

물 소화약제로부터 Cryptand 이온교환수지의 Mg(II), Al(III) 및 Pb(II) 흡착특성

김준태* · 김관천

조선대학교 화학과*

광주보건대학 환경위생과

Adsorption Characteristic of Mg(II), Al(III), Pb(II) Metal Ions on Cryptand Ion Exchange Resin from Water Fire Extinguishing Agent

Joon-Tae Kim* · Kwan-Chun Kim

**Dept. of Chemistry, Chosun University, Gwangju, Korea*

Dept. of Environmental Sanitation, Gwangju Health College, Gwangju, Korea

Abstract

Resins were synthesized with 1-aza-15-crown-5 macrocyclic ligand attached to styrene(dangerous matter) divinylbenzene(DVB) copolymer with crosslink of 1, 2, 6 and 15% by substitution reaction. The synthesis of these resins was confirmed by content of chlorine, element analysis, and IR-spectrum. The effects of pH, time and crosslink on adsorption of metal ion from water fire extinguishing agent by the synthetic resin adsorbent 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 water was in increasing order of $Mg^{2+} > Al^{3+} > Pb^{2+}$. The adsorption was in the order of 1, 2, 6, and 15% crosslink resin.

Key words : 1-aza-15-crown-5, macrocyclic ligand, styrene, crosslink, divinylbenzene(DVB).

* Corresponding author E-mail : kjt7614@hanmail.net

I. 서론

Lindoy 등¹⁻³⁾은 일련의 질소-산소 주계(cryptand) 거대 고리 리간드를 합성하고 전이금속이온과 후전이금속이온의 착화합물 형성을 조사하여 특정 금속이온에 대해 선택성을 갖는 거대 고리 리간드를 찾고, 선택성의 원인을 조사하였다.

거대 고리 화합물은 고리를 형성하는 주계 원자의 성질에 따라서 알칼리, 알칼리토류금속, 전이금속 및 중금속이온과 안정한 착화합물⁴⁾을 형성하며, 이러한 물질을 이용한 금속이온의 흡착 및 분리는 Frensdorff 등⁵⁾에 의한 용매추출계의 평형 연구에서부터 시작되었다.

또한, 중화반응이나 침전을 이용한 금속이온 제거는 금속이온의 용해도가 높기 때문에 제거율이 낮고 기술적으로 어려운 반면, 무기물을 이용한 금속이온 흡착 및 분리는 고도의 기술이나 복잡한 설비가 없어도 가능하기 때문에 다양한 형태로 연구되어 왔다⁶⁻⁸⁾.

Bombieri 등⁹⁾은 X-ray 분석법에 의하여 란탄족과 우라늄의 착화합물에 대한 구조를 결정하였으며, 동일 평면상의 모든 산소 원자들이 우라늄 이온과 결합한다는 사실을 밝혔다. 한편, 용매 추출법이나 거대 고리 화합물을 직접 고정상 또는 이동상¹⁰⁾으로 사용하는 크로마토그래피에서 발생할 수 있는 독성 거대 고리 화합물의 유실에 의한 환경오염을 예방하고 분리효과가 우수한 방법을 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔다.

Blasius 등^{11,12)}은 여러 가지 거대 고리 화합물과 포름알데히드를 축합시키거나 디비닐벤젠과 비닐기를 갖고 있는 거대 고리 화합물을 공중합시켜 수지를 합성하였으며, 스티렌에 1, 4-디비닐벤젠(스티렌-DVB)을 공중합시키고 cryptand계를 치환반응시켜 이들 수지를 이용하여 금속이온을 분리하여, cryptand계 수지의 금속이온 흡착력이 수지

의 공동반경과 금속이온의 직경에 따라 달라진다고 보고하였다.

한편, 강화액 소화약제는 물 소화약제에 K_2CO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_3PO_4$, 침투제 등을 첨가하여 응고점을 $-26^\circ C \sim -30^\circ C$ 로 유지함으로써 동결기 결빙을 방지하게 되는데, 물 소화약제에 포함된 Pb^{2+} , Mg^{2+} 및 Al^{3+} 등 금속이온이 양이온 교환수지로서 작용하여 기능을 감소시키고, 침전물을 형성하여 저장·취급 및 유지관리를 어렵게 할 뿐만 아니라 환경을 오염시키고 있다. 본 연구에서는 물 소화약제에 포함된 금속이온의 흡착제를 개발하기 위하여 가교도를 갖는 디비닐벤젠(이하 DVB) 공중합체를 합성하고 클로로메틸화한 후, 다시 1-aza-15-crown-5(1-aza-15-C-5) 거대고리 리간드를 결합시켜 cryptand 이온교환수지를 합성^{12,13)}하고 이들 수지의 납, 마그네슘 및 알루미늄 이온의 흡착특성을 조사하였다.

II. 연구방법

1. 시약 및 기기

수지의 합성에 사용한 1-aza-15-crown-5, styrene은 Aldrich사 제품이고, 1,4-divinyl benzene(55%) 및 1,4-dioxane, benzoyl peroxide는 동경화성 특급시약이며, magnesium nitrate, lead nitrate, aluminum nitrate, benzene, toluene, potassium iodide 등은 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

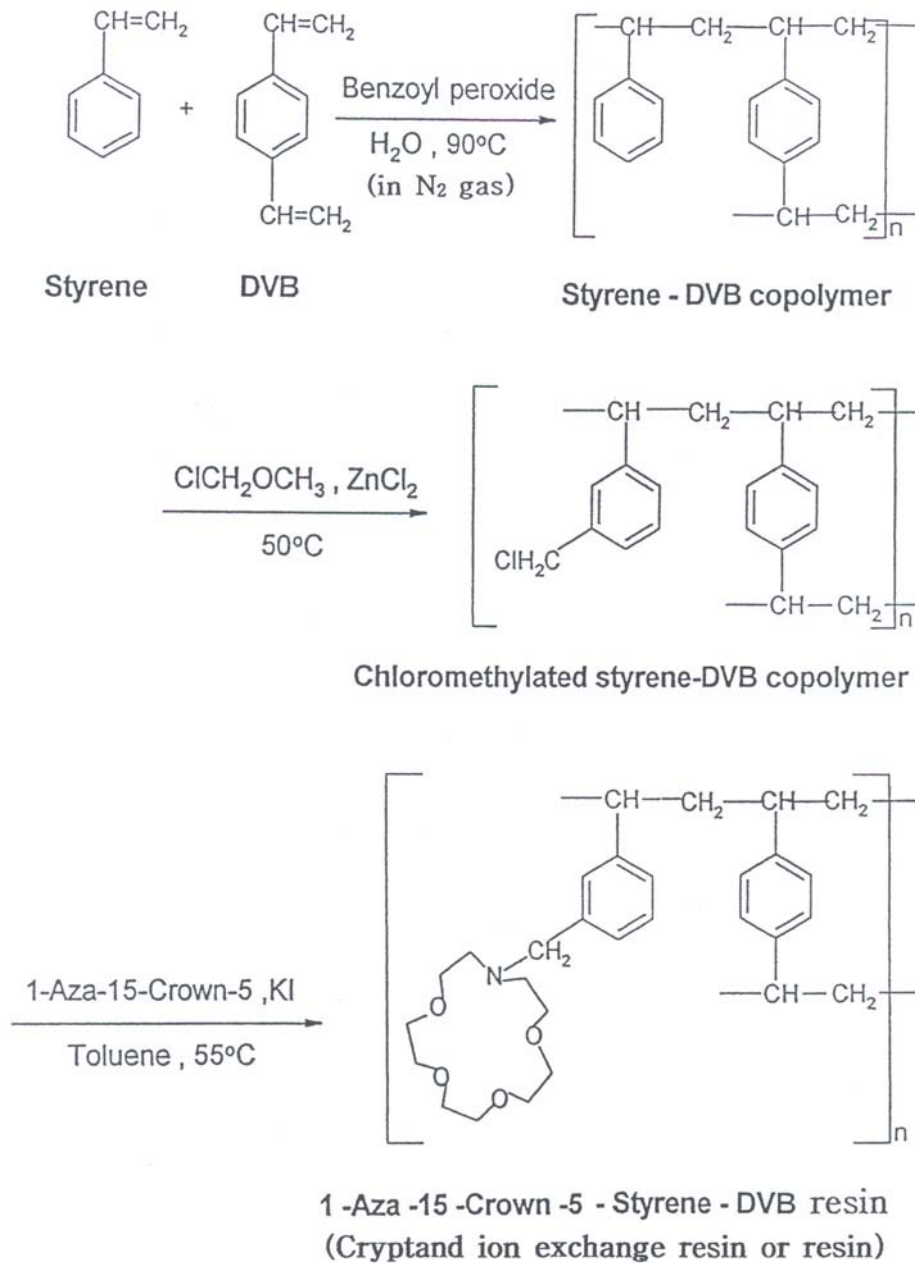
적외선 스펙트럼은 Shimadzu IDP-440 A를 사용하고, 원소분석은 Carlo-Erba사의 Model 1108을 사용하였으며, pH 측정은 pH meter(320, Corning Co.의 칼로멜 유리전극)을 사용하고, Cl⁻정량은 염소 선택성 전극(Orion Co.)을 사용하였다.

또 Pb^{2+} , Mg^{2+} 및 Al^{3+} 의 분석은 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic

Emission Spectrometer) Lab-test 710 형
과 Coleman spectrophotometer(350 - 750
nm)을 사용하였다.

스틸렌-DVB 공중합체는 중합형 이온교
환수지의 합성에 많이 사용하는 벤조일 퍼
옥사이드를 개시제로 사용하여 수용액에서
서스펜션 중합반응을 일으켜 scheme 1과
같이 합성하였다.

2. 수지합성mg



Scheme 1

2.1. 스틸렌-DVB 공중합 합성

스티렌-DVB 공중합체의 합성장치는 500 ml 3구플라스크에 환류냉각기, 온도계 및 질소가스 도입관을 연결하고 교반기를 설치하여 사용하였다. 11-13) 가교도 1, 2, 6 % 및 15 % 스틸렌-DVB 공중합체를 합성하기 위해 플라스크에 증류수 250 ml를 가하고 수지의 가교도에 따라 1 %의 경우 스틸렌 99 ml와 DVB 1.8 ml, 2 %의 경우 스틸렌 98 ml와 DVB 3.6 ml, 6 %의 경우 스틸렌 94 ml와 DVB 10.8 ml 그리고 15%의 경우 스틸렌 85 ml와 DVB 27 ml를 각각 가하고 개시제로서 벤조일퍼옥사이드 1g, 안정제로서 NaCl 10 g, 젤라틴 0.5 g 및 아라비아고무 1.5 g를 가한 후 1,200 rpm으로 교반하면서 90°C에서 6시간 동안 반응시켰으며, 냉각시킨 다음 상등액을 버리고 메탄올과 증류수로서 공중합체를 반복 세척하였다.

2.2. 공중합체의 염소화

합성한 스틸렌-DVB 공중합체를 110°C에서 12시간 이상 건조시킨 다음 10 g을 취하여 250 ml 플라스크에 넣고 클로로에테르 100 ml를 가하여 실온에서 2시간 동안 팽윤시켰다. 클로로에테르 25 ml에 염화아연 2 g을 녹여서 플라스크에 가하고, 방치한 후 상등액을 버리고 디옥산-증류수 (70:30) 혼합용액 100 ml를 가하여 1시간 동안 교반하면서 공중합체를 세척한 다음 건조기에 넣고 온도를 50 °C로 유지하며 4일간 건조시켰다.

2.3. 공중합체의 관능화 반응

클로로메틸화시킨 1, 2, 6 및 15 % 스틸렌-DVB 공중합체 각각 2.83 g에 벤젠 50 ml를 가하고 끓는 온도에서 2시간 동안 교반 환류하여 팽윤시킨 다음 여액의 벤젠을 제거한 후, 툴루엔 50 ml, KI 0.75 g, 및 1-aza-15-C-5 거대 고리 리간드 2.19 g을 가하고 질소 분위기에서 55°C로 30시

간 동안 교반 환류하였다. 실온에서 냉각시킨 후 여과하고 2 M 염산, 증류수, 1 M 수산화나트륨, 증류수 순으로 세척한 다음 메탄올로 여러 번 세척하여 공기 중에서 건조시켰다. 합성된 1, 2, 6 및 15% 가교도를 가진 1-aza-15-C-5-스티렌-DVB 수지(수지 혹은 cryptand 이온교환 수지)의 입도는 200~400 mesh이었다.

3. 실험방법

수지의 합성과정에서 가교도에 따른 염소함량을 측정하기 위하여 염화이온 선택성 전극을 사용하여 염소함량을 측정하고, 수지의 합성은 KBr 원판법에 의한 IR-스펙트럼으로 확인하였으며, 원소분석기로서 C, H, N, O 원소의 함량을 분석하였다.

또한 pH, 평형시간 그리고 가교도에 따른 금속이온의 흡착특성을 조사하기 위하여 3.0×10^{-3} M의 $Pb(NO_3)_2$ 과 $Mg(NO_3)_2$ 및 $Al(NO_3)_3$ 용액 일정량을 취하여 묽은 질산 또는 수산화나트륨으로 pH를 조절하고 가교도 1 %인 수지 2 g씩을 가한 후 실온에서 2시간 동안 교반하여 여과하고, 여액중의 Pb^{2+} , Mg^{2+} 및 Al^{3+} 을 묽은 질산 매질에서 ICP-AES로 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 수지의 확인

합성된 수지의 염소함량은 열 가수분해시켜 생성되는 HCl을 증류수에 흡수시키고, 염소이온 선택성 전극을 사용하여 측정하였다.

염소함량은 가교도가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 가교도가 증가할수록 DVB 함량이 증가하여 가교밀도가 증가하고, 공중합체의 가교밀도가 증가함에 따라 다공도가 낮아져 치환반응에서 염소함량이 감소한 것으로 사료된다.

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

Degree of crosslinking(%)	Percent of chlorine(%)
1	12.35
2	11.86
6	10.18
15	9.92

가교도가 증가함에 따라 질소함량이 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 가교도가 증가함에 따라 DVB 함량이 증가하고, 가교 밀도가 증가함에 따라 다공도가 낮아져 치환반응에서 염소함량이 감소되고, 이것이 치환되는 거대 고리 리간드에 영향을 미쳤기 때문이라고 사료된다.

Table 2. Compositions of 1-aza-15-C-5-styrene-DVB-resins with various crosslinked.

Degree of crosslinking(%)	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)
1	74.95	8.30	3.15	13.60
2	75.03	8.54	2.95	13.48
6	75.81	8.91	2.71	12.57
15	76.42	8.99	2.58	12.01

클로로메틸화된 스티렌-DVB 공중합체에 1-aza-15-C-5를 결합시킬 때 3,400 cm⁻¹부근에서 N-H피크와 700 cm⁻¹부근에서 C-Cl흡수피크가 나타나지 않은 것으로 보아 1-aza-15-C-5가 치환된 것으로 생각되며, 거대 고리 리간드의 도입으로 1,260 cm⁻¹의 강하고 넓은 C-O-C와 C-N-C의 신축진동 피크와 1,030 cm⁻¹에서 예민한 C-N의 새로운 신축진동 피크가 나타났다.

클로로메틸화 과정에서 클로로에테르는 클로로메틸화제와 용매역할을 한다. 가교도 1 및 2% 공중합체는 클로로에테르에 의해 크게 팽윤되기 때문에 반응하는 동안 겔화되어 구형을 잃고 찌그러진 모양을 나타내었다. 클로로메틸화된 공중합체는 가교도가 낮으면 연한 황색을 띠는 백색이지만, 가교도 6 및 15% 공중합체는 밝은 갈색을 띤다.

Table 3. IR-data of 1, 2, 6 and 15%-crosslinked styrene-DVB copolymer(A), 1-aza-15-C-5(B), and 1% crosslinked 1-aza-15-C-5-styrene-DVB resin(C).

Kinds of resin function groups	Frequency(cm ⁻¹)		
	(A)	(B)	(C)
N-H		3400	---
Aromatic(C-H)	3000-3100		3000-3100
Aliphatic(C-H)	2850-2950	2800-2950	2850-2950
Benzene ring (C=C)	1450-1500		1450-1500
C-O-C, C-N-C		1050-1150	1260
Mono Substitution (4 peaks)	1750-1950		1750-1950
C-Cl	700		---
C-N			1030

2. 금속이온의 흡착

2.1. pH 영향

수지의 pH에 따른 금속이온의 흡착능을 조사하기 위하여 3.0×10⁻³ M의 Pb²⁺, Mg²⁺ 및 Al³⁺을 수용액에서 2시간 동안 교반하면서 흡착특성을 조사하였다. Fig. 1에 가교도 1% 수지의 pH에 따른 흡착특성을 나타내었다.

Mg²⁺의 흡착능은 pH 2~3 사이에서 서서히 증가한 후 pH 3 이상에서는 MgL₂의 안정한 착화합물 형성이 급격히 증가하였고, Al³⁺의 흡착능은 pH 3~4 사이에서 서서히 증가한 후 pH 4 이상에서 ALL₃의 안정한 착화합물 형성이 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.

이는 cryptand 수지가 염기성 아민이므로 pH 2 이상의 강산성 용액에서는 수지의 질소원자가 양성자화되어 금속 양이온의 흡착을 방해하고, pH 3이하의 약산성 쪽으로 갈수록 비양성자화된 수지의 가수분해된 부류에 Mg²⁺ 및 Al³⁺은 안정한 착화합물을 형성하여 흡착율이 높게 나타났다. pH 7인 중성용액에서는 흡착율이 다시 감소하였는데 이는 수지가 약염기성이기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 이점을 고려하여 산성용액에서 실험을 수행하였다.

반면, Pb^{2+} 은 높은 강산성 용액에서 착화합물을 형성하지 못하였는데, 이는 Pb^{2+} 이 강하게 수화되어 있어 cryptand 수지와 착화합물을 형성하기 위해서는 수화에너지를 극복해야 되므로 착화합물을 형성하기 어렵기 때문이다.

착화합물을 쉽게 형성하는 Mg^{2+} 및 Al^{3+} 의 수화엔탈피¹⁴⁾는 각각 -210.70 kcal/mole와 -276.13 kcal/mole인데 비하여 착화합물을 잘 형성하지 못하는 Pb^{2+} 의 경우는 -567.25 kcal/mole이다.

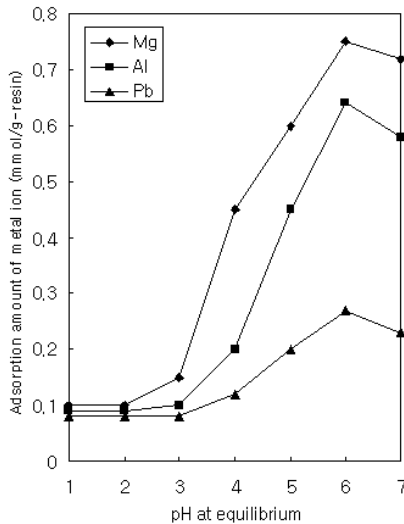


Fig. 1. Amount of Mg^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} adsorbed on 1% crosslinked 1-aza-15-C-5-styrene-DVB resin at various pH in water. (concentration : 3.0×10^{-3} M, time : 2hrs).

2.2. 흡착시간

좋은 수지가 갖는 특성의 하나는 흡착평형에 빨리 도달하는 것이다. Fig. 2에 pH 6에서 가교도 1% 수지의 3.0×10^{-3} M Pb^{2+} , Mg^{2+} 및 Al^{3+} 에 대한 흡착평형 시간을 나타내었다.

수지의 흡착평형 시간은 Mg^{2+} , Al^{3+} 및 Pb^{2+} 의 순서로 짧게 나타났으며, 흡착율은 Mg^{2+} 75%, Al^{3+} 64% 및 Pb^{2+} 27%이었다. Pb^{2+} 의 흡착평형시간이 길고 흡착량이 작은 이유는 수지의 pore size 2.1 Å에 대

한 Mg^{2+} (직경 1.72 Å), Al^{3+} (직경 1.35 Å) 및 Pb^{2+} (직경 2.66 Å)의 크기비가 각각 0.82, 0.64 및 1.24로서 Pb^{2+} 의 경우 수화에너지의 영향과 수지 공동에 대한 금속이온의 비가 너무 크기 때문이다.

이러한 결과는 수지 공동에 대한 금속이온의 크기가 0.7~0.9 정도이면 정전기적 상호작용이 매우 커서 안정한 착화합물을 형성한다는 이론과 일치한다.¹⁵⁾ 그리고 이러한 금속이온들이 수지와 착화합물을 형성할 때 정전기적 결합과 수지의 질소 원자에 의한 공유결합이 첨가되기 때문에 2시간 정도만 지나도 흡착 평형에 도달한다.

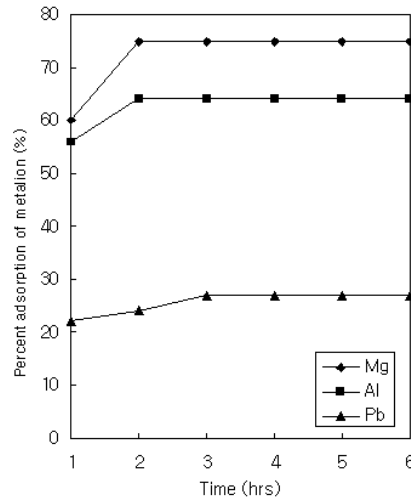


Fig. 2. Adsorption rate of Mg^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} on 1% crosslinked 1-aza-15-C-5-styrene-DVB resin at various time in water. (concentration : 3.0×10^{-3} M, pH : 6.0).

실험결과 질소원소를 주게 원자로 가진 cryptand형 금속 착화합물의 경우 수지 공동에 대한 금속이온 직경의 비¹¹⁾뿐만 아니라 금속이온과 수지간의 공유결합성, 금속이온의 수화에너지 등이 복합적으로 작용함을 알 수 있다.

2.3. 수지의 가교도에 의한 영향

Fig. 3~5에 가교도 1, 2, 6 및 15% 수지의 Pb^{2+} , Mg^{2+} 및 Al^{3+} 농도

1.0~6.0×10⁻³ M 범위에서의 흡착량을 나타내었다.

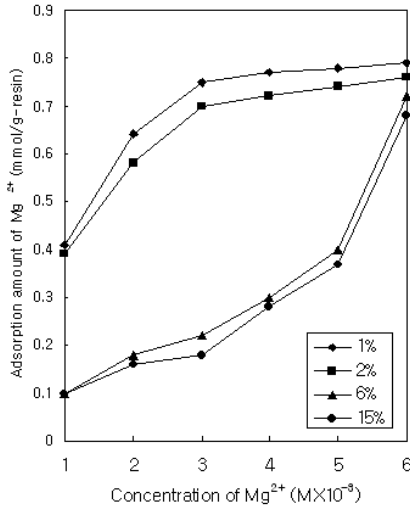


Fig. 3. Adsorption rate of Mg²⁺ on 1%, 2%, 6%, and 15% crosslinked 1-aza-15-C-5-styrene-DVB resin at various concentration in water.(time : 2hrs, pH : 6.0).

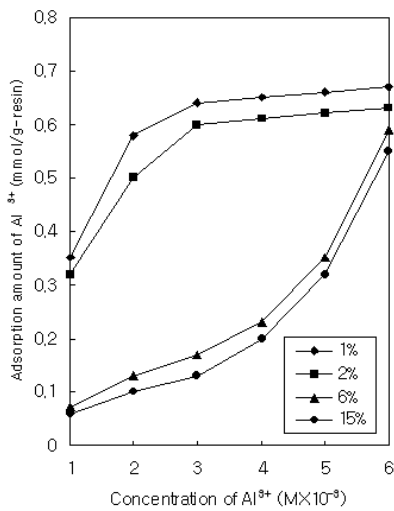


Fig. 4. Adsorption rate of Al³⁺ on 1%, 2%, 6%, and 15% crosslinked 1-aza-15-C-5-styrene-DVB resin at various concentration in water.(time : 2hrs, pH : 6.0).

Fig. 3 및 4에서 수지의 Mg²⁺ 및 Al³⁺ 흡착량은 가교도 1~2% 수지가 6~15%

수지보다 많았는데, 이는 스티렌-DVB 공중합체 합성 시 DVB 함량이 감소함에 따라 수지의 가교밀도가 감소하고 다공도가 높아져서 가교도 1~2% 수지는 6~15% 수지에 비하여 금속이온의 확산 속도가 크기 때문이다.

또한 금속이온농도 6.0×10⁻³ M에서는 수지들의 금속이온 흡착량이 비슷하게 나타났다.

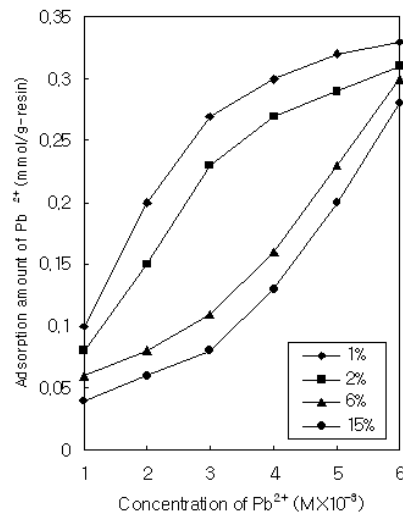


Fig. 5. Adsorption rate of Pb²⁺ on 1%, 2%, 6%, and 15% crosslinked 1-aza-15-C-5-styrene-DVB resin at various concentration in water.(time : 2hrs, pH : 6.0).

Fig. 5에 나타낸 바와 같이 수지들의 Pb²⁺ 흡착율은 수화에너지의 영향과 수지 공동에 대한 금속이온의 비가 매우 커서 흡착율이 매우 저조하였다.

Fig. 3~5의 흡착등온선에서 나타난 최대 흡착량이 수지의 겉보기 용량인데 가교도 1% 수지의 Mg²⁺, Al³⁺ 및 Pb²⁺ 겉보기 용량은 각각 0.79, 0.67 및 0.33 mmol/g이었다.

IV. 결론

물 소화약제로부터 스틸렌 위험물을 함유한 cryptand계 이온교환수지를 이용하여 금속이온들을 분리 회수할 목적으로 수지를 합성하여 흡착특성 실험을 수행한 결과는 다음과 같다.

1. 수지의 가교도가 증가함에 따라 가교밀도가 증가하고 다공도가 낮아져서 염소함량이 감소하였으며, 이 과정에서 치환되는 거대 고리 리간드에 영향을 미쳐 질소 함량이 감소하였다.
2. 수지들은 pH 2 이하에서 질소원자가 양성자화되어 금속이온의 흡착을 방해하고, pH 3 이상으로 높아짐에 따라 비양성자화된 수지의 가수분해된 부류와 금속이온이 안정한 착화합물을 형성하여 흡착율이 증가하였다.
3. 수지의 금속이온 흡착능은 $Mg^{2+} > Al^{3+} > Pb^{2+}$ 순으로 크게 나타났다. 흡착능은 수지의 공경에 대한 금속이온 직경의 비, 금속이온과 수지간의 공유결합성 및 금속이온의 수화에너지 등의 영향을 받는다. 또한, 수지와 금속이온의 착화합물 형성시 정전기적 결합과 수지의 질소 원자에 의한 공유결합이 첨가되어 2시간 정도만 지나도 흡착 평형에 도달한다.
4. 가교도 1~2% 수지는 6~15% 수지에 비하여 DVB 함량이 적어 가교밀도가 낮고 다공도가 높아 묽은 용액에서도 금속이온의 흡착율이 높은 반면, Pb^{2+} 은 수화에너지와 수지 공동에 대한 금속이온의 비가 커서 흡착율이 저조하였다. 이상의 결과를 종합하면, 연구에서 합성한 cryptand계 이온교환수지는 Mg^{2+} , Al^{3+} 및 Pb^{2+} 등 금속이온을 흡착할 수 있고, 고체 membrane 이온교환수지의 경우 강산 및 강알칼리에서도 안정하므로 여러 번 반복 사용할 수 있는 장점이 있어서 물 소화약제에 적용하여 금속오염을 예방할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. L. F. Lindoy, P. G. Grimslery, H. C. Lip, R. J. Smith and J. T. Baker : Synthesis of 14-, 15-, and 16-membered crown compounds containing oxygen and nitrogen heteroatoms, *Aus. J. Chem.*, 30, 2095-2101, 1977.
2. L. F. Lindoy, K. R. Adam, D. S. Bladwine, A. Bashall, M. McPartlin, and H. R. Powell : Donor-set control of silver(I)/lead(II) discrimination using mixed-donor macrocyclic ligands, *Chem. Soc., Dalton Translation*, 237-243, 1994.
3. M. A. Ahearn, J. Kim, A. J. Leong, L. F. Lindoy, G. V. Meehan, and O. A. Matthews : The interaction of copper(II), silver(I) and lead(II) with 22-membered macrocycles incorporating O4N2, O2S2N2 and S4N2-donor sets, *Chem. Soc., Dalton Translation*, 3591-3598, 1996.
4. K. W. Choi, Y. S. Ahn, K. T. Shim, H. Huh, and J. S. Ahn : Synthesis of diazacrown ethers containing phenolic side arms and their complex with divalent metal ions, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 23, 688-693, 2002.
5. H. K. Frensdorff : Salt complexes of cyclic polyethers. distribution equilibria, *Am. Chem. Soc.*, 93, 4684-4689, 1971.
6. K. S. Huh and S. G. Sin : Preparation of glycidylmethacrylate-divinylbenzene copolymers containing phosphoric acid groups and adsorption characteristic of uranium(I), *Kor. Ind. Eng. & Chem.*, 9, 680-688, 1998.
7. Y. J. Park, K. K. Park, M. Y. Suh, S. K. Yoon, K. S. Choi, K. Y. Jee, and W. H. Kim : Surface complexation modeling of Ni(II), Co(II), and Sr(II) adsorption on amorphous alumina, *Kor. Chem. Soc.*, 44, 305-311, 2000.

8. M. Y. Suh, S. C. Sohn, C. H. Lee, K. S. Choi, D. Y. Kim, Y. J. Park, K. K. Park, K. Y. Jee, and W. H. Kim : Cation exchange separation and determination of ruthenium in a simulated spent nuclear fuel, *Kor. Chem. Soc.*, 44, 526-532, 2000.
9. G. Bombieri and G. Depaoli : Crown ether complexes of actinide elements, *Inorg. Chem.*, 18, 123-130, 1976.
10. T. Hayashita, J. H. Lee, S. Chem, and R. A. Bartsch : Selective column concentration of alkali-metal cations with a crown ether carboxylic acid resin, *Anal. Chem.*, 63, 1844-1852, 1991.
11. E. Blasius and K. P. Janzen : Preparation and application of polymers with cyclic polyether anchor groups, *Pure & Appl. Chem.*, 54, 2115-2122, 1982.
12. H. Egawa, T. Nonaka, and M. Ikari : Preparation of macroreticular chelating resins containing dihydroxyphosphino and/or phosphono groups and their adsorption ability for uranium, *Appl. Poly. Sci.*, 29, 2045-2052, 1984.
13. S. K. Park, J. T. Kim, and G. H. Noh : Resin synthesis of 1-aza-15-crown-5-styrene-divinylbenzene with crosslink, *Kor. J. Sanitation.*, 17, 63-68, 2002.
14. Robert C. Weast : *Handbook of chemistry and physics*, 70th, D52-D93, 1989.
15. C. J. Pederson : Crystalline salt complexes of macrocyclic polymers, *Am. Chem. Soc.*, 92, 386-390, 1970.