

붕소 착물 음이온의 이온쌍 추출 (제 1 보)

張虎謙 · 金康鎭¹ · 金始中
고려대학교 이과대학 화학과
(1982. 8. 16 접수)

Ion-Pair Extraction of Boron Complex Anions (I). Methylene Blue-Tetrafluoroborate Complex

Ho-Gyeom Jang, Kang-Jin Kim¹ and Si-Joong Kim
Department of Chemistry, Korea University, Seoul 135, Korea
(Received Aug. 16, 1982)

요 약. 플루오르화수소산 존재하에서 methylene blue 의 양이온과 BF_4^- 음이온이 이루는 착물을 1,2-dichloroethane 과 nitrobenzene 으로 용매추출하여 분광광도법으로 분석하였다. 적외선과 가시선 스펙트럼을 조사하여 이 착물은 1:1 조성비를 가지는 ion-pair 로 존재하는 것으로 보이며 1,2-dichloroethane 중에서는 해리하지 않는 것을 알아냈다. 1,2-Dichloroethane 에 대해서는 HF 의 농도가 $1.43 \times 10^{-2} \sim 2.86 \times 10^{-1} M$ 범위에서 추출상수가 25°C 에서 $1.1 \times 10^4 M^{-1}$ 로 일정한 값을 나타내었으며 nitrobenzene 에 대하여는 대체로 10배 가량 큰 값을 가지지만 HF 농도가 증가함에 약간씩 증가하였다.

ABSTRACT. The structure of the complex extracted from an aqueous solution containing methylene blue and tetrafluoroborate with 1,2-dichloroethane has been investigated by comparing IR spectrum of the extract with those of pure components and appeared to be an 1:1 contact ion-pair between monovalent ions of opposite charge. The extraction constant obtained from the absorbance data measured at 658nm in 1,2-dichloroethane has a value of $1.1 \times 10^4 M^{-1}$ at 25°C in the range from $1.43 \times 10^{-2} M$ to $2.86 \times 10^{-1} M$ HF. In the solvent extraction with nitrobenzene, the identical experiments show that extraction constants are increased with HF concentration possibly due to dissociation of the ion-pair in nitrobenzene.

서 론

Methylene blue 와 tetrafluoroborate 이온, BF_4^- 의 착물을 1,2-dichloroethane 유기용매로 추출하여 분광광도법에 의해 붕소를 정량하는 방법은 대단히 민감하기 때문에 철이나 UO_2 또는 Zircaloy 등의 핵물질중에 든 미량의 붕소 정량에 널리 쓰이고 있다¹⁻⁵. 시료중의 붕소는 용해 과정에서 HF 에 의해서 BF_4^- 이온으로 되는데 정량적으로 변화하는 때에는 오랜 시간이 소요될 뿐 아니라 높은 reagent blank 때문에 미량의

붕소 측정에 어려움이 많다. Methylene blue 대신 curcumin 을 이용하는 붕소 분석연구가 진행되어 왔으나^{6,7}, 이 방법 역시 비록 민감하기는 하나 실험이 매우 까다롭고 주의해야 할 점들이 많다. 근래에는 2,4-dinitro-1,8-naphthalenediol 을 사용하는 개량된 방법이 소개되기도 하였다⁸. 실험에 따르는 어려운 문제들은 개선되어 오고 있으나 아직도 methylene blue- BF_4^- 계에 관련된 좀더 기본적인 의문은 그대로 남아 있다.

우선 1,2-dichloroethane 으로 추출되는 착물의 구조에 관하여는 용액중에서 다음과 같은 이

온의 형태로 존재할 것이라는^{2,9} 제안의에는 체계적으로 조사된 사례를 찾을 수 없다. 이 구조와 같이 methylene blue와 BF_4^- 이온 사이에 B-N 결합이 생성된다고 하면 유기용매로 추출된 착물은 methylene blue와 BF_4^- 이온이 이온쌍을 이룬 것과는 다른 흡수 스펙트럼을 보여줄 것이다.



한편 Toei 등의¹⁰ 연구결과로 미루어 보면 methylene blue와 1가 음이온과의 complex에 대한 추출용매로는 널리 쓰이고 있는 1,2-dichloroethane 보다 nitrobenzene의 추출능(extractability)이 더 좋은 것이 예상되는데, 두 용매에 대한 추출상수를 정량적으로 비교해 봄으로써 붕소 분석방법을 개선하는데 기초 자료로 쓰일 수 있을 것이다.

본 연구에서는 적외선 및 가시선 스펙트럼을 조사함으로써 methylene blue와 BF_4^- 이온간의 착물에 관한 구조를 밝혀 보고, 시료를 용해한 후 용액중에 남은 HF가 추출능에 변화를 주는 지를 살펴 보기로 한다. 또 1,2-dichloroethane 대신 유전상수가 보다 큰 nitrobenzene을 추출용매로 썼을 때 추출능의 차이를 정량적으로 다루어 보고자 한다.

실 령

시 약. Methylene blue(그 양이온을 MB^+ 로 약함), 1,2-dichloroethane (DCE로 약함) 및 HF는 reagent grade를 그대로 사용하였고 NaBF_4 는 재결정하여 사용했다. 거름종류하여 비전도도가 $7.0 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 인 증류수를 polyethylene 병에 보관하여 용액 제조에 사용했다. 모든 용액은 polyethylene 병에 보관하고 피펫, 분별깔대기 및 메스플라스크등의 기구는 Bel Art 회사의 polyethylene 제품을 사용함으로써 유리 재질의 용기로부터 올 수 있는 붕소오염을 최소로 하였다.

기 기. Cary 17과 ACTA CIII spectrophoto-

meter를 이용하여 착물과 MB^+ 수용액의 가시선 스펙트럼을 얻었고, 반복되는 흡광도의 측정에는 Pye Unicam SP 500 spectrophotometer를 활용하였다. 유기 용매중의 착물구조에 관한 조사를 위한 적외선 스펙트럼은 JASCO 회사의 model DS-710G IR spectrophotometer를 사용하여 구했다.

방 법. 용매추출은 대체로 다음의 순서를 쫓아서 25°C 에서 행했다. $0.001M \text{ MB}^+$ 용액 10 ml 가 든 polyethylene 분별깔대기에 6, 9, 12 및 $15\text{mg}/1\text{BF}_4^-$ 용액 50ml 를 각각 가한다. 이 혼합수용액에 DCE 25ml 를 넣고 90초간 흔들어 준다. 두층이 완전히 분리되도록 기다려서 유기층 1ml 를 DCE로 20배, 수용액층은 증류수로 21배 희석하여 1cm 적영셀로 최대흡수 파장에서 흡광도를 읽는다. BF_4^- 용액 대신 증류수를 사용하여 reagent blank로 삼는다. HF에 의한 영향을 알아 보기 위해서 0.10, 0.28, 0.55, 1.0 및 $2.0M \text{ HF}$ 10ml 씩을 각각 가하여 똑 같은 추출 절차를 밟아 흡광도를 측정한다. 이때 reagent blank에도 HF를 같은 양 가한다.

결과 및 고찰

착물의 구조

MB^+ 와 BF_4^- 가 이룬 착물이 DCE중에서 보여 주는 가시선 스펙트럼은 최대흡수가 일어나는 파장이 이미 보고된 660nm ¹¹ 또는 657nm ⁴와는 약간 달리 658nm 에서 얻어진 것을 제외하고는 잘 일치하였다. 붕소의 농도가 변함에 따른 스펙트럼의 변동은 관측되지 않았다.

$0.001M \text{ MB}^+$ 용액과 $0.001M \text{ BF}_4^-$ 용액을 연속변화법에 따라서 착물의 흡광도를 측정하여 본 결과, MB^+ 와 BF_4^- 가 이루는 착물은 그 조성비가 1:1임을 재확인하였다².

서론에서 밝힌대로 Pasztor 등이 제안한 구조처럼 B-N 결합을 이루어서 MB^+ 와 BF_4^- 간의 착물이 만들어지고 이것이 유기용매로 추출된다면 B-N 결합에 의한 진동 때문에 순수한 methylene blue나 NaBF_4 의 적외선 스펙트럼과는 다른 새로운 흡수 peak이 추가될 것이 예상되므로, IR 스펙트럼의 변화를 주의깊게 관찰해 보았다.

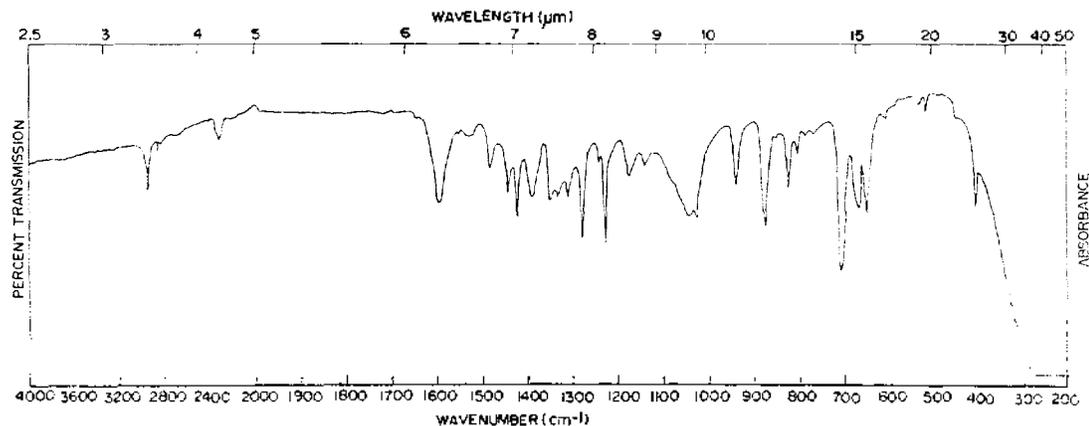


Fig. 1. Infrared spectrum of extracted MB-BF₄ complex in 1,2-dichloroethane.

우선 MB⁺가 들어 있지 않은 수용액에서 BF₄⁻ 이온이 DCE 로 추출이 가능한지를 알아 보았다. 실험조건보다 더 진한, 0.01M NaBF₄ 용액 50ml 를 DCE 로 충분히 흔들어서 유기층을 분리한후 실온에서 유기용매를 처음 부피의 10%까지 날려보낸 다음 sealed cell (0.1mm)을 사용하여 적외선 스펙트럼을 얻었다. 이렇게 구한 적외선 스펙트럼에서는 동일한 cell 을 이용하여 얻은 순수한 DCE 의 적외선스펙트럼과 다른 점을 전혀 찾아 보지 못하였다. 이결과는 NaBF₄ 용액으로부터는 어떠한 형태로도 BF₄⁻ 이온이 DCE 로 추출되지 않는다는 증거이며, 또 BF₄⁻ 이온은 DCE 용매에서 안정하게 존재할 수 없다는 것을 보여 준다.

반면에 0.001M MB⁺ 용액 10ml 와 0.001M BF₄⁻ 용액 50ml 를 혼합한 용액으로부터 DCE 로 추출한 유기용매층에 대하여 앞의 경우처럼 대부분의 유기용매를 날려보낸뒤 Fig. 1과 같은 적외선 스펙트럼을 얻었다. 이 스펙트럼에는 순수한 DCE 의 스펙트럼, KBr pellet 을 이용한 고체 methylene blue 와 고체 NaBF₄ 의 스펙트럼 등 세 화합물의 스펙트럼만이 단순히 합쳐져 나타났다.

NaBF₄ 결정의 적외선 스펙트럼은 Bates 등이 구한 적외선 스펙트럼과¹² 동일하였는데, Fig. 1에서 1,020cm⁻¹와 1,058cm⁻¹에서 peak 을 주는 비교적 폭이 넓은 band, 530 cm⁻¹와 518 cm⁻¹

peak 등은 순수한 BF₄⁻ 이온의 것과 정확히 일치한다. 순수한 고체 NaBF₄ 에서는 이밖에 550 cm⁻¹, 780cm⁻¹ 등의 매우 약한 peak 이 관찰되었지만 Fig. 1에서는 나타나지 않았다. Fig. 1에서와 같이 NaBF₄ 결정의 적외선 스펙트럼이 그대로 나타난다는 사실은 BF₄⁻ 이온이 어떠한 착물을 만들어 유기용매중에 존재하더라도 BF₄⁻ 이온의 구조가 바뀌지 않았음을 시사하고 있다.

순수한 고체 methylene blue 에서 얻은 peak 들이 또한 Fig. 1과 같이 그대로 나타나기 때문에 methylene blue 에서도 고유의 진동방식을 변화시킬 수 있는 새로운 결합이 생기지 않았음을 보여 준다 하겠다. Fig. 1의 peak 가운데 1590, 1530, 1480, 1390, 1350, 1330, 1240, 1170, 1140, 800, 780, 760 cm⁻¹ 등의 여러 peak 은 이들 사이의 상대적인 세기나 폭이 순수한 methylene blue 의 적외선 스펙트럼과 일치하는 결과였다.

BF₄⁻ 이온, methylene blue 에 의한 peak 외에 추가로 나타나는 Fig. 1의 peak 들은 증발되지 않고 남아 있는 DCE 에 의한 것됨을 확인하였다. 또 물의 적외선 peak 가 전혀 관측되지 않은 점으로 미루어 착물의 추출에 물이 관여하지 않은 것도 알았다.

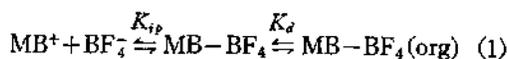
단약 B-N 결합이 이루어져 있을 때에는 적어도 B-N stretching 에 의한 band 가 1,465~1,330cm⁻¹ 영역에서 강하고 폭이 넓게 나타날 것으로 쉽게 예상이 되지만^{13,14}, 그러한 새로운

흡수는 전혀 관측되지 않았다.

이상과 같은 일련의 적외선 스펙트럼을 조사한 시험결과로부터 DCE 로 추출된 MB⁺와 BF₄⁻와의 착물은 Pasztor 등이 제안한 구조라기 보다는 MB⁺와 BF₄⁻가 서로 접촉하여 정전기적으로 결합한 MB⁺-BF₄⁻의 접촉 이온쌍 (contact ion-pair)으로 보는 것이 더 타당할 것으로 보여진다. 또 DCE 층에서는 BF₄⁻ 이온이 안정하게 존재할 수 없으므로 본 실험조건에서는 DCE 층에서 MB⁺-BF₄⁻ 이온쌍은 해리하지 않는다고 볼 수 있다. 적외선 스펙트럼뿐 아니라 가시선 스펙트럼도 위의 결과를 뒷받침하고 있다. 즉 MB⁺ 용액을 DCE 로 추출하여 얻은 가시선 스펙트럼이나 MB⁺와 BF₄⁻ 혼합용액으로부터 DCE 로 추출한 후 구한 스펙트럼의 모양이 닮았었다. 이는 MB⁺가 BF₄⁻와 이온쌍을 이루든 다른 음이온과 이온쌍을 이루든 그것의 흡수 스펙트럼을 바꿀만한 구조변화가 없었음을 의미하는 것이므로 적외선 스펙트럼의 조사결과를 보충하는 것으로 생각된다.

추출상수¹⁵

앞에서 얻은 결과를 토대로 MB⁺와 BF₄⁻가 1:1 의 이온쌍이 형성되고 이것이 DCE 로 추출되는 과정을 아래와 같은 평형으로 나타낼 수 있다.



여기서 K_{ip}는 이온쌍 상수, K_d는 분포계수를 각각 뜻한다. 실험결과로 미루어 MB-BF₄ 이온쌍은 DCE 용매층에서는 해리하지 않는다고 가정한다. 반응(1)에 대한 평형상수를 추출상수 K_{ext}로 정의하면,

$$K_{ext} = K_{ip} \cdot K_d = \frac{[MB - BF_4]_0}{[MB^+][BF_4^-]} \quad (2)$$

식 (2)와 같이 적을 수 있고 여기서 [MB-BF₄]₀는 유기층에 있는 이온쌍의 농도이고 [MB⁺]와 [BF₄⁻] 등은 수용액에 있는 농도들이다. 붕소가 두 층에 분포되는 분포비 D는 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$D = \frac{[MB - BF_4]_0}{([BF_4^-] + [MB - BF_4])} \quad (3)$$

윗 식들을 이용하여 정리하면 식 (4)을 얻을 수 있다.

$$D^{-1} = (K_{ext}[MB^+])^{-1} + K_d^{-1} \quad (4)$$

추출에 관하여는 용질들의 농도는 대개 10⁻³M 이하이므로 활동도를 농도와 같다고 볼 수 있으나 HF 를 추가한 수용액의 경우에는 MB⁺와 BF₄⁻의 활동도 계수, f_±를 고려해 주어야 한다. 본 실험조건에서 활동도 계수는 Debye-Hückel 법칙에 따른다고 가정하고, HF 의 이온화상수¹⁶, K=6.7×10⁻⁴을 고려하여 계산한 값을 사용하여 식(4)에 따라 D⁻¹를 ([MB⁺]f_±²)⁻¹ 또는 [MB⁺]⁻¹에 대해서 그리면 직선의 기울기로부터 K_{ext}를 구할 수 있다. 직선을 연장하여 MB⁺가 무한히 큰 값에 해당하는 절편으로부터 K_d를 구할 수 있다면 원칙적으로 K_{ip}도 알아낼 수는 있겠으나 MB⁺의 농도가 무한히 큰 경우란 실제 불가능할 뿐 아니라 대체로 K_{ip}에 비하여 K_d 값이 매우 큰 값을 지니므로 개별 상수의 값을 알아내는 것은 오차가 매우 커서 의의가 없다고 하겠다.

물흡광계수. 파장 658nm 에서 5.00×10⁻⁴M, 8.00×10⁻⁴M 및 1.00×10⁻³M MB⁺ 용액의 흡광도를 측정하여 계산한 MB⁺ 용액의 물흡광계수 (ε_{MB})는 8.74×10⁴M⁻¹cm⁻¹였다. 몰비방법에 따라 1.00×10⁻³M MB⁺ 용액 10ml 에 1.00×10⁻³M BF₄⁻용액을 5, 10, 20, 40 및 60ml 를 각각 가하여 최대흡광도가 일정하게 유지되는 범위에서 구한 DCE 에서의 MB-BF₄ 이온쌍의 물흡광계수 (ε_{MB-BF₄}) 6.54×10⁴M⁻¹cm⁻¹를 얻었는데 이 값은 Pasztor 등이 구한 것²과 잘 일치하나 Utsumi 등이 구한 값보다는^{10, 11} 다소 작은 값이다.

추출상수결정. 실험절차에 따라 MB-BF₄ 이온쌍을 DCE 로 추출하여 파장 658nm 에서 reagent blank 에 대하여 측정된 흡광도 A₀와 수용액에서 증류수 blank 에 대한 MB⁺의 흡광도 A_w를 Table 1 에 수록하였다. 앞서 구한 물흡광계수를 이용하여 Table 1 의 data로부터

Table 1. Absorbances of MB-BF₄ ion pair in 1,2-dichloroethane (A₀) and of MB⁺ in aqueous solution (A_w) at 658 nm.

Conc. of BF ₄ ⁻ , mg/l ^a	Conc. of HF, M ^b											
	0.0		0.10		0.28		0.55		1.0		2.0	
	A ₀	A _w	A ₀	A _w	A ₀	A _w	A ₀	A _w	A ₀	A _w	A ₀	A _w
6.00	.243	.402	.239	.376	.215	.372	.210	.370	.182	.358	.169	.355
9.00	.321	.385	.310	.352	.290	.351	.285	.350	.252	.344	.239	.341
12.0	.396	.368	.391	.340	.369	.338	.350	.336	.311	.332	.291	.330
15.0	.452	.350	.442	.324	.409	.321	.402	.320	.360	.314	.342	.312

^a1ml of extract diluted to 20ml and 1ml of aqueous solution to 21ml for absorbance measurement. ^b10ml of each HF solution was added to the mixture of 10ml of 0.001M MB⁺ and 50ml of BF₄⁻ solutions.

Table 2. Extraction constants of MB-BF₄ ion pair into 1,2-dichloroethane and nitrobenzene at 25°C.

HF, M ^a	K _{ext} , M ⁻¹	
	1,2-Dichloroethane	Nitrobenzene
0.00	7.3 × 10 ⁵	7.5 × 10 ⁴
0.10	1.0 × 10 ⁴	6.6 × 10 ⁴
0.28	1.2 × 10 ⁴	8.4 × 10 ⁴
0.55	1.1 × 10 ⁴	1.1 × 10 ⁵
1.0	1.1 × 10 ⁴	1.9 × 10 ⁵
2.0	1.2 × 10 ⁴	2.0 × 10 ⁵

^a10ml of each HF solution was added to the mixture of 10ml of 0.001M MB⁺ and 50ml of BF₄⁻ solutions.

DCE에서 MB-BF₄ 이온쌍의 농도와 수용액중에서 MB⁺의 농도를 각각 구하고, 초기에 취한 BF₄⁻이온의 양에서 MB-BF₄ 이온쌍의 양을 빼 준 값으로부터 BF₄⁻를 구하여 D를 얻고 식 (4)에 따라 그려 Fig. 2와 같은 결과를 얻었다. Fig. 2의 data로부터 최소자승법으로 기울기를 구하고 활동도 계수를 보정해서 얻은 K_{ext} 값들을 Table 2에 수록했다.

수용액의 HF 농도가 1.43 × 10⁻² - 2.86 × 10⁻⁴M 범위에서 구한 추출상수는 1.1 × 10⁴M⁻¹로 일정한 값을 유지하는 결과이다. 즉 HF가 항상 과잉으로 존재하는 실제 경우에 상당히 넓은 HF 농도 범위에서 추출능이 변화하지 않는다. Table 2에서는 또 HF가 전혀 존재하지 않는 경우에 비해서는 HF가 과량 존재할 때 추출이 더 향상되는 결과를 보여준다. Fig. 2의 직선을 연장하여 구할 수 있는 절편은 앞서 지정한 바에

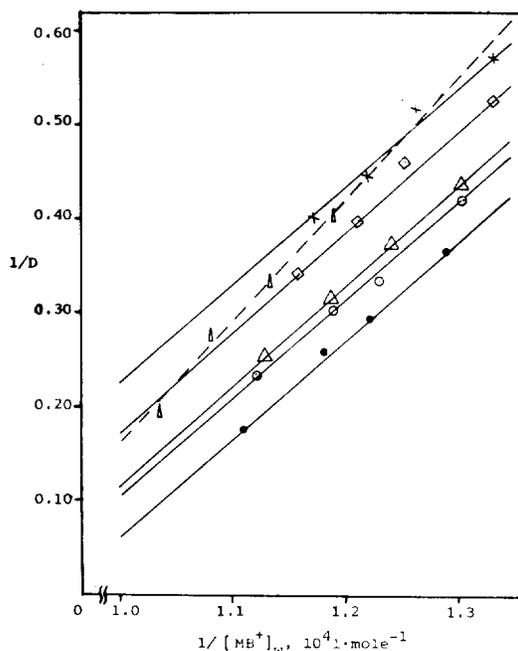


Fig. 2. The plots of D⁻¹ against [MB⁺]⁻¹ or the MB-BF₄ ion pair in 1,2-dichloroethane, --- 0.0M HF; ● 0.10M HF; ○ 0.28M HF; △ 0.55M HF; □ 1.0M HF; × 2.0M HF.

로 큰 뜻이 없으며, MB⁺의 농도가 커짐에 따라 Fig. 2의 직선이 그대로 유지되지 않고 아마도 D⁻¹이 단조롭게 감소하는 곡선을 이룰 것으로 예측된다. 따라서 HF가 첨가됨에 따라 증가하는 K_{ext}는 주로 K₁₂가 증가하기 때문인지 또는 K_d의 증가에 기인한 것인지 또는 두 영향이 모두 관여하는가에 대한 명백한 결론은 알 수 없다. 그러나 절편이 매우 작을 것이라는 것은 Fig. 2

로 부터 명백하므로 K_{ex} 값은 대단히 큰 값이고 반면 K_{ip} 는 매우 작을 것이기 때문에 수용액중에서 MB-BF₄의 이온 쌍의 농도는 대단히 희박할 것으로 추측된다.

Nitrobenzene에서의 추출상수

DCE 대신 nitrobenzene을 추출 용매로 사용하여 추출상수를 조사하였다. 연속변화법으로 MB⁺와 BF₄⁻의 착물은 1:1 조성을 알아냈으며 몰비법방법에 의하여 MB-BF₄ 이온쌍의 몰흡광계수가 $4.42 \times 10^4 M^{-1} cm^{-1}$ 임을 알았다. DCE의 경우와 똑같이 methylene blue, BF₄ 및 HF가 혼합된 수용액을 nitrobenzene으로 추출하여 얻은 흡광도 자료로부터 식 (4)에 따라 D^{-1} 로 그린 그림을 Fig. 3에 보였다.

Fig. 3의 data로부터 최소자승법으로 기울기를 구하고 활동도 계수를 보정하여 얻은 K_{ext} 값들을 DCE에서 얻은 값들과 함께 Table 2에 수록했다.

우선 nitrobenzene에서의 추출상수는 DCE에 비하여 약 10배 정도 더 큰값을 가지는 것으로 나타났는데 이는 추출능의 순서가 nitrobenzene이 더 나은 일반적인 경향¹⁰을 뒷받침하는 결과이다.

nitrobenzene에서 얻은 추출상수는 일정한 값을 가지지 않고 가해진 HF의 농도가 0.1M에서 2.0M로 20배 변화함에 따라 약 2.5배의 증가를 보이고 있다. 이는 DCE보다 3배이상 큰 유전상수를 가지는 nitrobenzene에서는 추출된 MB-BF₄ 착물이 유기층에서 일부 해리할 것이므로¹⁷ 붕소의 분포비는 유기용매중에 존재하는 BF₄⁻ 이온을 고려하여 식 (5)과 같이 나타낼 수 있다.

$$D^{-1} = \frac{([MB-BF_4] + [BF_4^-])}{([MB-BF_4]_0 + [BF_4^-]_0)} \quad (5)$$

이 경우에는 유기층에 존재하는 BF₄⁻이온의 농도를 고려하여야 하므로 D^{-1} 이 감소되어 K_{ext} 가 증가되는 주된 원인으로 보여진다. 또 용액중의 농도가 전해질수록 활동도계수는 점점 감소하므로 K_{ext} 는 HF 농도에 따라 더욱 커지는 것으로 풀이된다.

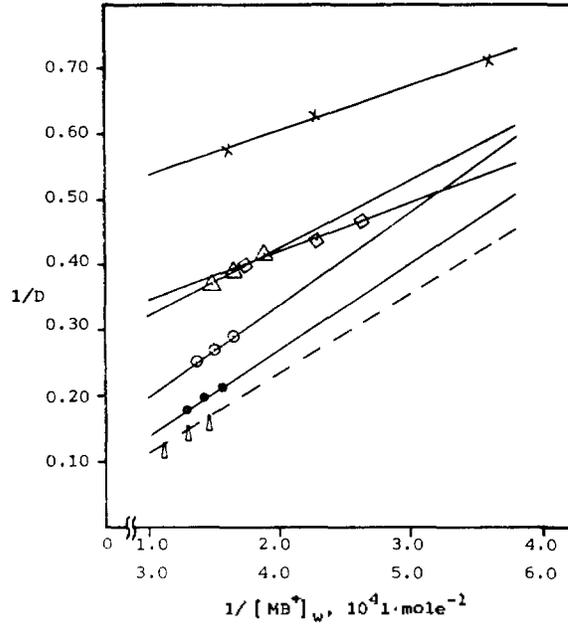


Fig. 3. The plots of D^{-1} against $([MB^+]^{-1})$ for the MB-BF ion pair in nitrobenzene. Δ 0.10M HF; \circ 0.28M HF; \triangle 0.55M HF; \square 1.0M HF; \times 2.0M HF. The lower abscissa scale is for 2.0M HF only.

결 론

비교적 진한 HF 용액중에서 methylene blue의 양이온과 tetrafluorborate 간에 이루는 착물을 1,2-dichloroethane으로 용매추출하여 분광광도법으로 미량의 붕소를 정량하는데 널리 쓰이고 있는 방법에 대한 기초조사를 해 보았다. 적외선 및 가시선 스펙트럼을 분석함으로써 그 착물의 관해서는 Pasztor 등이 제안했던 바와 같이 B-N 결합을 이루는 구조라기 보다는 methylene blue의 양이온과 BF₄⁻ 간의 1:1 ion-pair로 되어 있고 그것은 1,2-dichloroethane 중에서는 해리하지 않는다는 것을 알아냈다. 수용액의 HF 농도가 1.43×10^{-2} 에서 $2.86 \times 10^{-1} M$ 까지 변화하더라도 추출능의 척도가 되는 추출상수의 값이 $1.1 \times 10^4 M^{-1}$ 로 일정하게 유지되었으므로 위의 HF 농도 범위에서는 붕소의 추출이 같은 정도로 일어난다고 본다.

1,2-dichloroethane 대신 nitrobenzene으로 추출용매를 바꾸었을 때에는 추출능이 약 10배 가

량 증가하였으나 수용액의 HF농도에 따라 추출 상수의 값이 약간씩 차이를 나타내는데, 이는 유전상수의 값이 비교적 크기 때문에 추출된 착물이 유기용매중에서 일부 해리하기 때문인 것으로 생각된다.

해리하는 정도를 고려하여 추출상수의 정확한 값을 알기 위해서는 유기층에서의 이온농도를 측정할 수 있어야 한다.

끝으로 이 연구는 1981년도 문교부 기초과학 학술연구조성비로써 이룩된 것으로 문교부당국에 깊은 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. L. Ducret, *Anal. Chim. Acta*, **17**, 213 (1957).
2. L. Pasztor, J. D. Bode and Q. Fernando, *Anal. Chem.*, **32**, 277 (1960).
3. O. P. Bhargava and W. G. Hines, *Talanta*, **17**, 61(1970).
4. E. Sudo and S. Ikeda, *Jap. Analyst*, **17**, 1197 (1968).
5. F. Vernon and J. M. Williams, *Anal. Chim. Acta*, **51**, 533 (1970).
6. M. R. Hayes and J. Metcalfe, *Analyst*, **87**, 956 (1962).
7. L. R. Uppstrom, *Anal. Chim. Acta*, **43**, 475 (1968).
8. K. Kuwada, S. Motomizu, and K. Toei, *Anal. Chem.*, **50**, 1788 (1978).
9. L. Pasztor and J. D. Bode, *Anal. Chim. Acta*, **24**, 467 (1961).
10. S. Motomizu and K. Toei, *Anal. Chim. Acta*, **120**, 257 (1980).
11. S. Utsumi, S. Ito and A. Isozaki, *Nippon Kagaku Zasshi*, **86**, 921 (1968).
12. J. B. Bates, A. S. Quist and G. E. Boyd, *J. Chem. Phys.*, **54**, 124 (1971).
13. L. J. Bellamy, W. Gerrard, M. F. Lappert and R. L. Williams, *J. Chem. Soc.*, 2412(1958).
14. N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wierley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy," P. 399, Academic Press, 1964.
15. H. K. Biswas and B. M. Mandal, *Anal. Chem.*, **44**, 1636 (1972).
16. H. M. N. H. Irving and A. M. Kiwan, *Anal. Chim. Acta*, **45**, 447 (1969).