

KfK 4634
Oktober 1989

Strippingvoltammetrie des Technetiums an einer mit TOA modifizierten Kohlepastelektrode

H. Ruf, K. Schorb
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M K A R L S R U H E

Institut für Radiochemie

KfK 4634

Strippingvoltammetrie des Technetiums
an einer mit TOA modifizierten Kohlepastelektrode

H. Ruf und K. Schorb

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

Zusammenfassung

Kleine Technetiumkonzentrationen wurden DP-strippingvoltammetrisch mittels einer mit Tri-n-octylamin modifizierten Kohlepastelektrode (TOA-CPE) gemessen. Die Voranreicherung des Elements auf der aktiven Elektrodenfläche beruht dabei auf der in HCl-sauren Lösungen erfolgenden chemischen Bindung des Technetiumanions an das als flüssiger Anionenaustauscher fungierende Amin und wird durch Eintauchen der Elektrode in eine gerührte 2M HCl-saure Probenlösung erzielt. Sowohl Tc-IV, welches in chloridhaltigen Lösungen als TcCl_6^{2-} vorliegt, als auch 7-wertiges Technetium enthaltendes Pertechetat (TcO_4^-) werden hierbei deponiert. Ihre im Anschluß an die Abscheidung registrierten kathodischen Strippingvoltammogramme unterscheiden sich allerdings erheblich voneinander. Ein charakteristisches, gut auswertbares Strippingvoltammogramm liefert das 4-wertige Technetium mit einem prominenten Stromsignal bei -280 mV (vs. Ag/AgCl). Die Auswertung des mit Tc-VII erhältlichen komplexeren Voltammogramms ist problematisch. Anreicherung und Bestimmung des gesamten Technetiums mittels der TOA-CPE sind aber nach einer u.a. mit Ascorbinsäure in der Wärme leicht bewerkstelligbaren Reduktion zu Tc-IV möglich. Tc-Konzentrationen bis herab zu $4 \cdot 10^{-8}$ M lassen sich bestimmen.

Stripping Voltammetry of Technetium Using a TOA Modified Carbon Paste Electrode

Summary

Low concentrations of technetium have been measured DP-stripping-voltammetrically using a carbon paste electrode modified with tri-n-octylamine (TOA-CPE). Preconcentration of the metal ion on the electrode surface accomplished by dipping of the latter in the sample solution which is 2M in HCl, relies on the chemical reaction with the amine acting as a liquid anion exchanger. Both, Tc-IV occurring as the TcCl_6^{2-} ion in chloride solutions as well as Tc-VII hereby are deposited. Measurements following deposition yield voltammograms of essentially different shapes for the two Tc species. With Tc-IV a characteristic curve with a prominent current signal at -280 mV (vs. Ag/AgCl) is obtained which can be evaluated for Tc quantitation. However, starting from Tc-VII, complex voltammograms are registered not allowing direct technetium assays. Nevertheless, after reduction to Tc-IV, e.g. by means of ascorbic acid, also Tc-VII can be quantified reliably by the method described, the lower detection limit for both oxidation states being about $4 \cdot 10^{-8}$ M.

1. Einführung

Zu den langlebigen, in Kernreaktoren anfallenden lästigen Spaltprodukten gehört das Technetiumisotop Tc-99 ($T_{1/2} = 2,1 \times 10^5$ a). Zur Vermeidung seiner Ausbreitung in der Umwelt ist selbstredend eine Überwachung unumgänglich. Nicht zuletzt im Zusammenhang mit notwendigen Untersuchungen zur Entsorgung des Nuklearabfalls haben mithin analytische Verfahren für die Erfassung von Technetiumspuren ihre Bedeutung. Neben der bewährten, extrem empfindlichen Flüssigszintillationszählung des Tc-99, die freilich infolge begrenzter Selektivität nicht selten eine aufwendige Vorabtrennung erfordert, kommen u. a. auch strippingvoltammetrische Verfahren mit hinreichender Selektivität zur Bestimmung dieses Elementes in Betracht.

Mithilfe der Quecksilberelektrode, auf die man wegen ihrer Vorzüge in der Voltammetrie stets gern zurückgreift, wenn immer die experimentellen Bedingungen es zulassen, sind empfindliche und vor allem selektive Technetiumbestimmungen nur nach vorausgegangener Trennung des Technetiums möglich. Benutzt man hierzu die für das Radioelement hochspezifische Extraktion mit Tetraphenylarsoniumchlorid-Chloroform [1], so ist die Gesamtprozedur der Analyse zwar relativ einfach, da sich die eigentliche Messung, wie gezeigt werden konnte [2] [3], vorteilhafterweise ohne Eliminierung des Extraktionsreagenzes in der Chloroformphase selbst tätigen läßt. Nichtsdestoweniger bleibt die Verfügbarkeit einer strippingvoltammetrischen Methode, bei der ein gesonderter Schritt zur Technetiumtrennung überflüssig ist, wünschenswert.

Hohe Selektivitäten werden bei der Strippingvoltammetrie unter Vermeidung spezieller Vorkehrungen zur Trennung heute oft mit sogenannten chemisch modifizierten Elektroden (CME) erzielt, an

welchen die erforderliche Analytanreicherung durch chemische Reaktion mit einem ausgewählten, auf dem Elektrodensubstrat immobilisierten Agens erfolgt. Dies in der Regel ohne Applikation eines Elektrodenpotentials.

2. Aufgabenstellung

Auch zur Erfassung von Spuren des Technetiums lassen sich CME's einsetzen. Berichtet wurde z. B. über strippingvoltammetrische Tc-Messungen an diversen Kohlenstoff-Elektroden, die mit Tri-n-octylphosphinoxid [4], Thenoyltrifluoraceton [5] bzw. dem Tetraphenylarsonium-Kation [6] in geeigneter Weise modifiziert waren und sich so für analytische Bestimmungen des Radioelementes als durchaus nützlich erwiesen. Gewiß sind mit den getesteten Varianten die Möglichkeiten für Elektrodenmodifizierungen, die für die Technetiumbestimmung interessant sind, keineswegs erschöpft.

Beispielsweise bieten sich aufgrund des häufigen Auftretens des Technetiums in der Anion-Form zu seiner chemischen Vorkonzentrierung an der Elektrode prinzipiell Anionenaustauscher zur Modifizierung an. Sind doch mithilfe einer mit Dowex-1 bzw. Amberlite LA-2 (einer Mischung sekundärer Amine mit Molmassen von 353 bis 395) versehenen Kohlepastelelektrode u.a. schon Iodid [7], sowie als Chlorokomplex gebundenes Gold [8] mit eleganter Einfachheit quantifiziert worden. Es war deshalb naheliegend, eine CME dieser Art auch auf ihre Tauglichkeit für die strippingvoltammetrische Technetiumbestimmung zu prüfen.

Ergebnisse einschlägiger Untersuchungen, die bereits unlängst kurz vorgestellt wurden [9], sind Gegenstand des vorliegenden Reports. Als modifizierender Anionenaustauscher diente bei den

Untersuchungen hauptsächlich das Tri-n-octylamin (TOA), mit welchem aus chloridhaltigen Lösungsmedien Pertechnetat unter Assoziatbildung sehr wirkungsvoll extrahiert wird [10]. Die Löslichkeit des unseres Wissens zur Elektrodenmodifizierung bislang nicht verwendeten TOA in wäßrigem Milieu ($0.039 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ [11]) ist - der Notwendigkeit gemäß - vernachlässigbar gering.

Neben den Experimenten mit TOA wurden vergleichshalber noch solche mit Amberlite LA-2, Dowex-1 und Aliquat 336 (einem aus Tricaprilmethylammoniumchlorid bestehenden, handelsüblichen Präparat) als alternative Reagenzien unternommen. Auch mit der Modifizierung durch Aliquat 336 nämlich zur Bestimmung von Nitrit an der Kohlepastelektrode [12] hat man schon früher gute Erfahrungen gemacht.

Eine einwandfreie Lokalisierung des Technetiums an der präparierten Elektrode zwecks Erkennung des Anreicherungsgrades gestattete auf simple Art die Radiometrie. Anstelle der Erfassung der Tc-99-Eigenstrahlung allerdings empfahl sich hierbei die Zuhilfenahme von Tc-99m als Tracer. Immerhin unterscheidet sich dieses vom reinen Betastrahler Tc-99 nicht nur durch Emission einer gut messbaren Gammastrahlung ($E(\text{Photon}) = 141 \text{ KeV}$), sondern auch durch eine um etliche Größenordnungen höhere, ungleich nachweiskräftigere spezifische Aktivität ($T_{1/2} = 6.0 \text{ h}$).

Im übrigen betrafen die getätigten Sondierungen neben dem sehr beständigen Pertechnetat auch das vierwertige Technetium in chloridhaltigen Lösungen, wo dieses als das ebenso ionenaustauscheraktive, relativ stabile Hexachlorotechnetat (TcCl_6^{2-}) vorliegt [13]. In diesem Zusammenhang interessierende Verteilungsdaten wurden in der Literatur von uns bis jetzt nicht ausfindig gemacht.

3. Experimentelles

Elektroanalytische Ausrüstung (Metrohm-Geräte) mit Zubehör:

Polarograph: Polarecord 506;
Meßplatz: VA-Stand 663;
Steuergerät: VA-Controller E 608;
Arbeitselektrode: Kohlepastelektrode (EA 267),
elektroaktive Oberfläche: 0,44 cm²;
Modifiz. Paste: Mischung von 1 g kommerzieller Kohlepaste
(Metrohm, EA 267 C, -spektralreines Graphit-
pulver mit flüssigem Paraffin UVASOL-) mit
jeweils 0,1 ml Amin; Vermengung in der Achat-
Reibschale;
TOA, Aliquat 336 und Amberlite LA-2 sind
Präparate von Fluka;
Bezugselektrode: System Ag/AgCl (3M KCl);
Hilfselektrode: Stab aus Glaskohlenstoff;

Angaben über das verwendete Technetium:

Nuklid: Tc-99
Herkunft: Amersham-Buchler (Lieferung als Tc-VII);
Tc-IV: Gewinnung durch elektrolytische Reduktion
bei -0,1 V an der Hg-Pool-Elektrode in 6M HCl
nach [14];
Tc-99m: Tochternuklid von Mo-99 (Spaltmolybdän *);
Tc/Mo-Trennung auf Al₂O₃-Säule nach [15];

Anordnung zur Messung der Tc-99m-Aktivität:

3 x 3" NaJ(Tl)-Kristall (Canberra) mit Bohrloch (Weite: 1") u.

*) Herrn Dr. Ali Sameh und seinen Mitarbeitern, insbesondere
Herrn H. Kissel danken wir für die freundliche Überlassung
von Mo-99/Tc-99m höchster Reinheit.

nachgeschaltetem Einkanal-Gammaspektrometer (Berthold LB 3815) in Verbindung mit dem Berthold-Meßsystem LB 1026.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Erzielte Anreicherungseffekte

Die Versuche mit dem Tracer haben gezeigt, daß an einer mit TOA versetzten Kohlepasteelektrode durch chemische Umsetzung in der Tat eine Konzentrierung des Technetiums stattfindet. Auch nimmt die deponierte Menge hierbei mit der Zeit des Eintauchens der Elektrode in eine gegebene Technetiumlösung proportional zu. Dies gilt sowohl für Tc-VII (s. Abb. 1) als auch für Tc-IV (s. Abb. 2). Ohne den Zusatz von Amin findet eine Anreicherung, wie man aus Abb. 2 am Beispiel des Tc-IV ferner ersieht, praktisch nicht statt. Wie Abbildungen 3 und 4 erkennen lassen, haben die Fähigkeit zur Akkumulierung des Technetiums auch das Amberlite LA-2 und das Aliquat 336, sodaß ebensogut letztere zur Elektrodenmodifizierung herangezogen werden können.

4.2. Resultate der strippingvoltammetrischen Messungen

Im Einklang mit dem sichergestellten Anreicherungseffekt werden bei dem der Deposition folgenden kathodisch-voltammetrischen Stripping in Anwendung der Differentialpuls-Meßtechnik depositionszeitabhängige Spitzenströme registriert. Für die analytische Anwendung geeignete reproduzierbare Meßströme indes erhält man dabei nur beim Tc-IV, nicht beim Tc-VII.

4.2.1. Beobachtungen an Lösungen des Tc-IV

Die Messung des Tc-IV in 0,1M HCl ergibt eine charakteristische Stromspannungskurve mit einem herausragenden Spitzenstrom bei etwa $-0,28$ V (vs. Ag/AgCl) (s. Abb. 5). Seine Stärke nimmt bei gegebener Technetiumkonzentration gemäß Abb. 6 mit der gewählten Anreicherungszeit zu. Ein Restsignal verbleibt bei Wiederholung der Messung (ohne nochmalige Anreicherung) nicht. Vielmehr ergibt sich dabei bloß die Grundlinie der leeren Lösung, was die öftere Verwendung der Elektrode nach einer getätigten Regenerierung ermöglicht. Dieses gänzliche Ausbleiben relevanter Stromsignale bei Wiederholung des Spannungsscans deckt sich mit der naheliegenden Vorstellung, daß die dem Signal zugrundeliegende elektrochemische Reduktion des Tc-IV zu dem vom Anionenaustauscher nicht gebundenen Tc-III führt, welches - in Begünstigung eines idealen Strippings - von der Elektrode ungehindert in die Lösung diffundiert. In guter Näherung entspricht das beobachtete Peakpotential von $-0,28$ V dem in der Literatur für chloridhaltige Lösungen erwähnten Halbstufenpotential von $-0,3$ V, welches dem Übergang zum Tc-III zugeschrieben wird [16].

Liegen sehr geringe Technetiumkonzentrationen (10^{-7} bis 10^{-8} M) vor, so macht sich in einer Verbreiterung wie auch Verminderung des Peaks die teilweise Oxidation des deponierten Tc-IV durch den Luftsauerstoff bemerkbar, mit dem die Elektrode nach der Anreicherungsphase beim Lösungswechsel sowie Waschen mit Spüllösung in Kontakt kommt. Mit der Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse hat es dann seine Schwierigkeiten. Der genannte Störeinfluß ist am kleinsten Peaksignal z. B. in Abb. 5 zu erkennen. Bei Sauerstoffausschluß aber erhält man auch mit kleineren Tc-IV-Mengen konzentrationsentsprechende Signalthöhen (s. Abbn. 7 u. 8). Was die erreichbare Empfindlichkeit betrifft, so werden mit nicht zu geringen Pulsamplituden (≥ 70 mV) an Tc-IV-Lösungen mit Konzentrationen

nen bis herab zu ca. $4 \cdot 10^{-8}$ M noch gut entwickelte Stromsignale registriert (s. Abb. 9).

4.2.2. Beobachtungen an Lösungen des Tc-VII

Mit dem Pertechnetat erhaltene Strippingvoltammogramme sind im Gegensatz zu denen des Tc-IV viel weniger klar ausgeprägt und keineswegs immer von identischem Aussehen. Auch stehen die mit Tc-VII gemessenen Stromspitzen trotz positiv verlaufener Anreicherungsversuche mit Tc-99m-Spike in keinem vernünftigen Verhältnis zu den angewandten Depositionszeiten. Ferner werden bei Wiederholung der Messungen in der Regel noch Voltammogramme komplexeren Aussehens mit häufig nur unwesentlich verminderten Stromspitzen registriert, wonach sich mit dem Strippingprozeß allenfalls ein unvollständiger Abtrag der angereicherten Analytsubstanz verbindet. Der Frage, in wieweit hier die Entstehung des vom Amin kaum weniger stark gebundenen Tc-IV eine Rolle spielt, wurde nicht nachgegangen. Stromspitzen treten bei ca. $-0,1$ V (s. Abb. 10), ein breiterer Peak nicht selten auch bei etwa $-0,3$ bis $-0,5$ V auf.

Bei analogen Versuchen mit zur Kohlepaste hinzugemischtem Dowex-1 blieb ein Stripping-Peak des Tc-VII völlig aus. An einem mangelnden Anreicherungseffekt dürfte dies wie auch der vorerwähnte Befund nicht liegen, da für Tc-VII im Dowex-1/HCl-System, insbesondere bei niedrigen HCl-Konzentrationen ($[HCl] < 1M$) extrem hohe Verteilungskoeffizienten ($K_d \gg 10^3$) gelten [17].

Die bis heute nicht geklärten Unregelmäßigkeiten lassen eine Technetiumbestimmung bei Anreicherung als Pertechnetat an der TOA-CPE nach dem augenblicklichen Stand der Untersuchungen nicht zu. Nach vorheriger Reduktion jedoch zum Tc-IV, die wir in salzsaurer Lösung unter Erhitzen im Wasserbad rasch genug mit der

sonst nur langsam reagierenden [18] Ascorbinsäure, manchmal auch mit Hydrazin und dem weiter unten noch zu nennenden Zinn-II bewerkstelligten, kann auch Pertechnetat mittels beschriebener Methode erfaßt werden.

Die unter Anlegen verschiedener Elektrodenspannungen ebenso versuchte elektrochemische Pertechnetatreduktion, welche gemäß einer einleuchtenden Vorstellung die unmittelbare Fixierung des in situ erzeugten Tc-IV zur Folge haben könnte, führte zu keinem Erfolg. Allerdings werden in Bezug auf elektrochemisch erhaltene Reduktionsprodukte des Tc-VII in der Literatur widersprüchliche Angaben gemacht, was für die Existenz nicht leicht zu steuernder Einflüsse auf den Reaktionsablauf spricht.

Daß Versuche zur simultanen Bestimmung beider Wertigkeitsstufen in Gemischen fehlschlagen, ist aufgrund des festgestellten unkontrollierbaren Stripping-Verhaltens des Tc-VII nicht verwunderlich.

4.3. Verhalten anderer Metallionen bei der Messung

Hinsichtlich einer Beeinflussung der Bestimmung durch Fremdstoffe müssen besonders Metallionen mit hohen Verteilungskoeffizienten im Amin-HCl-System in Betracht gezogen werden. Einige Spezies mit sehr hohen K_d -Werten [19] sind, versehen mit Anmerkungen bezüglich zu erwartender Halbstufenpotentiale, in Tabelle 1 zusammengestellt. Eine Störung durch diese ist eher infolge konkurrierender Belegung der Elektrodenfläche als wegen ihrer Stromsignale zu befürchten, die sich nahezu alle im positiven Potentialgebiet befinden. Mithin kommt der Methode eine relativ hohe Selektivität zu.

4.3.1. Verhalten von Zinn-II

In diesem Zusammenhang noch besonders hervorzuheben ist das Zinn-II, mit welchem Tc-VII in Gegenwart von Hydrazin sicher zu Tc-IV reduziert wird [20]. Begrenzte Mengen von z. B. zur Technetiumreduktion eingesetztem Sn-II stören die Bestimmung nicht, obwohl dieses während des Strippings ebenso eine markante Stromspitze hervorruft, da es nach unserer Beobachtung und gemäß früher Erwähntem [21] an einer mit Aminen modifizierten Kohlepastelektrode wirksam angereichert wird. Nicht nur ist diese Stromspitze mit ihrer günstigen Lage bei $-0,71$ V für eine ungestörte Technetiumanalyse weit genug vom Tc-Signal entfernt (Abb. 11); über sie lassen sich ohne weiteres auch Bestimmungen von Spuren des Zinns selbst durchführen.

5. Literatur

- [1] S. Tribalat, J. Beydon; Anal. Chim. Acta, 8. 22 (1953).
- [2] S. El-Reefy, H. Ruf, K. Schorb; Second Karlsruhe Intern. Conf. on Anal. Chem. in Nucl. Technology, June 5-9, 1989; paper no. 23.
- [3] S. El-Reefy, H. Ruf, K. Schorb; KfK 4639 (in Vorbereitung).
- [4] J.M. Torres Llosa, H. Ruf, K. Schorb, H.J. Ache; Anal. Chim. Acta, 211. 317/23 (1988).
- [5] R. Dick, H. Ruf, H.J. Ache; Electroanalysis, 1. 81/5 (1989).
- [6] R. Dick, H. Ruf, H.J. Ache; KfK 4524 (1989).
- [7] K. Kalcher; Z. Anal. Chem., 321. 666/70 (1985).
- [8] K. Kalcher; Anal. Chim. Acta, 177. 175/82 (1985).
- [9] H. Ruf, K. Schorb; Pittsburgh Conf. & Expos. on Anal. Chem. and Appl. Spectroscopy, March 6-10, 1989, Atlanta, GA (USA), no. 433.
- [10] G. Goldstein, J.A. Daen; Radiochim. Acta, 5. 18 (1966).

- [11] S. Senström, M. Dalene, G. Skarping; *Anal. Chim. Acta*, 177. 279/84 (1985).
- [12] K. Kalcher; *Talanta*, 33.(6) 489/94 (1986).
- [13] K.V. Kotegov, O.N. Pavlov, V.P. Shvedov; *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 11. 1/90 (1968).
- [14] G.A. Mazzocchin, F. Magno, U. Mazzi, R. Portanova; *Inorg. Chim. Acta* 3. 263 (1974).
- [15] J. Bürck; KfK 4095 (1986).
- [16] D.L. Love, A.F. Greendale; *Anal. Chem.*, 32. 780 (1960).
- [17] E.H. Huffmann et al.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3. 49 (1956).
- [18] G.B.S. Salaria, C.L. Rulfs, P.J. Elving; *Talanta*, 10. 1159/63 (1963).
- [19] T. Ishimori, E. Nakamura; JAERI 1047 (1963).
- [20] M.S. Lin, H.S. Winchell, B.A. Shipley; *J. Nucl. Med.* 12. 204/11 (1971).
- [21] K. Kalcher; *Z. Anal. Chem.* 324. 47/52 (1986).

Anhang

(Tabelle und Abbildungen)

Ion	E _{Stripp} /V	Ion	E _{Stripp} /V
Au ³⁺	+0,28	In ³⁺	-0,56
Fe ³⁺	(positiv)	Hg ²⁺	+0,2
Zn ²⁺	-0,97	Bi ³⁺	-0,07
Pd ²⁺	(positiv)	I ⁻	-0,03 (0,1M-KNO ₃)
Ag ⁺	(positiv)	Sn ²⁺	-0,71
Cd ²⁺	-0,6		

Tab. 1

Einige, an ionenaustauscheraktiven tertiären Aminen fixierbare Ionen mit den zu erwartenden strippingvoltammetrischen Peakpotentialen E_{Strip} (vs. Ag/AgCl).

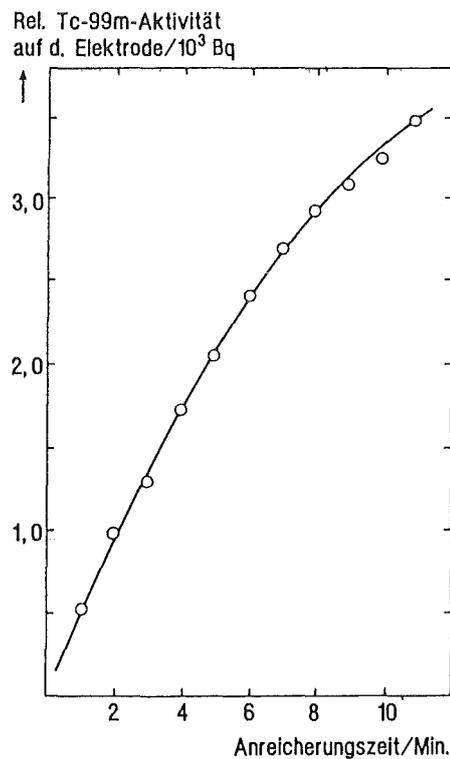


Abb. 1

Auf der mit Tri-n-octylamin modifizierten Kohlpasteelektrode nach Anreicherung aus einer 2M HCl-sauren Per Technetatlösung gemessene relative Tc-99m-Aktivitäten in Abhängigkeit von der Anreicherungszeit [TcO₄⁻]: 3,3 · 10⁻⁶ M

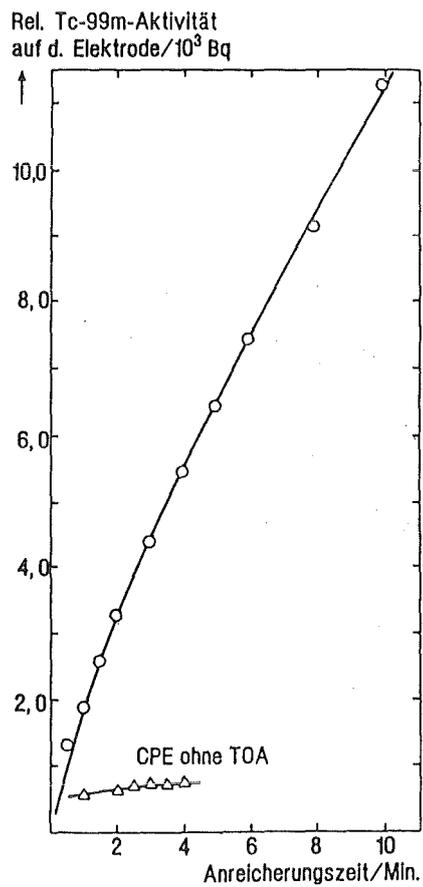


Abb. 2

Auf der TOA-CPE nach Anreicherung aus einer 2M HCl-sauren Tc-IV-Lösung gemessene relative Tc-99m-Aktivitäten in Abhängigkeit von der Anreicherungszeit. [Tc-IV]: $3,3 \cdot 10^{-6}$ M.

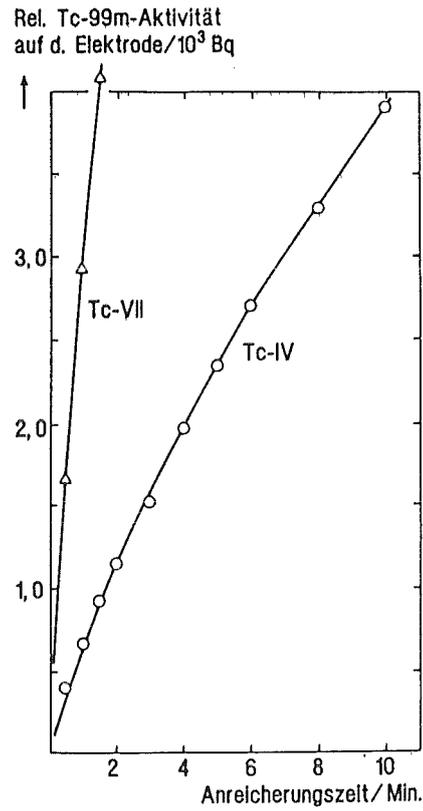


Abb.3

Auf der mit Amberlite LA-2 modifizierten Kohlepastelektrode jeweils nach Anreicherung aus einer 2M HCl-sauren Tc-VII- bzw. Tc-IV-Lösung bei zunehmenden Kontaktzeiten gemessene relative Tc-99m-Aktivitäten. [Tc]: jeweils $3,3 \cdot 10^{-6}$ M.

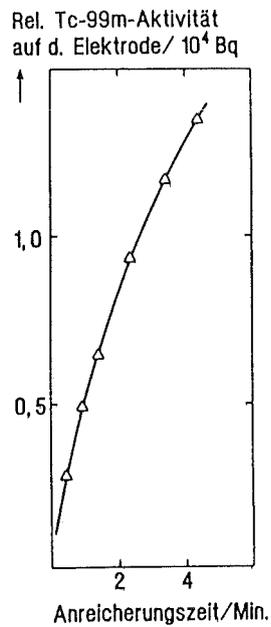


Abb. 4

Auf der mit Allquat 336 modifizierten Kohlepastelektrode nach Anreicherung aus einer 2M HCl-Sauren Perotechnetatlösung bei zunehmenden Kontaktzeiten gemessene relative Tc-99m-Aktivitäten. [TcO₄⁻]: $3,3 \cdot 10^{-6}$ M

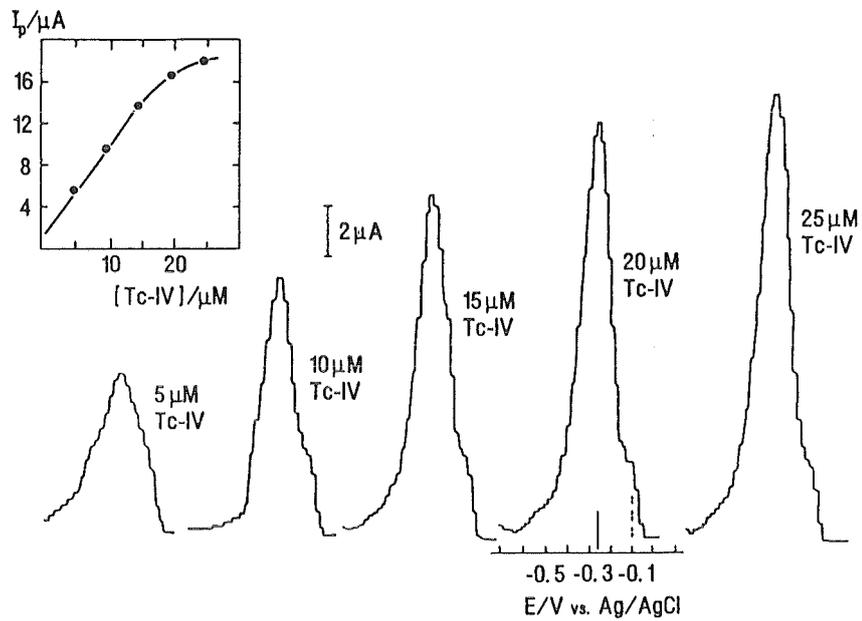


Abb. 5

An der TOA-CPE nach Anreicherung aus 2M HCl-sauren Tc-IV-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen in 0,1M HCl registrierte Stripping-voltammogramme. Anreicherungszeit: jeweils 1 Minute. Pulsamplitude: -20 mV.

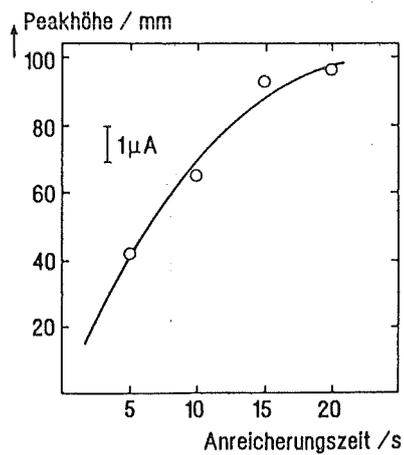


Abb. 6

An der TOA-CPE nach Anreicherung aus einer 2M HCl-sauren Tc-IV-Lösung in 0,1M HCl registrierte Peakhöhen bei -0,29 V in Abhängigkeit von der Anreicherungszeit. [Tc-IV]: 10^{-4} M. Pulsamplitude: -20 mV.

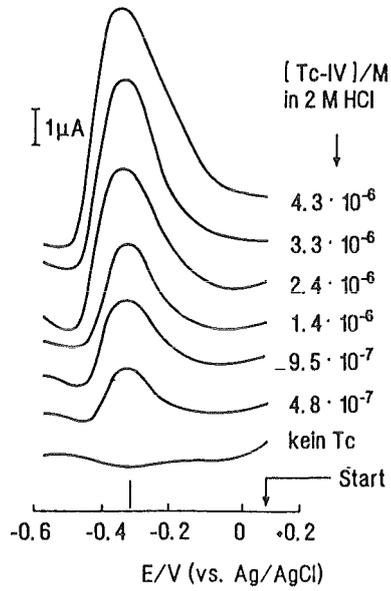


Abb. 7

An der TOA-CPE nach Anreicherung aus einer 2M HCl-sauren Tc-IV-Lösung unterschiedlicher kleinerer Konzentrationen ohne Lösungsaustausch bei Sauerstoffausschluß registrierte Spitzenströme. Anreicherungszeit: 5 Min. Pulsamplitude: -20 mV. Spannungsvorschubgeschwindigkeit: 50 mV/s.

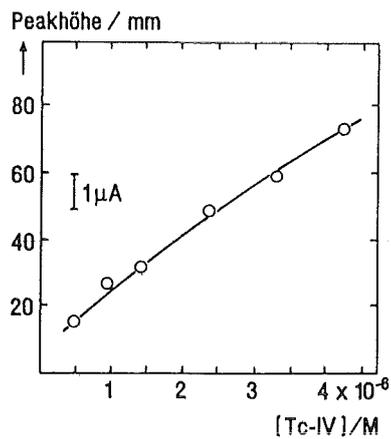


Abb. 8

Darstellung der Höhen der in Abb. 7 gezeigten DP-strippingvoltammetrischen Stromsignale in Abhängigkeit von der Tc-IV-Konzentration.

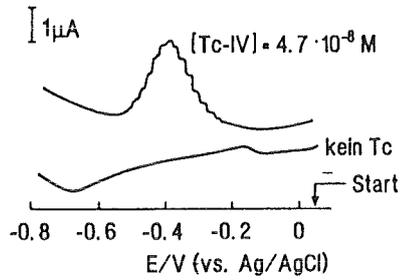


Abb. 9

An der TOA-CPE nach 5-minütiger Anreicherung aus einer 2M HCl-sauren Tc-IV-Lösung sehr geringer Konzentration registriertes DP-Strippingvoltammogramm. Pulsamplitude: -80 mV, $[\text{Tc-IV}]$: $4,7 \cdot 10^{-8} \text{ M}$. Spannungsvorschubgeschwindigkeit: 50 mV/s.

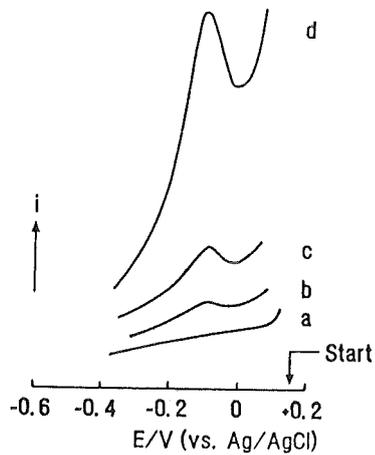


Abb. 10

An der TOA-CPE nach Anreicherung von Pertechnetat registrierte DP-Strippingvoltammogramme. $[\text{TcO}_4^-]$: $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. $[\text{HCl}]$: 2M.

- a: kein Tc
- b: $t_{\text{Depos.}} = 30 \text{ s}$, $U_{\text{DP}} = -20 \text{ mV}$
- c: $t_{\text{Depos.}} = 60 \text{ s}$, $U_{\text{DP}} = -20 \text{ mV}$
- d: $t_{\text{Depos.}} = 60 \text{ s}$, $U_{\text{DP}} = -80 \text{ mV}$

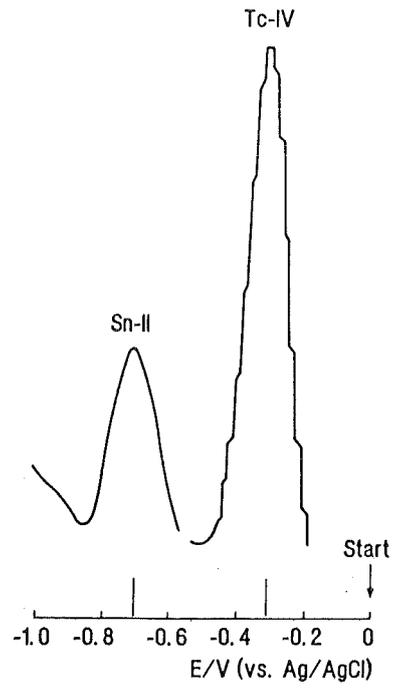


Abb. 11

An der TOA-CPE nach Anreicherung aus 2M HCl-sauren, Sn-II bzw. Tc-IV enthaltenden Lösungen registrierte DP-Strippingvoltammogramme. [Tc-IV]: ca. 10^{-6} M; $t_{\text{Depos.}}$: 10 s; [Sn $^{2+}$]: ca. $4 \cdot 10^{-4}$ M; $t_{\text{Depos.}}$: 10 s; (Registrierempfindlichkeiten für Tc und Sn nicht identisch).