

## 붕소 착물 음이온의 이온쌍 추출 (제 2 보). $F^-$ 와 $HF_2^-$ 이온의 영향

宋亨洙 · 金海鎔 · 金康鎭†

고려대학교 이과대학 화학과

(1983. 3. 8 접수)

### Ion-Pair Extraction of Boron Complex Anions (II). Effect of Fluoride and Bifluoride Ions

Hyung-Soo Song, Hai-Dong Kim and Kang-Jin Kim†

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

(Received, March 8, 1983)

**요 약.** HF 용액 또는  $KHF_2$  용액에서 methylene blue의 양이온과  $BF_4^-$  음이온이 이루는 착물을 1,2-dichloroethane으로 용매추출할 때, 용액 중에 존재하는  $F^-$ 와  $HF_2^-$  음이온이 미치는 영향을 분광광도법으로 조사하였다.  $F^-$  이온은  $10^{-2}M$ 의 비교적 진한 농도로 존재하더라도 methylene blue와 이온쌍을 이루지 않으므로 직접적인 영향을 주지 않았다. 그러나  $HF_2^-$  이온은  $BF_4^-$  이온과 경쟁적으로 methylene blue와 이온쌍을 이루어  $BF_4^-$  이온과 함께 추출되는 것으로 보이고  $25^\circ C$ 에서 methylene blue- $HF_2^-$  이온쌍의 1,2-dichloroethane 용매에 대한 추출상수,  $K_{ex}=8.5$ 를 얻었다.

**ABSTRACT.** The effects of existing anions in hydrofluoric acid solutions,  $F^-$  and  $HF_2^-$  on the extraction of methylene blue— $BF_4^-$  ion-pair into 1,2-dichloroethane have been investigated by spectrophotometry. The absorbance of the extracted ion-pair is found to be independent of  $F^-$  ion up to  $10^{-2}$  molar concentration, which implies that  $F^-$  ion does not directly interfere with the extraction. However,  $HF_2^-$  ion competes with  $BF_4^-$  ion for methylene blue and the extraction constant for methylene blue— $HF_2^-$  ion-pair is calculated to be 8.5 at  $25^\circ C$ .

### 서 론

철이나  $UO_2$  또는 Zircaloy 등에 든 비량의 붕소를 정량하는 용매추출법은 Ducret<sup>1</sup>에 의해 소개되고 Pasztor 등이<sup>2</sup> 개량하여 오늘날도 널리 쓰이고 있다. 이 방법은 바탕 용액의 흡광도가 높아 감도 높은 붕소 측정에 어려운 결점을 가지고 있다.

Pasztor 등은<sup>2</sup> 플루오르화 수소산의 농도를 조심스럽게 조절하지 않으면 제현성 있는 결과를 얻기 어렵다고 하였으며, Vernon과 Williams는<sup>3</sup> 시료를 녹이고 붕소를  $BF_4^-$  이온으로 만드는데 사용하는 HF 대신 NaF를 사용함으로써 바

탕용액의 흡광도가 상당히 줄어드는 것을 관찰하였다. 이러한 바탕용액의 높은 흡광도를 이해하기 보다는 방법 자체를 개량하기 위한 노력이 더 많이 진행되어 왔다<sup>4-7</sup>.

Skaar는<sup>8</sup> 붕소를 1,2-dichloroethane으로 용매추출하여 정량하는데 방해하는 이온으로 존재할 수 있는 무려 47종의 이온을 외부에서 첨가하여 이들의 영향을 조사하였지만, 지금까지 아무도 HF 수용액 자체가 미치는 영향에 대해서 연구 조사한 사례를 찾아 볼 수가 없다. 본 연구에서는 시료를 용해한 후 남게되는 HF 용액내의 문제를 체계적으로 조사하여, 어떤 이유로 붕소정량의 바탕용액이 높은 흡광도를 보이는지

밝혀보고자 한다.

### 실 험

**시약.** Methylene blue(그 양이온을 MB<sup>+</sup>로 약함), boric acid 및 HF는 reagent grade를 그대로 사용하였다. NaF와 NaBF<sub>4</sub>는 2차 재결정한 후 desiccator에 보관하여 사용했고 1,2-dichloroethane(DCE로 약함)은 2차 분별증류하였다. MB<sup>+</sup>용액은 항상 어두운 곳에 보관하여 환원되는 것을 방지하였으며 HF용액은 5°C이하의 어두운 곳에 보관하였다. 모든 용액은 polyethylene 병에 보관하고 피펫, 분별깔대기 및 메스플라스크 등의 기구는 Bel Art 회사의 polyethylene 제품을 사용함으로써 유리 재질의 용기로 부터 올 수 있는 붕소오염을 최소로 하였다.

**기 기.** Shimadzu 360 및 Beckman 5260 Spectrophotometer를 이용하여 착물의 가시선 스펙트럼을 얻었고 반복되는 흡광도의 측정에는 Pye Unicam SP 500 Spectrometer를 활용하였다. 유기용매로 추출된 착물의 구조 변화를 관찰하기 위한 적외선 스펙트럼은 JASCO사의 DS-710G IR Spectrophotometer를 사용하여 구했다.

**방법.** 50ml 속에 5~30μg 범위의 붕소가 포함되도록 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 또는 NaBF<sub>4</sub>를 사용하여 용액을 만들고 HF를 5ml, MB<sup>+</sup> 10ml를 각각 가한 다음 DCE 25ml로서 25°C에서 3분동안 세게 흔들어서 형성된 이온쌍을 추출한다. 추출에 미치는 F<sup>-</sup>와 HF<sub>2</sub><sup>-</sup>음이온의 영향을 관찰하기 위해 진한 HF 또는 KHF<sub>2</sub> 용액 5ml를 붕소용액에 가하여 같은 방법으로 실험하였다. MB<sup>+</sup>이온 농도는 이미 보고된 Ducret의 실험결과에<sup>1</sup> 따라 붕소 농도의 4배가 되도록 조절하였다.

### 결과 및 고찰

앞에서 지적한 대로 시료 중에 든 붕소를 HF로 처리하여 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>이온으로 만들고, MB<sup>+</sup>이온과 이루는 이온쌍을 DCE로 추출하여 그 흡광도를 측정하는 미량 붕소 정량법은, 바탕용액의 흡광도가 높은 단점이 있다. 그러므로 붕소 측정의 감도를 높이면 바탕용액의 흡광도를 낮추도록

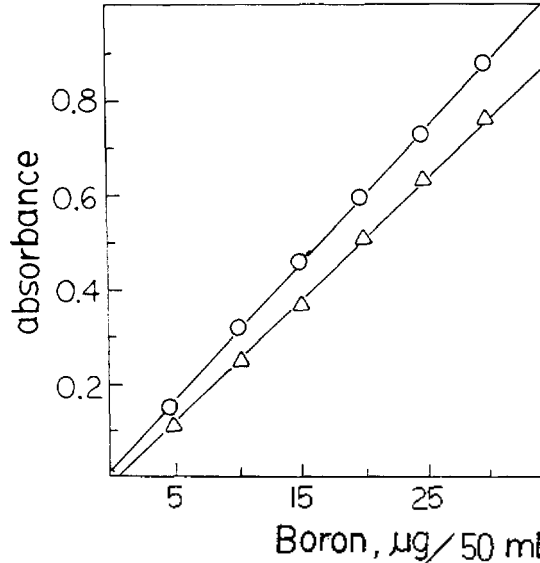


Fig. 1. Reagent-blank corrected absorbance of MB-BF<sub>4</sub> in 1,2-dichloroethane at 658nm vs. concentration of boron with (Δ) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> and HF, and with (○) NaBF<sub>4</sub>.

해야 할 것이다.

바탕용액이 높은 흡광도를 보여 주는 원인을 알아보기 위하여, 표준 붕산을 정량적으로 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>이온으로 변환시켜서 위의 방법대로 추출한 것과, 붕산대신 표준 NaBF<sub>4</sub>를 직접 수용액에 녹여 같은 방법으로 실험한 결과를 Table 1에 실었다. 또 바탕용액의 흡광도를 맨 시료만의 흡광도를 초기 붕소의 농도에 따라 Fig. 1에 보였

다. 5% HF 용액에서 붕산은 정량적으로<sup>2</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>이온으로 바뀌었으므로 같은 농도의 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>이온을 포함하고 있었음에도 불구하고, NaBF<sub>4</sub>를 사용한 경우에 붕소가 더 많이 추출되는 것을 Fig. 1에서 볼 수 있다. Table 1의 결과로 미루어 봐서 이러한 차이는 아마도 바탕용액이 나타내는 흡광도에 의한 것으로 추측된다. 이를 규명해 보기 위해서는 HF 용액에 존재하는, F<sup>-</sup>와 HF<sub>2</sub><sup>-</sup>음이온이 용매추출에 미치는 영향을 체계적으로 조사해야 한다.

**HF 수용액에서의 평형.** 플루오르화수소산은 F<sup>-</sup>이온의 농도가 진할때 생기는 bifluoride ion, HF<sub>2</sub><sup>-</sup>를 포함하는 또 하나의 평형을 만족해야 하

Table 1. Comparison of the absorbances for the extracted complex into 1,2-dichloroethane at 658nm from H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> with HF and NaBF<sub>4</sub> solutions.

Boron, μg/50ml H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> and HF		NaBF <sub>4</sub>	
	total	blank	total	blank
5	.213	.106	.165	.013
10	.354	.113	.333	.015
15	.507	.155	.480	.021
20	.645	.156	.618	.023
25	.788	.160	.748	.023
30	.957	.180	.905	.029

Table 2. Effect of increasing HF concentration in NaBF<sub>4</sub> solutions on the absorbance of the MB-BF<sub>4</sub> ion-pair in 1,2-dichloroethane at 658nm. C<sub>MB+</sub>=4×C<sub>BF<sub>4</sub>-</sub>.

HF 10 <sup>-4</sup> M	F <sup>-</sup> 10 <sup>-4</sup> M	Boron, μg/50ml H <sub>2</sub> O		
		5	15	30
0.72	.65	.151	.440	.868
1.44	1.2	.150	.448	.869
2.88	2.2	.154	.454	.876
5.98	3.8	.156	.457	.882

<sup>a</sup> Calculated values.

는 잘 알려진 약산이다<sup>9</sup>.

$$[HF] = 8.5 \times 10^2 [H^+] [F^-] \quad (1)$$

$$[HF_2^-] = 6.9 [HF] [F^-] \quad (2)$$

HF<sub>2</sub><sup>-</sup>보다 더 많은 F<sup>-</sup>이온을 함유하는 화학종은 가정할 필요가 없으므로<sup>10</sup> 위의 두 평형만으로서 HF 계를 설명하는데 족하다. HF 및 HF<sub>2</sub><sup>-</sup>의 생성상수는 위에서 택한 값 이외에도 상당히 넓은 범위에서 많은 실험값들이 보고되어 있다<sup>10,11</sup>.

수용액의 초기 농도가 주어져 있을 때, 질량 및 전하균형 조건을 이용하여 식 (1), (2)로부터 구한 F<sup>-</sup>와 HF<sub>2</sub><sup>-</sup>이온의 농도를 Fig. 2에 보였다. Fig. 2의 HF 초기 농도는 본 논문에서 실험한 농도범위에 대체로 속한다. Fig. 2에서 보듯이 HF의 초기 농도가 약 0.2M 이상에서는 F<sup>-</sup>이온의 농도는 그다지 큰 변화를 보여주지 않고 아주 진한 HF 용액에서는 1.3×10<sup>-2</sup>M로 일정하게 유지되지만, 반면에 HF<sub>2</sub><sup>-</sup>의 농도는 초

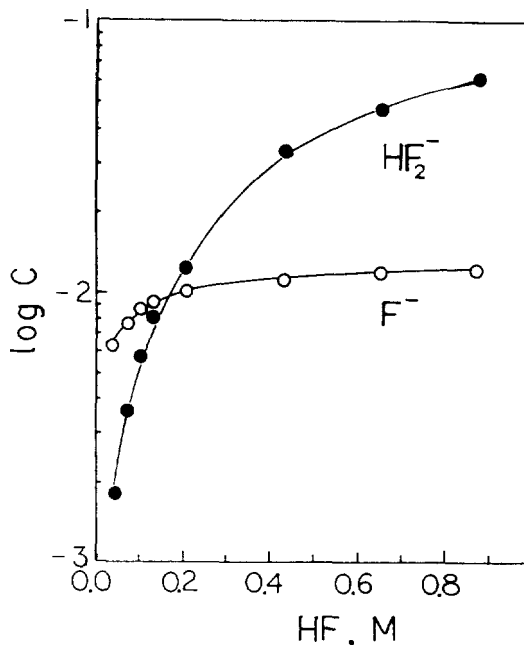


Fig. 2. Logarithmic concentration of HF<sub>2</sub><sup>-</sup> and F<sup>-</sup> of hydrofluoric acid solutions.

기농도에 비례하여 계속 증가한다. 또한 묽은 HF 용액에서 존재하는 HF<sub>2</sub><sup>-</sup>이온의 양은 대단히 적다.

**F<sup>-</sup>이온의 영향.** 위에서 본 바와 같이 HF 수용액 중에 존재하고 MB<sup>+</sup>양이온과 이온쌍을 이루어 유기용매로 추출될 수 있는 음이온은 F<sup>-</sup>와 HF<sub>2</sub><sup>-</sup>이온 뿐이다.

Fig. 2에서 예상할 수 있듯이 HF의 초기 농도가 10<sup>-2</sup>M이하인 묽은 용액에서는 HF<sub>2</sub><sup>-</sup>이온에 비하여 F<sup>-</sup>이온이 훨씬 많이 존재한다. HF의 초기 농도를 7.19×10<sup>-5</sup>M에서 5.98×10<sup>-4</sup>M까지 변화시킬 때 수용액 중에 존재하는 F<sup>-</sup>이온의 계산된 농도와 그러한 조건에서 추출된 이온쌍의 흡광도를 Table 2에 함께 수록하였다.

HF<sub>2</sub><sup>-</sup>이온의 농도는 사실상 무시될 수 있는 극미량이므로 묽은 용액에서 HF<sub>2</sub><sup>-</sup>이온은 이온쌍 추출에 직접 관여하지 않는다고 본다. Table 2의 data는 F<sup>-</sup>이온의 농도가 6×10<sup>-5</sup>M에서 3.8×10<sup>-4</sup>M까지 약 6배 가량 변화하여도 흡광도는 거의 일정하게 유지되는 결과이다. 그리고 540~700nm 범위에서 유기용매에 추출된 이온쌍의 흡

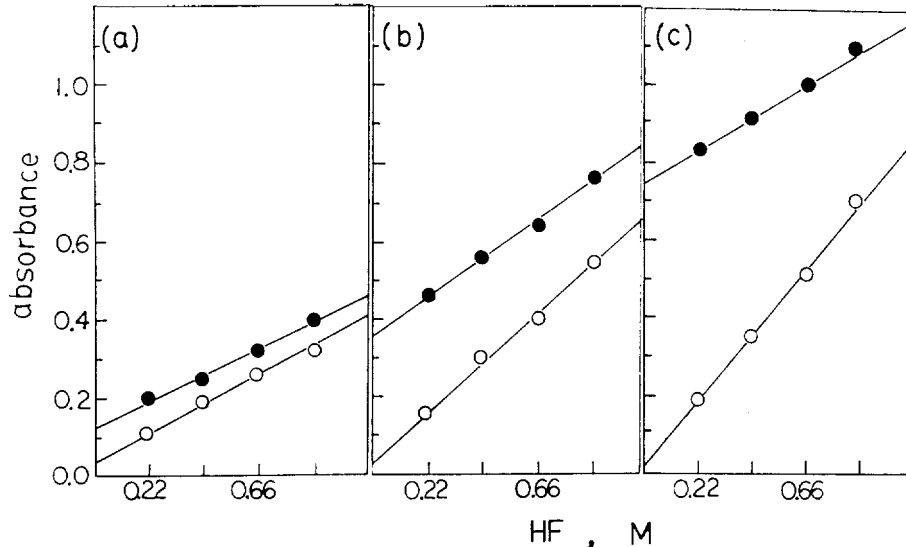


Fig. 3. Variation of absorbance vs. concentration of HF with (upper) and without  $\text{BF}_4$  (lower). Concentration of  $\text{BF}_4^-$ : (a)  $7.1 \times 10^{-6} M$ , (b)  $2.1 \times 10^{-5} M$ , (c)  $4.2 \times 10^{-5} M$ .

Table 3. Effect of the addition of NaF to  $\text{NaBF}_4$  solutions on the absorbance of  $\text{MB-BF}_4$  ion-pair in 1,2-dichloroethane at 658nm.

NaF M	Boron, $\mu\text{g}/50\text{ml H}_2\text{O}$		
	5	15	30
$6.58 \times 10^{-5}$	.150	.457	.860
$1.23 \times 10^{-4}$	.151	.457	.865
$2.20 \times 10^{-4}$	.153	.466	.866
$3.77 \times 10^{-4}$	.154	.477	.870
$1.37 \times 10^{-2}$	.154	.487	.899

Table 4. Absorbances of the extracted complex into 1,2-dichloroethane at 658nm from concentrated HF solutions.

HF M	$\text{HF}^{-2}$ $10^{-2} M$	Boron, $\mu\text{g}/50\text{ml H}_2\text{O}$					
		5 <sup>b</sup>	0 <sup>c</sup>	15 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>	30 <sup>d</sup>	0 <sup>d</sup>
0.22	1.4	.211	.106	.463	.155	.836	.180
0.44	3.3	.254	.196	.559	.313	.915	.360
0.66	4.7	.315	.261	.617	.383	.992	.516
0.88	6.1	.383	.380	.754	.542	1.11	.751

<sup>a</sup>calculated values. Concentrations of methylene blue:

<sup>b</sup> $2.8 \times 10^{-5} M$ ; <sup>c</sup> $8.6 \times 10^{-5} M$ ; <sup>d</sup> $1.7 \times 10^{-4} M$ .

수 스펙트럼도 아무 변화가 관찰되지 않았다.

또  $\text{NaBF}_4$  용액에 NaF를 가하여  $\text{F}^-$  이온만의 농도를 크게 변화시켜서 그 영향을 알아 본 결과는 Table 3에 실었다. Beer의 법칙이 성립되는 범위에서 택한 세 붕소 농도에서, 수용액의  $\text{F}^-$  이온 농도가  $6.58 \times 10^{-5} M$ 에서  $1.37 \times 10^{-2} M$  까지 무려 200배나 증가하는데 비하면 이온쌍의 흡광도는 역시 그다지 변화가 없다고 말할 수 있다.

위의 두 실험 결과로부터  $\text{F}^-$  이온은  $10^{-5} - 10^{-2} M$  농도 범위에서  $\text{MB-BF}_4$  이온쌍의 추출에 직접 영향을 미치지 않는 것으로 결론지을 수 있다.  $\text{F}^-$  이온은 수용액 중에서 수화된 이온으로 안정하게 존재하기 때문에  $\text{MB}^+$  양이온과의 친화력이 다른 이온에 비하면 대단히 약한 것이 그 이유로 생각된다.

**$\text{HF}_2^-$  이온의 영향.** HF의 초기 농도가 0.17M 이상에서는  $\text{HF}_2^-$  이온 농도가  $\text{F}^-$  이온보다 크다 (Fig. 2).  $\text{HF}_2^-$  이온이  $\text{F}^-$  이온보다 훨씬 더 많은 진한 HF 용액에  $\text{NaBF}_4$ 를 소량 첨가한 조건에서 위와 같이 실험하여 얻은 흡광도를 Table 4에 요약하였다. 주어진  $\text{MB}^+$  이온 농도에서 붕소가 포함되지 않은 바탕용액과 비교하기 위하여

그 결과를 Fig. 3에 그려 놓았다.

$\text{BF}_4^-$  이온과  $\text{HF}_2^-$  이온이 공존하고 있는 수용액으로부터 용매추출하면 다음과 같은 반응에 따라  $\text{MB}^+$  양이온과 경쟁적으로 반응하여 생성된 두 1:1 이온쌍이<sup>12</sup> 모두 최종 흡광도에 기여할 것이다.

$$[\text{MB-BF}_4]_0 = K_{\text{ext},1} [\text{MB}^+] [\text{BF}_4^-] \quad (3)$$

$$[\text{MB-HF}_2]_0 = K_{\text{ext},2} [\text{MB}^+] [\text{HF}_2^-] \quad (4)$$

여기서 하첨자 "0"는 그 화학종이 유기 용매상에 있음을 뜻하고 그렇지 않은 것은 수용액에 존재한다.

경쟁하는 두 음이온이 공존하는 계로부터 추출한 이온쌍이 나타내는 흡광도,  $A_T$ 는 두 이온쌍이 각각 기여하는 흡광도의 합으로 표시할 수 있다 (path length = 1.0cm).

$$A_T = A_{\text{BF}_4^-} + A_{\text{HF}_2^-} \\ = \epsilon ([\text{MB-BF}_4]_0 + [\text{MB-HF}_2]_0) \quad (5)$$

여기서  $A_{\text{BF}_4^-}$ 와  $A_{\text{HF}_2^-}$ 는 각각  $\text{BF}_4^-$ 와  $\text{HF}_2^-$  이온이  $\text{MB}^+$ 와 이온쌍을 이루어 유기용매에서 기여하는 흡광도를 나타낸 것이다. 또 두 이온쌍이 가지는 몰 흡광계수는 같다고 가정한다. 수용액 중에  $\text{HF}_2^-$ 나  $\text{BF}_4^-$  어느 것도 없을 때, 어느 하나만의 이온이 존재할 때, 또는 두 음이온이 공존할 때 어떤 경우든 간에 DCE로 추출하여 얻은 이온쌍들의 흡수 스펙트럼이 모두 동일하였다. 음이온이 결합되어도 흡수 스펙트럼의 변화가 없었다면 그것은 이들 이온쌍 중의  $\text{MB}^+$  양이온만에 의한 흡수 스펙트럼으로 볼 수 있으므로 최대 흡수 피크, 658nm에서 얻은 몰 흡광계수는 결합한 음이온과는 무관하게  $\text{MB}^+$  양이온 농도만의 함수라고 생각된다.

식 (3), (4), (5)를 이용하여  $\text{MB-HF}_2$  이온쌍의 흡광도에 대한  $A_T$ 의 비를 구하면 다음과 같다.

$$A_T / A_{\text{HF}_2^-} = 1 + \frac{K_{\text{ext},1} [\text{BF}_4^-]}{K_{\text{ext},2} [\text{HF}_2^-]} \quad (6)$$

그런데  $\epsilon = 6.54 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 를<sup>10</sup> 적용하면 유기 용매에 추출된  $\text{MB-HF}_2$  이온쌍의 농도는 Table 4에서 기껏해야  $10^{-5} \text{ M}$  이하인 것을 알 수 있다. 따라서 Table 4의 실험조건에서는  $\text{HF}_2^-$ 의 농도

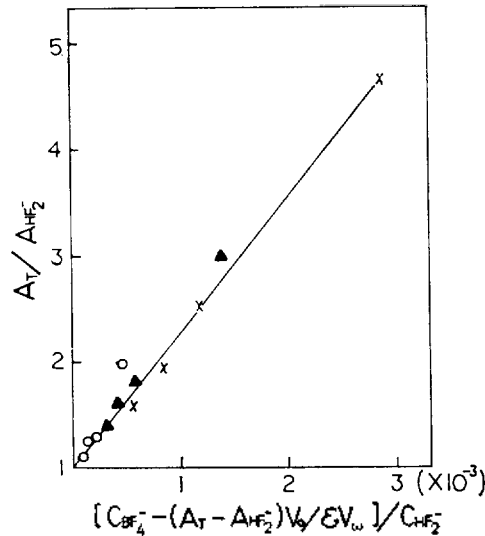


Fig. 4. Plot of  $A_T/A_{\text{HF}_2^-}$  vs.  $[C_{\text{BF}_4^-} - (A_T - A_{\text{HF}_2^-}) V_0 / \epsilon V_w] / C_{\text{HF}_2^-}$  using the data in Table 4. Concentration of methylene blue: (○)  $2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ , (▲)  $8.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ , (×)  $1.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

는 초기 농도,  $C_{\text{HF}_2^-}$  그대르라고 봐도 큰 오차가 없다. 수용액 중에 존재하는 이온쌍의 농도를 무시하면  $\text{BF}_4^-$  이온 농도는 아래와 같다.

$$[\text{BF}_4^-] = C_{\text{BF}_4^-} - [\text{MB-BF}_4]_0 \times \frac{V_0}{V_w} \quad (7)$$

여기서  $C_{\text{BF}_4^-}$ 는  $\text{BF}_4^-$  이온의 초기 농도이고  $V_0$ 와  $V_w$ 는 각각 유기층과 물층의 부피이다.

Table 4의 실험조건에서는  $\text{BF}_4^-$ 보다  $\text{HF}_2^-$  이온이 대체로  $10^4$  배나 많이 존재하므로,  $\text{MB-HF}_2$  이온 쌍의 유기용매로 추출되는 정도는, 소량의  $\text{BF}_4^-$  이온이 첨가되더라도 그다지 영향을 받지 않고 일정하게 유지될 것이라고 가정할 수 있을 것이다. 만약 이 생각이 옳다면  $\text{BF}_4^-$  이온에 의한 이온쌍의 기여는 Table 4에서  $A_T$ 과 바탕용액의 흡광도의 차이로 나타낼 수 있을 것이며 식 (7)을 이용하면 식 (6)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{A_T}{A_{\text{HF}_2^-}} = 1 + \frac{K_{\text{ext},1}}{K_{\text{ext},2} \cdot C_{\text{HF}_2^-}} \\ \times \left( C_{\text{BF}_4^-} - \frac{A_T - A_{\text{HF}_2^-}}{\epsilon} \times \frac{V_0}{V_w} \right) \quad (8)$$

식(8)에 따라 표 4의 data로부터  $A_T/A_{\text{HF}_2^-}$ 를

$[C_{BF_4^-} - (A_T - A_{HF_2^-}) V_0 / \epsilon V_w] / C_{HF_2^-}$ 에 대해 plot 하여 절편이 1인 직선을 얻을 수 있다면, 실험 오차 범위내에서 위에서 세운 가정은 타당하다고 말할 수 있다.

$V_0/V_w=0.38$ 을 대입하고 Table 4의 결과를 식(8)에 따라 정리하면 Fig. 4를 얻는다. 세가지의 다른  $BF_4^-$  이온 농도로 부터 얻었음에도 불구하고 대부분의 값들은 절편이 1을 지나는 직선을 이룬다고 보여진다. 직선의 기울기를 구하면  $1.3 \times 10^3$ 을 얻고,  $K_{ex,1}=1.1 \times 10^4$ 을 이용하면  $K_{ex,2}=8.5$ 를 얻는다.

다양한 실험값들이 한 직선상에 놓여 진다는 사실로 부터 다음과 같은 결론을 얻는다. 낮은 추출능을 보상하고도 남은 만큼  $HF_2^-$  이온농도가  $BF_4^-$  이온농도에 비해 충분히 클 경우에는 비록 MB- $BF_4^-$  이온쌍의 추출능이 약  $10^3$  배나 크다고 하더라도, MB- $HF_2^-$  이온쌍은 소량 존재하는  $BF_4^-$  이온의 영향을 거의 받지 않는다는 것을 의미한다. 따라서 그림 3에서 두 직선의 차이에 해당하는 흡광도가 바로, 주어진 HF 농도에서의  $BF_4^-$  이온에 의한 것이다. HF 농도의 증가에 따라  $HF_2^-$  농도가 진해지면 MB- $HF_2^-$ 의 추출이 늘어나서 상대적으로  $BF_4^-$  이온의 추출은 줄어드는 것도 Fig. 3에서 볼 수 있다.

이러한 결과는 간접적으로, 진한 HF 용액에 존재하는  $HF_2^-$  이온이  $MB^+$  양이온과 이온쌍을 이루어 MB- $BF_4^-$  이온쌍과 함께 유기용매로 추출된다는 것을 보여주며, 이것이 바탕용액의 흡광도를 크게 하는 주된 요인임을 알게 해 준다.

**KHF<sub>2</sub> 용액과의 비교.** 진한 HF 수용액으로 부터  $MB^+$  양이온과 이온쌍으로 추출되는 화학종이  $HF_2^-$  이온이라는 것을 확신하기 위하여 HF 대신 potassium bifluoride, KHF<sub>2</sub>를 사용해서 유사한 실험을 해보았다. 지금까지 사용한 HF 수용액에 존재하는  $HF_2^-$  이온 농도와 비슷한 농도의  $HF_2^-$  이온이 포함되도록 몇가지의 KHF<sub>2</sub> 용액을 만들어 추출한 결과를 Table 5에 실었다. 이 결과와 봉소가 들어 있지 않아서  $HF_2^-$  이온만이 존재하는 용액으로부터 얻은 Table 4의 data와 함께 Fig. 5에 모아보았다. Fig. 5에서 보는 바와같이  $HF_2^-$  초기 농도만의 함수로 나타낸 흡광

도는 주어진  $MB^+$  농도에서 대체로 한 개의 직선으로 나타낼 수 있다. 즉, HF를 쓰든 KHF<sub>2</sub>를 사용하든  $HF_2^-$  이온 농도가 일정하면 같은 흡광도를 나타낸다는 것은 추출에 관여하는 화학종이  $HF_2^-$  이온이라는 것을 분명하게 해준다.

물은 KHF<sub>2</sub> 용액에서  $HF_2^-$  이온이 미량 밖에 들어 있지 않지만, F<sup>-</sup> 이온을 가해주면 식(2)에 따라  $HF_2^-$  이온이 많이 생겨날 것이며,  $MB^+$  이온의 농도를 일정하게 유지할때 추출되는 이온 쌍도 많아져서 흡광도가 증가할 것이라고 예상할 수 있다. 이를 정성적으로 실험해 본 결과를 Table 6에 요약하였다.

$MB^+$  이온이 과량 들어있기 때문에 Table 6에서 바탕용액의 흡광도는 높지만  $HF_2^-$  이온 농도에 따라 흡광도의 변화를 그려보면 거의 직선으로 증가하는 것을 알 수 있다.

**MB- $HF_2^-$  이온쌍의 적외선 스펙트럼.** 진한 HF 또는 KHF<sub>2</sub> 용액으로 부터 MB- $HF_2^-$  이온쌍을 DEC로 추출한 다음, 실온에서 유기용매를 날려 보내고 남은 고체를 KBr pellet으로 만들어서 구한 적외선 스펙트럼을 KHF<sub>2</sub>의 그것과 함께 Fig. 6에 보였다.  $1530\text{cm}^{-1}$ 에서 최대 흡수 peak와 더불어 넓은 background 흡수와  $1220\text{cm}^{-1}$  peak은 각각 비대칭 신축 방식과 굽힘진동방식의 파장과<sup>13</sup> 일치하며 그 위에  $MB^+$ 의 흡수 peak들이 겹쳐져서 나타나는 것을 확인하였다.  $HF_2^-$  이온과 결합하는 알카리 금속의 이온도  $HF_2^-$  이온의 적외선 스펙트럼을 방해하지 않으므로<sup>14</sup>  $MB^+$ 와  $HF_2^-$  이온은 서로의 스펙트럼에 영향을 미치지 않는다<sup>12</sup>.

Table 5. Absorbances of the MB- $HF_2^-$  ion-pair in 1,2-dichloroethane at 658nm from various KHF<sub>2</sub> solutions.

KHF <sub>2</sub> M	HF <sub>2</sub> <sup>-</sup> 10 <sup>-2</sup> M	MB <sup>+</sup> , M		
		2.8×10 <sup>-5</sup>	8.6×10 <sup>-5</sup>	1.7×10 <sup>-4</sup>
.325	2.2	.202	.318	.335
.538	4.0	.285	.385	.430
.734	5.1	.340	.510	.609
.921	6.4	.395	.600	.710

\*Calculated values.

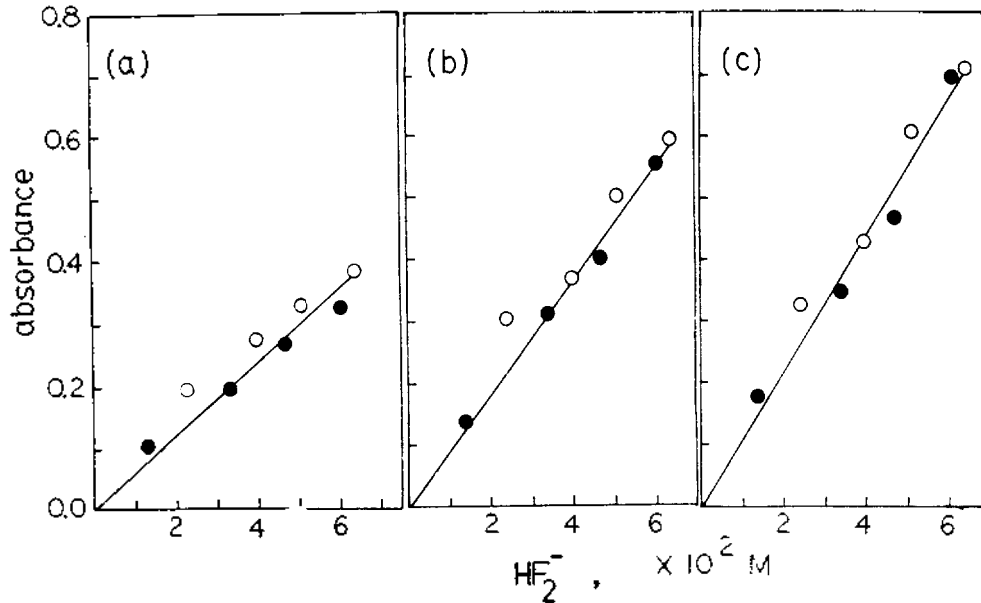


Fig. 5. Absorbance vs. concentration of  $\text{HF}_2^-$  in (●) HF and (○)  $\text{KHF}_2$  solutions. Concentration of  $\text{MB}^+$ : (a)  $2.8 \times 10^{-5} M$ , (b)  $8.6 \times 10^{-5} M$ , (c)  $1.7 \times 10^{-4} M$ .

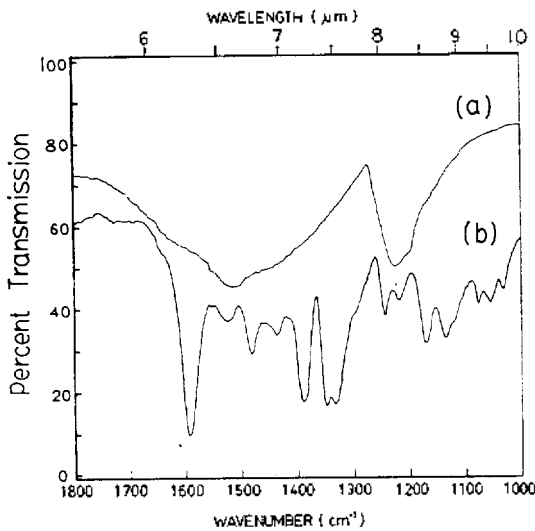


Fig. 6. Infrared spectra ( $1000 \sim 1800 \text{cm}^{-1}$ ) of  $\text{KHF}_2$  (curve a) and  $\text{MB-HF}_2$  (curve b) showing a broad background absorption of  $\text{HF}_2^-$  superimposed with the peaks of methylene blue.

결 론

진한 플루오르화 수소산 존재하에서  $\text{MB}^+$ 와

Table 6. Absorbance variation of  $\text{MB-HF}_2$  ion-pair with the addition of NaF in  $0.002 M \text{KHF}_2$  solution at a given  $C_{\text{MB}^+} = 1.0 \times 10^{-3} M$ .

NaF, M	$\text{HF}_2^-$ , M	Absorbance
0.0	$1.5 \times 10^{-5}$	0.61
0.10	$5.6 \times 10^{-4}$	0.73
0.30	$1.1 \times 10^{-3}$	0.78
0.70	$1.5 \times 10^{-3}$	0.83

$\text{BF}_4^-$  이온이 이루는 착물을 DCE 로 용매추출하여 분광광도법으로 미량의 불소를 정량하는 방법은, 바탕용액의 흡광도가 높은 결점을 지니고 있다. HF 용액에 존재하는 두 음이온,  $\text{F}^-$ 와  $\text{HF}_2^-$ 의 영향을 체계적으로 조사하여 그 원인을 살펴 본 결과,  $\text{F}^-$ 이온은  $10^{-2} M$ 의 높은 농도로 존재하더라도 수용액 중에 안정하게 존재하여  $\text{MB}^+$ 와 이온쌍을 이루지 않으므로 용매 추출한 이온쌍의 흡광도에 직접적인 영향은 미치지 않았다. 그러나 NaF와 같은 염을 가하여 용액 중의  $\text{F}^-$ 이온 농도가 진해지면  $\text{HF}_2^-$ 이온이 생겨나는 쪽으로 평형을 이동시킬 수 있다면 간접적인 영향을 미친다. 한편 진한 HF 용액,  $\text{KHF}_2$  용액

에 대해 다각도로 검토한 결과  $\text{HF}_2^-$  이온은  $\text{MB}^+$  이온과 착물을 이루어 유기용매로 추출되었으므로, 진한 HF 용액에서 바탕용액의 높은 흡광도를 일으키는 원인이 되는 이온인 것을 알았다.  $25^\circ\text{C}$ 에서  $\text{HF}_2^-$  이온의 추출상수,  $K_{\text{ext}}$ 는 8.5로 구해졌고, 이는  $\text{BF}_4^-$  이온의 추출상수에 비해 약  $1.3 \times 10^3$  배나 작은 값이다. 진한 HF 또는  $\text{KHF}_2$  용액으로부터 얻은 이온쌍의 적외선 스펙트럼을 구하여  $\text{HF}_2^-$  이온의 존재를 확인하였다.

따라서  $\text{MB}^+$  이온을 이용하는 붕소 정량법에서는 최종 HF의 농도를  $\text{HF}_2^-$  이온 농도가 무시되는 실험조건을 만들어 주어야 바탕용액의 흡광도를 효과적으로 줄일 수 있다고 본다. 물론  $\text{BF}_2^-$  이온 농도가 일정하게 유지된다면 바탕용액의 흡광도도 일정한 값을 줄 것이다.

끝으로 이 연구는 1982년도 문교부 기초과학 학술연구조성비로서 이룩된 것으로 문교부 당국에 깊은 감사를 드립니다.

#### 인용문헌

1. L. Ducret, *Anal. Chim. Acta*, **17**, 213 (1957).
2. L. Pasztor, J. D. Bode and Q. Fernando, *Anal. Chem.*, **32**, 277 (1960).
3. F. Vernon and J. M. Williams, *Anal. Chim. Acta*, **51**, 530 (1970).
4. M. R. Hayes and J. Metcalfe, *Analyst*, **87**, 956 (1962).
5. L. R. Uppstrom, *Anal. Chim. Acta*, **43**, 475 (1968).
6. K. Kuwada, S. Motomizu and K. Toei, *Anal. Chem.*, **50**, 1788 (1978).
7. C. J. Hill and R. P. Lash, *Anal. Chem.*, **52**, 24 (1980).
8. O. B. Skaar, *Anal. Chim. Acta*, **28**, 200 (1963).
9. J. N. Butler, "Ionic Equilibrium A Mathematical Approach," Addison-Wesley, Reading, Mass., P. 347, 1964.
10. M. Salomon and B. K. Stevenson, *J. Chem. Eng. Data*, **19**, 42 (1974).
11. O. D. Bonner and N. M. Nunn, *J. Solution Chem.*, **10**, 189 (1981).
12. H. G. Chang, K. J. Kim, and S. J. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **26**, 326 (1982).
13. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," P. 83. Wiley, New York, 1970.
14. B. S. Ault, *J. Phys. Chem.*, **82**, 844 (1978).