

**KfK 4415  
Juni 1988**

**Anreicherung und  
strippingvoltammetrisches  
Verhalten von  
Technetiumspuren an einer mit  
TTA modifizierten  
Kohlepastelektrode**

**R. Dick, H. Ruf, H. J. Ache  
Institut für Radiochemie  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4415  
PWA 9/88

Anreicherung und strippingvoltammetrisches Verhalten  
von Technetiumspuren an einer mit TTA  
modifizierten Kohlepastelektrode

R. Dick, H. Ruf und H.J. Ache

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE



Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

# Anreicherung und strippingvoltammetrisches Verhalten von Technetiumspuren an einer mit TTA modifizierten Kohlepastelektrode

## Zusammenfassung

An einer durch Hinzumischen von Thenoyltrifluoracetone (TTA) "chemisch modifizierten" Kohlepastelektrode wurde das Anreicherungsvermögen von Technetium sowie sein strippingvoltammetrisches Verhalten untersucht. Die Anreicherung des Tc(IV) findet bereits durch Komplexbildung mit dem TTA ohne Vorhandensein einer Elektrodenspannung statt, wahrscheinlich unter Bildung von  $\text{Tc}(\text{TTA})_4$ . In der Folge wird bei kathodischem Potentialvorschub DP-strippingvoltammetrisch bei  $-40 \text{ mV}$  ein mit der Tc-Konzentration und Anreicherungszeit wachsender Strompeak registriert. Letzterer wird an Intensität allerdings übertroffen und erscheint bei anodischem Potentialvorschub bei etwa  $+30 \text{ mV}$ , wenn die Anreicherung unter Anlegen einer Reduktionsspannung von  $-0,4 \text{ V}$  erfolgt, wobei vermutlich  $\text{Tc}(\text{TTA})_3$  entsteht. Die Reproduzierbarkeit der Meßresultate ist für eine analytische Anwendung der Methode gut, wobei die an  $1 \text{ M NaCl}$ -haltigen Versuchslösungen festgestellte Nachweisgrenze für Tc(IV) bei  $4,6 \cdot 10^{-9} \text{ M}$  liegt. Tc(VII) wird ohne Reduktion, die beim optimalen pH von 3,5 ab etwa  $-0,6 \text{ V}$  stattfindet, nicht angereichert, weshalb Tc(IV) im Prinzip von Tc(VII) unterschieden werden kann.

## Enrichment and Stripping Voltammetric Behavior of Technetium Traces at a Carbon Paste Electrode Modified with TTA

### Summary

The possibility of enrichment as well as the stripping voltammetric behavior of technetium traces at a carbon paste electrode modified with thenoyltrifluoroacetone (TTA) was studied. Accumulation of Tc(IV) on the electrode surface occurs without application of a deposition voltage due to complex formation with TTA, probably resulting  $\text{Tc(TTA)}_4$ . During the following cathodic potential scan made with the differential pulse mode a characteristic current peak is obtained at -40 mV (vs. Ag/AgCl) which increases with Tc concentration and deposition time. However, Tc(IV) gives much more sensitive stripping current signals if a reductive deposition potential of -0.4 V is applied, presumably on account of the formation of  $\text{Tc(TTA)}_3$ . In this case an anodic voltammetric scan was applied resulting a stripping peak at about +30 mV, the height of which is related to the concentration of Tc in solution as well as to the time of deposition. Calibration graphs revealed good reproducibility for analytical application. The lower detection limit for Tc(IV) achieved for 1M sodium chloride solutions is  $4.6 \cdot 10^{-9}$  M. Tc(VII) is not enriched in the absence of reduction which takes place only from about -0.6 V on with the pH optimally set at 3.5. Therefore it is basically possible to discriminate Tc(IV) from Tc(VII).

## 1. Einführung

1-(2-Thenoyl)-3,3,3-trifluoraceton (TTA) eignet sich bekanntlich vorzüglich für die Solventextraktion vor allem 3- und 4-wertiger Metallionen, mit denen selbst in stark sauren Lösungen relativ stabile Chelate entstehen. Die hieraus resultierende, bereits vielfältig genutzte Möglichkeit der Trennung von Metallionen läßt sich nicht zuletzt zur Anreicherung letzterer einsetzen. Davon profitiert grundsätzlich auch die stripping-voltammetrische Analyse, bei welcher neben der klassischen Elektrolyse zur Voranreicherung heute in zunehmendem Maße chemisch modifizierte Elektroden zur Verwendung gelangen, auf deren Oberfläche die Konzentrierung des Analyten durch rein chemische Umsetzung stattfindet.

Die Anreicherung von Technetium an einer mit TTA modifizierten Elektrode mit nachfolgender strippingvoltammetrischer Messung zu versuchen, lag nahe, da TTA immerhin auch mit dem Radioelement, wenn dieses 3- oder 4-wertig vorliegt, Komplexverbindungen bildet, die als  $Tc(TTA)_3$  /1,2/ bzw.  $Tc(TTA)_4$  /2/ beschrieben werden. Die einfachste Möglichkeit der hierfür geeigneten Präparierung einer Elektrode mit TTA bot die vielbewährte Kohlepastelektrode. In Betracht kamen bei den Experimenten /3/, über deren interessante Ergebnisse bereits berichtet wurde /4/, das relativ stabile Tc(IV) und das noch beständigere Tc(VII), welche in zu analysierenden technetiumhaltigen Lösungen zuweilen gemeinsam vorliegen können. Vor allem erhob sich die Frage, ob strippingvoltammetrisch an der mit TTA modifizierten Kohlepastelektrode (TTA-CPE) auch eine selektive Bestimmung dieser Oxidationsstufen möglich ist. Hat doch die Kenntnis ihrer Anteile in Untersuchungsproben wegen der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften und des davon abhängenden Metabolismus des Spaltprodukt-elementes nicht selten Bedeutung, z.B. im Zusammenhang mit Problemen der nuklearen Entsorgung.

## 2. Überlegungen zu den durchzuführenden Versuchen

Weil TTA-Verbindungen sowohl des Tc(IV) als auch des Tc(III) existieren, ist die Vorstellung nicht abwegig, daß vierwertiges Technetium an der TTA-CPE in jedem Fall gebunden wird, ob man es in dieser Form beläßt oder zur dreiwertigen Stufe reduziert, was am einfachsten durch Anlegen eines dafür geeigneten Elektrodenpotentials zu bewerkstelligen wäre. In

ersterem Falle läge im Gegensatz zum zweiten eine rein chemische Reaktion vor. Im Zuge der Untersuchungen war somit u.a. zu klären, welche Auswirkung Elektrodenspannungen auf die Abscheidung des Tc(IV) und damit letztlich auf resultierende Strippingvoltammogramme haben würden.

Von Interesse war nicht weniger, ob auch Tc(VII), das in wäßriger Lösung als das gegenüber TTA inerte Pertechnetat ( $\text{TcO}_4^-$ ) in Erscheinung tritt, an der TTA-CPE, sei es als Tc(IV)- oder Tc(III)-Komplex, angereichert werden kann, wenn an dieser eine angemessene Reduktionsspannung herrscht. Wäre doch gegebenenfalls auch die in wäßrigen Lösungen immerhin am häufigsten vorkommende Oxidationsstufe des Technetiums mit der Testelektrode direkt erfaßbar.

### 3. Experimentelles

Als Polarographen benutzten wir den Polarecord 506 in Verbindung mit dem VA-Stand 663 als Meßplatz, sowie den VA-Controller E 608 zur halbautomatischen Steuerung der Versuchsschritte. Diese Geräte wie auch die als Arbeitselektrode verwendete Kohlepastelektrode sind Produkte der Fa. Metrohm. Bezugselektrode war die Ag/AgCl (3M KCl)-Elektrode. Ein Glaskohlenstoff-Stab diente als Hilfselektrode. Das Umrühren der Meßlösung während der Anreicherungsphase besorgte ein in diese eintauchender rotierender Stab.

Zur Entfernung gelösten Sauerstoffs wurde ca. 10 Minuten lang sehr reiner Stickstoff durch die Lösung geleitet. Während der Anreicherungs- und Meßvorgänge leiteten wir aufgrund der vom Sauerstoff bewirkten empfindlichen Störung weiterhin Stickstoff durch den über der Lösung stehenden Raum.

Die Elektrodenpaste bestand aus einer homogenen Mischung von 600 mg spektralreinem Graphitpulver, 200 mg TTA (Reinheitsgrad: p.a.; nach Angaben von E. Merck min. 99 %) und 200 µl Paraffin (Uvasol flüssig, für die Spektroskopie; Fa. E. Merck). Die Reproduzierbarkeit der von diesem Material gelieferten Meßsignale war vom Grad der Homogenisierung abhängig. Zufriedenstellende Resultate ergaben sich nach etwa 10-minütigem Vermischen der angegebenen Mengen in einer kleinen Reibschale aus Achat.



Eine Konditionierung der Elektrode durch Anlegen einer Reinigungsspannung empfahl sich bei den ohne Elektrodenspannung bewerkstelligten Anreicherungsversuchen. Hierzu dienten 5 - 10 vor der Anreicherung getätigte Spannungswechsel zwischen +0,2 und -0,3 V. Die Haltbarkeit der präparierten Paste beschränkt sich erfahrungsgemäß auf 1 bis 2 Tage. Infolge der Lichtempfindlichkeit des TTA ist sie nach Möglichkeit im Dunkeln zu lagern.

Als Technetiumisotop stand das von Amersham-Buchler als Ammoniumpertechnetat gelieferte langlebige Tc-99 ( $T_{1/2} = 2,15 \cdot 10^5$  a) zur Verfügung. Technetium der Oxidationsstufe +IV wurde durch elektrolytische Reduktion von Tc(VII) in 6M-HCl nach /5/ hergestellt.

Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührschafes während der Anreicherungen betrug 1500 UpM.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

##### 4.1 Strippingvoltammetrisches Verhalten von Tc(IV) nach Deposition an der spannungslosen Elektrode

Wenn es um die Prüfung der allein durch Komplexbildung bedingten Tc(IV)-Anhäufung geht, so bedarf es nicht mehr als eines Verweilens der TTA-CPE in der gerührten Meßlösung. Nach der erwarteten Deposition erschien aufgrund der Reduzierbarkeit des Tc(IV) beim voltammetrischen Stripping ein Spannungsvorschub in negative Potentialrichtung sinnvoll.

Die mit der DP-Meßtechnik zunächst an 0.1M-salpetersauren Lösungen unternommenen Versuche lieferten nun Strom-Spannungskurven (siehe Fig. 1), die stets eine Stromspitze bei -40 mV aufwiesen, deren Höhe - wie Fig. 2 veranschaulicht - nicht nur mit der Technetiumkonzentration, sondern auch mit der Reaktionszeit eindeutig ansteigt. Ohne Zweifel wird damit das Vorhandensein eines Anreicherungseffektes angezeigt, dem wohl eine Fixierung an der Elektrode durch Chelatisierung zugrundeliegt. Daß der depositionszeitabhängige Signalhöhenanstieg schon bald flacher wird, mag auf eine Verarmung an der für die Anreicherung auf der aktiven Elektrodenfläche verfügbaren Reagenzmenge hindeuten, zumal den erzielten schwachen Peakströmen verhältnismäßig hohe (etwa  $10^{-5}$  M) Tc-Konzentrationen zugrundelagen.

Wie bei der Extrahierbarkeit anderer Metallionen mit TTA /6/ besteht auch beim Technetium hinsichtlich seiner Reaktion mit TTA eine pH-Abhängigkeit, die als "kompliziert" bezeichnet wird /2/. Jüngste Untersuchungen /7/ haben gezeigt, daß bei der Extraktion von Tc(IV) mit 0.1M-TTA/Benzol der maximale Verteilungskoeffizient kaum mehr als ca. 9 beträgt und nur für das pH-Gebiet 6 - 9 gilt. Außerhalb dieses Bereiches fällt er rasch um mehrere Größenordnungen ab. Indes beobachtet man beim strippingvoltammetrischen Experiment mit Tc(IV) an der Testelektrode den größten Anreicherungs-effekt bei pH 5. Jedenfalls ist hier das Signal am stärksten ausgeprägt (s. Fig. 1 a).

#### 4.2 Tc(IV)-Anreicherung an der TTA-CPE unter Einfluß einer Elektroden-spannung

Wesentlich empfindlichere strippingvoltammetrische Signale als an der spannungslosen Elektrode liefert Tc(IV), wenn an der TTA-CPE während der Anreicherungsphase eine Spannung herrscht, mit der Tc(IV) reduziert wird; ferner, wenn der Spannungsvorschub beim darauffolgenden Stripping zur Gewährleistung einer Reoxidation in positive Richtung verläuft. Die günstigeren Resultate führen wir im Einklang mit dem eingangs Dargelegten auf die Entstehung des Tc(III) zurück, welches in Form seines bekannten TTA-Komplexes stabilisiert und gebunden wird. Vielleicht spielt hierbei der geringere stöchiometrische TTA-Bedarf der Tc(III)-Spezies eine Rolle. Wieviel die so registrierbaren Stromspitzen, die in diesem Falle bei +40 mV auftreten, mit zunehmendem Reduktionspotential größer werden, läßt Fig. 3 erkennen. Da die betreffenden Messungen an einer Lösung vorgenommen wurden, deren Tc-Konzentration nicht weniger als 20 mal niedriger war als bei den Versuchen ohne Elektroden-spannung, wird hier ohne diese ein Tc-Peak überhaupt nicht sichtbar, was allein schon die mit einer Reduktion verbundene Empfindlichkeitsverbesserung erhellt. Nach Fig. 4, wo besagte Potentialabhängigkeit über einen ausgedehnteren Spannungsbereich verfolgt werden kann, empfiehlt sich zur Anreicherung von 4-wertigem Technetium an der TTA-CPE eine Arbeitsspannung von etwa -0,35 bis -0,45 V. Negativere Potentiale, die vermutlich mit TTA nicht reagierende Reduktionsprodukte zur Folge haben, verschlechtern zunehmend die Signalausbeute.

Welchen Einfluß das Lösungs-pH auf den Spitzenstrom bei ca. 30 mV ausübt, wenn man Tc(IV) an der mit Spannung versehenen TTA-CPE abscheidet, zeigt Fig. 5. In Übereinstimmung mit dem Zerfall von TTA-Komplexen anderer 3-wertiger Metallionen in stark sauren Lösungen findet demnach bei pH 1 noch keine Fixierung des in Tc(III) übergeführten Elements an der Elektrode statt. Vielmehr ist das peakförmige Stromsignal zwischen pH 3.5 und 4.5 am stärksten ausgeprägt, wo, anders als beim Tc(IV), die Anreicherung vermutlich am besten vor sich geht. Die ab pH 5 erfolgende rasche Abnahme der Signalhöhe kann von der hier einsetzenden Hydrolyse des Technetiumions verursacht sein. Zur Unterdrückung dieser empfahl sich bei den Versuchen mit Tc(IV) ein pH von 3.5, von den optimalen Werten der niedrigste.

Der in der Regel 25 % betragende TTA-Gehalt in der Kohlepaste erwies sich nach den in Fig. 6 enthaltenen Untersuchungsergebnissen als der günstigste. Das den Maximalwerten folgende Absinken des Elektrodenansprechvermögens erklärt sich aus dem größere TTA-Zumischungen begleitenden Isoliereffekt.

Bei Berücksichtigung der optimalen Abscheidebedingungen sind die Meßergebnisse zufriedenstellend reproduzierbar. So beobachtet man beim Aufstocken der Meßprobe mit Technetium eine aus Fig. 7 ersichtliche, im Prinzip für quantitative Bestimmungen nutzbare lineare Erhöhung der Stripping-Peaks, deren Größe gemäß Fig. 8 ab ca. 90 s ebenso linear auch von der Abscheidezeit abhängt. Der Abschnitt des nichtlinearen Funktionsverlaufes findet durch die Annahme eines Zeitbedarfs für die Gleichgewichtseinstellung bei der maßgeblichen Reaktion eine Erklärung.

Die Einflüsse der Pulsamplitude und der Spannungsvorschubgeschwindigkeit auf die resultierenden Signalhöhen gehen aus den Figuren 9 bzw. 10 hervor. Im Interesse einer hohen Nachweisempfindlichkeit wählten wir die am Gerät einstellbare größte Pulsamplitude. Hinsichtlich des zweiten Parameters verläuft die Signalhöhenzunahme bis zu etwa  $15 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  in etwa linear, bleibt aber ab ca.  $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  annähernd konstant. Zwar steigert eine Erhöhung auch der Spannungsvorschubgeschwindigkeit das Nachweisvermögen der Methode beträchtlich, was sich erforderlichenfalls prinzipiell ausschöpfen läßt; bei Verwendung einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von nur  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  indes erschienen die voltammetrischen Signale infolge schärferer Ausprägung besser auswertbar.

#### 4.3 Strippingvoltammetrische Versuche an der TTA-CPE mit Tc(VII)

Auch als Pertechneat vorliegendes Technetium ist einer strippingvoltammetrischen Quantisierung mit der TTA-CPE zugänglich, erwartungsgemäß vorausgesetzt, daß es reduziert wird. Bei der hier lediglich untersuchten Reduktion durch Anlegen einer Elektrodenspannung spielt außer der Höhe letzterer (s. Fig. 11), die zwecks Erzielung eines optimalen Effektes um etwa 100 mV größer zu sein hat als für die Tc(IV)-Reduktion, auch das pH der Lösung eine wichtige Rolle (s. Fig. 12), was wohl mit dem beim Wertigkeitswechsel stattfindenden Abbau der Oxostruktur des Pertechneat-ions zusammenhängt. Beobachtet werden zwei diskontinuierliche Abhängigkeitsbereiche, wobei jener im Gebiet niedrigerer pH-Werte ab pH 1 aufwärts einen steilen, jedoch bei pH 2,5 abrupt abbrechenden Signalhöhenanstieg aufweist, während die zwischen pH 3 und 5 festgestellten schwächeren Peakströme bei pH 4 ein Maximum durchlaufen. Im übrigen fällt ins Auge, daß die in Erscheinung tretenden Peaks wie auch ihre Potentiallage praktisch so sind, wie sie bei den Experimenten mit Tc(IV) beobachtet werden, was für die Identität der Deponate spricht. Allerdings fällt die spezifische Signalhöhe beim Tc(VII) mitunter geringer aus als die des Tc(IV), vielleicht weil höhere Reduktionsspannungen wie vermutlich beim Tc(IV) (s. Fig. 4) auch andere als chelatisierbare Oxidationsstufen entstehen lassen.

Sondiert man ergänzend zu den Fig. 12 zugrundeliegenden Untersuchungen auch den Einfluß der Anreicherungsspannung auf die vom Tc(IV) und Tc(VII) gelieferten Stromsignale, so ergeben sich bei einem Lösungs-pH von 3,0 Unterschiede, die für eine selektive analytische Erfassung günstig erscheinen. Bei pH 3,0 nämlich ist Tc(VII) erst ab -0,6 V reduzier- und somit erfaßbar (s. Fig. 13), während bezüglich Tc(IV) sowohl bei pH 3,0 als auch bei pH 3,5 bereits mit -0,4 V Spannung maximale und auch ähnliche Signalausbeuten erhalten werden (s. Fig. 14). In Bekräftigung der angedeuteten Möglichkeit von Speziesbestimmungen vergrößerte sich denn auch das strippingvoltammetrische Signal einer - salzsauren - Lösung von Tc(IV) und Tc(VII) vom pH 3,0 nach Erhöhen der Abscheidespannung von -0,4 auf -0,6 V in etwa proportional dem Tc(VII)-Gehalt (s. Fig. 15).

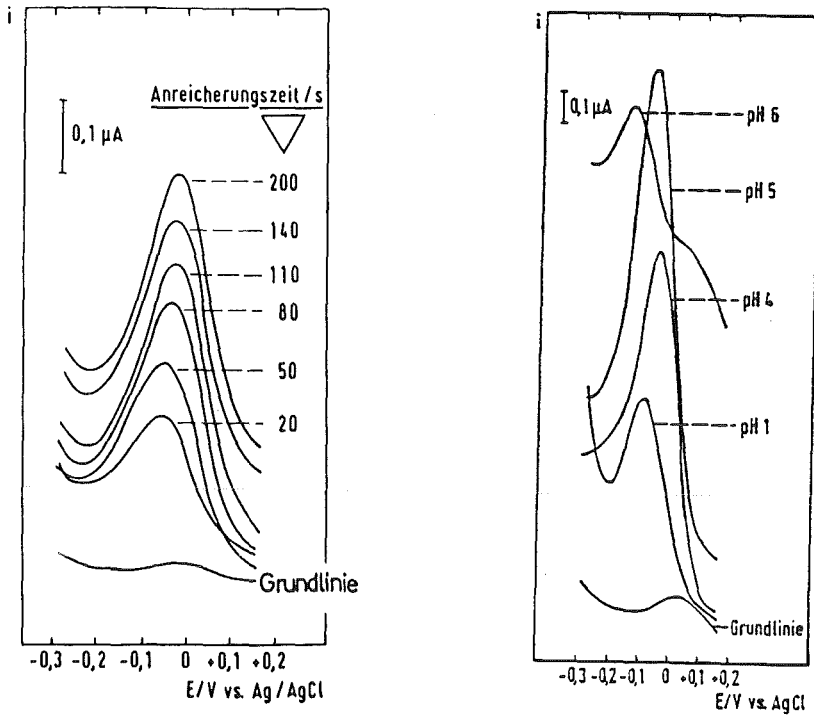
#### 4.4 Einfluß einer Salzbelastung der Meßlösung auf das strippingvoltammetrische Signal und erreichbare Nachweisgrenze

Im Hinblick auf die vorgesehene Bestimmung von Technetiumspuren in den für die Prüfung der Auswaschfestigkeit von abgebranntem Kernbrennstoff sowie verglastem Nuklearwaste eingesetzten, stark kochsalzhaltigen quinären Laugen galt es den Einfluß der NaCl-Konzentration auf die Signalhöhe kennenzulernen. Repräsentativ erschien uns hierbei das Verhalten des 4-wertigen Technetiums, da nach Erfahrung Tc(VII) ohnedies nur über eine Reduktion zur Abscheidung gelangt. Die in Fig. 16 dargestellten Resultate zeigen, daß ein nicht zu großer Kochsalzgehalt die Signalausbildung sogar begünstigt. Daß dem bei ca. 0,5 M NaCl gelegenen größten Stromsignal mit zunehmender NaCl-Konzentration eine deutliche Signalmindering folgt, mag mit einer Stabilisierung des in chloridhaltigen Lösungen vorliegenden  $\text{TcCl}_6^{2-}$ -Komplexes, wie auch mit der das Diffusionsvermögen beeinträchtigenden Viskositätszunahme zusammenhängen. Erforderlichenfalls ist die Analysenprobe entsprechend zu verdünnen. Ein geeigneter Lösungswechsel aber könnte ein besserer Ausweg sein.

Nach Fig. 17 liegt die an einer verdünnten Kochsalzlösung festgestellte Nachweisgrenze für Tc(IV) bei etwa  $4,6 \cdot 10^{-9}$  M.

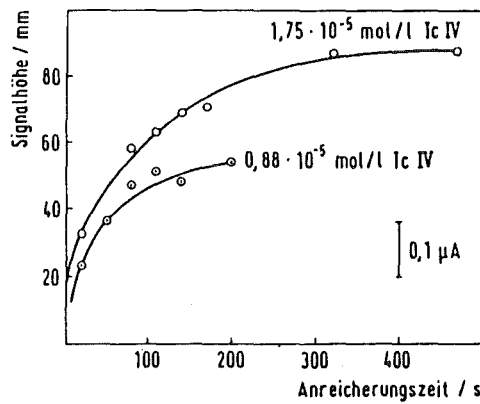
5. Zitierte Literatur

- /1/ K. Hashimoto, T. Sekine, T. Omori, K. Yoshihara:  
J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters 103 (1), 19/26 (1986).
- /2/ T. Okamoto, T. Omori, K. Yoshihara:  
J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters 85 (4), 245/52 (1984).
- /3/ R. Dick: Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1987).
- /4/ R. Dick, H. Ruf, H.J. Ache: 39th Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, New Orleans, LA, U.S.A., February 22-26 (1988), No. 656.
- /5/ G.A. Mazzocchin, F. Magno, U. Mazzi, R. Portanova:  
Inorg. Chim. Acta 3, 263 (1974).
- /6/ P.C. Stevenson, W.E. Nervik:  
The Radiochemistry of the Rare Earths, Scandium, Yttrium and Actinium; NAS-NS 3020 (1961).
- /7/ N. Boukis: KfK 4362, Januar (1988).



**Fig. 1:** Nach chemischer Anreicherung unterschiedlicher Dauer registrierte DP-Strippingvoltammogramme einer 0,1 M HNO<sub>3</sub>-sauren Tc(IV)-Lösung. TTA-Gehalt der Kohlepaste: 20%; dE/dt: -12,5 mV·s<sup>-1</sup>; Pulsamplitude: -100 mV; [Tc(IV)]=8,8·10<sup>-6</sup>M;

**Fig. 1a:** Einfluß des Lösungs-pH auf die nach der ohne Elektrodenspannung getätigten Tc(IV)-Anreicherung registrierbare Strippingpeakhöhe. [Tc(IV)]=9,75·10<sup>-6</sup>M; Grundelektrolyt: 0,1 M HNO<sub>3</sub>; TTA-Gehalt in der Kohlepaste: 20%; dE/dt: -12,5 mV·s<sup>-1</sup>;



**Fig. 2:**

Abhängigkeit der Höhe der an zwei Tc(IV)-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen nach rein chemischer Tc-Anreicherung registrierten Stripping-Peaks bei -40 mV von der Anreicherungszeit. [HNO<sub>3</sub>]=0,1M; TTA-Anteil in der Kohlepaste: 20%; dE/dt: -12,5 mV·s<sup>-1</sup>; Pulsamplitude: -100 mV;

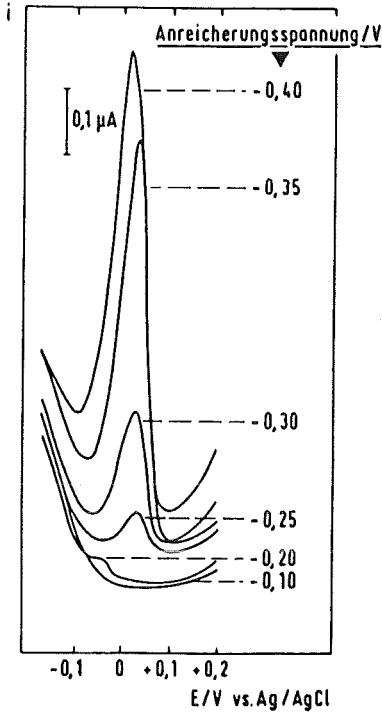


Fig. 3:

Abhängigkeit der an einer HCl-sauren Tc(IV)-Lösung nach elektrolytischer Tc-Anreicherung registrierten DP-Stripping-Peaks von der Anreicherungsspannung.  $[Tc(IV)] = 4,4 \cdot 10^{-7} M$ ;  $pH = 3,5$ ; TTA-Gehalt in der Kohlepaste: 25%; Anreicherungszeit: 120 s;  $dE/dt$ :  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; Puls-ampl.: 100 mV;

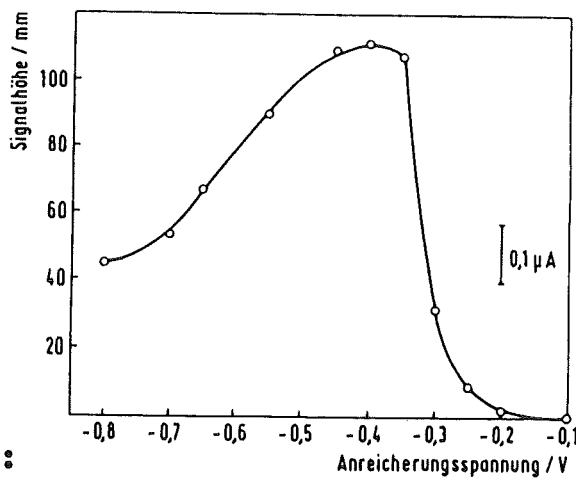


Fig. 4:

Abhängigkeit der an einer HCl-sauren Tc(IV)-Lösung registrierten DP-Strippingpeakhöhe bei ca. 30 mV von der Anreicherungsspannung. (Versuchsdaten wie unter Fig. 3).



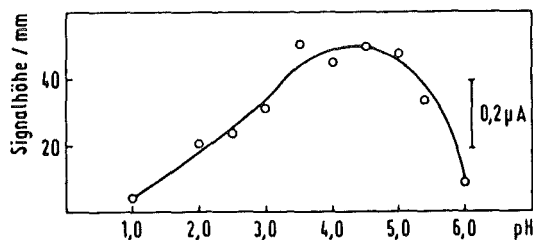


Fig. 5:

Abhängigkeit der an einer HCl-sauren Tc(IV)-Lösung nach elektrolytischer Anreicherung gemessenen strippingvoltammetrischen Signalhöhe bei 40 mV vom Lösungs-pH.  $[Tc(IV)] = 4,4 \cdot 10^{-7} M$ ; TTA-Gehalt in der Kohlepaste: 25%; Anreich.zeit: 120 s; Abscheidespannung:  $-0,4 V$ ;  $dE/dt$ :  $10 mV \cdot s^{-1}$ ; Pulsamplitude: 100 mV;

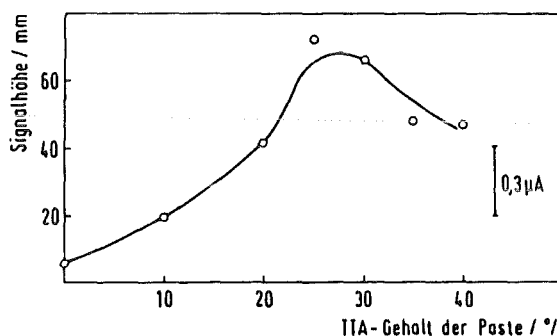


Fig. 6:

Abhängigkeit der strippingvoltammetrischen Signalhöhe bei ca. 30 mV vom TTA-Gehalt der Kohlepaste; elektrolytische Anreicherung des Tc aus HCl-saurer Tc(IV)-Lösung.  $[Tc(IV)] = 4,4 \cdot 10^{-7} M$ ; Lösungs-pH: 3,5; Anreich.zeit: 120 s; Elektrodenspannung:  $-0,4 V$ ;  $dE/dt$ :  $10 mV \cdot s^{-1}$ ; Pulsamplitude: 100 mV;

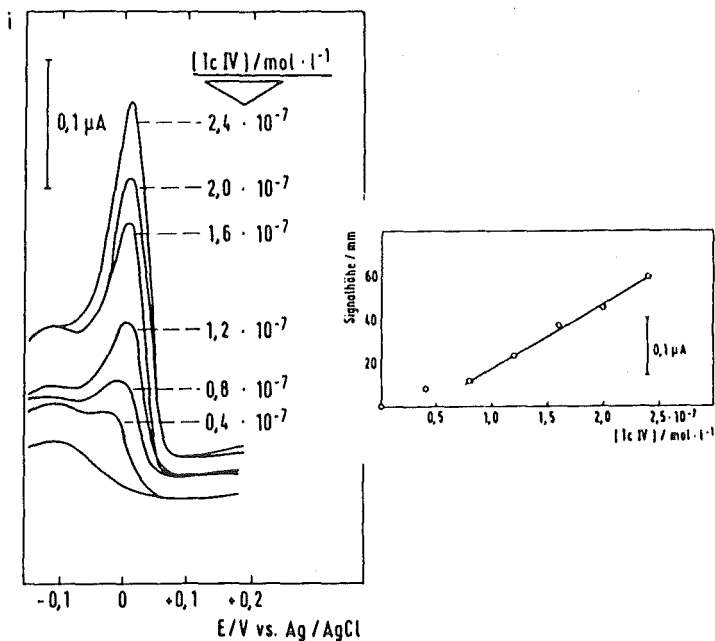


Fig. 7: Nach Aufstocken einer HCl-sauren Lösung mit bekannten Tc(IV)-Mengen im Anschluß an die elektrolytische Anreicherung registrierte Tc-Strippingvoltammogramme. Lösungs-pH: 3,0; Anreicherungszeit: 120 s; Anreich.potential:  $-0,4 V$ ;  $dE/dt$ :  $10 mV \cdot s^{-1}$ ; Pulsamplitude: 100 mV; TTA-Gehalt der Kohlepaste: 25 Gew.%;

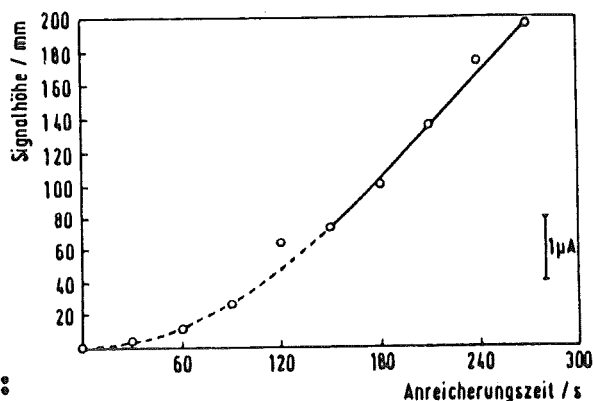


Fig. 8:

Nach elektrolytischer Tc-Anreicherung zunehmender Dauer an HCl-sauren Tc(IV)-Lösungen registrierte strippingvoltammetrische Signalhöhen.  $[Tc(IV)] = 1,6 \cdot 10^{-6} M$ ; Lösungs-pH: 3,5; Anreicherungs-spannung:  $-0,4 V$ ;  $dE/dt$ :  $10 mV \cdot s^{-1}$ ; Pulsamplitude:  $100 mV$ ; TTA-Geh. der Kohlepaste: 25 Gew.%;

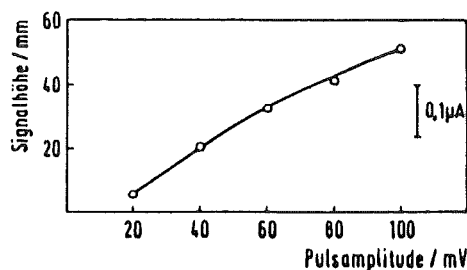


Fig. 9:

Abhängigkeit der nach Anreicherung des Technetiums an einer mit  $-0,4 V$  Spannung versehenen TTA-CPE in HCl-saurer Tc(IV)-Lösung messbaren DP-strippingvoltammetrischen Signalhöhe von der Pulsamplitude.  $[Tc(IV)] = 4,4 \cdot 10^{-7} M$ ; Lösungs-pH: 3,5; Anreich.zeit: 120 s;  $dE/dt$ :  $10 mV \cdot s^{-1}$ ; TTA-Geh. der Kohlepaste: 25%;

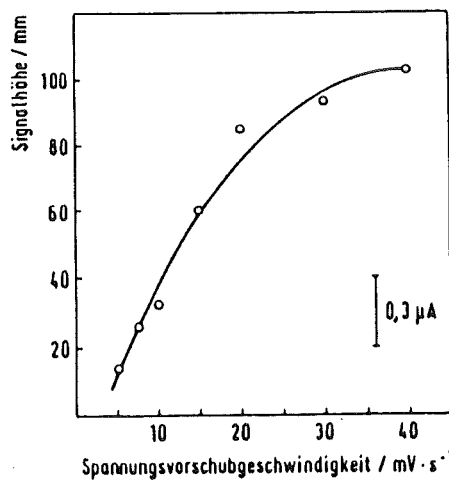


Fig. 10:

Einfluß der Spannungsvorschubgeschwindigkeit ( $dE/dt$ ) auf die Höhe des strippingvoltammetrischen Tc-Signals nach elektrolytischer Anreicherung aus HCl-saurer Tc(IV)-Lösung vom pH 3,5. Anreich.-zeit: 120 s;  $[Tc(IV)] = 4,4 \cdot 10^{-7} M$ ; Anreicherungs-spannung:  $-0,4 V$ ; Puls-ampl.:  $100 mV$ ; TTA-Gehalt d. Kohlepaste: 25%;

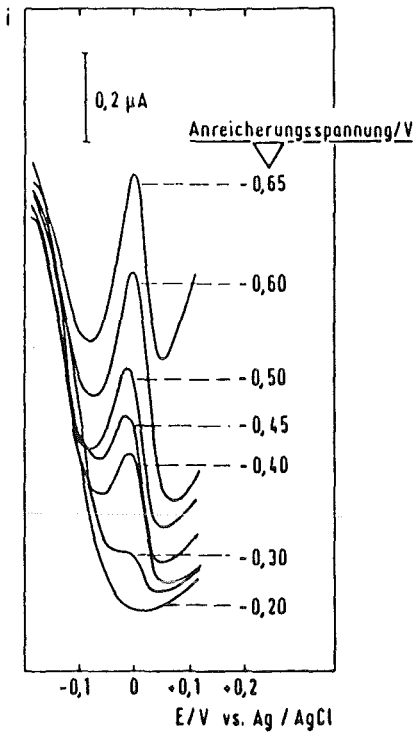


Fig. 11:

DP-Strippingvoltammogramme einer HCl-sauren Tc(VII)-Lösung vom pH 3,5 nach Anreicherung des Technetiums mit jeweils unterschiedlichen Elektrodenspannungen.  $[\text{Tc(VII)}]=4,6 \cdot 10^{-7}\text{M}$ ; Anreich.zeit: 120 s;  $dE/dt: 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; Pulsamplitude: 100 mV; TTA-Gehalt der Kohlepaste: 25 Gew.%;

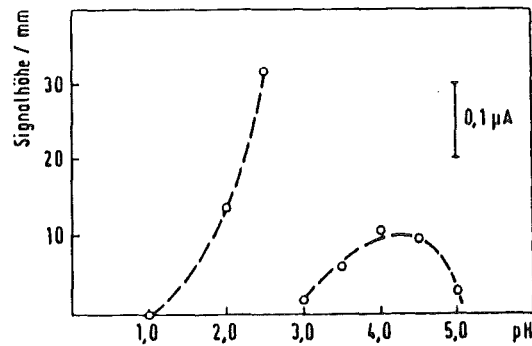


Fig. 12:

Einfluß des pH-Werts einer HCl-sauren Tc(VII)-Lösung auf die Höhe des DP-strippingvoltammetrischen Signals. Anreicherung jeweils bei -0,6 V.  $[\text{Tc(VII)}]=4,6 \cdot 10^{-7}\text{M}$ ; Anreich.zeit: 120 s;  $dE/dt: 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; Pulsamplitude: 100 mV; TTA-Geh. der Kohlepaste: 25 Gew.%;

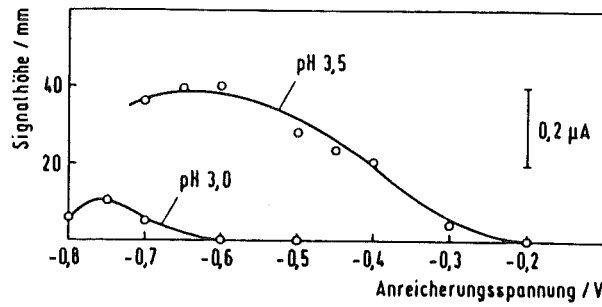


Fig. 13:

Abhängigkeit der an einer HCl-sauren Tc(VII)-Lösung mittels der TTA-CPE registrierten DP-strippingvoltammetrischen Signalhöhe von der Anreicherungs-spannung bei unterschiedlichen pH-Einstellungen. [Tc(VII)]= $4,6 \cdot 10^{-7}$ M; Anreich.zeit: 120 s;  $dE/dt$ :  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; Puls-amplitude: 100 mV; TTA-Gehalt der Kohlepaste: 25 Gew.%;

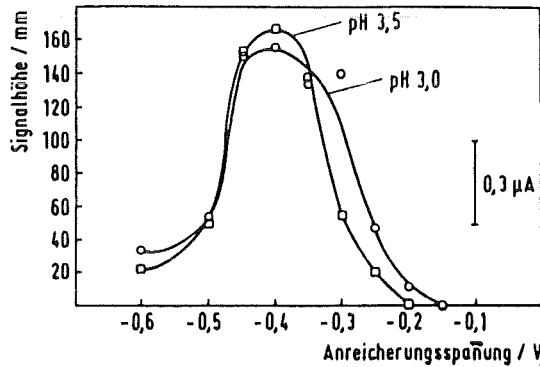


Fig. 14:

Abhängigkeit des an einer HCl-sauren Tc(IV)-Lösung mittels der TTA-CPE registrierten DP-strippingvoltammetrischen Signalhöhe von der Anreicherungs-spannung bei unterschiedlichen pH-Einstellungen. [Tc(IV)]= $1,7 \cdot 10^{-6}$ M; Anreich.zeit: 120 s;  $dE/dt$ :  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; Puls-amplitude: 100 mV; TTA-Geh. der Kohlepaste: 25 Gew.%;

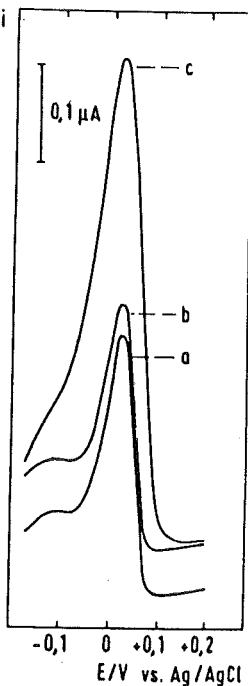


Fig. 15:

An einem salzsauren Gemisch von Tc(IV) und Tc(VII) nach Anreicherung mit unterschiedlichen Reduktionsspannungen registrierte DP-Strippingvoltammogramme. a): [Tc(IV)]= $2,4 \cdot 10^{-7}$ M; kein Tc(VII); b) und c): [Tc(IV)]= $2,4 \cdot 10^{-7}$ M; [Tc(VII)]= $2,3 \cdot 10^{-7}$ M; Anreicherungs-spannung: a) und b): -0,4 V; c): -0,6 V; Lösungs-pH: 3,3; Anreicherungszeit: 120 s;  $dE/dt$ :  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; Pulsamplitude: 100 mV; TTA-Gehalt der Kohlepaste: 25 Gew.%;

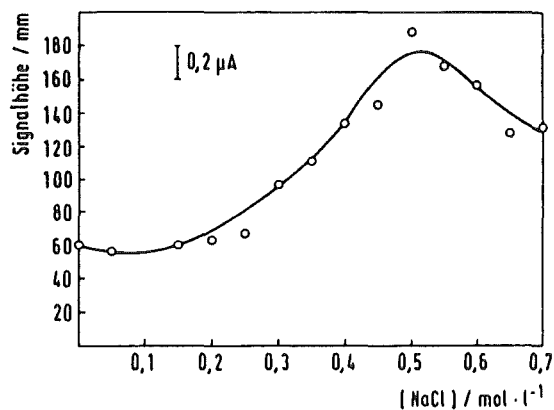


Fig. 16:

Einfluß der Kochsalzkonzentration auf die Höhe des DP-stripping-voltammetrischen Tc-Signals nach elektrolytischer Anreicherung aus HCl-sauren Tc(IV)-Lösungen vom pH 3,5. [Tc(IV)]= $1,7 \cdot 10^{-6}$ M; Anreicherungszeit: 120 s; Elektrolysespannung: -0,4 V; dE/dt:  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; Pulsamplitude: 100 mV; TTA-Gehalt der Kohlepaste: 25 Gewichts %;

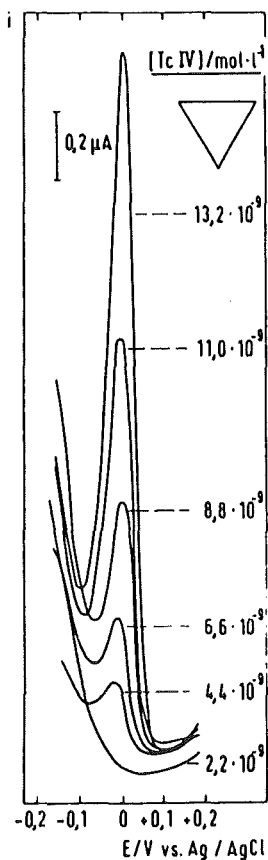


Fig. 17:

DP-Strippingvoltammogramme von kochsalzhaltigen, HCl-sauren Lösungen von Tc(IV) sehr geringer Konzentrationen vom pH 3,5 nach elektrolytischer Anreicherung bei -0,4 V. [NaCl]=0,1M; Anreicherungszeit: 120 s; dE/dt:  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; Pulsamplitude: 100 mV; TTA-Gehalt der Kohlepaste: 25 Gew. %;