를 합성하였으며 또한 styrene-1,4-divinyl benzene(이하 styrene-DVB로 약칭함)에 cryptand를 치환시키고 이들 수지를 이용하여 금속이온의 분리 연구를 수행한 바 있다.

한편, 원자력발전에 적합한 핵연료의 제조와 품질관리를 위하여 이산화 우라늄에 함유되어있는 미량 불순물의 분석이 매우 중요한 것으로 인식되고 있으며 특히 중성자 흡수단면적이 큰 란탄족 원소와 자원 회수의 의미에서 미량 우라늄의 분리, 농축은 핵연료 및 핵재료 물질의 분리에 있어서 필수적인 연구 분야이다.

따라서 본 연구에서는 우라늄과 전이금속들을 선택적으로 분리, 회수 할 수 있는 styrene-DVB 공중합체를 합성하여<sup>22)</sup> 클로로메틸화 시키고 여기에 cryptand 21 거대고리 리간드를 화학 결합시켜 새로운 기능성 수지를 합성한 다음  $UO_2^{2+}$ ,  $Dy^{3+}$  및  $Cu^{2+}$  이온들의 흡착<sup>26-28)</sup> 특성을 알아보고자 하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 재료 및 기기

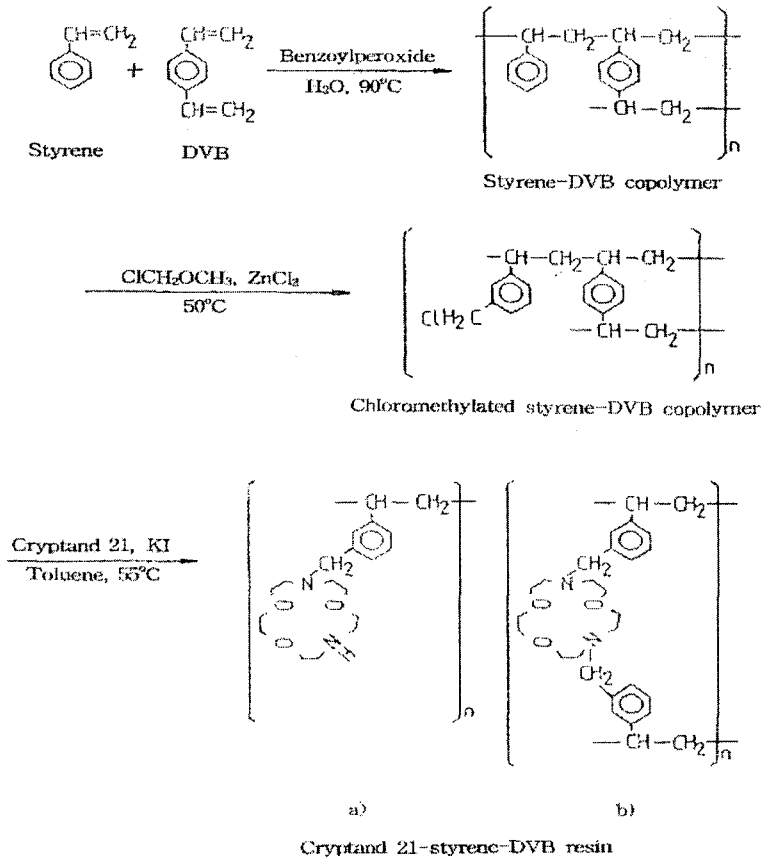
Cryptand 21(kryptofix 21)는 Merck 사의 제품을, uranium nitrate, dysprosium nitrate, copper nitrate 및 styrene은 Aldrich 제품, 그리고 1,4-divinylbenzene(5%), 1,4-dioxane, benzyl peroxide, potassium nitrate는 동경화성공업의 특급시약이었으며, 수지합성시 sodium nitrate, benzene, toluene, potassium iodide 등은 일반시약을 그대로 사용하였다.

적외선 스펙트럼은 KBr 원판법을 이용한 Shimadzu IDP-440 A로, 원소분석은 Carlo-Erba사의 Model 1108을 사용하였으며, pH 측정은 corning사의 pH meter 320의 카로멜 유리 전극으로,  $\text{Cl}^-$  정량은 Orion사의 염소 선택성 전극을 사용하였다.  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  및  $\text{Cu}^{2+}$  이온들은 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer) Lab-test 710 형과 Coleman spectrophotometer(350 - 750nm)을 각각 사용하여 정량하였다.

### 2. Cryptand 21-styrene-DVB 수지의 합성

환류 냉각기와 온도계를 장치한 1000 mL의 플라스크에 질소가스 도입관을 연결하고 교반 속도를 알 수 있는 장치를 설치하여 Styrene-DVB 공중합체를 합성하였다. 플라스크에 500 mL의 증류수를 가하고 수지를 가교도에 따라 1% 경우는 styrene 99 mL/DVB 1.8 mL, 2% 경우는 스티렌 98 mL/DVB 3.6 mL, 20% 경우는 스티렌 80 mL/DVB 36.0 mL을 가하고 개시제로 1 g의 benzoyl peroxide, 안정제로 20 g의 NaCl, 0.5 g의 gelatin 및 1.5 g의 아라비아고무를 가한 후 1200 rpm으로 교반하면서 90°C에서

6시간 반응시켰다. 냉각시킨 다음 상등액을 기울여 버리고 메탄올을 가하여 공중합체를 세척하였다. 같은 방법으로 메탄올로 반복하여 씻은 후 증류수로 여러 번 세척하고 메탄올로 다시 세척하였다. 가교도가 20%인 경우에는 다공성수지(macroporous resin)가 생성되는데 다공성을 갖게 하기 위해서 14.3 mL의 헵탄과 57.1 mL의 톨루엔을 반응 혼합물에 더 첨가하여 반응시켰다. 이와 같이 합성한 styrene-DVB 공중합체를 110°C에서 12 시간 이상 건조시킨 다음 5 g을 취하여 250 mL의 플라스크에 넣고 100 mL의  $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 을 가하여 실온에서 2시간 동안 팽윤시켰다. 25 mL의  $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 에 2 g의  $\text{ZnCl}_2$ 을 녹여서 플라스크에 가하고, 방치한 후 상등액을 버리고 100 mL의 dioxane-water(70:30)을 가하여 1시간 교반하면서 공중합체를 세척하였다. 같은 방법으로 여러 번 세척한 다음 증류수와 메탄올로 세척하고 건조기에서 50°C로 4일간 건조시켰다. 클로로메틸화시킨 1%, 2% 그리고 20%의 styrene-DVB 공중합체 각각 3 g씩에 100 mL의 벤젠을 넣고 끓는 온도에서 2시간 동안 교반 환류하여 팽윤시킨 다음 벤젠을 기울여 버린 후, 100 mL의 톨루엔과 1.5 g의 KI, 그리고 cryptand 21 2 g을 가하고 질소 분위기에서 55°C로 30시간 교반 환류하였다. 실온에서 냉각시킨 후 여과하고 2 M 염산, 증류수, 1 M 수산화나트륨, 증류수 순으로 잘 세척한 다음 최종적으로 메탄올로 여러 번 세척하고 공기 중에서 건조시켜 얻은 cryptand 21-styrene-DVB 수지(합성수지로 약칭함)는 200~400 mesh였으며, styrene-DVB 공중합체는 기존의 중합형 이온교환 수지의 합성에 많이 사용되는 benzoyl peroxide를 개시제로 하여 수용액에서 서스펜션 중합반응으로 scheme 1과 같이 합성<sup>29)</sup>하였다.



Scheme 1

3. 실험 방법

수지의 합성과정에서 가교도 결합에 따른 염소의 함량을 측정하기 위하여 염화이온 선택성 전극을 사용하여 염소의 함량을 측정하고, 수지들의 합성은 KBr 원판법에 의한 IR-스펙트럼으로 확인하였으며, 최종 합성수지인 1%, 2%, 20%의 가교도를 가진 수지들은 원소분석기로 C, H, N, O 원소들의 함량을 분석하였다. 또한

pH, 시간, 가교결합도, 용매의 유전상수 크기에 따른 금속 이온의 흡착특성을 조사하기 위하여  $2.0 \times 10^{-3}$  M의  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  과  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  및  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$  용액 일정량을 취하여 묽은 질산 또는 수산화나트륨으로 pH를 조절하고 1% 가교도의 수지 0.1 g씩을 가한 후 실온에서 2시간 동안 저은 후 이것을 여과한 다음 여액에 남아있는 우라늄, 디스프로슘 및 구리이온을 묽은 질산 매질에서 ICP-AES로 정량 분석하였다.

Table 1. Chlorine contents in copolymer(3-chloromethyl styrene-DVB) resin

Crosslinked(%)	Percent of chlorine
1	12.5
2	12.2
20	9.1

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 질소-주계 합성수지의 확인

열 가수 분해시켜 생성되는 HCl을 증류수에 흡수시키고 염화이온 선택성 전극을 사용하여 측정된 염소의 함량을 Table 1에 실었는데 가교도가 클수록 염소함량이 감소하였다.

최종 산물인 수지의 색깔은 클로로메틸화된 styrene-DVB 공중합체의 색깔과 거의 같은 미색이었으며, 클로로메틸화된 styrene-DVB 수지와 cryptand

21-styrene-DVB 수지의 IR-스펙트럼은 Table 2와 같다.

클로로메틸화된 styrene-DVB에 cryptand 21을 결합시키면  $700\text{ cm}^{-1}$  부근에서 C-Cl의 흡수 피크가 보이지 않는 것으로 보아 cryptand 21이 치환된 것으로 생각되며, 거대고리 리간드의 도입으로  $1240\text{ cm}^{-1}$ 의 강하고 넓은 C-O-C와 C-N-C의 새로운 신축진동 피크와  $1080\text{ cm}^{-1}$ 에서 예민한 C-N의 새로운 신축진동 피크를 각각 볼 수 있었다.

Table 2. IR-spectrum of cryptand 21(A), chloromethylated styrene-DVB resin(B), cryptand21-styrene-DVB resin(C)

Kinds of resin Function groups	Frequency( $\text{cm}^{-1}$ )		
	(A)	(B)	(C)
Aromatic(C-H)		3000-3100	3000-3100
Aliphatic(C-H)	2850-2980	2850-2980	2850-2900
Benzene ring(C=C)		1480-1520	1480-1520
Mono substitution(4)		1720-2000	1720-2000
C - Cl		700	-----
C-O-C 와 C-N-C	1100		1240
H-C-H	1420		
C - N			1080

Table 3. Composition of copolymer resin of cryptand 21 with various crosslinked

Crosslinked(%)	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)
1	73.73	10.17	5.93	10.17
2	73.84	10.25	5.65	10.26
20	73.88	10.76	3.92	11.44

또한, 가교도의 크기에 따라 cryptand 21 수지를 합성시키고 원소 분석한 결과를 Table 3에 나타내었으며, 가교도가 증가함에 따라 질소 함량이 감소되는 실험 결과를 얻었다. 이와 같은 결과는 가교도가 증가함에 따라 치환반응 과정에서 상당량의 거대고리 리간드가 두 벤질 그룹을 연결하는 가교제 역할을 하면서 거대고리 리간드의 수소기가 가교제에 의해서 거의 치환되었음을 알 수 있다.

2. 금속 이온의 흡착특성

2.1. pH에 따른 영향

$2.0 \times 10^{-3}$  M의  $UO_2^{2+}$ ,  $Dy^{3+}$  및  $Cu^{2+}$  이온을 에탄올 매질에서 2시간 동안 저으면서 대표적으로 1% 가교도를 가진 합성수지의 흡착특성을 조사하였다. 수지의 작용기인

cryptand형의 거대고리 리간드들은 diamine 이므로 센 산성용액에서는 양성화되어 다른 양이온을 흡착하기 어려울 것이다. 그러므로 합성수지에 대한 금속 이온의 흡착 가능한 산도 영역을 확인하기 위하여 pH변화에 따른 흡착특성을 조사한 결과는 Fig. 1과 같다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 pH 2 이하에서는 합성수지가 금속이온들을 잘 흡착하지 못하지만 pH 3 이상에서는  $UO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  이온의 흡착능이 급격히 증가한다. 합성수지를 이용한 금속 이온의 흡착은 pH 2 - 3 사이에서 서서히 증가하다가 pH 3 - 6 범위에서  $UO_2L^{2+}$  나  $CuL^{2+}$  의 안정한 착물이 형성되면서 급격히 증가됨을 예상할 수 있다. 반면  $Dy^{3+}$  이온은 높은 pH 영역에서도 cryptand 계 거대고리 리간드와 착물을 형성하지 못함<sup>30)</sup>을 예측 할 수 있다.

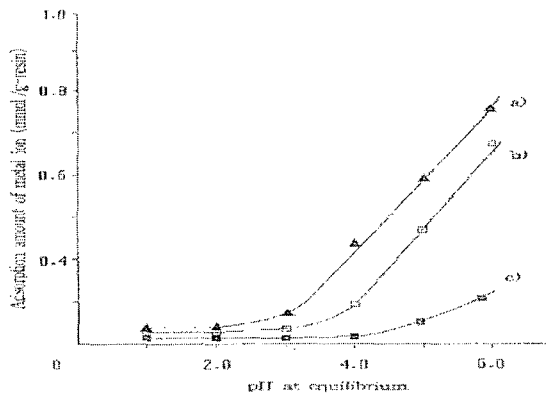


Fig. 1. Amount of a)  $UO_2^{2+}$ , b)  $Cu^{2+}$ , c)  $Dy^{3+}$  adsorbed on 1 % crosslinked cryptand 21-styrene DVB resin at various pH in ethanol. ( concentration :  $2.0 \times 10^{-3}$  M, time : 2hr )

## 2.2. 흡착 시간의 영향

합성수지료가 갖추어야 할 조건중의 하나는 흡착 평형에 빨리 도달해야 하는 것이다. 그래서 본 연구에서는 1% 가교도를 가진 합성수지에  $2.0 \times 10^{-3}$  M의  $UO_2^{2+}$ ,  $Dy^{3+}$  및  $Cu^{2+}$  이온들의 흡착평형 시간을 에탄올 매질에서 조사한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 흡착곡선은  $UO_2^{2+}$ 과  $Cu^{2+}$  이온 그리고  $Dy^{3+}$  이온의 두 군으로 분리되는 것으로 나타났다. 수지중의 cryptand계 거대고리 리간드와 착물을 잘 형성하는  $UO_2^{2+}$ 과  $Cu^{2+}$  이온은 흡착율이 크며<sup>24,30)</sup>,  $Dy^{3+}$  이온은 cryptand계 거대고리 리간드와 착물을 형성하지 못함을 보여준다. 그리고 금속이온들의 흡착은 2시간이 지나면 완전히 흡착 평형에 도달함을 나타내었다.

## 2.3. 수지의 가교도에 따른 영향

Fig. 3은 1%, 2% 그리고 20%의 가교도를 가진 합성수지를 이용하여  $UO_2^{2+}$ 의 농도를  $1.0 \sim 6.0 \times 10^{-3}$  M 범위에서 변화시키면서 에탄올 매질에서 흡착도를 살펴보았다. 1%와 2%의 가교도를 가진 합성수지는  $1.0 \times 10^{-3}$  M 정도에서 0.5 mmol/g 정도를 흡착하나 20%의 합성수지는 0.1 mmol/g 정도밖에 흡착하지 못한다. 이는 스티렌-DVB 공중합체 합성시 DVB의 양에 따라 가교도가 결정되며 DVB 함량이 감소할수록 수지의 가교 밀도는 감소한 반면 다공도가 높아져 1%, 2%는 20%에 비하여 수지 속으로 우라늄 이온의 확산 속도가 크기 때문이다. 그러나  $6.0 \times 10^{-3}$  M의 높은 농도에서는 1%나 2%의 합성수지와 거의 같은 정도로 흡착함을 볼 수 있다.

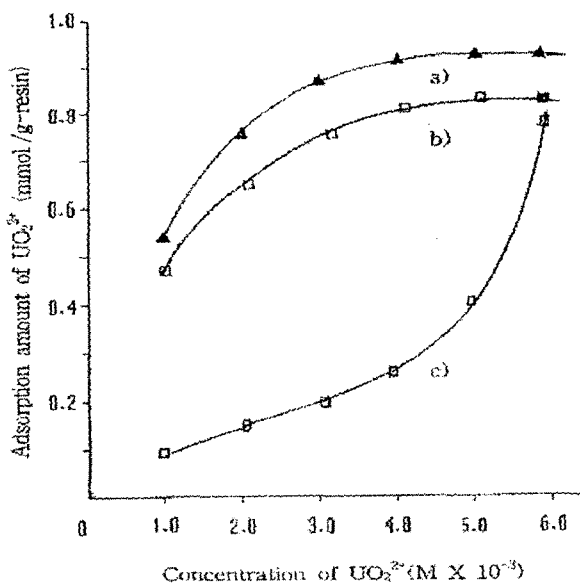


Fig. 3. Adsorption rate of  $UO_2^{2+}$  crosslinked in ethanol  
 a) 1% crosslinked    b) 2% crosslinked  
 c) 20% crosslinked cryptand 21-styrene-DVB resins.  
 ( time : 2hr, pH : 6.0 )

관측된 Fig. 3의 흡착 곡선에서 최대 흡착력을 보이는 점이 합성수지의 겔보기 용량이며 1%, 2% 및 20% 수지에 대한  $UO_2^{2+}$  이온의 겔보기 용량은 각각 0.92, 0.83 및 0.75 mmol/g 이었다.

2.4. 용매의 유전상수 크기에 따른 영향

용매의 종류에 따른 흡착특성을 알아보기 위해서 유전상수의 크기가 다른 증류수(78.58)와 에탄올(24.55) 중에서  $UO_2^{2+}$ ,  $Dy^{3+}$  및  $Cu^{2+}$  이온의 흡착특성을 조사한 결과는 Fig. 4와 같다. Fig. 3에서 보는 바와

같이 2%와 20%의 가교도를 가진 합성수지는 1%의 가교도를 가진 합성수지 보다는 전반적으로 금속이온의 흡착율이 저조하기 때문에 Fig. 4에서는 1%의 가교도를 가진 합성수지를 선택하여 금속이온의 농도를  $2-10 \times 10^{-3} M$ 로 조절하면서  $UO_2^{2+}$ ,  $Dy^{3+}$  및  $Cu^{2+}$  이온의 흡착율을 살펴보았더니, 수용액(증류수)에서 보다 에탄올에서 흡착율이 증가하였다. 이는 수용액에서보다 유전상수가 작은 유기용매에서 금속이온과 거대고리 리간드간의 쿨롱의 힘이 커서 착물 형성이 잘 되기 때문이다.

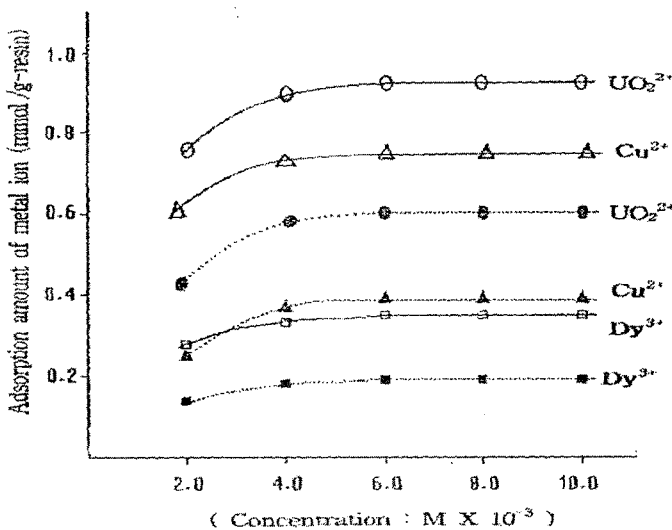


Fig. 4. Adsorption amount of metal ion on 1 % crosslinked cryptand 21-styrene-DVB resin with concentration in ethanol( - - ), water(— — —) solution. ( time : 2hr, pH : 6.0 )



#### IV. 결 론

금속 이온들을 선택적으로 분리 회수할 목적으로 질소-주계 수지를 합성한 다음 여러 가지 조건에 따른 흡착특성을 알아본 결과, 수지의 가교도에 따른 밀도 차이로 다공도가 달라져 염소의 함량이 변화되면서 리간드에 영향을 미쳐 질소 함량도 달라졌다. 합성한 수지들은 에탄올 매질에서 pH 2 이하에서는  $UO_2^{2+}$  이온을 흡착하지 못하지만 pH 3 이상에서 흡착능이 급격히 증가하며, 2시간이 지나면 흡착 평형에 완전히 도달하고, 1% 와 2%의 함성수지는 다공도가 높아 묽은 용액에서도  $UO_2^{2+}$  이온을 잘 흡착하지만 20%의 함성수지는 낮은 흡착도를 보여준다. 그리고 흡착능력은 유전상수 크기에 반비례하였다.

#### 참고문헌

1. E.Blasius, K.P.Janzen, W.Adrian, W.Klein, H.Klotz, Luxenburger, E.Mernke, V.B.Nguyen, T.Nguyen, R.Rausch, J.Stockemer and A.Toussaint, *Talanta* 27, 127(1980).
2. M.Nakajima, K.Kimura and T.Shono, *Anal.Chem.*,55,463(1983).
3. H.Otsuka, H.Nakajima, M.Takagi and K.Ueno, *Anal.Chem. Acta.* 147, 227(1983).
4. H.K.Frensdorff, *J.Am. Chem. Soc.* 93, 4684(1971).
5. A.Sadakane, T.Iwachido and K.Toei, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 60(1975).
6. C.J.Pederson, *J.Am.Chem.Soc.* 89, 7017(1967).
7. P.G.Glimsley, L.F.Lindoy, C.L.Hanith, R.J.Smith and J.Baker, *Aus.J.Chem.* 30, 2095(1977).
8. L.M.Bender and M.Komyama, *Cyclodextrin chemistry*, Springer-Verlag, (1979).
9. J.J.Christensen, J.O.Hill and R.M.Izatt, *Science*, 174, 459(1971).
10. C.J.Pedersen and H.K.Frensdorff, *Angrew. Chem.* 84, 16(1972).
11. J.W.Mitchell and L.Shanks, *Anal. Chem.* 47, 642(1975).
12. M.Hiraoka, *Studies in Organic Chemistry* 12, Crown Compounds, Their Characteristics and Applications, Elsevier Scientific Pub. Amersdam,(1982).
13. B.E.Jepson and R.J.Dewitt, *Inorg.Nucl. Chem.* 38, 1175(1976).
14. L.R.Sousa, and J.M.Larson, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 307(1977).
15. W.Szczepaniak, and B.Juskowiak, *Anal. Chem. Acta* 140, 261(1982).
16. R.B.King and P.R.Heckley, *J.Am. Chem. Soc.* 96, 3118(1973).
17. M.Igawa, K.Saito, J.Tsukamoto and M.Tanaka, *Anal. Chem.* 53, 1942(1981).
18. F.Arnaud-Neu, B.Spies, and M.J.Schwing-Weill, *Helv. Chim. Acta* 60, 2633(1977).
19. E.Luboch, A.Cygan and J.F.Biernat, *Inorg. Chim. Acta* 68, 201(1983).
20. M.C.Almasio, F.Arnaud-Neu and M.J.Schwing-Weill, *Helv. Chim. Acta* 66, 1296(1983).
21. W.J.Brugman, J.C. Kraak, *J. Chromatogr.* 205, 170(1981).
22. T.Kimura, T.Ishimoral and T.Hamada, *Anal. Chem.* 54, 1129(1982).
23. W.H.Delphin and E.P.Horwitz, *Anal.Chem.* 50, 843(1978).
24. E.Blasius, K.P.Janzen, M.Keller, H.Lander, T.Nguyen and G.Scholten, *Talanta* 27,107(1980).
25. S.K.Park and J.T.Kim, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 6, 1004(1995).
26. S.K.Park, J.T.Kim, and G.H.Noh, *J. Kor. Sani.*, 15, 77(2000).
27. S.K.Park and J.T.Kim, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 13, 765(2002).
28. E.Blasius and K.P.Janzen, *Pure & Appl.Chem.* 54, 2115(1982).
29. L.D.Morse, W.T.Grundner and C.Calmon, *U.S.Pat.* 3, 627, 708(1971).
30. L.F.Lindoy, *Inorg. Chem.* 19, 3360(1980).