Особенности электровосстановления селена (VI) в переменнотоковом режиме на ртутнопленочном электроде в кислой среде и каталитические токи H_2O_2 в присутствии растворенного кислорода воздуха

Зайцев П. М.*, Ревина А. А.*, Красный Д. В. и Сурмелева К. В.

НПП «Эконикс» и ИФХЭ РАН*, 119071, РФ, Москва, Ленинский пр-т, д.31, стр.4

На переменнотоковых вольтамперограммах (ВА) восстановления селена (VI) на ртутнопленочном электроде в 0,1 М HNO_3 наблюдается три пика. Первый из них с $E'_п$ = (+115 ÷ +130)мВ соответствует восстановлению ионов Hg_2^{2+} в образующейся труднорастворимой соли $Hg^2{}_2SeO_3$, второй широкий и необратимый пик с $E''_п$= -140мВ – восстановлению H_2SeO_3 до Se^0 и третий обратимый пик с $E'''_п$= -528 мВ – восстановлению Se^0 до H_2Se. В работе применялся анализатор «Экотест-АВЛ» производства НПП «Эконикс».

Угол наклона (β) линейной зависимости высоты пика ($H^Э_п$) восстановления атомов Se^0 от концентрации H_2SeO_3 имеет различную величину в трех концентрационных интервалах: 1-ый от 0 до $1{,}2\cdot10^{-5}$ М, 2-ой от $1{,}2\cdot10^{-5}$ М до $5\cdot10^{-5}$ М и 3-ий от $5\cdot10^{-5}$ М до $11{,}5\cdot10^{-5}$ М. Самая меньшая величина «β» наблюдается в 3-ем концентрационном интервале. Она в 8 раз меньше, чем в 1-ом и в 4,4 чем во 2-ом интервалах. Заметное уменьшение величины β при переходе от 1-ого ко 2-ому и 3-ему концентрационному интервалам наиболее вероятно связано с образованием на поверхности электрода электрохимически неактивных молекул элементного селена различного состава.

Расчет концентрации электрохимически активных ($C_{акт}$) и неактивных ($C_{неакт}$) атомов Se^0 при данной концентрации (С) во 2-ом и 3-ем интервалах проводился с использованием экспериментальной ($H^Э_п$) и расчетной ($H^Р_п$) величин тока его восстановления. Расчетные формулы имеют вид:

$$H_п^Р = k\cdot C; C_{акт} = \frac{H_П^Э}{H_П^Р}\cdot C; C_{неакт} = \frac{H_П^Р - H_П^Р}{H_П^Р}\cdot C,$$ где k – константа тока восстановления Se^0 в 1-ом концентрационном интервале, где не образуются неактивные атомы Se^0, мкА/М.

Количество (Z) атомов Se^0 в его электрохимическинеактивных молекулах рассчитывалось по формуле:

$$Z = \frac{C_{неакт}}{C_1},$$ где C_1 – концентрация H_2SeO_3 в последней точке 1-ого концентрационного интервала, более которой начинают образовываться неактивные молекулы селена состава Se_x.

Показано, что во 2-ом интервале образуется электрохимически неактивная молекула состава Se_2, а в 3-ем – Se_4 и Se_6. Установленные составы молекул элементного селена совпадают с реально существующими.

Присутствие растворенного O_2 воздуха в полярографируемом растворе приводит к повышению высоты пика восстановления Se^0 ($E'''_п$=-528мВ) и появлению нового 4-ого пика ($E^{IV}_п$=-705мВ), который исчезает при удалении O_2 из раствора. Потенциал пика восстановления O_2 при введении в раствор H_2SeO_3 смещается в катодную область на ~60 мВ, что указывает на взаимодействие между H_2SeO_3 и O_2. При потенциалах восстановления Se^0 растворимый O_2 находится в виде H_2O_2 – сильного окислителя. Повышение величины пика восстановления Se^0 в присутствии O_2 обусловлено возникновением каталитического тока окислителя (H_2O_2) с участием H_2Se. Появление на ВА 4-ого пика обусловлено электрохимическим восстановлением Se^0, находящемся в комплексном соединении с неактивными молекулами элементного селена и возникновении каталитического тока H_2O_2. Предложены схемы электрохимических реакций возникновения каталитического тока H_2O_2 в изученной системе.