

KfK 4524
Februar 1989

**Versuche zur
strippingvoltammetrischen
Bestimmung von Tc (VII) mit
Hilfe einer mit einem
Tetraphenylarsoniumchlorid-
Derivat chemisch modifizierten
Glaskohlenstoffelektrode**

R. Dick, H. Ruf, H. J. Ache
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 4524

Versuche zur strippingvoltammetrischen Bestimmung von Tc(VII)
mit Hilfe einer mit einem Tetraphenylarsoniumchlorid-Derivat
chemisch modifizierten Glaskohlenstoffelektrode

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

Versuche zur strippingvoltammetrischen Bestimmung von Tc(VII) mit Hilfe einer mit einem Tetraphenylarsoniumchlorid-Derivat chemisch modifizierten Glaskohlenstoffelektrode

Zusammenfassung

Eine Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode beschichteten wir zwecks selektiver Anreicherung von Technetiumspuren auf ihrer Oberfläche mit einem aus Vinylpyridin und Vinylferrocen gewonnenen Copolymerisat, an dessen mit Methyljodid quartärisierten Stickstoffzentren mit Per-technetat spezifisch reagierendes Tetraphenylarsoniumchlorid in Form des Sulfo-Derivats ionogen fixiert war. Das Anreicherungsvermögen und das strippingvoltammetrische Verhalten von Tc(VII) auf der so modifizierten Elektrodenfläche wurden untersucht; ebenso die Auswirkung abgewandelter Verfahrensweisen bei der Elektrodenmodifizierung auf den Anreicherungseffekt, z.B. Einflüsse verschiedener Beschichtungszeiten wie auch Reaktionszeiten bei der Inkorporierung des Sulfonats in die Polymerschicht.

Nach der Anreicherung, die erwartungsgemäß wohl auf einer Reaktion des Per-technetations mit der Tetraphenylarsoniumgruppe auf der Elektrodenoberfläche beruht, wurde in einem kathodischen Potentialscan ein Strippingpeak registriert, dessen Lage und Größe stark von Zusammensetzung und pH-Wert der verwendeten Meßlösung abhängen. Die intensivsten Stromsignale wurden in alkalischen Kochsalzlösungen registriert und lagen bei -750 bis -780 mV vs. Ag/AgCl. Die kleinste nachgewiesene Tc-Konzentration lag bei 1×10^{-8} M.

Stripping voltammetry of Technetium(VII) by means of a glassy carbon electrode chemically modified with a TPAC loaded copolymer film

Summary

Tetraphenylarsonium chloride (TPAC) as a specifically complexing reagent for pertechnetate ions has been immobilized on the surface of a glassy carbon disk electrode (GCE) by means of a copolymer film prepared from vinylpyridine and vinylferrocene. Immobilization was obtained by anionic exchange reaction between TPAC carrying a negatively charged sulfo group and the pyridine groups quaternized with methyl iodide on the copolymer electrodeposited at the electrode material. This procedure permitted chemical preconcentration of technetium on the electrode surface. After the enrichment step a cathodic stripping voltammetric scan in the DP mode was applied, during which a current peak at -750 mV (vs. Ag/AgCl) was registered, likely due to the reduction of Tc(VII).

The influence of different electrode modification procedures on the height of the stripping peak was examined. The dependence of the signal height on the electrode coverage with the quaternized copolymer, the reaction time for incorporation of the sulfonated ligand, the enrichment time of technetium, and the pH and composition of the measurement solution are shown. A detection limit of 1×10^{-8} M Tc(VII) could be reached in an alkaline and rather dilute NaCl solution after 5 min enrichment time.

Inhaltsverzeichnis

	S.
1. Einleitung	3
2. Experimentelles	5
2.1. Herstellung des quartärisierten Copolymerisats zur Elektrodenbeschichtung	5
2.2. Herstellung des Liganden	5
2.3. Modifizierung der Elektrode und Anreicherung von Technetium	6
2.4. Durchführung der strippingvoltammetrischen Messungen	6
3. Beobachtete Einflüsse verschiedener Versuchsparameter auf die vom Technetium gelieferten Stromsignale	7
3.1. Abhängigkeit von der Tc(VII)-Konzentration	7
3.2. Einfluß der Beschichtungszeit	10
3.3. Einfluß der Inkorporationszeit	11
3.4. Einfluß der Anreicherungszeit	12
3.5. Einfluß des pH-Werts der Meßlösung	13
3.6. Einfluß der Zusammensetzung der Meßlösung	15
3.7. Einfluß der Rührgeschwindigkeit	17
3.8. Haltbarkeit der Elektrodenbeschichtung	18
4. Literatur	18

1. Einleitung

Bei der Entwicklung geeigneter Elektroden zur selektiven und empfindlichen strippingvoltammetrischen Metallionenbestimmung greift man zur Modifizierung der aktiven Elektrodenfläche zwecks einer Anreicherung durch chemische Reaktion u.a. auf bewährte Solventextraktionsmittel zurück. Ein ausgezeichnetes Extraktionsmittel für Technetium(VII), welches strippingvoltammetrisch möglichst selektiv und empfindlich bestimmt werden soll, ist bekanntlich Tetraphenylarsoniumchlorid (TPAC), womit selbst die im Zusammenhang mit der Analyse von Reprocessingproben zuweilen erforderliche Abtrennung aus salpetersauren Lösungen gelingt [1]. Es war deshalb naheliegend, zur Anreicherung und strippingvoltammetrischen Bestimmung des Technetiums eine mittels dieses Reagenzes modifizierte Elektrode zu Hilfe zu nehmen. Durch das bei manchen Modifizierungen praktikierbare simple Eindampfen und Trocknen der Reagenzlösung auf der Elektrode läßt sich eine Modifizierung mit TPAC infolge der Wasserlöslichkeit dieses Stoffes allerdings nicht vornehmen. Relativ stabile Fixierungen modifizierender Substanzen auf der Elektrode sind indes durch chemische Verknüpfung des Reagenzes mit einem die Elektrodenfläche überziehenden Copolymerisat mit Vinylferrocen erzielt worden [2], wobei über letztere Komponente mit dem elektroaktiven Eisenatom die erforderliche Kontrolle der Elektrodenbeschichtung eleganterweise voltammetrisch erfolgen kann. Die Herstellung und das Testen einer mittels eines Vinylferrocen-Copolymerisats mit der Tetraphenylarsoniumgruppe modifizierten technetiumspezifischen, in wäßrigen Lösungen auch beständigen Elektrode sind Gegenstand von uns begonnener Arbeiten.

Grundsätzlich kann das fragliche Reagenz dabei auf zwei Arten an das Polymernetz gebunden werden:

a) durch ionogene Verknüpfung eines Sulfonsäurederivats des TPAC mit einem Vinylferrocenvinylpyridinopolymerisat, dessen Stickstoffzentren mit Methyljodid quartärisiert sind;

b) durch Copolymerisation eines Vinylderivats des TPAC mit dem Vinylferrocen.

Hinsichtlich der erstgenannten Art der TPAC-Fixierung liegen bereits experimentelle Ergebnisse vor, über welche hier berichtet wird. Versuche zur TPAC-Modifizierung nach der zweiten genannten Art sind später vorgesehen.

Zur Verwirklichung der Elektrodenmodifizierung wurde Tetraphenylarsoniumchlorid an einem seiner Benzolringe mit einer Sulfogruppe versehen und anschließend an das quartärisierte Copolymerisat ionogen gebunden. Die Quartärisierung des Polyvinylpyridinvinylferrocens erfolgte gemäß [2] durch Methylierung mit Methyljodid.

Die chemische Modifizierung der für die Experimente ausgewählten Glaskohlenstoffelektrode (GCE) sollte in folgenden zwei Schritten vonstatten gehen:

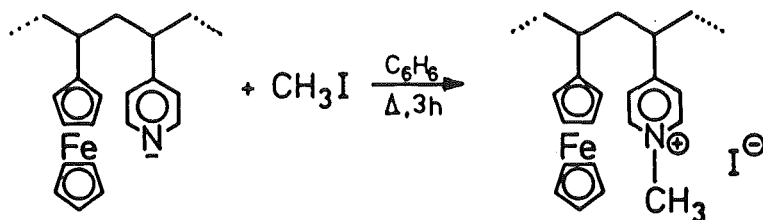
1. Beschichtung der Glaskohlenstoffelektrode mit quartärisiertem Polyvinylpyridinvinylferrocen. Dies gelingt nach [2] durch Eintauchen einer unter 0.7 V Spannung stehenden Platin- oder Glaskohlenstoffelektrode in eine entsprechende Produktlösung.
2. Inkorporation des Liganden, bestehend aus Sulfophenyl-triphenylarsoniumchlorid, durch Eintauchen der beschichteten Elektrode in eine Lösung des Liganden.

Bei den sich anschließenden Versuchen sollte an den Ligandmolekülen eine Anreicherung von Tc(VII) stattfinden, von dem im Laufe der nachfolgenden kathodischen Spannungsänderung aufgrund elektrolytischer Reduktion ein strippingvoltammetrisches Signal erwartet wurde.

2. Experimentelles

2.1. Herstellung des quartärisierten Copolymerisats zur Elektrodenbeschichtung

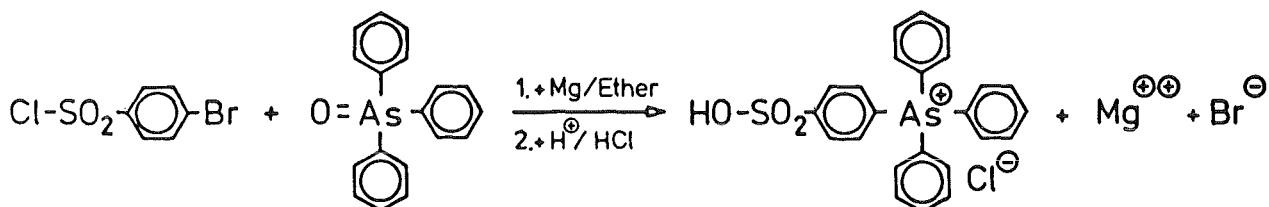
Zur Beschichtung der Arbeitselektrode wurde gemäß [2] Polyvinylpyridinvinylferrocen hergestellt, das an den Stickstoffatomen des Pyridins unter Kationbildung methyliert wurde, damit sich anionische Liganden ionogen an solche Zentren binden lassen. Die Methylierung beruht auf folgender Reaktion mit Methyljodid:



Das bei dieser Umsetzung mit 89% Ausbeute erhaltene Produkt ist ein ockerbraunes, im Gegensatz zur Ausgangssubstanz nicht in Benzol lösliches Pulver.

2.2. Herstellung des Liganden

Die Derivatisierung von Tetraphenylarsoniumchlorid erfolgte mittels einer Grignardreaktion in wasserfreiem Ether. Die Vorgehensweise war an die der Darstellung von Tetraphenylarsoniumchlorid gemäß [3] und [4] angelehnt.



Erhalten wurde ein weißes Pulver, das sich entsprechend seinem Salzcharakter leicht in Wasser, aber nicht in organischen Lösungsmitteln löst (Schmelzpunkt $> 300^{\circ}\text{C}$).

2.3. Modifizierung der Elektrode und Anreicherung von Technetium

Das methylierte Copolymerisat wurde in Dichlormethan gelöst (1mg/ml), dem als Leitelektrolyt Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP, 0.1M) zugesetzt war. Die Beschichtung erfolgte durch Anlegen einer Spannung von 0.7 V (vs. Ag/AgCl/LiCl sat. in Ethanol). Zur Inkorporation des Liganden wurde die solchermaßen beschichtete Elektrode in eine wäßrige Lösung von Sulfophenyl-triphenyl-arsoniumchlorid getaucht (10^{-2} M). Danach erfolgte ebenfalls durch einfaches Eintauchen der Elektrode in eine Lösung von Tc(VII) dessen Anreicherung. Zwecks Umwälzung der Lösungen wurde die Elektrode sowohl während der Beschichtungsprozedur als auch während Inkorporation und Anreicherung rotiert. Jedem Arbeitsschritt folgte ein Abspülen der Elektrode mit Wasser, sowie das Trocknen derselben. Um die verbrauchte Beschichtung vollständig zu entfernen, war es notwendig, die Elektrode vor ihrer Regenerierung mit Aluminiumoxid zu polieren.

2.4. Durchführung der strippingvoltammetrischen Messungen

Die strippingvoltammetrischen Messungen wurden an einem Polarecord 506 in Verbindung mit dem VA-Stand 663 als Meßplatz und einem VA-Controller E608 durchgeführt. Sämtliche Geräte und Elektroden sind Produkte der Fa. Metrohm. Die übliche Dreielektroden-Anordnung bestand aus der modifizierten Arbeitselektrode mit Glaskohlenstoff als Substrat, der Bezugselektrode (Ag/AgCl/3M KCl) und einem Glaskohlenstoffstab als Hilfselektrode. Störender Sauerstoff wurde vor jeder Messung durch zehnminütiges Einleiten von Stickstoff (99.9995%) in die Meßlösung entfernt. Der Spannungsvorschub erfolgte zur Reduktion des angereicherten Tc(VII) in negativer Richtung.

3. Beobachtete Einflüsse verschiedener Versuchsparameter auf die vom Technetium gelieferten Stromsignale

Im folgenden werden die Einflüsse von Tc(VII)-Konzentration, Vorgehensweise bei der Elektrodenmodifizierung, Anreicherungsverhalten und anderen Parametern auf die Höhe des registrierten Strippingpeaks dargestellt.

3.1. Abhängigkeit von der Tc(VII)-Konzentration

Nach getätigter Anreicherung des Tc(VII) wird die beladene Elektrode in die Meßzelle überführt und hier einem kathodischen Potentialvorschub unterworfen, wobei ein strippingvoltammetrisches Signal bei -780 mV beobachtet wird. Die kleinste Tc-Konzentration, die hierbei noch registriert werden kann, ist 1×10^{-8} M (siehe Abb. 1).

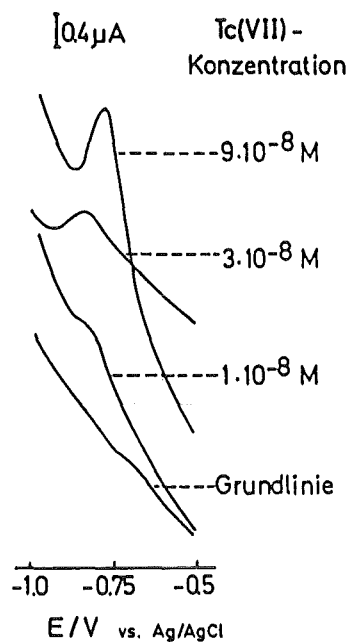


Abb. 1: Strippingvoltammogramme, die nach 5-minütiger Anreicherung in verschieden konzentrierten Tc(VII)-Lösungen erhalten

wurden.

Beschichtungszeit: 1 min, Inkorporationszeit: 5 min,

Pulsamplitude: -80 mV, Scan rate: -12.5 mV/s,

Grundelektrolyt: 0.01M NaCl/0.005M NaOH.

Wie in Abb. 2 zu sehen ist, besteht über annähernd 2 Zehnerpotenzen der Tc-Konzentration ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Signalhöhe (—). Bei höheren Konzentrationen beobachtet man eine Abflachung der Kurve, die einen Sättigungseffekt an der für die Anreicherung verfügbaren Elektrodenfläche vermuten läßt (- - -).

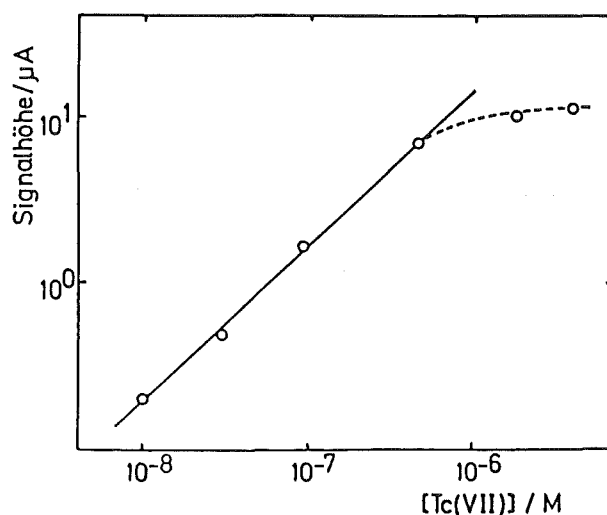


Abb. 2: Abhängigkeit der Höhe des strippingvoltammetrischen Signals von der Tc(VII)-Konzentration.

Meßparameter: siehe Abb. 1.

Wird durch Verlängerung der Inkorporationszeit die Zahl der auf der Elektrode verfügbaren Liganden und somit die Kapazität erhöht, so herrscht innerhalb eines schmäleren Bereichs auch noch bei relativ hoher Tc(VII)-Konzentration (ca. 10^{-6} M) eine lineare Beziehung zwischen Signalintensität und Technetiummenge (siehe Abb. 3).

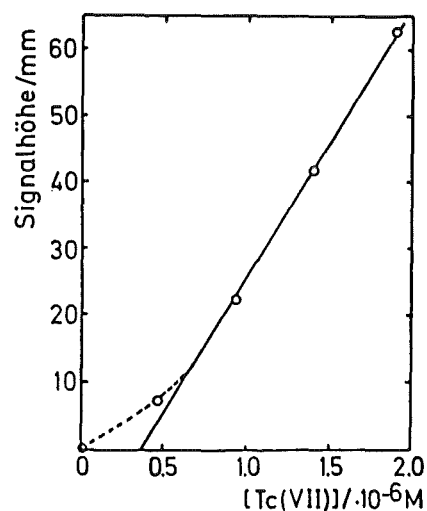


Abb. 3: Abhängigkeit der Höhe des strippingvoltammetrischen Signals von der Tc(VII)-Konzentration.

Beschichtungszeit: 1 min, Inkorporationszeit: 15 min,
Anreicherungszeit: 5 min, Scan rate: -12.5 mV/s,
Pulsamplitude: -100 mV, Grundelektrolyt: 0.01M HCl.

3.2. Einfluß der Beschichtungszeit

Während der Beschichtung der Elektrode mit quartärisiertem Polyvinylpyridinvinylferrocen entsteht auf der Elektrodenoberfläche ein mehr oder weniger dünner Polymerfilm. Wie aus Abb. 4 hervorgeht, haben bereits kurze Beschichtungszeiten (ca. 20 s) beachtliche Anreicherungs-effekte zur Folge, welche sich durch intensive strippingvoltammetrische Peaks bemerkbar machen, während ohne die Beschichtung überhaupt keine Tc-Anreicherung stattfindet. Andererseits verringert sich nach längeren Beschichtungszeiten die strippingvoltammetrische Signalthöhe, möglicherweise durch eine mit der Schichtdicke zunehmende Isolierung der Elektrodenoberfläche.

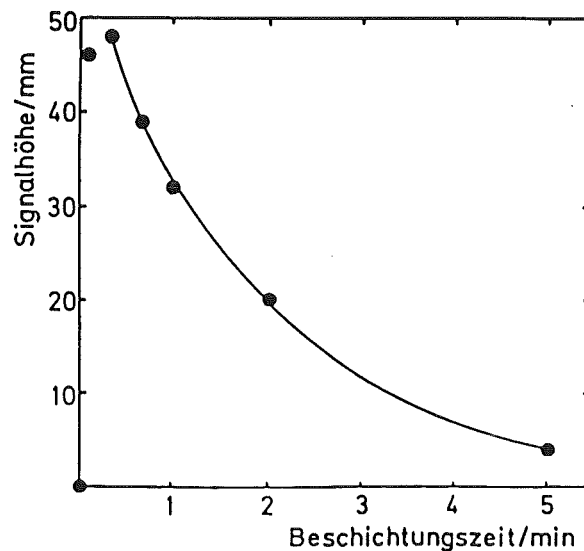


Abb. 4: Abhängigkeit der Höhe des strippingvoltammetrischen Signals von der Beschichtungszeit.

[Tc(VII)]= 9.3×10^{-7} M, Inkorporationszeit: 5 min,
Anreicherungszeit: 5 min, Scan rate: -12.5 mV/s,
Pulsamplitude: -80 mV, Grundelektrolyt: 0.01M HCl.

3.3. Einfluß der Inkorporationszeit

Während der Inkorporationsphase wird der Ligand, im vorliegenden Fall das sulfonierte Tetraphenylarsoniumderivat, ionogen an das Copolymerisat gebunden. Die betreffende Reaktion verläuft offenbar ziemlich rasch, da schon nach wenigen Minuten Inkorporationszeit infolge ergiebiger Tc-Anreicherungen intensive Strippingpeaks registriert werden können. Ein weiterer Anstieg der Signalthöhe wird schon nach 2 min Inkorporationszeit nicht mehr beobachtet (siehe Abb. 5). Andererseits wird auch dann ein Strippingpeak registriert, wenn kein Ligand inkorporiert wurde. Dies ist vermutlich auf eine direkte ionogene Verknüpfung des negativ geladenen Pertechnetations mit dem methylierten Pyridiniumkation zurückzuführen.

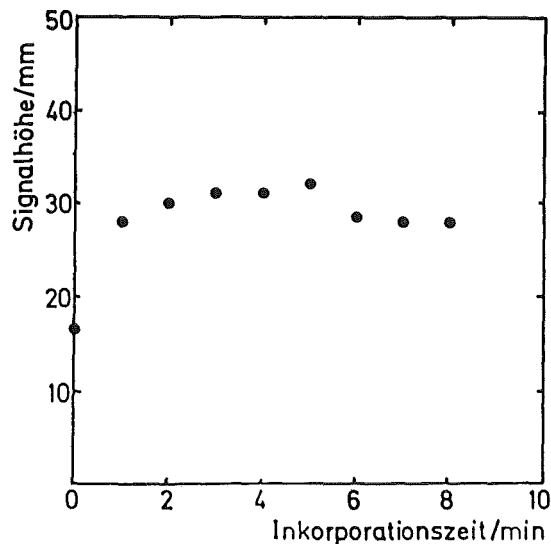


Abb. 5: Abhängigkeit des strippingvoltammetrischen Signals von der Inkorporationszeit.

[Tc(VII)] = 9.3×10^{-7} M, Beschichtungszeit: 1 min,

Anreicherungszeit: 5 min, Pulsamplitude: -80 mV,

Scan rate: -12.5 mV/s, Grundelektrolyt: 0.01M NaCl/0.005M

NaOH.

3.4. Einfluß der Anreicherungszeit

Da anzunehmen ist, daß während längerer Anreicherungszeiten mehr Technetium an den aktiven Zentren der Elektrodenoberfläche gebunden wird, sollten die registrierbaren Strippingpeaks mit der Anreicherungszeit größer werden. Daß dies in der Praxis tatsächlich der Fall ist, zeigt Abbildung 6.

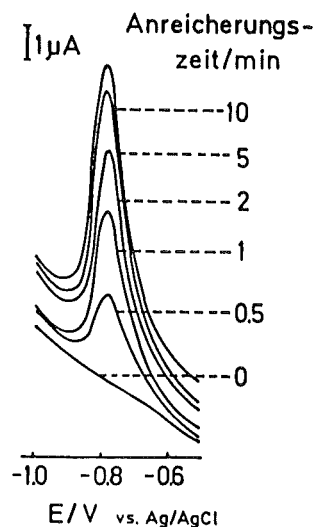


Abb. 6: Nach unterschiedlich langer Anreicherungszeit mit TcO_4^- erhaltene Strippingvoltammogramme.
[Tc(VII)]= 1.4×10^{-6} M, Beschichtungszeit: 20 s,
Inkorporationszeit: 5 min, Scan rate: -12.5 mV/s,
Pulsamplitude: -80 mV, Grundelektrolyt: 0.01M NaCl/
0.005M NaOH.

Die Auftragung der Signalhöhe gegen die Anreicherungszeit zeigt allerdings (Abb. 7), daß der Anstieg der Peakhöhe nicht linear erfolgt, sondern mit größer werdenden Zeitspannen abflacht. Dies deutet auf eine Absättigung der anreicherungs-fähigen Zentren der Elektrodenoberfläche hin. Da das Abflachen jedoch auch bei relativ kleinen Tc-Konzentrationen beobachtet wird, mag die Gleichgewichtseinstellung bei der Reaktion des Pertechnetats mit dem Tetraphenylarsonium-Derivat hier eine Rolle spielen.

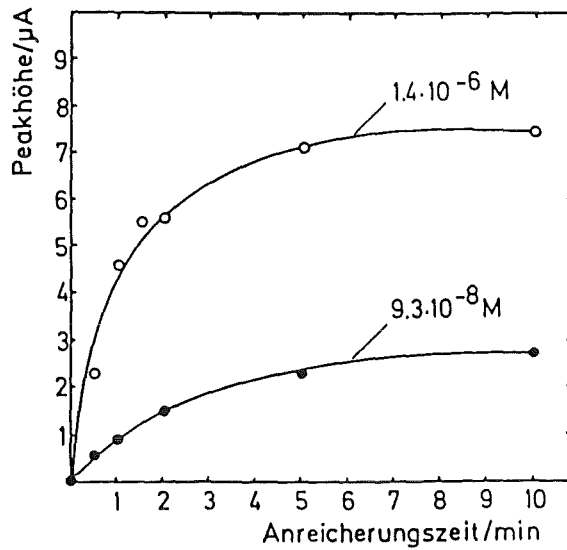


Abb. 7: Abhängigkeit des strippingvoltammetrischen Signals von der Anreicherungszeit bei zwei verschiedenen Tc(VII)-Konzentrationen.

Meßparameter: siehe Abb. 6.

3.5. Einfluß des pH-Werts der Meßlösung

Der pH-Wert der Meßlösung hat einen großen Einfluß auf Lage und Höhe des registrierten Strippingpeaks. In sauren Lösungen mit pH 1-3 tritt ein relativ schwach ausgeprägtes Signal im Potentialbereich von -450 bis -520 mV auf. Die Peakpotentiale verschieben sich jedoch zu Werten, die zwischen -750 und -780 mV liegen können, wenn die Meßlösung einen pH-Wert zwischen 4 und 14 besitzt. Darin dürfte die pH-Abhängigkeit des Reduktionspotentials von Pertechetat zum Ausdruck kommen.

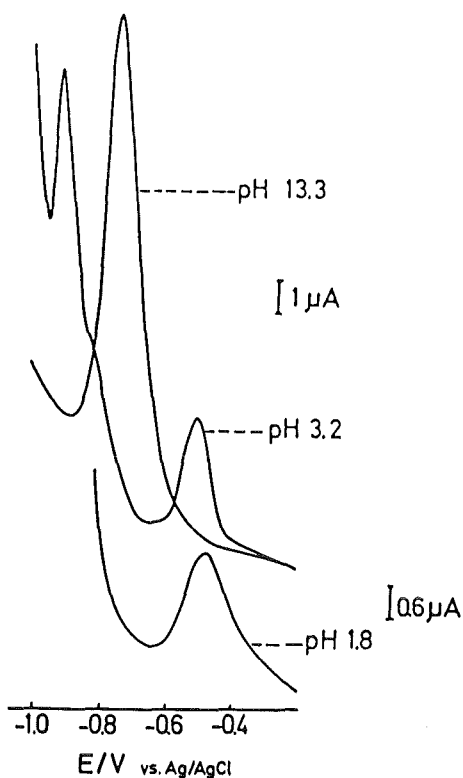


Abb. 8: An der mit Pertechetat beladenen Elektrode bei verschiedenen pH-Werten der Meßlösung erhaltene Strippingvoltammogramme.
[Tc(VII)]= 9.3×10^{-7} M, Beschichtungszeit: 20 s,
Inkorporationszeit: 5 min, Anreicherungszeit: 5 min,
Scan rate: -12.5 mV/s, Pulsamplitude: -80 mV,
Grundelektrolyt: 0.01M NaCl.

In Abbildung 8 sind drei für verschiedene pH-Bereiche typische Voltammogramme dargestellt. Es fällt hier auf, daß im mäßig sauren Gebiet (pH 3.2) neben dem auch bei pH 1.8 beobachteten Peak noch ein solcher mit einer bedeutend negativeren Potentiallage (etwa -0.9 V) auftritt. Beim Vergleich der Signalintensitäten beachte man, daß das bei pH 1.8 aufgenommene Voltammogramm mit einer größeren Empfindlichkeit registriert ist.

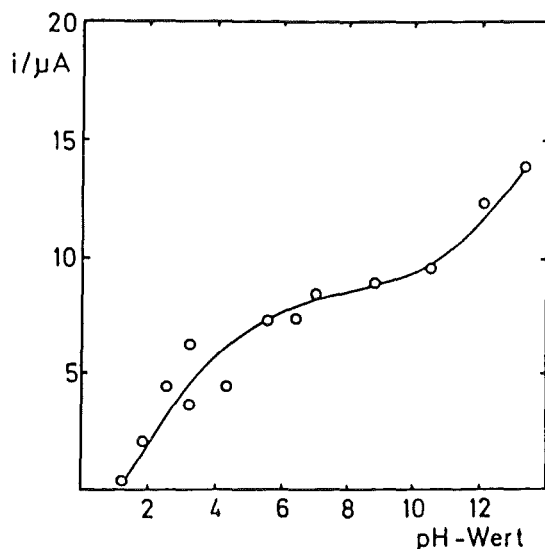


Abb. 9: Abhängigkeit der Höhe des strippingvoltammetrischen Signals vom pH-Wert der Meßlösung.

Meßparameter: siehe Abb. 8.

Die pH-Abhängigkeit der Signalthöhe ist in Abb. 9 ohne Berücksichtigung der Signallage dargestellt.

3.6. Einfluß der Zusammensetzung der Meßlösung

Außer dem pH-Wert hat auch die Zusammensetzung der Meßlösung einen Einfluß auf die Lage und Höhe des Signals. An Tab. 1 läßt sich ablesen, welche Werte sich mit den verschiedenen getesteten Grundelektrolyten ergaben. In Abb. 10 sind in Lösungen unterschiedlicher Säuren aufgenommene Voltammogramme wiedergegeben. Es fällt auf, daß in Perchlorsäure trotz gewählter höherer Meßempfindlichkeit kein Signal zu erkennen ist.

Tabelle 1:

Grundelektrolyt	Peakhöhe/ μA	Peaklage/mV
NaCl, 0.01M	11.6	-780
HCl, 0.01M	5.7	-450
HNO ₃ , 0.01M	2.4	-430
HClO ₄ , 0.01M	-	-
H ₂ SO ₄ , 0.01M	1.3	-460
NH ₃ , 0.01M	0.2	-830
Acetatpuffer (pH4.66)	3.1	-560
Phosphatpuffer (pH6.88)	1.4	-670
Puffer (Metrohm pH9)	3.3	-760

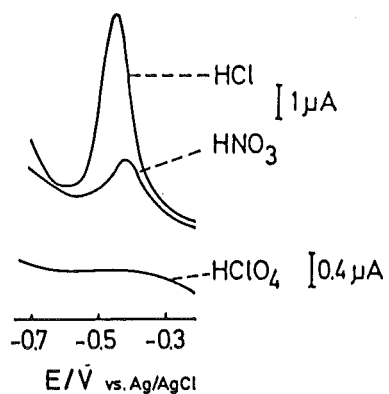


Abb. 10: In Lösungen verschiedener Säuren (0.01 M) an der mit Tc(VII) beladenen Elektrode erhaltene Strippingvoltammogramme.
 $[\text{Tc}(\text{VII})]=1.4 \times 10^{-6}$ M, Beschichtungszeit: 20 s,
 Inkorporationszeit: 5 min, Anreicherungszeit: 5 min,
 Scan rate: -12.5 mV/s, Pulsamplitude: -80 mV.

3.7. Einfluß der Rührgeschwindigkeit

Wie aus Abb. 11 hervorgeht, ist die Anreicherung von Tc(VII) umso effektiver, je größer die Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode ist. Diese Beobachtung ist darauf zurückzuführen, daß durch stärkeres Rühren mehr Technetium an die Elektrodenoberfläche transportiert wird. Zur optimalen Präparation der Elektrode vor der Anreicherung wurde sie während Beschichtung und Inkorporation mit der am verwendeten Gerät maximal möglichen Geschwindigkeit von 3000 Umdrehungen pro Minute rotiert.

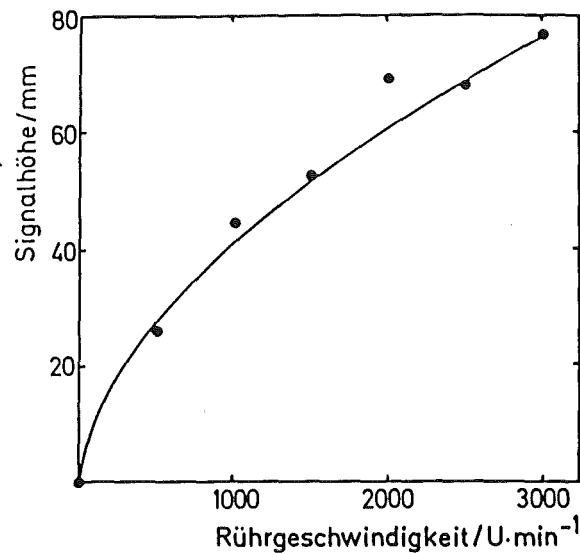


Abb. 11: Abhängigkeit der Höhe des strippingvoltammetrischen Signals von der Rotationsgeschwindigkeit während der Anreicherung von Technetium.

[Tc(VII)] = 9.32×10^{-7} M, Beschichtungszeit: 60 s,
Inkorporationszeit: 5 min, Anreicherungszeit: 5 min,
Scan rate: -12.5 mV/s, Pulsamplitude: -80 mV,
Grundelektrolyt: 0.01 M NaCl/0.005 M NaOH.

Um möglichst große Signalausbeuten zu erhalten, wurde die Elektrode während der Anreicherung bei allen in den Abschnitten 3.1. bis 3.6. beschriebenen Experimenten mit 3000 U/min rotiert.

3.8. Haltbarkeit der Elektrodenbeschichtung

Die mit ein und derselben beschichteten Elektrode erzielbare Reproduzierbarkeit der Meßresultate läßt noch zu wünschen übrig. Mit eine Ursache dafür ist gewiß, daß einmal auf der Elektrodenfläche akkumuliertes Technetium bei der Messung nicht vollständig "gestrippt" wird. Verbliebene Technetiumreste können zwar durch kurzzeitige (ca. 60 s) Anwendung einer Reinigungsspannung (-1.0 V) entfernt werden, doch beeinträchtigt diese Maßnahme die Qualität der Beschichtung nicht unerheblich, was sich bei den nachfolgenden Messungen bemerkbar macht. Dieses Problem der mangelhaften Stabilität ist aus der Literatur [5] bekannt; u.a. zu dessen Lösung sind weitere Experimente vorgesehen.

4. Literatur

- [1] R.N.Singh, A.Krüger, K.H.Lieser; Radiochim.Acta, 26(1979), 197.
- [2] A.R.Guadalupe, H.D.Abruna; Anal.Chem., 57(1985), 142.
- [3] F.F.Blicke, E.Monroe; J.Amer.Chem.Soc., 57(1935), 720.
- [4] R.L.Shriner, C.N.Wolf; Org.Synth., 30(1959), 95.
- [5] L.M.Wier, A.R.Guadalupe, H.D.Abruna; Anal.Chem., 57(1985), 2009.