

경쟁반응법에 의한 아셀렌산이온의 방사선화학적 환원반응속도상수결정

오인환, 안원

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《대학에서는 사회주의강국건설에서 나서는 리론실천적, 과학기술적문제들을 원만히 해결하며 기초과학부문을 발전시키고 첨단과학기술분야를 개척하는데 중심을 두고 과학연구 사업을 진행하여야 합니다.》

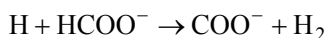
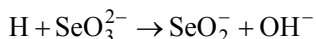
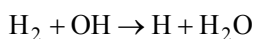
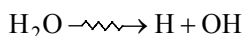
아셀렌산이온의 방사선화학적 환원반응속도상수를 결정하는것은 방사선에 의한 나노셀렌제조반응의 물림새를 밝히는데서 중요한 의의를 가진다.

선행연구[1, 3]에서는 순수한 아셀렌산나트륨수용액의 방사선분해과정에 주로 이산화셀렌음이온라디칼이 생성된다는데 대하여 밝혔다. 그러나 아셀렌산이온의 방사선화학적 환원반응속도상수를 결정한 자료는 아직 알려진것이 없다.

본문에서는 개미산이온을 리용하는 경쟁반응법으로 아셀렌산이온의 방사선화학적 환원반응속도상수를 결정하였다.

1. 리론적기초

아셀렌산나트륨-개미산나트륨-수소-염산계에서 일어나는 방사선화학적경쟁과정은 다음과 같이 쓸수 있다.[2]



이때 용액계에서 수소라디칼의 총거뭉률은 방사선자리길을 따라 생성되는 수소라디칼 및 수산화라디칼거뭉률의 합으로 표시된다.

$$G_{(\text{H})} = G_{\text{H}} + G_{\text{OH}}$$

한편 수소라디칼농도의 변화속도는 그것의 생성속도에서 아셀렌산이온과 개미산이온에 의한 소비속도를 뺀것과 같다.

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = G_{(\text{H})}I - k_1[\text{H}][\text{SeO}_3^{2-}] - k_2[\text{H}][\text{HCOO}^-]$$

여기서 I 는 선량률이다.

항상상태를 가정하면 웃식은 다음과 같이 된다.

$$G_{(H)}I - k_1[H][\text{SeO}_3^{2-}] - k_2[H][\text{HCOO}^-] = 0$$

그러므로 수소라디칼의 항상농도는 다음과 같이 표시된다.

$$[H] = \frac{G_{(H)}I}{k_1[\text{SeO}_3^{2-}] + k_2[\text{HCOO}^-]}$$

따라서 아셀렌산이온의 환원반응속도는 다음과 같다.

$$-\frac{d[\text{SeO}_3^{2-}]}{dt} = k_1[H][\text{SeO}_3^{2-}] = \frac{k_1[\text{SeO}_3^{2-}]}{k_1[\text{SeO}_3^{2-}] + k_2[\text{HCOO}^-]} G_{(H)}I$$

웃식을 정돈하면 다음과 같다.

$$G_{(-\text{SeO}_3^{2-})}^{-1} = \left(1 + \frac{k_2[\text{HCOO}^-]}{k_1[\text{SeO}_3^{2-}]} \right) G_{(H)}^{-1}$$

이 식은 수소라디칼에 대한 아셀렌산이온과 개미산이온의 경쟁반응식이다.

아셀렌산이온과 수소라디칼의 작용으로 생성된 이산화셀렌음이온라디칼은 쉽게 셀렌과 산소음이온으로 해리된다.[5] 그러므로 아셀렌산이온의 환원거듭률은 셀렌의 생성거듭률과 같다고 볼수 있다.

2. 실험 방법

실험기구로는 ^{60}Co - γ 선조임장치(《Исследователь》), 자외-가시선분광광도계(《UV-2001》), 수소봄베를 리용하였다.

시약으로는 분석순인 3, 3'-디아미노벤지딘, 3, 3'-디메틸벤지딘비색시약, 0.012 5mol/L 아셀렌산나트륨표준용액, 개미산, 탈이온수를 리용하였다.

방사선조임용액은 아셀렌산이온농도가 10^{-3} mol/L 이고 개미산농도가 각각 0, $2 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-3}$, $8 \cdot 10^{-3}$ mol/L 이며 염산농도가 0.1mol/L인 용액들을 유리암퇘에 채우고 여기에 정제한 수소기체를 30min동안 통과시킨 다음 밀봉하는 방법으로 제조하였다.

흡수선량은 류산철선량계를 리용하여 측정한 선량률로부터 계산하는 방법으로 결정하였다.

방사선조임후 용액에 남은 아셀렌산이온과 침전되는 무정형셀렌의 농도는 톨루올에 추출된 피아즈셀레놀의 흡광도를 420nm에서 측정하는 방법[4]으로 결정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

개미산이온의 농도가 각이할 때 흡수선량에 따르는 셀렌의 농도변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 개미산이온의 농도가 증가함에 따라 셀렌의 농도가 감소하는것은 수소라디칼에 대한 아셀렌산이온과 개미산이온의 경쟁반응이 일어나기때문이다.

포획제들의 농도비 $[\text{HCOO}^-]/[\text{SeO}_3^{2-}]$ 에 따르는 셀렌거듭률거꿀수의 변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 직선의 경사로부터 얻어지는 경쟁반응의 속도상수비는 $k_2/k_1 = 0.45$ 이다. 그런데 수소라디칼과 개미산이온사이의 반응속도상수는 $k_2 = (2 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ [2]이므로 수소라디칼과 아셀렌산이온사이의 반응속도상수는 $k_1 = (4.4 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 이다.

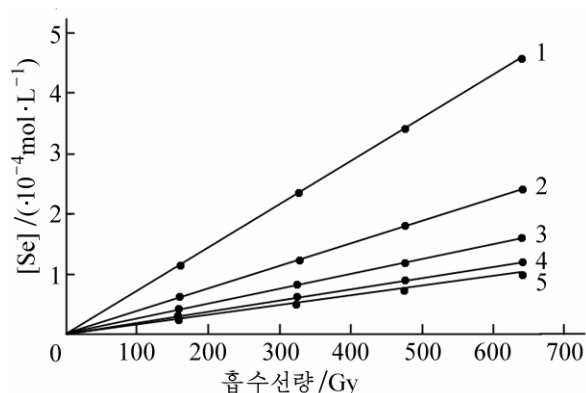


그림 1. 개미산이온의 농도가 각이할 때
흡수선량에 따르는 셀렌의 농도변화
1-5는 개미산이온의 농도가 각각 0 , $2 \cdot 10^{-3}$,
 $4 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-3}$, $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ 인 경우

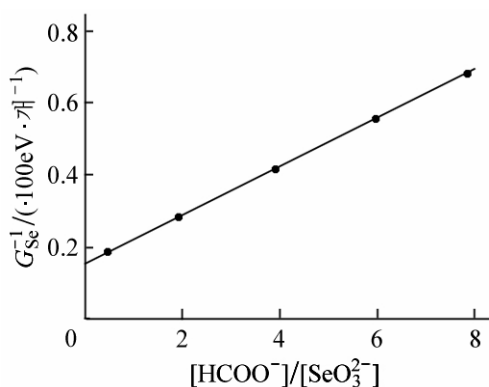


그림 2. 포획제들의 농도비에 따르는
셀렌저독물거꿀수의 변화

맺는 말

개미산이온을 리용하는 경쟁반응법으로 결정한 아셀렌산이온의 방사선화학적 환원반응 속도상수는 $(4.4 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$ 이다.

참고 문헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), **56**, 1, 91, 주체99(2010).
- [2] Л. Т. Бугаенко; Радиоллиз воды и водных растворов, МГУ, 36~37, 1982.
- [3] Zhou Yong et al.; Journal of Jinan University(Natural Science), **33**, 3, 300, 2012.
- [4] G. Scholes et al.; Analytical Letter, **9**, 7, 687, 1976.
- [5] G. Aruldas; Rev. Chim., **34**, 7, 11, 1983.

주체106(2017)년 5월 5일 원고접수

Decision of the Rate Constant on the Radiation Chemical Reduction Reaction of the Selenous Ion by Competitive Reaction Method

O In Hwan, An Won

We decided the rate constant of the selenous ion's radiation chemical reduction reaction by the competitive reaction method using formic ion.

The reaction rate constant decided by this experiment is $(4.4 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$.

Key words: selenous ion, competitive reaction method