

KfK 4775
September 1990

Strippingvoltammetrisches Verhalten von Technetium an diversen chemisch modifizierten Elektroden

R. Dick
Institut für Radiochemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung
KfK 4775
PWA 34/90

STRIPPINGVOLTAMMETRISCHES VERHALTEN VON TECHNETIUM AN
DIVERSEN CHEMISCH MODIFIZIERTEN ELEKTRODEN*

Renate Dick

* Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Strippingvoltammetrisches Verhalten von Technetium an diversen chemisch modifizierten Elektroden

Zusammenfassung

Bei der Überwachung kerntechnischer Anlagen und Lagerstätten ergibt sich die Notwendigkeit der Bestimmung von Spuren des künstlichen, radioaktiven Elementes Technetium, wobei die Oxidationsstufen IV und VII von Interesse sind. Zu den für diesen Zweck geeigneten Analyseverfahren gehört auch die Strippingvoltammetrie, bei der eine erhöhte Selektivität durch Vorkonzentration des Analyten bzw. einer Oxidationsstufe desselben an der verwendeten Elektrode zu erreichen ist. Diese spezifische Anreicherung gelingt nach einer geeigneten chemischen Modifizierung der Elektrode durch Immobilisierung eines Tc-spezifischen Reagenzes.

Bei der Sondierung verschiedener Möglichkeiten zur chemischen Modifizierung einer Glaskohlenstoffelektrode erwies sich das für Technetium hochselektive Extraktionsmittel Tetraphenylarsoniumchlorid als das am besten geeignete Reagenz, das sowohl durch ionische als auch durch kovalente Bindung auf einem elektrodeponierten Polymerfilm fixiert werden konnte.

Zur ionischen Immobilisierung wurde das Reagenz zu m-Sulfophenyltriphenylarsonium umgesetzt und anschließend an ein mit Kationen versehenes Copolymerisat aus Vinylpyridin und Vinylferrocen gebunden. Auf einer solchen Elektrode konnte Tc(VII) angereichert und strippingvoltammetrisch bis herab zu einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-8}$ M bei 5 min Anreicherungszeit bestimmt werden.

Durch Umsetzung des sulfonierten Reagenzes mit Styrylphenol und anschließender Copolymerisation mit Vinylferrocen gelang die Immobilisierung durch kovalente Bindung, wobei die Schichtdicke des elektrodeponierten Films über die Ferrocenkomponente voltammetrisch kontrolliert wurde. Tc(IV) konnte an solchermaßen präparierten Elektroden angereichert und mit kathodischem Potentialvorschub bis herab zu einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-8}$ M nach 2 min Anreicherungszeit bestimmt werden. Trotz starker Anreicherungseffekte konnte an der mit Tc(VII) belegten Elektrode erst in einem anodischen Spannungsvorschub ein voltammetrisches Signal registriert werden, nachdem die angereicherte Spezies reduziert worden war. Wie Versuche mit Tc-99m-Spikeaktivität zeigten, traten während der Reduktion relativ hohe Verluste an angereichertem Technetium auf, so daß nur Konzentrationen im 10^{-6} M Bereich bestimmbar waren.

Weiterhin wurden mit Tc-99m Versuche zur Klärung des bei der Strippingvoltammetrie stattfindenden Wertigkeitswechsels unternommen.

Mit Tetraphenylarsoniumnitrat bzw. Tetraphenylstiboniumbromid versehene Kohlepastelektroden erwiesen sich trotz längerer Anreicherungszeiten als ebenfalls geeignet zur Tc-Erfassung.

Stripping Voltammetric Behavior of Technetium at Various Chemically Modified Electrodes

Abstract

In monitoring of nuclear processing plants and storage facilities the necessity arises of assaying traces of the artificial radioactive element technetium. The oxidation states IV and VII are of particular interest. Stripping voltammetry is among the methods of assay which are suited for this purpose. It allows an enhanced selectivity to be achieved by preconcentration of the analyte and of an oxidation state of the analyte, respectively, at the electrode used. This specific enrichment is successful after appropriate chemical modification of the electrode through immobilization of a Tc-specific reagent.

When various approaches of chemical modification of a glassy carbon electrode were examined, the tetraphenylarsonium chloride extractant, which is highly selective with respect to technetium, proved to be the best suited reagent, capable of fixation both by ionic and by covalent bonding on an electrodeposited polymer film.

For ionic immobilization the reagent was reacted to *m*-sulfophenyltriphenyl arsonium and then bound to a copolymer of vinylferrocene and vinylpyridine, which had been provided with cations. It was possible to enrich Tc(VII) at such an electrode and to determine it by stripping voltammetry down to a concentration of $1 \cdot 10^{-8}$ M after 5 minutes enrichment time.

By the reaction of the sulfonated reagent with hydroxystilbene followed by copolymerization with vinylferrocene, immobilization through covalent bonding could be achieved, with the layer thickness of the electrodeposited film controlled by the voltammetric response of the ferrocene component. Tc(IV) enrichment was possible at electrodes prepared in this way, and with the potential changed in the positive direction Tc(IV) could be assayed down to a concentration of $1 \cdot 10^{-8}$ M after two minutes enrichment time. Despite strong enrichment effects a voltammetric signal was recorded at the electrode occupied by Tc(VII) only upon anodic voltage change after the enriched species had been reduced. It appeared from experiments involving Tc-99m spike activity that in the course of reduction relatively high losses occurred of enriched technetium so that concentrations of only 10^{-6} M could be assayed.

Furthermore, Tc-99m was used in experiments taken to get informations about the change in valency taking place in the stripping voltammetric procedure.

Carbon paste electrodes provided with tetraphenylarsonium nitrate and tetraphenylantimony bromide, respectively, likewise proved to be suitable for Tc assay despite the longer enrichment times required.

Inhalt

1.	Einleitung	1
2.	Zur Herkunft und Chemie des Technetiums	5
3.	Theoretische Grundlagen der Voltammetrie	7
3.1.	Klassische Meßtechniken	7
3.2.	Die Cyclovoltammetrie	13
3.3.	Die Strippingvoltammetrie	16
3.4.	Chemisch modifizierte Elektroden	18
4.	Strippingvoltammetrische Technetiumbestimmung mit chemisch modifizierten Elektroden	21
5.	Experimentelles	23
5.1.	Verwendete Geräte	23
5.2.	Verwendete Chemikalien	27
5.3.	Beschichtung der Glaskohlenstoffelektroden	30
5.4.	Herstellung von Kohlepastelektroden	31
5.5.	Herstellung von Elektroden auf der Basis einer Polymermasse	32
5.6.	Die voltammetrischen Messungen	33
5.7.	Extraktionsversuche zur Ermittlung von Verteilungskoeffizienten	35
5.8.	Tracerversuche mit Tc-99m	36
5.9.	Synthese der zur Modifizierung verwendeten Tetraphenylarsoniumverbindungen und Copolymerisate	40
5.9.1.	Darstellung von Polyvinylpyridinvinylferrocen durch Copolymerisation von Vinylpyridin und Vinylferrocen	40
5.9.2.	Darstellung von Polyvinyl-(N-methyl)-pyridiniumvinylferrocen durch Methylierung von Polyvinylpyridinvinylferrocen mit Methyljodid	41
5.9.3.	Darstellung von m-Sulfophenyltriphenylarsonium durch Reaktion von Tetraphenylarsoniumchlorid mit Schwefelsäure	41

5.9.4.	Darstellung von Tetraphenylarsoniumnitrat durch Reaktion von Tetraphenylarsoniumchlorid mit Salpetersäure	42
5.9.5.	Überführung von m-Sulfophenyltriphenylarsonium in das Sulfochlorid	43
5.9.6.	Die Veresterung des TPA-Sulfochlorids mit Phenol	43
5.9.7.	Die Anbindung des TPA-Sulfochlorids an p-Styrylphenol	44
5.9.8.	Die Veresterung des TPA-Sulfochlorids mit Styrylphenol in Anwesenheit von Vinylferrocen	44
6.	Fehlerbetrachtung	47
6.1.	Fehlerquellen	47
6.2.	Statistik	48
7.	Ergebnisse und Diskussion	53
7.1.	Synthesen der zur Modifizierung verwendeten Tetraphenylarsoniumverbindungen und Copolymerisate	53
7.1.1.	Darstellung von Polyvinylpyridinvinylferrocen durch Copolymerisation von Vinylpyridin und Vinylferrocen	53
7.1.2.	Darstellung von Polyvinyl-(N-methyl)-pyridiniumvinylferrocen durch Reaktion von Polyvinylpyridinvinylferrocen mit Methyljodid	54
7.1.3.	Darstellung von m-Sulfophenyltriphenylarsonium durch Reaktion von Tetraphenylarsoniumchlorid mit Schwefelsäure	54
7.1.4.	Darstellung von Tetraphenylarsoniumnitrat durch Reaktion von Tetraphenylarsoniumchlorid mit Salpetersäure	55
7.1.5.	Überführung von m-Sulfophenyltriphenylarsonium in das Sulfochlorid	55
7.1.6.	Die Veresterung des TPA-Sulfochlorids mit Phenol	56
7.1.7.	Die Anbindung des TPA-Sulfochlorids an p-Styryl-	

phenol	57
7.1.8. Die Veresterung des TPA-Sulfochlorids mit Styrylphenol in Anwesenheit von Vinylferrocen	57
7.2. Weitere Syntheseveruche	59
7.3. Charakterisierung der dargestellten Präparate	64
7.3.1. Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Polyvinylpyridinvinylferrocen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC)	64
7.3.2. Identifizierung von m-Sulfophenyltriphenylarsonium (STPA) mittels SNMS und IR-Spektroskopie	69
7.3.3. Identifizierung des Produkts aus der Reaktion von Tetraphenylarsoniumchlorid mit Salpetersäure	73
7.4. Die Fähigkeit der TPA-Derivate zur Tc-Extraktion	74
7.5. Versuche mit Tetraphenylstiboniumbromid	77
7.5.1. Anreicherung von Tc(VII) an einer mit Tetraphenylstiboniumbromid modifizierten Kohlepastelektrode	77
7.5.2. Anreicherung von Tc(VII) an einer mit Tetraphenylstiboniumbromid modifizierten Polymerelektrode	82
7.6. Anreicherung von Tc(VII) an einer mit Tetraphenylarsoniumnitrat modifizierten Kohlepastelektrode	84
7.7. Anreicherung von Tc(VII) an einer mit m-Sulfophenyltriphenylarsonium modifizierten Glaskohlenstoffelektrode	89
7.7.1. Abhängigkeit von der Tc(VII)-Konzentration	89
7.7.2. Einfluß der Polymerschichtdicke auf die Signalhöhe	92
7.7.3. Einfluß der Inkorporationszeit	93
7.7.4. Einfluß der Anreicherungszeit	94
7.7.5. Einfluß des pH-Werts der Meßlösung	96
7.7.6. Einfluß der Zusammensetzung der Meßlösung	98
7.7.7. Einfluß der Rührgeschwindigkeit	100
7.7.8. Haltbarkeit der Elektrodenbeschichtung	101

7.8.	Anreicherung von Technetium an einer mit Copolymerisat aus Styrylphenol-triphenylarsoniumbenzolsulfonat und Vinylferrocen modifizierten Glaskohlenstoff-elektrode	102
7.8.1.	Beschichtung der Elektrode	102
7.8.2.	Anreicherung von Tc(VII)	104
7.8.2.1.	Abhängigkeit von der Tc(VII)-Konzentration	105
7.8.2.2.	Abhängigkeit von der Anreicherungszeit	106
7.8.2.3.	Abhängigkeit von Reduktionszeit und -potential	108
7.8.2.4.	Abhängigkeit von der Pulsamplitude	110
7.8.2.5.	Abhängigkeit vom pH-Wert des verwendeten Meßelektrolyten	111
7.8.3.	Störmöglichkeiten durch Fremdionen	113
7.8.3.1.	Perrhenat	113
7.8.3.2.	Permanganat	116
7.8.3.3.	Perchlorat	116
7.8.3.4.	Chlorid	117
7.8.4.	Anreicherung von Tc(IV)	118
7.8.4.1.	Abhängigkeit des Tc(IV)-Signals von der Konzentration	119
7.8.4.2.	Abhängigkeit von der Anreicherungszeit	120
7.8.4.3.	Einfluß der Pertechnetat-Konzentration auf das Tc(IV)-Signal	121
7.8.5.	Haltbarkeit der Elektrodenbeschichtung	122
7.9.	Versuche zur mikrocoulometrischen Ermittlung der bei der Redoxreaktion an der Elektrode pro Tc-Atom ausgetauschten Elektronen	124
7.9.1.	Versuch zur Ermittlung von z für die Strippingvoltammetrie nach Anreicherung von Tc(VII)	124
7.9.2.	Versuch zur Ermittlung von z für die Strippingvoltammetrie nach Anreicherung von	

Tc(IV)	127
7.9.3. Ermittlung der Beständigkeit der Elektroden- beschichtung gegenüber organischen Lösungs- mitteln	129
8. Zusammenfassung der Ergebnisse	131
9. Literatur	135
10. Verwendete Abkürzungen	143

1. Einleitung

Es ergibt sich die Notwendigkeit der Bestimmung von Spuren des künstlichen, radioaktiven Elementes Technetium infolge seiner Entstehung beim Betrieb von Kernreaktoren. Es gelangt in die Prozeßströme kerntechnischer Anlagen und schließlich in den zur Endlagerung in Salzbergwerken bestimmten Abfall. Empfindliche und trotzdem einfach durchzuführende Analysenverfahren sind infolgedessen bei der Überwachung der Anlagen und Lagerstätten erforderlich.

Neben sehr empfindlichen radiometrischen Methoden sollte zur Technetiumbestimmung auch die Strippingvoltammetrie geeignet sein. Letztere bietet gegenüber der relativ unspezifischen Beta-Messung, die eine Abtrennung des Technetiums von anderen radioaktiven Elementen in der Probe erfordert, unter Umständen den Vorteil, daß eine direkte Bestimmung in Substanzgemischen möglich ist. Wünschenswert ist hierbei neben der in der Strippingvoltammetrie durch den Anreicherungs-schritt gegebenen Empfindlichkeit eine über die analyt-spezifische Signallage hinausgehende Selektivität, die durch ausschließliche Vorkonzentration des Analyten an der verwendeten Elektrode zu erreichen ist.

Diese spezifische Anreicherung gelingt im Prinzip nach einer geeigneten chemischen Modifizierung der Elektrode durch Immobilisierung eines Tc-spezifischen Reagenzes, das möglicherweise sogar eine Speziation verschiedener Oxidationsstufen erlaubt.

Es sollten nun verschiedene Methoden zur Immobilisierung von Reagenzien zur Präparation von chemisch modifizierten Elektroden sondiert werden, mit dem Ziel, selektiv Technetiumspuren der Oxidationsstufen +VII und +IV zu erfassen. Als geeignetes Elektrodensubstrat wurde wegen seines ausgezeichneten Grundstromverhaltens Glaskohlenstoff ausgewählt. In Betracht kommende Reagenzien waren in erster Linie das hochspezifische Extraktionsmittel Tetraphenylarsoniumchlorid, aber auch dessen Homologe des Phosphors und Antimons, ferner Thenoiltrifluoraceton. Als Basis für die Fixierung der Reagenzien war ein Copolymerisat von Vinylpyridin und Vinylferrocen vorgesehen. Die Immobilisierung der Reagenzien sollte einerseits über eine ionische Gruppe

erfolgen, andererseits kovalent über eine Vinyl- oder andere funktionelle Gruppe. Daher war es notwendig, die Reagenzien in geeigneter Weise chemisch umzusetzen, um die nötigen funktionellen Gruppen einzuführen. Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über die Konzepte zur Immobilisierung der aussichtsreich erscheinenden Reagenzien und die dazu notwendigen Derivatisierungen, die jedoch mit recht unterschiedlichen Erfolgen durchgeführt wurden.

Tabelle 1.1:

Konzepte zur Immobilisierung infrage kommender Reagenzien auf der Elektrodenoberfläche.

Reagenz	Konzept-Nr.	Immobilisierungskonzept
Tetraphenylarsoniumchlorid	1	Einführung einer Sulfo- gruppe zur ionischen Verknüpfung mit methylier- tem Polyvinylpyridin- vinylferrocen
	2	Einführung einer Vinyl- gruppe zur Copolymeri- sation mit Vinylferrocen
	3	Einführung einer Chlorsul- fongruppe zur Veresterung mit Styrylphenol und an- schließende Polymerisation
	4	Verringerung der Wasser- löslichkeit durch Nitrie- rung bzw. durch Umsetzung des Sulfoderivats mit Sty- rol oder Vinylferrocen und Beimischung zur Kohle- pastelektrode
Tetraphenylstibonium- bromid	5	Beimischung zur Kohle- pastelektrode

(Tabelle 1.1, Fortsetzung)

Reagenz	Konzept-Nr.	Immobilisierungskonzept
Tetraphenylphosphonium- bromid	6	Copolymerisation von Tri- phenylvinylphosphoniumbro- mid mit Vinylferrocen
Pyridin	7	Copolymerisation von Vinylpyridin mit Vinyl- ferrocen
Thenoyltrifluoraceton	8	Einführung einer Vinyl- gruppe und anschließende Polymerisation
Allylamin	9	Copolymerisation mit Vinylferrocen

2. Zur Herkunft und Chemie des Technetiums

Technetium ist nicht zuletzt wegen seiner Radioaktivität ein toxikologisch relevantes Nuklid. Es entsteht in vernachlässigbar kleinen Mengen in der Natur bei der Spontanspaltung von Uran-238. In größeren Mengen entsteht es in Kernreaktoren mit einer Ausbeute von ca. 6 % bei der Spaltung von Uran-235 bzw. Plutonium-239 [1]. Dies entspricht einer Produktion von 2.5 g Tc-99 pro 100 MW_{th} Leistung eines Kernreaktors [2].

Während der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe im PUREX-Prozeß (PUREX ist die Abkürzung von: Plutonium and Uranium Recovery by Extraction) bildet das überwiegend als Pertechnetat anfallende Spaltprodukt lösliche Komplexe [3]. Technetium bleibt deshalb während des Reprocessings praktisch nur im wäßrigen Prozeßstrom, der letztendlich als sog. HAW (Abkürzung von engl.: high active waste = hochradioaktiver Abfall) vorliegt [4].

Das Entsorgungskonzept für hochaktive Abfälle sieht neben der direkten Endlagerung von Brennelementen die vorherige Volumenverminderung und Verfestigung von HAW aus dem PUREX-Prozeß durch Verglasung in Borosilikatglas vor. Die Lagerung der verglasten Abfälle soll in Salzbergwerken erfolgen. Trotz der großen geologischen Stabilität dieser Salzstöcke ist ein Wassereintritt und somit die Bildung einer aggressiven Salzlauge denkbar. Eine Auslaugung des verglasten Wastes könnte nach Korrosion der ihn umgebenden Stahlbehälter stattfinden.

Auf diese Weise möglicherweise freigesetztes Technetium enthält praktisch nur Tc-99g, das u.a. wegen seiner extrem langen Halbwertszeit von $2.1 \cdot 10^5$ Jahren beachtet werden muß. Bezüglich der Endlagerung spielen die mehr als zwanzig anderen Tc-Isotope und Isomere, die seit der Entdeckung des Elements im Jahre 1937 - es wurde von C.Perrier und E.Segré durch Beschuß von Molybdän mit Deuteronen erhalten [5] - bis heute bekannt sind, keine Rolle.

Tc-99g ist ein reiner β^- -Strahler, der mit einer maximalen β -Energie von 0.3 MeV zu Ru-99 zerfällt. Seine spezifische Aktivität beträgt $6.37 \cdot 10^8$ Bq/g, die Freigrenze ist vom Gesetzgeber auf 370 kBq, entsprechend 0.58 mg, festgelegt [6]. Zu seiner Gewinnung in wägbaren Mengen aus nuklearen Abfallösungen dient die Extraktion mit Pyridin aus alkalischem Medium [7]. Das Metall ist wegen seiner hohen Sprungtemperatur von 7.7 K für die Supraleitungstechnologie interessant [8]. Zur Korrosionsverhütung in Kernreaktoren dient Pertechtetat, das bereits in einer Konzentration von 5 ppm als ausgezeichneter Korrosionsinhibitor wirkt [9]. Da Tc-99g nur β -Strahlung aussendet, wird es oft als β -Standard in der Radiometrie eingesetzt [10].

Das kurzlebige Isomere Tc-99m mit einer Halbwertszeit von nur 6.0 h ist hingegen wegen seiner Gamma-Aktivität interessant. Dieser Gammastrahler ($E=141$ keV) läßt sich leicht von seinem Mutternuklid Mo-99 in Aluminiumoxid-Säulen abtrennen und findet breite Anwendung in der Nuklearmedizin zur diagnostischen Szintigraphie von Gehirn, Leber, etc. [11].

Die stabilsten Oxidationsstufen des Technetiums sind +VII und +IV. In wäßriger Lösung liegt siebenwertiges Technetium i.a. als TcO_4^- -Ion vor, das über einen weiten pH-Bereich beständig ist. Beim Erhitzen in stark saurer Lösung bildet sich das flüchtige Anhydrid Tc_2O_7 der Pertechtetatsäure HTcO_4 . Durch Kochen in konzentrierter Salzsäure [6] oder auch durch elektrolytische Reduktion [12] bildet sich aus Pertechtetat vierwertiges Technetium, das bei genügend hoher HCl-Konzentration als Hexachlorokomplex TcCl_6^{2-} beständig ist, in neutraler Lösung jedoch leicht zum schwer löslichen TcO_2 hydrolysiert.

Wegen der hohen Chloridkonzentration in den bereits erwähnten Salzlösungen ist ein Vorkommen von TcCl_6^{2-} neben TcO_4^- nicht auszuschließen. Deshalb wäre eine analytische Methode zu begrüßen, die eine Unterscheidung beider Oxidationsstufen ermöglicht.

3. Theoretische Grundlagen der Voltammetrie

3.1. Klassische Meßtechniken

Zu den voltammetrischen Methoden zählen jene Meßmethoden, bei denen unter Verwendung polarisierbarer Elektroden Strom-Spannungskurven (Voltammogramme) aufgenommen werden. Als Elektroden dienen hierbei i.a. stationäre Elektroden aus Graphit, Glaskohlenstoff, Gold, Silber oder Platin. Von Polarographie als Spezialfall der Voltammetrie spricht man, wenn eine tropfende Quecksilberelektrode (engl. abgekürzt: DME = dropping mercury electrode) verwendet wird. Der Begriff Voltammetrie wurde durch Zusammenziehen des Wortes Voltamperometrie gebildet und ist nicht mit dem Ausdruck "Voltametrie" für Polarisationsspannungstitrationen zu verwechseln.

Seit der ersten Anwendung des polarographischen Meßprinzips durch Jaroslav Heyrovsky im Jahre 1922 konnten zahlreiche Erweiterungen und Verbesserungen hinsichtlich der Meßtechnik und Instrumentierung vorgenommen werden, so daß dieses elektrochemische Analysenverfahren zu einer großen Leistungsfähigkeit bei der Bestimmung einer Vielzahl anorganischer und organischer Substanzen gelangt ist. Aus einer Reihe von Lehrbüchern, die die Methode ausführlich darstellen, seien einige unter [13-17] genannt.

Die klassische Meßmethode Heyrovskys ist die Gleichspannungspolarographie (engl.: direct current polarography; gebräuchliche Abkürzung: DCP), bei der ein Gleichspannungsgenerator die Arbeitselektrode mit einer linearen Gleichspannungsrampe versorgt. Anfangs- und Endpotential lassen sich beliebig einstellen, ebenso die Spannungsvorschubgeschwindigkeit. Die prinzipielle Schaltung der zur Spannungsversorgung dienenden Potentiostaten ist aus Abb. 3.1 ersichtlich.

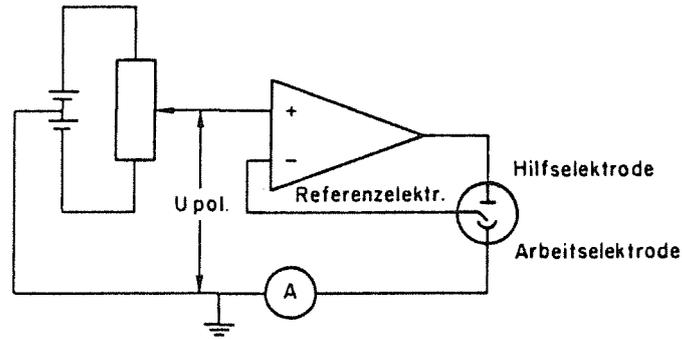


Abb. 3.1: Prinzipschaltung eines Potentiostaten (nach [17]).

U_{pol} = Polarisationsspannung

A = Amperemeter zur Messung des voltammetrischen Stroms

Bei Erreichen des Reduktions- oder Oxidationspotentials der in der Lösung befindlichen elektroaktiven Substanz, genannt Depolarisator, folgt eine elektrochemische Umsetzung. Dabei wird die Elektrode depolarisiert, und durch die Meßzelle fließt ein Strom ("Faraday-Strom"), dessen Maximum durch das Konzentrationsgefälle in der Diffusionsschicht zwischen Lösung und Phasengrenzfläche bestimmt wird. Da die Umsetzung des Depolarisators an der Elektrodenoberfläche ein diffusionskontrollierter Prozess ist, bleibt die Stromstärke während der Umsetzung konstant auf der Höhe des Diffusionsstroms i_D .

Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ ist das Potential, bei dem sich die halbe Höhe der polarographischen Stromstufe befindet. Es ist für die Substanz in dem gegebenen Medium charakteristisch. Die Höhe der Stufe erlaubt wegen ihrer Konzentrationsabhängigkeit eine quantitative Auswertung des Polarogramms, wobei nach dem bekannten Prinzip der Standardadditionsmethode verfahren wird. Zum Kurvenverlauf siehe Abb. 3.2.

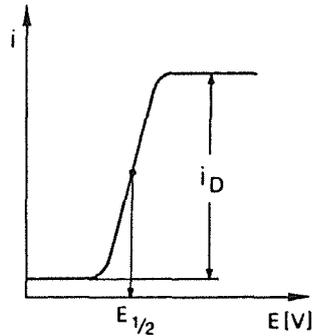


Abb. 3.2: Prinzipielles Aussehen eines Gleichspannungspolarogramms (nach [14]).

Die Ilkovic-Gleichung beschreibt die Abhängigkeit des Diffusionsgrenzstroms i_D von der Konzentration der elektroaktiven Substanz:

$$i_D = 0.607nm^{2/3}D^{1/2}ct^{1/6} \quad \text{Gl. 3.1}$$

n = Zahl der übergehenden Elektronen

m = Ausflußgeschwindigkeit des Quecksilbers [g/s]

D = Diffusionskoeffizient [cm^2/s]

t = Tropfzeit [s]

c = Konzentration [mol/l]

Verwendet man anstelle einer tropfenden Quecksilberelektrode eine Festelektrode, so vergrößert sich nach Erreichen des Diffusionsstroms die Diffusionsschicht, da die Elektrodenfläche nicht wie bei der DME erneuert wird. Dadurch nimmt die herantransportierte Menge an Substanz und somit der Diffusionsstrom ab. Statt einer Stromstufe beobachtet man demgemäß, daß der registrierte Strom nach Erreichen eines Maximums wieder absinkt.

Die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt führt immer zu einer Erhöhung des Grundstroms und somit zu einer Verringerung der analytischen Empfindlichkeit. Der bei der Auffüllung der Doppelschicht fließende, lästige

Kapazitätsstrom kann jedoch durch die spezielle Tast-Technik umgangen werden, bei welcher die Messung statt während der Gesamtdauer erst gegen Ende des Tropfenlebens erfolgt, nämlich wenn der Kapazitätsstrom abgeklungen ist.

Zu dem Zweck einer Vergrößerung des Verhältnisses Faraday- zu Kapazitätsstrom wurden weitere meßtechnische Verfeinerungen entwickelt. Diese beruhen auf der Überlagerung der Gleichspannungsrampe mit diversen Spannungsformen.

Das unterschiedliche Phasenverschiebungsverhalten der genannten Ströme wird bei der Wechselspannungspolarographie (engl.: alternating current polarography; gebräuchliche Abkürzung: ACP) ausgenutzt. Der stetig ansteigenden Gleichspannung wird hierbei eine kleine Wechselspannung (Sinusspannung mit einer Amplitude von 10-100 mV) niedriger Frequenz (10-100 Hz) überlagert. Die überlagerte Wechselspannung bewirkt einen durch die Zelle fließenden Wechselstrom mit im Rhythmus des Spannungswechsels aufeinanderfolgenden anodischen und kathodischen Strömen.

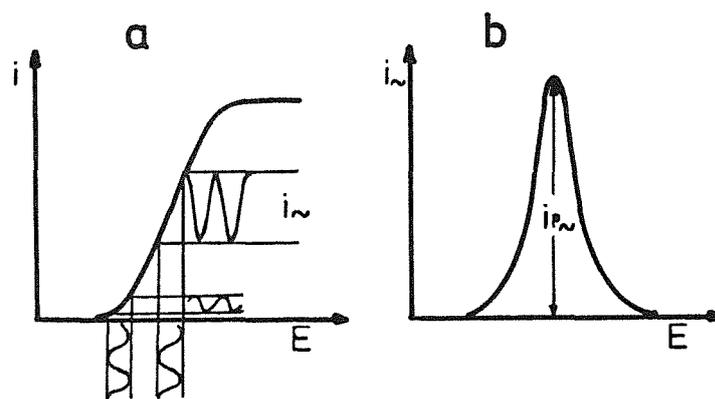


Abb. 3.3: Prinzip der Wechselspannungspolarographie (nach [14])
a: Gleichspannungspolarogramm mit überlagelter Wechselspannung
b: Durch Differenzbildung resultierendes Wechselspannungspolarogramm.

Registriert wird der dabei jeweils auftretende Stromunterschied, der gemäß Abb. 3.3 beim Halbstufenpotential am größten ist. Dies führt dazu, daß bei der ACP anstelle von polarographischen Stufen glockenförmige Voltammogramme registriert werden. Relativ starke Signale erhält man jedoch nur dann, wenn die Elektrodenreaktion reversibel verläuft. Mit steigender Irreversibilität nimmt das Wechselstromsignal ab, da im irreversiblen Fall nur der Strom einer Richtung gemessen werden kann und somit der auftretende Stromunterschied kleiner ist als bei reversiblen Reaktionen.

Ein weiterer Fortschritt in der Meßtechnik ist die Pulspolarographie. Hierbei muß zwischen der Normalpulspolarographie (NPP) und der Differentialpulspolarographie (DPP) unterschieden werden. Bei der Normalpulspolarographie werden auf eine konstante Rampenspannung rechteckförmige Spannungsimpulse ΔE aufgesetzt, deren Amplitude von Tropfen zu Tropfen wächst (siehe Abb. 3.4a). Die Strommessung erfolgt jeweils kurz vor Ende des Tropfenlebens in einem kleinen Zeitintervall, so daß man Stromstufen ähnlich wie in der Gleichspannungspolarographie erhält.

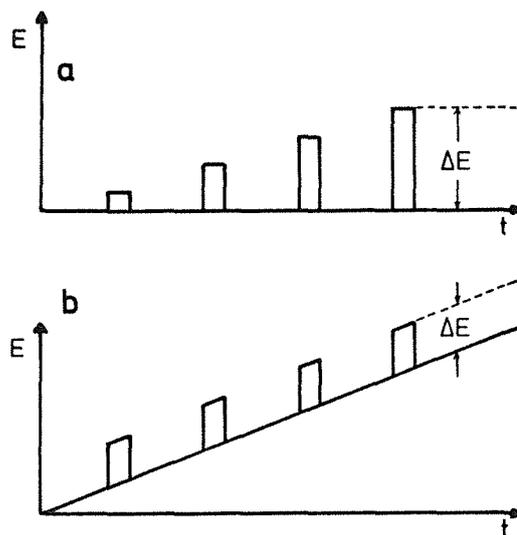


Abb. 3.4: Zeitlicher Verlauf der Spannung bei den Meßtechniken der Normalen (a) und Differentiellen Pulspolarographie (b) (nach [14]).

Der Spannungsverlauf bei der Differentialpulspolarographie wird aus Abb. 3.4b ersichtlich. Einer kontinuierlich anwachsenden Gleichspannung werden Rechteckimpulse konstanter Amplitude ΔE überlagert. Die Strommessung erfolgt jeweils kurz vor Beginn (i_1) und kurz vor Ende (i_2) des Pulses, wonach die aus i_1 und i_2 resultierenden Stromdifferenzen registriert werden, die peakförmige Polarogramme ergeben. Die Differentialpulspolarographie gehört wegen ihres ausgezeichneten Nachweisvermögens zu den am häufigsten angewendeten Verfahren. Den Zusammenhang zwischen dem Peakpotential E_{peak} bei der Differentialpulspolarographie und dem Halbstufenpotential $E_{1/2}$ beschreibt folgende Gleichung:

$$E_{\text{peak}} = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}$$

Gl. 3.2

ΔE = Pulsamplitude

3.2. Die Cyclovoltammetrie

Charakteristisches Merkmal der Cyclovoltammetrie ist der Spannungsverlauf in Form eines Dreiecks, d.h. nach einem Spannungsvorschub in eine Richtung erfolgt eine Richtungsumkehr und Vorschub zurück zum Startpunkt (siehe Abb. 3.5). Dieser Zyklus kann mehrmals durchlaufen werden. Da die Spannungsvorschubgeschwindigkeiten dabei bis 1000 V/s betragen können, erlangt die Zeit als Variable eine größere Bedeutung als bei der Voltammetrie. Dementsprechend unterscheiden sich die registrierten Stromspannungskurven (siehe Abb. 3.6).

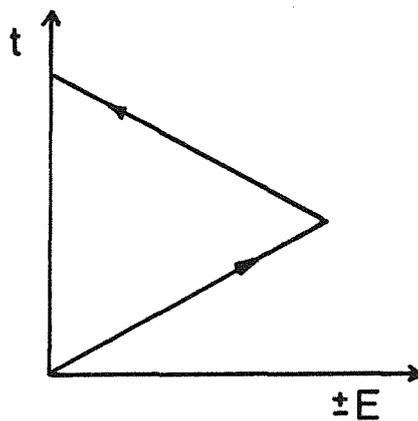


Abb. 3.5: Zeitlicher Verlauf der Spannung E bei der Cyclovoltammetrie.

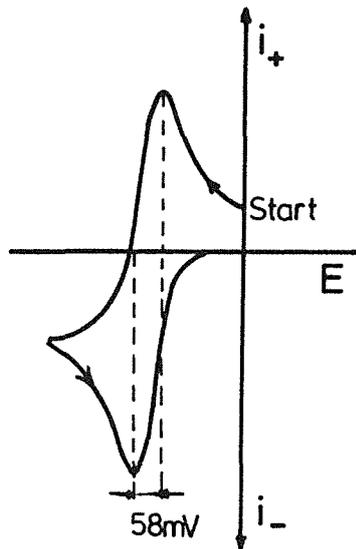


Abb. 3.6: Cyclovoltammogramm einer reversiblen 1-Elektronen-Reaktion.

Da die Substanz wesentlich schneller an der Elektrode umgesetzt wird als aus der Lösung herantransportiert, und deswegen in der Diffusionsschicht eine Verarmung des Depolarisators eintritt, erhält man anstatt einer Stromstufe wie in der Gleichspannungspolarographie in der Cyclovoltammetrie nach Erreichen eines Strommaximums einen Abfall des Stroms. Man spricht daher von einer instationären oder dynamischen Methode.

Falls die entsprechende Redoxreaktion unter den gegebenen Bedingungen reversibel verläuft, d.h. wenn der Ladungsaustausch schneller als der Stofftransport durch Diffusion erfolgt, wird für Hin- und Rücklauf der Spannung entsprechend Hin- und Rückreaktion je ein Peak registriert. Die Peaklage E_p steht mit dem Halbstufenpotential $E_{1/2}$ in folgendem Zusammenhang :

$$E_p = E_{1/2} \mp 1.1 \frac{RT}{nF} \quad \text{Gl. 3.3}$$

T = Temperatur [K]

R = Gaskonstante (8.3143 JK⁻¹mol⁻¹)

n = Zahl der übergehenden Elektronen
F = Faraday-Konstante (96485 Cmol⁻¹)

D.h. Peakpotential und Halbstufenpotential unterscheiden sich bei einer Einelektronenreaktion bei 25°C um 29 mV. Demgemäß liegen die beiden Strommaxima der Hin- und Rückreaktion in einem solchen Fall 58 mV auseinander.

Die Höhe i_p des Strommaximums im Hinlauf ist durch die sog. Randles-Sevcik-Gleichung gegeben:

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} c v^{1/2} \quad \text{Gl. 3.4}$$

n = Zahl der übergehenden Elektronen
A = Elektrodenfläche [cm²]
D = Diffusionskoeffizient [cm²/s]
c = Konzentration der elektroaktiven Substanz [mol/l]
v = Spannungsvorschubgeschwindigkeit [V/s]

Die Anwendungsmöglichkeiten der Cyclovoltammetrie liegen weniger in Konzentrationsbestimmungen, sondern mehr in Grundlagenuntersuchungen. Man erhält kinetische Informationen, die zur Aufklärung von Mechanismen und Zwischenprodukten dienen [18-20].

3.3. Die Strippingvoltammetrie

Große Bedeutung in der Elektroanalytik hat die sog. Strippingvoltammetrie erlangt, da mit dieser Technik noch eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit zu erzielen ist [16]. Man erreicht Nachweisgrenzen bis etwa 10^{-11} mol/l [21]. Dies ist möglich durch eine der eigentlichen Bestimmung vorausgehende Anreicherung des Analyten an einer stationären Elektrode, z.B. einem hängenden Quecksilbertropfen (engl.: hanging mercury drop electrode; gebräuchliche Abkürzung: HMDE) oder einer Festelektrode. Die Vorkonzentration kann elektrolytisch oder auch rein chemisch erfolgen. Bei elektrolytischer Anreicherung wird an die Elektrode ein geeignetes Potential angelegt, welches das zu bestimmende Metallion reduziert. Er scheidet sich dann als Metall auf der Elektrodenoberfläche ab. Wie an jeder Quecksilberelektrode findet bei Verwendung einer HMDE oft Legierungsbildung mit dem Elektrodenmaterial statt; denn viele Metalle bilden mit Quecksilber Amalgame (z.B. Cu, Pb, Cd, etc.). Während der darauffolgenden Messung wird das Metall meist mittels eines anodischen Spannungsscans wieder aufgelöst ("stripping") und liefert dabei ein voltammetrisches Signal (siehe Abb. 3.7). Da die Spannungsänderung hierbei gewöhnlich in Gegenrichtung zur angewandten Elektrolysespannung erfolgt, spricht man oft auch von Inversvoltammetrie.

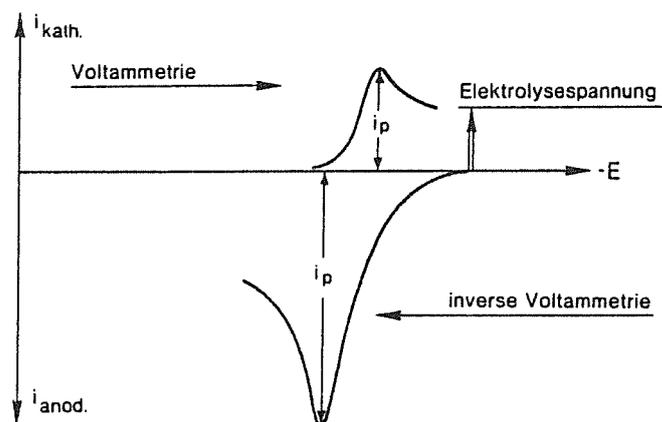


Abb. 3.7: Prinzip der Inversvoltammetrie (nach [14]).

Infolge der Kleinheit des hängenden Quecksilbertropfens liegt das darin abgeschiedene Metall in einer bedeutend größeren Konzentration als in der Meßlösung vor. Aus der daraus resultierenden höheren Stromdichte ergibt sich die größere Empfindlichkeit der Inversvoltammetrie. Dieser Effekt wird durch eine weitere Verkleinerung des Quecksilbervolumens noch verstärkt, wenn das Quecksilber als dünner Film auf einer Glaskohlenstoffscheibe vorliegt (engl.: mercury film electrode; gebräuchliche Abkürzung: MFE).

Der für die Anreicherung gewählte Potentialwert muß jedoch nicht zwingend so hoch sein, daß eine elektrochemische Umsetzung des Analyten an der Elektrode stattfindet. Oft genügt es, eine zur Elektroadsorption des zu bestimmenden Ions oder Komplexes an der Elektrodenfläche führende Spannung anzulegen [21].

3.4. Chemisch modifizierte Elektroden

Der Vorkonzentration des Analyten an der Elektrode kann auch eine chemische Reaktion zugrunde liegen. Die chemische Anreicherung ohne Anlegen eines Potentials beruht i.a. auf der Bildung eines Komplexes oder einer schwer löslichen Verbindung aus dem Analyten und einem geeigneten Agens. Wenn sich dieses Agens an der Elektrodenfläche oder im Elektrodenmaterial befindet, spricht man von chemisch modifizierten Elektroden.

Chemisch modifizierte Elektroden wurden zu dem Zweck entwickelt, möglichst selektiv einen Analyten an der Elektrode anzureichern. Ohne chemische Modifizierung gelingt eine Vorkonzentration des Analyten nur durch elektrolytische Deposition, wobei in Substanzgemischen durch die Wahl des Anreicherungs potentials eine Differenzierung nur begrenzt möglich ist. Bei chemisch modifizierten Elektroden erfolgt die Anreicherung auf rein chemischem Weg, so daß die Wahl geeigneter Reagenzien zur Anreicherung eine größere Selektivität erlaubt. Die Zahl der störenden Querempfindlichkeiten verringert sich mit zunehmender Selektivität des Reagenzes, das z.B. ein Komplexbildner oder ein Extraktionsmittel sein kann.

Als Problem für sich erweist sich oft die Immobilisierung des gewählten Reagenzes auf der Elektrode, vor allem wenn dieses in der Meßlösung, zumeist eine wäßrige, löslich ist. Mit wasserunlöslichen Reagenzien lassen sich relativ leicht Kohlepastelelektroden chemisch modifizieren, wobei die Modifizierung durch einfaches Vermischen des Reagenzes mit der Elektrodenpaste erfolgt [22-24].

Eine einfache Immobilisierung des Reagenzes kann auch durch Auftropfen einer Lösung des Reagenzes auf eine Glaskohlenstoff- oder andere Festelektrode und anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels erfolgen [25]. Eine Immobilisierung durch Auftropfen einer Lösung ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn das Reagenz bzw. Derivat einen stabilen Film auf der Elektrodenoberfläche bildet.

Falls das Reagenz selbst wasserlöslich ist, besteht im Prinzip die Möglichkeit, ein wasserunlösliches Derivat desselben zu immobilisieren, sofern seine spezifische Reaktionsbereitschaft mit dem Analyten dabei erhalten bleibt. Besonders stabil sind Immobilisierungen an Filmen aus wasserunlöslichen Polymeren [26]. Die Verknüpfung des Reagenzes kann einerseits durch ionische Bindung eines geeigneten Derivats an ein solches Polymer mit ionischen Gruppen erfolgen, oder andererseits durch Copolymerisation eines Vinylderivats des Reagenzes mit Vinylferrocen. Die bewährte Komponente Vinylferrocen hat hierbei zwei Funktionen. Zum einen liefert sie die Möglichkeit der Kontrolle der Elektrodenbeschichtung über das voltammetrische Signal des elektroaktiven Eisenatoms im Ferrocen, zum anderen bewirkt diese eine gute Haftung der Copolymer-Beschichtung auf der Elektrode. Die Haftung der Beschichtung wird durch die geringere Löslichkeit der oxidierten Ferrocenspezies auf der Elektrode begünstigt [27]. Die Aufbringung der Schicht erfolgt durch oxidative Elektrodeposition bei +0.7 V.

Zur Immobilisierung eines Reagenzes mittels einer kovalenten Bindung, häufig kurz "kovalente Immobilisierung" genannt, kann auch die Reaktion einer funktionellen Gruppe desselben mit einer geeigneten Gruppe eines bereits vorhandenen Polymers dienen, z.B. die Kondensationsreaktion eines Reagenzes, das mit einer Aldehydgruppe versehen ist, mit auf der Elektrode aufgebrachtem Allylamin [28].

Die Erzeugung von Polymerfilmen setzt freilich nicht unbedingt die Anwesenheit einer Vinylgruppe, wie beispielsweise in Vinylpyridin [29], voraus. Einige heteroaromatische Moleküle wie Thiophen [30] und Pyrrol [31] oder andere substituierte Aromaten lassen sich elektrolytisch polymerisieren und gleichzeitig auf der Arbeitselektrode als leitfähige Polymere deponieren, z.B. Hydroxichinolin [32], Phenol [33] und Anilin [34]. Eine Übersicht über polymerbeschichtete Elektroden findet man in [35].

Das Streben nach langzeitstabilen chemisch modifizierten Elektroden führte u.a. zu der Entwicklung von Elektrodensubstraten auf Polymerbasis. Man verwendet dabei flüssige Monomere, in denen das modifizierende Reagenz zusammen mit Graphit als leitfähiger Komponente

homogen verteilt ist. Nach der Polymerisation erhält man ein dem Glaskohlenstoff ähnliches Elektrodenmaterial, dessen Oberfläche anreicherungsfähige Zentren enthält und durch einfaches Polieren erneuert werden kann. Als Monomere dienen z.B. Styrol und Divinylbenzol [36, 37] oder Epoxidharz [38].

4. Strippingvoltammetrische Technetiumbestimmung mit chemisch modifizierten Elektroden

Bewährte Analysenverfahren für Technetium sind zwar die Gravimetrie und Titration für höhere Konzentrationen, die Photometrie, Emissionsspektroskopie und Atomabsorptionsspektroskopie für mittlere Konzentrationen, sowie die Massenspektrometrie, Neutronenaktivierungsanalyse, Flüssigszintillationsspektrometrie und Betaaktivitätsmessung nach geeigneter Präparation für extrem niedrige Konzentrationen [39]. Doch werden die beiden Technetiumspezies +IV und +VII mit allen diesen Methoden nur gemeinsam erfaßt. Dies ist ebenso der Fall bei den bereits bekannten elektroanalytischen Verfahren, wie der inversvoltammetrischen Bestimmung des Technetiums an einer Glaskohlenstoffelektrode in saurer Lösung [40] und der strippingvoltammetrischen Bestimmung am hängenden Quecksilbertropfen mit Hilfe eines Rhodanidzusatzes [21].

Eine Unterscheidung verschiedener Oxidationsstufen sollte strippingvoltammetrisch hingegen durch den Einsatz chemisch modifizierter Elektroden gelingen. Hierbei beruht die empfindlichkeitssteigernde Anreicherung des Analyten an der Elektrodenoberfläche nicht auf der klassischen Vorkonzentrierung durch Elektrolyse wie bei den oben genannten elektroanalytischen Verfahren, sondern auf rein chemischer Reaktion zwischen Analyt und modifizierendem Reagenz. Das Reagenz fungiert hierbei als Teil des Elektrodenmaterials, indem es in einem der einfachsten Fälle dem Substrat einer Kohlepastelektrode beigemischt wird. Beispielsweise läßt sich auf diese Art eine Tc(IV)-Anreicherung an einer Kohlepastelektrode erzielen, die mit Thenoyltrifluoraceton [41] oder Trioctylamin [42] modifiziert ist. Auch läßt sich eine Modifizierung durch Auftropfen einer Lösung des Reagenzes in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel auf eine Scheibenelektrode vornehmen, eine Praxis, die bei der Tc(VII)-Bestimmung an einer mit Trioctylphosphinoxid beschichteten Glaskohlenstoffelektrode angewandt wurde [25].

Wegen der durch die chemische Modifizierung nicht selten beträchtlich erhöhten Selektivität gegenüber anderen Elementen wirft eine Anreicherung aus komplexen Gemischen oft weniger Probleme auf. Störungen der

voltammetrischen Bestimmung durch weitere Komponenten der Probelösung lassen sich i.a. durch einfaches Abspülen der Elektrode nach der Anreicherung und deren Überführen in einen geeigneten anderen Meßelektrolyten beseitigen. Der fest auf der Elektrodenoberfläche gebundene Analyt wird von diesem Lösungswechsel nicht beeinträchtigt.

Besonders geeignete Reagenzien zur Anreicherung von Technetium sollten im Prinzip zu dessen Extraktion eingesetzte, möglichst spezifisch reagierende Verbindungen sein, wie z.B. Tetraphenylarsoniumchlorid [43] oder Tetraphenylphosphoniumbromid [44]. Diese Reagenzien können allerdings wegen ihrer Wasserlöslichkeit nicht ohne weiteres genügend fest mit dem Elektrodenmaterial verbunden werden, so daß eine Verminderung der Anreicherungskapazität durch Herunterwaschen von der Elektrodenfläche durch die Probelösung befürchtet werden muß. Eine der denkbaren Lösungen dieses Problems wäre eine chemische Veränderung des Reagenzes zu einem weniger gut löslichen Derivat.

Wie bereits in Kap. 3.4. erwähnt, gelingt eine festere Haftung des Reagenzes durch chemische Verknüpfung mit einem auf die Elektrode aufgetragenen Polymerfilm. Als universell anwendbares Material dieser Art werden in der Literatur [26] hierfür Copolymerisate der entsprechenden vinylierten Reagenzien mit Vinylferrocen vorgeschlagen, welche auf Platin- oder Glaskohlenstoffelektroden fixierbar sind. Vinylferrocen dient hierbei einerseits zur besseren Haftung, da die während der Elektrodeposition entstehende oxidierte Spezies von Ferrocen weniger löslich ist als die reduzierte Form [27], und andererseits über das elektroaktive Eisenatom zur voltammetrischen Kontrolle der Beschichtung. Die zu fixierenden Reagenzien können aber auch mit Sulfogruppen versehen und dann ionisch mit den methylierten Stickstoffzentren eines Polyvinylpyridinvinylferrocen-Copolymerisats verknüpft werden.

5. Experimentelles

5.1. Verwendete Geräte

Zur Aufnahme der Voltammogramme dienten die Metrohm-Geräte Polarecord E 605 als Polarograph, VA-Stand 663 als Meßstand und der VA-Controller E 608 zur Steuerung des Analysenablaufs (zum Schema der Meßanordnung siehe Abb. 5.1).

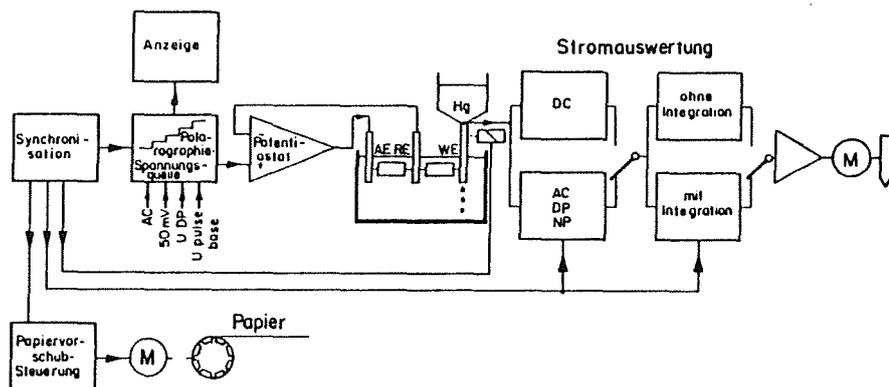


Abb. 5.1: Blockschaltbild eines Polarographen mit Wahl verschiedener polarographischer/voltammetrischer Methoden (nach [17]).

AE : engl. auxiliary electrode = Hilfselektrode

RE : engl. reference electrode = Bezugselektrode

WE : engl. working electrode = Arbeitselektrode

M = Motor

Die benutzte Meßzelle ist schematisch in Abb. 5.2 zu sehen. Wenn eine Glaskohlenstoffelektrode benutzt wurde, erübrigte sich der Rührstab, da der Elektrodentyp während des Entlüftens und der Anreicherungsphase rotiert werden konnte. Außer selbst präparierten Elektroden auf Polymerbasis waren sämtliche Elektroden Metrohm-Fabrikate. Ihr schematischer Aufbau ist aus den Abb. 5.3 bis Abb. 5.5 erkennbar.

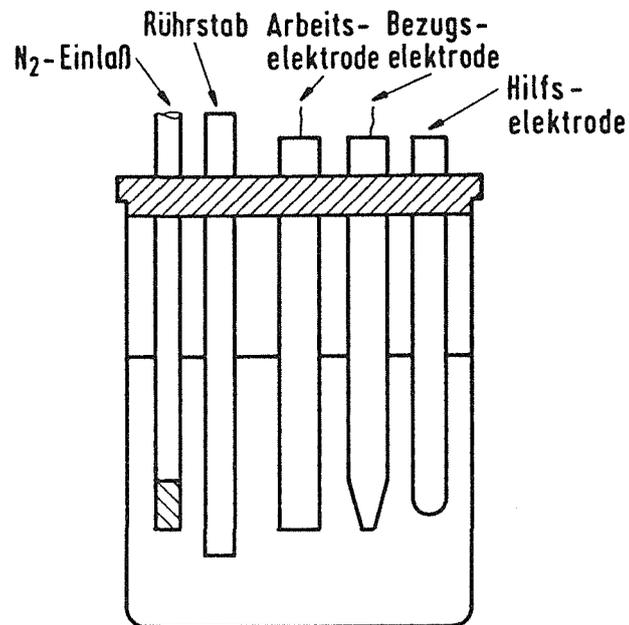
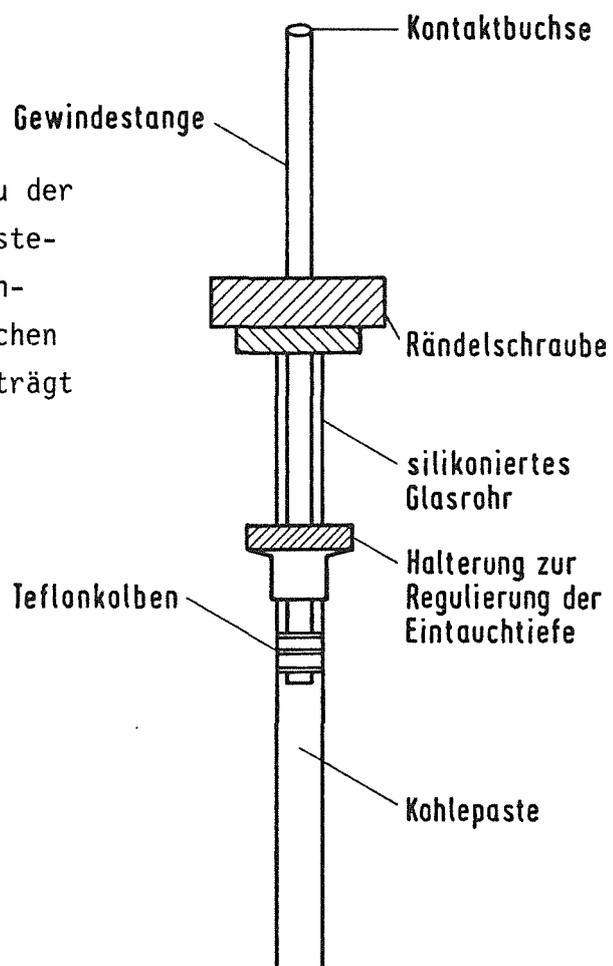


Abb. 5.2: Schematischer Aufbau der verwendeten Meßzelle.

Abb. 5.3: Schematischer Aufbau der verwendeten Kohlepaste-elektrode. Der Durchmesser der eigentlichen Elektrodenfläche beträgt 8 mm.



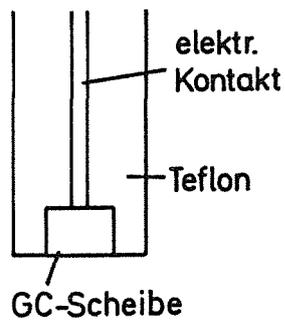


Abb. 5.4: Schematischer Aufbau der Glaskohlenstoffelektrodenpitze (Durchmesser der Glaskohlenstoffscheibe: 3 mm).

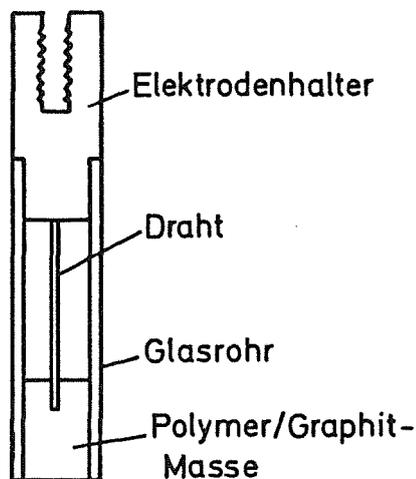


Abb. 5.5: Schematischer Aufbau der selbst präparierten Polymerelektroden

Die Bezugs elektrode war eine Ag/AgCl-Elektrode. In wäßrigem Milieu wurde 3 M KCl als Zwischenelektrolyt verwendet, in organischen Lösungen mit LiCl gesättigtes Ethanol. Die Hilfselektrode war ein Stab aus Glaskohlenstoff. Um die Kohlepastelektrode installieren zu können, war die Bohrung der Elektrodenhalterung erweitert worden. Zur Erleichterung des Arbeitens mit der Glaskohlenstoffelektrode war der

Rührmotor mit einem zusätzlichen Schalter zur Ermöglichung beider Drehrichtungen ausgestattet worden.

Messungen des pH-Werts erfolgten an einem Metrohm 654 pH-Meter. Die Elektrodeposition der Copolymerisate wurde mit Hilfe eines Potentiostat/Galvanostat Model 173 der Firma EG&G Princeton Applied Research durchgeführt. Dieses Gerät, erweitert durch ein Interface Model 276, diente auch zur computergesteuerten Aufnahme von Cyclovoltammogrammen. Als Computer wurde hierbei ein Apple IIe verwendet. Zur Rotation der Elektrode während deren Beschichtung und während der Anreicherung von Technetium diente ein Metrohm Rührmotor 628-10, an dem in Stufen von 500 Umdrehungen pro Minute eine Rührgeschwindigkeit von 500 bis 3000 U/min eingestellt werden konnte.

5.2. Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien, deren Bezugsquelle sowie ihr Reinheitsgrad sind in folgender Tabelle aufgelistet. Einige Reagenzien wurden gegebenenfalls vor der Verwendung zur Reinigung umkristallisiert, z.B. Tetraphenylstiboniumbromid, bzw. destilliert, z.B. Vinylpyridin. Für die Herstellung von Verdünnungen wurde bidestilliertes Wasser verwendet.

Tabelle 5.1:

Liste der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Bezugsquelle	Reinheitsgrad
Ammoniumpertechnetat Molybdän-99	Amersham-Buchler Akademie d.Wissen- schaften, Dresden	
Stickstoff	Messer Griesheim	99.9995 %
Argon	Messer Griesheim	99.9999 %
Salzsäure	Merck	30%, suprapur
Salpetersäure	Merck	65%, suprapur
Schwefelsäure	Merck	96%, suprapur
Perchlorsäure	Merck	70%, suprapur
Ammoniaklösung	Merck	25%, p.a.
Kaliumchlorid	Merck	suprapur
Kaliumpermanganat	Merck	krist.reinst
Lithiumchlorid	Merck	suprapur
Lithiumperchlorat	Merck	p.a.
Natriumchlorid	Merck	p.a.
Natriumhydroxid	Merck	p.a.
Tetrabutylammoniumper- chlorat	Fluka	puriss.
Aluminiumoxid 0.05 μm	Buehler	

(Tabelle 5.1, Fortsetzung)

Chemikalie	Bezugsquelle	Reinheitsgrad
Diamantpaste 1 bzw. 6 μm	Buehler	
Paraffin, flüssig	Merck	Uvasol
Spektralkohle RWB	Ringsdorff-Werke	
Graphit RWA	Ringsdorff-Werke	
Kohlepaste	Metrohm	
Kettenblack EC 600 JD ¹	Akzo	
ACRIFIX 90	Röhm	
Acetonitril	Merck	p. a.
Benzol	Merck	Uvasol
Chloroform	Merck	p. a.
Dichlormethan	Merck	p. a.
Diethylether	Merck	p. a.
Dimethylformamid	Merck	>99.5 %
Dimethylsulfoxid	Merck	mind. 99.7 %
Ethanol	Merck	95%, Uvasol
n-Heptan	Merck	p. a.
Methanol	Merck	p. a.
Tetrachlormethan	Merck	p. a.
Tetrahydrofuran	Merck	p. a.
Allylamin	Merck	z. Synthese
α, α' -Azoisobutyronitril	Fluka	purum
4-Brombenzolsulfonylchlorid	Merck	z. Synthese
4-Brombuten	Fluka	purum
6-Bromhexen	Fluka	pract.
4-Bromstyrol	Fluka	pract.
Chlorsulfonsäure	Merck	z. Synthese
Divinylbenzol	Merck	z. Synthese
Eisen(III)chlorid	Merck	p. a.

¹Der Firma Akzo Chemie danke ich für die kostenlose Überlassung einer Probe.

(Tabelle 5.1, Fortsetzung)

Chemikalie	Bezugsquelle	Reinheitsgrad
Magnesium	Fluka	purum
Methyliodid	Fluka	puriss.p.a.
Phenol	Merck	p.a.
Poly(chlorstyrol)[o u. p]	Aldrich	
Rhenium	Johnson,Matthey	Specpure
Styrol	Merck	z.Synthese
trans-4-Styrylphenol	Lancaster Synth.	98 %
Tetraphenylarsoniumchlorid	Merck	p.a.
Tetraphenylstiboniumbromid	Alfa Products	z.Synthese
1-(2-Thenoyl)-3,3,3-tri- fluoraceton	Merck	p.a.
Triphenylarsin	Fluka	purum
Triphenylarsinoxid	Fluka	purum
Triphenylvinylphosphonium- bromid	Fluka	pract.
Vinylferrocen	Alfa Products	z.Synthese
4-Vinylpyridin	Fluka	pract.
Wasserstoffperoxid	Merck	30%, p.a.

Tc(VII)-Standards wurden durch Verdünnen einer Ammoniumpertechnetat-Lösung der Firma Amersham-Buchler (0.1 M in ammoniakalischer Lösung) hergestellt. Die für die Herstellung von Tc(IV)-Standards notwendige Reduktion erfolgte elektrolytisch in 6 M Salzsäure (nach [12]) an einer Quecksilber-Pool-Elektrode.

5.3. Beschichtung der Glaskohlenstoffelektroden

Die Elektrodeposition der synthetischen Copolymerisate auf einer Glaskohlenstoffelektrode erfolgte aus einer Lösung der jeweiligen Präparate in Dichlormethan (1 mg/ml). Als Leitsalz diente hierbei Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP), welches in einer Konzentration von 0.1 M vorlag. Die zu beschichtende Glaskohlenstoffelektrode diente als Arbeitselektrode, ein Glaskohlenstoffstab als Gegen- und das System Ag/AgCl/sat.LiCl/Ethanol als Referenzelektrode. Die günstigste Beschichtungsspannung betrug nach [26] 0.7 V.

Für die ionische Immobilisierung des Reagenzes auf der Elektrode wurde als Copolymerisat methyliertes Polyvinylpyridinvinylferrocen eingesetzt. Die Inkorporation des mit einer Sulfo-Gruppe versehenen Reagenzes erfolgte im Anschluß an die Beschichtung aus einer 10^{-2} molaren Lösung des Derivats in Wasser.

Die kovalente Immobilisierung erfolgte mittels eines Copolymerisats aus Vinylferrocen und Styrylphenol, an das über eine Veresterungsreaktion das Sulfonsäurechlorid von Tetraphenylarsonium angebunden war. Ein weiterer Inkorporationsschritt entfiel deshalb.

Zur Anreicherung von Technetium wurde dann die solchermaßen präparierte Elektrode in eine Technetiumlösung getaucht. Die stripping-voltammetrische Messung erfolgte im Anschluß daran in der bereits gezeigten Meßzelle.

Während der Beschichtung und der eventuell notwendigen Inkorporation des Liganden wurde die Elektrode mit 3000 Umdrehungen pro Minute rotiert und nach jedem der beschriebenen Schritte mit Wasser abgespült. Während der Anreicherung von Technetium betrug die Rührgeschwindigkeit i.a. 1500 Umdrehungen pro Minute. Die Reinigung der Elektrode nach jeder Bestimmung erfolgte durch Polieren mit Aluminiumoxid ($0.05 \mu\text{m}$) auf einem geeigneten Poliertuch.

5.4. Herstellung von Kohlepastelektroden

Grundsätzlich war bei der Bereitung der Kohlepaste darauf zu achten, daß alle verwendeten Chemikalien sorgfältig zerkleinert und homogenisiert wurden. Hierzu wurden sie in einem Achatmörser fein verrieben und miteinander vermischt. Für die Homogenisierung war ein 10 Minuten dauerndes Durchmischen notwendig, da die Reproduzierbarkeit der Meßsignale im wesentlichen vom Homogenisierungsgrad der Paste bestimmt war. Da nach Zugabe der modifizierenden Reagenzien die gebrauchsfertige Kohlepaste von Metrohm zu trocken erschien, wurde flüssiges Paraffin in kleinen Portionen aus einer Eppendorf-Pipette solange zugegeben, bis eine Paste von geeigneter Viskosität entstand. Beim Arbeiten mit einer zu trockenen Paste besteht die Gefahr, daß nicht vom Bindemittel benetzte Partikel an der Oberfläche der Elektrode während des Eintauchens in den Meßelektrolyten abgespült werden. Im Falle eines zu hohen Paraffingehalts hätte die Leitfähigkeit der Paste durch den zu hohen Anteil an isolierendem Bindemittel gelitten.

Das Einfüllen der Masse in das Glasrohr der Elektrode erfolgte in kleinen Portionen, damit keine Zwischenräume entstanden. Nach beendeter Füllung konnte durch Drehen der Rändelschraube die Kohlepaste bis zur Öffnung des Glasrohrs geschoben werden. Eine ebene Oberfläche wurde durch Abstreichen mit einer Klinge und anschließendem Polieren auf glattem Wägebapier erreicht. Zur Erneuerung der Oberfläche wurde die Paste nach jeder Bestimmung mit Hilfe des durch die Rändelschraube bewegten Teflonkolbens wenige Millimeter herausgepreßt und abgestreift. Eine Konditionierung durch Anlegen einer Reinigungsspannung war i.a. nicht erforderlich.

5.5. Herstellung von Elektroden auf der Basis einer Polymermasse

Gemäß [37] und [38] ist es möglich, chemisch modifizierte Elektroden auf der Basis einer homogenen Mischung eines leitenden Materials, Graphit [38] oder "carbon black" [37], und Monomeren, die bei der Polymerisation aushärten, herzustellen. Als Monomere kommen Styrol, Divinylbenzol [37] oder auch Epoxidharz [38] infrage. In Analogie hierzu wurde ACRIFIX 90, ein flüssiger Plexiglaslebstoff auf Methylmethacrylatbasis, eingesetzt. Als leitfähige Komponente diente Graphitpulver, modifizierendes Reagenz war Tetraphenylstiboniumbromid. Die Komponenten wurden in folgender Zusammensetzung vermengt:

150 mg Tetraphenylstiboniumbromid
510 mg ACRIFIX 90
210 mg Graphit

Die notwendige Homogenisierung wurde durch inniges Verreiben im Achatmörser und 15-minütiges Belassen im Ultraschallbad erreicht. Sodann wurde die pastöse Masse möglichst ohne Lufteinschlüsse in ein Glasröhrchen (3 mm Innendurchmesser, 40 mm Länge) bis zu einer Füllhöhe von 15 bis 20 mm gefüllt. Der elektrische Kontakt wurde mit Hilfe eines Kupferdrahtes hergestellt, der an einem mit passendem Gewinde versehenen Elektrodenhalter aus Messing angelötet war. Die genannten Teile sind in der institutseigenen Werkstatt bzw. der Glasbläserei hergestellt worden. Das Aushärten der Polymermasse erfolgte bei 40°C während 12 bis 24 Stunden in einem heizbaren Exsikkator. Danach wurde die Elektrodenoberfläche mit Schleifpapier, Diamantpaste (6 bzw. 1 μm) und Aluminiumoxid (0.05 μm) poliert. Vor jedem Übergang zu einem feineren Poliermittel wurde die Elektrodenoberfläche im Ultraschallbad von anhaftenden Partikeln gereinigt. Eine weitere Vorbehandlung war nicht nötig.

Des weiteren wurden Versuche unternommen, mit Hilfe von "carbon black" als leitfähiger Komponente und den Monomeren Styrol und Divinylbenzol Elektroden zu präparieren. Es wurde jedoch ein starkes Schrumpfen der Reaktionsmischung während der Polymerisation beobachtet, was zu Rissen und Spalten zwischen Elektrodenmaterial und Glasrohr und im Material

selbst führte. Mangelnde Polierbarkeit und das Eindringen von Elektrolytmaterial ließen diese Elektroden ungeeignet erscheinen.

5.6. Die voltammetrischen Messungen

Nach der Anreicherung von Technetium aus vorzugsweise schwach saurem bis neutralem Milieu wurde die beladene Elektrode mit destilliertem Wasser abgespült und in die bereits mit hochreinem Stickstoff zur Entfernung störenden Sauerstoffs entlüftete Meßzelle überführt. Durch den Lösungswechsel konnte sichergestellt werden, daß die registrierten Signale nur von an der Elektrode gebundenem und nicht von in der Lösung befindlichem Technetium stammten. Falls notwendig, folgte dann eine Reduktion des angereicherten Analyten (20-60 s; ohne Rühren) bei dem i.a. am besten geeigneten Potential von -1.6 V. Als Meßelektrolyt diente bei den meisten Messungen verdünnte, alkalische Kochsalzlösung (20 ml). Die Voltammogramme wurden mittels der Differentialpulsmeßtechnik registriert, da diese empfindliche Methode zu diesem Zweck die geeignetste war. Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit betrug zwischen 10 und 20 mV/s. Die Pulsamplitude wurde dem voltammetrischen Verhalten der verwendeten Elektrode angepaßt und betrug etwa 40 bis 100 mV. Zur Registrierung des Stroms wurde ein Empfindlichkeitsbereich von 10^{-8} bis 10^{-9} A/mm gewählt. Nach jeder Versuchsreihe wurde die Meßzelle gründlich mit destilliertem Wasser gespült. Ein Ausspülen mit konzentrierter Salz- oder Salpetersäure etwa zur Entfernung von an der Zellenwand adsorbiertem Analyt war nicht notwendig, da nur extrem kleine Technetiummengen durch das "Strippen" von der Elektrode in die Meßzelle gelangten.

Die Auswertung der registrierten Voltammogramme erfolgte nach dem Tangentenverfahren, d.h. es wurde zwischen den Kurvenminima vor und nach dem Signal eine Tangente an die Meßkurve gelegt und der Abstand zwischen ihr und der Peakspitze als Signalhöhe gewertet.

Bei den Versuchen mit dem durch kovalente Bindung immobilisierten Tetraphenylarsoniumchlorid-Derivat wurde das voltammetrische Ferrocensignal zur Kontrolle der Beschichtung herangezogen. Unter der Annahme, daß die Ferrocen- und Tetraphenylarsonium-Komponenten in immer gleichen Anteilen in der Beschichtung vorhanden sind und daß deswegen die Höhe des Ferrocensignals proportional zur Konzentration der TPA-Zentren ist, wurde das vom Technetium stammende Signal normiert. Beide Signale wurden während des Spannungsvorschubs nacheinander registriert. Hierbei war ein Umschalten der Registrierempfindlichkeit notwendig, weil nicht für beide Signale die gleiche Empfindlichkeit gewählt werden konnte. Jedoch wurde während einer Meßreihe die Empfindlichkeit, mit der das Ferrocensignal registriert wurde, konstant gehalten. Die Normierung erfolgte dann über das ermittelte Verhältnis der Tc-Signalthöhe zur mittleren Ferrocensignalthöhe (i.a. 100 mm).

Die cyclovoltammetrischen Messungen zur Charakterisierung des Vinylpyridinvinylferrocen-Copolymerisats wurden in Acetonitril vorgenommen, das als Leitelektrolyt 0.1M TBAP enthielt. Gemäß [26] wurde hierzu eine Platinscheibenelektrode verwendet, die in eine Lösung des Copolymerisats in Dichlormethan (1 mg/ml) eintauchte und bei 0.7 V (vs. Ag/AgCl/sat.LiCl in Ethanol) beschichtet worden war. Auch letztere Lösung war 0.1molar an TBAP.

5.7. Extraktionsversuche zur Ermittlung von Verteilungskoeffizienten

Um die Extrahierbarkeit von Technetium mittels der dargestellten Reagenzien zu testen, wurden Solventextraktionsversuche durchgeführt. Hierbei bestand die organische Phase jeweils aus einer Lösung des Reagenzes bzw. Derivats in Chloroform (5 mg/ml). Das Volumen betrug 500 μ l. In der ebenso 500 μ l betragenden wäßrigen Phase befanden sich 5 μ g Tc-99g als Tc(VII) in 0.01 M NaOH, was einer Gesamt- β -Aktivität von 185000 Bq entsprach. Nach einer Extraktionszeit von 20 min wurden je Phase 400 μ l entnommen, auf Stahlplättchen eingedampft und am Rückstand die Aktivität gemessen. Zur Aktivitätsmessung diente ein Methan-Durchflußzähler der Fa. Berthold. Die für das Zählrohr charakteristische Plateauspannung betrug ca. 1700 V, die Totzeit 10 μ s.

Da zur Fixierung des in das entsprechende Derivat umgewandelten Reagenzes auf der Elektrodenoberfläche die Copolymerisation mit Vinylferrocen vorgesehen war, wurden auch Extraktionsversuche mit dem Copolymerisat durchgeführt. Die wäßrige Phase war 0.01 M an HCl bzw. HNO₃ und enthielt 2 μ g Tc(IV) bzw. Tc(VII) entsprechend einer Gesamt- β -Aktivität von 74000 Bq. Um den eventuell langsam verlaufenden Abbau des Tc(IV)-Hexachlorokomplexes in verdünnter Salpetersäure sicherzustellen und dabei eine Oxidation des Technetiums zu verhindern, wurde die Lösung über Nacht unter Inertgasatmosphäre (N₂) belassen. Die Salzsäurekonzentration von 0.24 M bei den Versuchen mit Tc(IV) ergab sich durch die Verdünnung der Tc-Standardlösung, die 6 M an HCl war. Die Extraktionszeit betrug jeweils 15 min.

5.8. Tracerversuche mit Tc-99m

Zwecks einer Erhellung der Vorgänge an der Elektrode während der strippingvoltammetrischen Messungen wurde zur Tc-haltigen Meßlösung Tc-99m-Spikeaktivität gegeben. Dieses kurzlebige Isomere von Tc-99g mit einer Halbwertszeit von 6.0 Stunden besitzt bei 141 keV eine charakteristische, gut meßbare Gamma-Linie. Seine spezifische Aktivität ist mit $1.95 \cdot 10^{17}$ Bq/g um ca. 8 Größenordnungen höher als die des Tc-99g, weshalb mit diesem auch kleinste Tc-Konzentrationen empfindlich nachweisbar sind.

Die Tc-99m-Aktivität wurde einem sog. Tc-Generator entnommen. Das ist eine mit Aluminiumoxid (Korndurchmesser: 160-180 μm) gefüllte Säule (7 mm Innendurchmesser, 50 mm Füllhöhe), auf die Molybdän-99 aufgegeben worden war [45]. Letzteres Nuklid zerfällt mit einer Halbwertszeit von 66.0 Stunden zu Tc-99m. Die Gesamtaktivität betrug zum Zeitpunkt der Verpackung 185 MBq (5 mCi).

Die Molybdän-Aktivität war in Form von Na_2MoO_4 in 0.02 M NaOH geliefert worden. Dem jeweiligen Bedarf an Aktivität (i.a. ca. 20 MBq) entsprechende Portionen dieser Lösung (ca. 50 μl) wurden zusammen mit ca. 2 ml 0.5 M NaCl-Lösung nach Einstellen eines pH-Wertes von 5 (Zugabe von 0.02 M HCl) auf die Säule gegeben.

Die Abtrennung des Tc-99m erfolgte durch Elution mit 0.5 M NaCl (pH 5). Das in Abb. 5.6 gezeigte Gamma-Spektrum des Eluats zeigt, daß das isolierte Tc-99m von hoher radiochemischer Reinheit ist. In diesem für das Tc-99m charakteristischen Gammasktrum mit seiner prominenten Linie bei 141 keV ist die vom Mo-99 bei 740 keV emittierte intensivste Linie praktisch nicht zu erkennen. Die bei 1461 keV erscheinende Gammalinie stammt von ubiquitärem natürlichem K-40.

Für die mit dem Tracer vorgesehenen Versuche wurden die Elutionsfraktionen mit den höchsten Aktivitäten vereinigt (3-4 ml) und zur Oxidation von eventuell vorhandenen geringeren Oxidationsstufen mit 20 μl 30%iger H_2O_2 -Lösung versetzt. Diese Lösung wurde mit 50 μl 1 M NH_3 ammoniakalisch gemacht, damit beim anschließenden Eindampfen keine Tc-

Verluste auftreten. Das Eindampfen zur Trockne erfolgte mittels einer Infrarotlampe. Zur Weiterverwendung wurde die Aktivität in 1-2 ml H₂O aufgenommen und für die Anreicherungsversuche im gewünschten Spike/Träger-Verhältnis mit ^{99g}TcO₄⁻ vermischt.

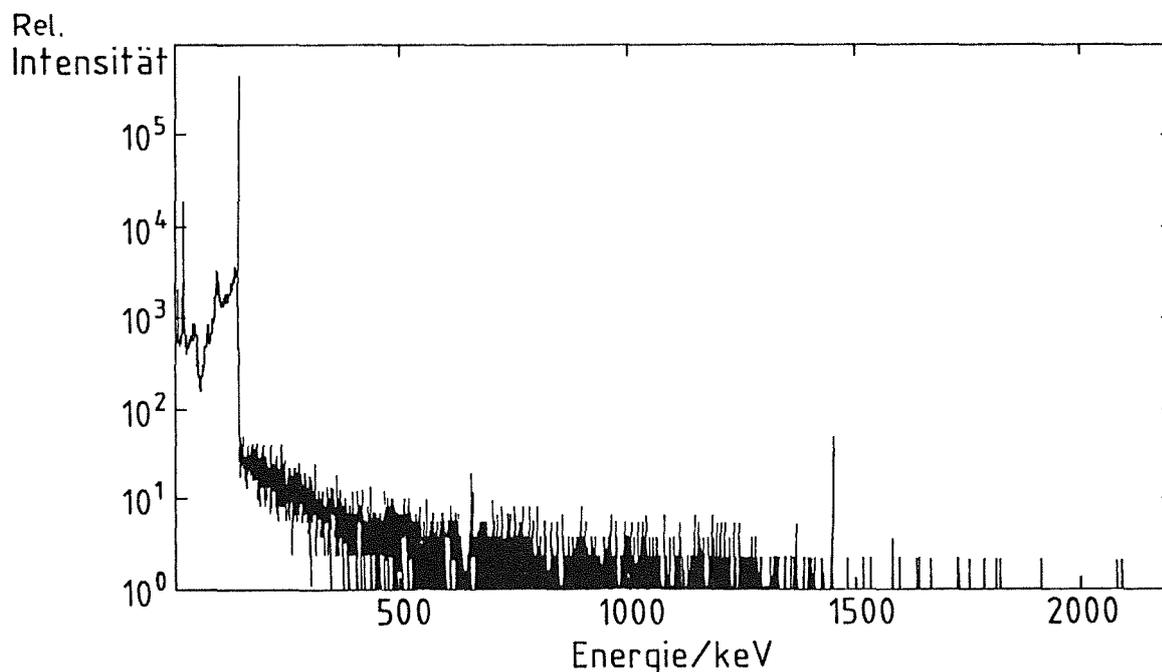


Abb. 5.6: Gamma-Spektrum der verwendeten Tc-99m-Aktivität²

Die Absolutmenge des auf der Glaskohlenstoffelektrode angereicherten Technetiums wurde aus der vorgelegten Konzentration bekannter Aktivität ermittelt. Sie erfolgte über die Messung der auf der Elektrode abgeschiedenen Aktivität bei Vergleich mit einem Tc-99m-100%-Standard. Um die hierbei notwendigen konstanten Meßbedingungen einzuhalten, wurde am Detektor eine mit 10 µl Tc-99m-Lösung gefüllte Pipettenspitze adäquat in die Meßposition gebracht, in der sich bei ihrer Messung auch die Aktivität der Elektrode befand. Zur Vergewisserung, daß vom Beschichtungsmaterial nicht auch die Teflonumhüllung der Elektrode be-

²Für die Aufnahme des Gamma-Spektrums und die Unterstützung bei den Aktivitätsmessungen danke ich Herrn Dr. Wertenbach und seinen Mitarbeitern (Institut für Radiochemie).

legt wird und dort Technetium bindet, das in diesem Fall der mikro-coulometrischen Messung entginge, wurden entsprechende Versuche mit einem Teflonstab unternommen. Dessen "Beschichtung" erfolgte, abgesehen davon, daß kein Beschichtungspotential angelegt wurde, wie bei der sonst verwendeten Glaskohlenstoffelektrode. Da auf dem Teflon-Teil keine Tc-Aktivität gemessen werden konnte, war sichergestellt, daß die deponierte Polymerschicht ausschließlich auf der elektroaktiven Glaskohlenstoffscheibe vorliegt.

Die Messung der Tc-99m-Aktivität erfolgte an einem 3x3" NaI(Tl)-Kristall mit Bohrloch (Weite: 1") und nachgeschaltetem Einkanal-Gamma-spektrometer (Berthold LB 3815) in Verbindung mit dem Berthold-Meßsystem LB 1026.

Für Versuche mit Tc(IV) wurde die eluierte Tc-99m-Lösung (3 ml) mit 100 μl $1 \cdot 10^{-3}$ M Tc-99g(IV) und 9 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und durch Kochen am Rückfluß quantitativ zu Tc(IV) reduziert [46]. Diese Lösung wurde bis zur Trockne eingedampft und der verbliebene Rückstand in 2 ml 6 M HCl aufgenommen.

Mit den so erhaltenen gespeikten Tc(IV)-Lösungen wurden dann die Anreicherungsversuche an auf die beschriebene Weise präparierten Elektroden durchgeführt, um die Anreicherungsrate und die bei der Redoxreaktion an der Elektrode pro Tc-Atom ausgetauschten Elektronen mikro-coulometrisch zu ermitteln.

Für die Anreicherungsversuche mit Tc(VII) wurden 10 μl der Tc-99m-Lösung verwendet, die zu diesem Zeitpunkt eine Aktivität von $32.4 \cdot 10^3$ Bq besaß. Von dieser die Gamma-Aktivität enthaltenden Lösung wurden 50 μl mit 5 ml einer Lösung vermischt, die insgesamt 5 μg Tc-99g enthielt. Je Anreicherungsversuch wurden von dieser gemischten Vorratslösung 500 μl verwendet. Jede dieser Anreicherungslösungen von 500 μl enthielt also 0.5 μg Tc-99g und eine Aktivität von $16.0 \cdot 10^3$ Bq.

Für die Versuche mit Tc(IV) wurde eine gespeikte Tc(IV)-Lösung in 6 M HCl verwendet, die $5 \cdot 10^{-5}$ M Tc-99g(IV) enthielt. Pro Anreicherungsversuch wurden dieser Lösung 20 μl entnommen und mit 0.01 M

HCl auf 500 μl verdünnt. Für 10 μl Isomerenstandard wurde eine Aktivität von $39.7 \cdot 10^3$ Bq (korrigiert auf t_0) ermittelt. Jede Anreicherungslösung enthielt somit $1 \cdot 10^{-7}$ g Tc-99g(IV) und eine Aktivität von $79.4 \cdot 10^3$ Bq Tc-99m(IV). Die Anreicherungszeit betrug 2 min.

Die "Integration" der mittels DC-Technik erhaltenen Stromsignale über die Zeit erfolgte per Wägung des Schreiberpapiers. Die Zeitachse ergab sich aus der gemäß der Spannungsvorschubgeschwindigkeit der Zeit proportionalen Potentialachse.

5.9. Synthese der zur Modifizierung verwendeten Tetraphenylarsoniumverbindungen und Copolymerisate

5.9.1. Darstellung von Polyvinylpyridinvinylferrocen durch Copolymerisation von Vinylpyridin und Vinylferrocen

Apparatur:

Pyrexampulle, Dewar, Thermostat, Thermometer, Vakuumpumpe, Manometer, Fön.

Vorgehensweise:

0.49 g ($4.7 \cdot 10^{-3}$ Mol) Vinylpyridin und 1.0 g ($4.7 \cdot 10^{-3}$ Mol) Vinylferrocen wurden in 8 ml Benzol gelöst. Als Radikalstarter wurden 80 mg Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugefügt. Diese Mischung wurde in einem mit Verschlussbahn versehenen Bombenrohr (starkwandige Ampulle aus Pyrexglas) mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und nach Evakuieren der Ampulle wieder aufgetaut. Um den im Gemisch enthaltenen störenden Sauerstoff zu entfernen, wurde diese Behandlung 3x wiederholt. Dann wurde die Ampulle zugeschmolzen und 72 h bei 75°C belassen. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Ampulle wiederum tiefgefroren, aufgesägt und die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Zur Aufarbeitung wurde die in Benzol unlösliche Fraktion durch Zentrifugieren abgetrennt (-> C1). Die zweite Fraktion C2 wurde mit n-Heptan ausgefällt und 3x aus Benzol/Heptan umkristallisiert.

Produkt:

Erste Fraktion C1 : dunkelbraunes Pulver, Ausbeute: 574.7 mg (38 % d.Th.).

Zweite Fraktion C2 : hellbraunes Pulver, Ausbeute: 205.1 mg (14 % d.Th.).

Elementaranalyse:

gefunden: 73.0 % C, 6.4 % H, 14.8 % Fe, 5.9 % N,

berechnet: 73.1 % C, 6.1 % H, 15.1 % Fe, 5.7 % N).

Gelpermeationschromatogramm und Cyclovoltammogramm: siehe Kapitel 7.3.1.

Literatur: [26]

5.9.2. Darstellung von Polyvinyl-(N-methyl)-pyridinium-vinylferrocen durch Methylierung von Polyvinylpyridinvinylferrocen mit Methyljodid

Apparatur:

50 ml-Rundkolben, Rückflußkühler, Magnetprüher, Heizpilz.

Vorgehensweise:

30 mg ($9.5 \cdot 10^{-5}$ Mol) Polyvinylpyridinvinylferrocen (benzollösliche Fraktion C2) wurden mit einem großen Überschuß an Methyljodid ($100 \mu\text{l} = 1.6 \cdot 10^{-3}$ Mol) in 15 ml Benzol 3 h am Rückfluß gekocht. Während der Reaktion fiel das methylierte Copolymerisat aus. Es wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

Produkt:

Ockerbraunes Pulver, Ausbeute: 39.1 mg (89 % d.Th.)

Literatur: [26]

5.9.3. Darstellung von m-Sulfophenyltriphenylarsonium durch Reaktion von Tetraphenylarsoniumchlorid mit Schwefelsäure

Apparatur:

100 ml-Rundkolben, Wasserabscheider, Rückflußkühler, Magnetprüher, Heizbad.

Vorgehensweise:

5 g ($1.14 \cdot 10^{-2}$ Mol) Tetraphenylarsoniumchlorid (Monohydrat) wurden in 50 ml Chloroform gelöst und mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wurde am Rückfluß gekocht, bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde. Das Produkt fiel während der Reaktion aus. Es wurde abfiltriert und mit Chloroform gewaschen.

Produkt:

Weißer Kristalle, Ausbeute: 3.76 g (71 % d.Th.), Schmelzpunkt > 272°C (der Schmelzpunkt von Tetraphenylarsoniumchlorid liegt bei 256-257°C [47]).

Elementaranalyse:

gefunden: 60.1 % C, 4.5 % H, 15.4 % As, 13.3 % O, 6.6 % S

berechnet: 60.0 % C, 4.4 % H, 15.6 % As, 13.3 % O, 6.7 % S).

SNMS- und IR-Spektren: siehe Kapitel 7.3.2.

Literatur: [48]

5.9.4. Darstellung von Tetraphenylarsoniumnitrat durch Reaktion von Tetraphenylarsoniumchlorid mit Salpetersäure

Apparatur:

50 ml-Zweihalsrundkolben, Rückflußkühler, Tropftrichter, Magnetprüher, Eisbad.

Vorgehensweise:

2.18 g ($5 \cdot 10^{-3}$ Mol) Tetraphenylarsoniumchlorid wurden in 20 ml Chloroform gelöst. Zur im Eisbad gekühlten Lösung wurden langsam 3 ml konzentrierte Salpetersäure getropft. Nach Entfernen des Eisbades wurde noch 4 h bei Raumtemperatur gerührt und über Nacht stehen gelassen. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand mit Diethylether und Wasser gewaschen und aus Ethanol/Diethylether umkristallisiert.

Produkt:

Weißer Kristalle, Ausbeute: 2.2 g (98 % d.Th.).

Elementaranalyse:

64.7 % C, 4.5 % H, 16.8 % As, 3.2 % N, 10.8 % O (ber. 64.7 % C, 4.5 % H, 16.8 % As, 3.1 % N, 10.8 % O).

IR-Spektrum: siehe Kapitel 7.3.3.

Literatur: [48]

5.9.5. Überführung von m-Sulfophenyltriphenylarsonium in das Sulfochlorid

Apparatur:

50 ml-Rundkolben, Rückflußkühler, Magnetprüher, Heizbad, Destillationsbrücke.

Vorgehensweise:

2.312 g ($5 \cdot 10^{-3}$ Mol) m-Sulfophenyltriphenylarsonium und 10 ml Thionylchlorid wurden 3 h am Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Thionylchlorids wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Nicht umgesetztes Edukt blieb dabei ungelöst. Nach Einengen der Lösung kristallisierte das Produkt aus.

Produkt:

Weiß Kristalle, Ausbeute: 1.154 g (45 % d.Th.).

Literatur: [49]

5.9.6. Die Veresterung des TPA-Sulfochlorids mit Phenol

Apparatur:

50 ml-Rundkolben, Rückflußkühler, Magnetprüher, Heizbad mit Kontaktthermometer.

Vorgehensweise:

0.5 g ($9.7 \cdot 10^{-4}$ Mol) TPASC und 0.5 g ($5.3 \cdot 10^{-4}$ Mol) Phenol wurden in 10 ml 0.7 M Natronlauge gelöst und 2 h bei 75°C gerührt. Dabei verfärbte sich die Lösung von farblos über gelb nach rotbraun, und das Produkt fiel aus. Es wurde abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Der FeCl_3 -Test auf Phenol verlief negativ.

Produkt:

Weiß-hellrosa Kristalle, Ausbeute: 0.213 g (39 % d.Th.).

Literatur: [50]

5.9.7. Die Anbindung des TPA-Sulfochlorids an p-Styrylphenol

Apparatur:

50 ml-Rundkolben, Rückflußkühler, Magnetprüher, Heizbad mit Kontaktthermometer.

Vorgehensweise:

0.5 g ($9.7 \cdot 10^{-4}$ Mol) TPASC und 0.1 g ($5 \cdot 10^{-4}$ Mol) Styrylphenol wurden in 10 ml 0.7 M Natronlauge und 1 ml Ethanol gelöst und 3 h bei 75°C gerührt. Dabei verfärbte sich ein Teil der Lösung von farblos über gelb nach rotbraun und bildete eine leichtere, oben aufschwimmende zweite Phase. Diese Phase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde mit Wasser und Diethylether gewaschen.

Produkt:

Hellbrauner Feststoff, Ausbeute: 0.4188 g.

Elementaranalyse:

gefunden: 68.7 % C, 5.1 % H, 13.1 % As, 11.1 % O, 2.0 % S

berechnet: 68.1 % C, 4.9 % H, 11.2 % As, 11.1 % O, 4.8 % S für eine Zusammensetzung TPA-Styrylphenol \cdot 0.6 H₂O).

Literatur: [50]

5.9.8. Die Veresterung des TPA-Sulfochlorids mit Styrylphenol in Anwesenheit von Vinylferrocen

Apparatur:

50 ml-Rundkolben, Rückflußkühler, Magnetprüher, Heizbad mit Kontaktthermometer.

Vorgehensweise:

1.0 g ($19.4 \cdot 10^{-4}$ Mol) TPASC und 0.1 g ($5 \cdot 10^{-4}$ Mol) Styrylphenol wurden zusammen mit 0.1 g ($5 \cdot 10^{-4}$ Mol) Vinylferrocen in 10 ml 0.7 M Natronlauge und 1 ml Ethanol gelöst und 3 h bei 75°C gerührt. Dabei verfärbte sich ein Teil der Lösung von farblos über gelb nach rotbraun und bildete eine leichtere zweite Phase. Diese Phase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde mit Wasser und Diethylether gewaschen.

Produkt:

Brauner Feststoff, 1.0693 g.

Elementaranalyse:

gefunden: 65.4 % C, 5.0 % H, 11.3 % As, 1.5 % Fe, 14.5 % O, 2.3 % S,

berechnet: 65.3 % C, 3.2 % H, 9.3 % As, 3.4 % Fe, 14.8 % O, 3.9 % S

für Tetraphenylarsoniumstyrylphenol : Vinylferrocen im Verhältnis

2 : 1 zusammen mit 7 H₂O.

Annähernd entsprechen die an der Polymerisat-Probe gefundenen prozentualen Elementgehalte einem Produkt, in welchem sich unter Aufnahme von jeweils 7 H₂O-Molekülen Tetraphenylarsoniumstyrylphenol und Vinylferrocen im Molverhältnis 2 : 1 umgesetzt haben.

Literatur: [50]

6. Fehlerbetrachtung

6.1. Fehlerquellen

Je nach verwendeter Elektrode sind unterschiedliche Ursachen für Schwankungen der Meßwerte verantwortlich. Bei der Kohlepastelektrode sind dies z.B.

- unzureichende Homogenisierung der Kohlepaste
- ungleichmäßige Bearbeitung der Elektrodenoberfläche
- Adsorptionen, Verunreinigungen.

Bei den mit Copolymerisaten beschichteten Glaskohlenstoffelektroden sind die hauptsächlichsten Fehlerquellen folgende:

- nicht reproduzierbare Ausbildung des Copolymerisatfilms auf der Elektrodenfläche während der Elektrodeposition
- Inhomogenitäten in der Beschichtung (keine proportionale Verteilung der funktionellen Gruppen)
- ungleichmäßige Beschichtung durch schwankende Konzentration der Copolymerisate in der Beschichtungslösung (Verdunstung des Lösungsmittels)
- ungleichmäßiger Verlust an anreicherungsfähigen Zentren während des Kontakts der Elektrode mit der Lösung.

Hinzu kommen Schwankungen während der eventuell notwendigen Inkorporation eines Liganden und während der Anreicherung von Technetium. Ferner sind mögliche Fehlerquellen Verdünnungsfehler beim Ansetzen der Technetiumstandards und Matrixabhängigkeiten bei der voltammetrischen Messung.

6.2. Statistik

Da die Voltammetrie ebenso wie viele andere Meßmethoden eine relative Analysentechnik ist, sind mehrere Messungen unter Vorlage unterschiedlicher Konzentrationen notwendig. Wegen der großen Matrixabhängigkeit der Methode werden jedoch keine Eichmessungen vorgenommen, in die dann der Meßwert der Probe eingeordnet werden kann, sondern man verfährt nach dem Standardadditionsverfahren.

Dabei wird nach Registrierung des Probenwerts die Lösung mit Portionen bekannter Konzentration aufgestockt. Unter der Annahme, daß zwischen den Meßwerten y und der Konzentration x in dem betrachteten Bereich ein linearer Zusammenhang besteht, wird durch die Punkteschar eine Gerade gemäß Gleichung 6.1 gelegt.

$$y = a + bx \quad \text{Gl. 6.1}$$

Die Konstanten a und b lassen sich durch lineare Regression über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnen [51].

$$S_{xx} = \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n} \quad \text{Gl. 6.2}$$

$$S_{yy} = \sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n} \quad \text{Gl. 6.3}$$

$$S_{xy} = \sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n} \quad \text{Gl. 6.4}$$

$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \quad \text{Gl. 6.5}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad \text{Gl. 6.6}$$

n = Anzahl der Messungen

Unter Verwendung der Gleichungen 6.2 bis 6.4, nach denen die Summen der Fehlerquadrate berechnet werden, läßt sich der sog. Korrelationskoeffizient r berechnen, der ein Maß für die "Qualität" der Gerade darstellt.

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx} S_{yy}}} \quad \text{Gl. 6.7}$$

Bei einer positiven Steigung sollte dessen Wert möglichst nahe bei 1 liegen. Je steiler die Gerade verläuft, je größer also die Konstante b ist, desto empfindlicher ist das Meßverfahren und desto genauer läßt sich eine zu bestimmende Probenkonzentration ermitteln.

Zur Abschätzung der Genauigkeit der Analyse ist eine statistische Fehlerbetrachtung und somit die Kenntnis der Reproduzierbarkeit der einzelnen Meßwerte notwendig. Grundlage hierfür ist die statistische Fehlertheorie, die von einer Gaußverteilung der Meßwerte ausgeht [52]. Die Streuung der Werte um den Mittelwert ergibt sich aus der Standardabweichung σ . Da jedoch die Normalverteilung von unendlich vielen Messungen ausgeht, wird in der Praxis die sog. Student-t-Verteilung [53] angewendet. Danach ergibt sich die empirische Standardabweichung s aus Gleichung 6.8.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \text{Gl. 6.8}$$

x_i = Einzelwert
 \bar{x} = Mittelwert aller x_i

Da bei voltammetrischen Messungen i.a. die Zahl der Bestimmungen sehr klein ist, könnte die Auswertung nach einer in [54] vorgeschlagenen

anderen Methode erfolgen. Hierbei wird der Mittelwert \bar{x} der Einzelwerte x_i nicht nach Gl. 6.9 berechnet,

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad \text{Gl. 6.9}$$

sondern stattdessen der sog. Median der Meßwerte bestimmt. Dies ist bei in aufsteigender Reihenfolge geordneten Meßwerten der mittlere Wert (bei einer ungeraden Zahl von Meßwerten) bzw. der Mittelwert aus den beiden mittleren Werten (bei einer geraden Zahl von Meßwerten). Die Standardabweichung ergibt sich aus einer von den Autoren vorgeschlagenen Faktortabelle.

Die Nachweisgrenze \underline{x} einer Methode wird i.a. gemäß Gleichung 6.10 angegeben [55].

$$\underline{x} = x_{bl} + 3\sigma_{bl} \quad \text{Gl. 6.10}$$

x_{bl} = Blindwert
 σ_{bl} = Standardabweichung
des Blindwerts

Da jedoch bei den voltammetrischen Blindwertmessungen auch bei der zum Überstreichen eines gewissen Potentialbereichs höchstmöglichen Schreiberempfindlichkeit meist kein Blindwert auftrat (was bei Überlegungen bezüglich eines Blindwerts bei Technetiumbestimmungen nicht überrascht), sind die angegebenen Nachweisgrenzen als diejenigen Konzentrationen zu verstehen, bei denen ein gerade noch auswertbares, d.h. am Beginn des linearen Bereichs liegendes Signal registriert wurde.

Bei den äußerst geringen Konzentrationen in der Nähe der Nachweisgrenze muß wegen der genannten Fehlerquellen mit einem relativen Fehler von 50 bis 100 % gerechnet werden. Bei höheren Konzentrationen im

linearen Bereich der Standardadditionen verringert sich dieser Fehler auf 5 bis 10 %. Der relative Fehler F errechnet sich gemäß Gl. 6.11.

$$F = \frac{s}{\bar{x}} 100 [\%]$$

Gl. 6.11

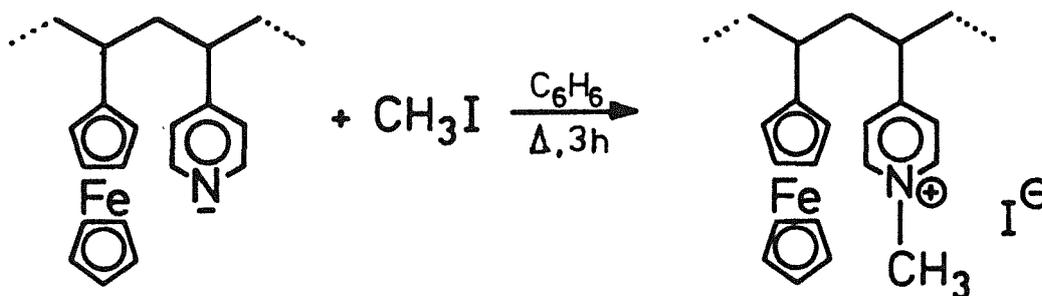
s = Standardabweichung

\bar{x} = Mittelwert

7.1.2. Darstellung von Polyvinyl-(N-methyl)-pyridinium-vinylferrocen durch Reaktion von Polyvinylpyridinvinylferrocen mit Methyljodid

Um nach Konzept 1 (siehe Tab. 1.1, S. 2) die ionische Bindung eines mit einer anionischen Gruppe versehenen Reagenzes an die Polymerisat-schicht zu ermöglichen, wurden die Stickstoffzentren der Pyridinkompo-nente des gemäß Gl. 7.1 hergestellten Copolymerisats mit Methyljodid quartärisiert (siehe Gl. 7.2).

Gl. 7.2



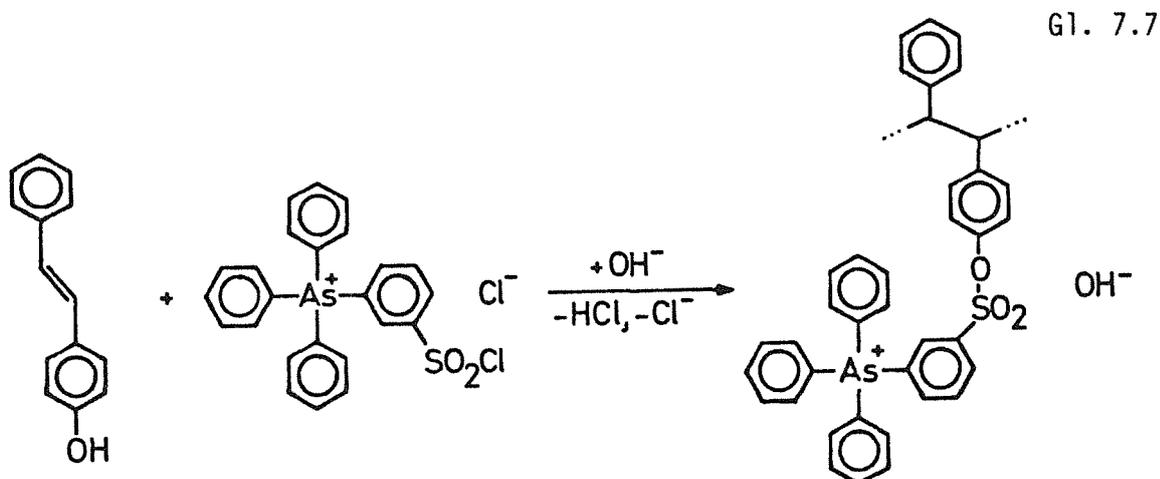
Polyvinylpyridin- Methyljodid
vinylferrocen (C2)

7.1.3. Darstellung von m-Sulfophenyltriphenylarsonium durch Reaktion von Tetraphenylarsoniumchlorid mit Schwefelsäure

Als das in die Tetraphenylarsoniumverbindung einzuführende Anion wurde die Sulfogruppe gewählt. Hierzu diente die Reaktion des Tetraphenylarsoniumchlorids mit Schwefelsäure gemäß Gl. 7.3.

7.1.7. Die Anbindung des TPA-Sulfochlorids an p-Styrylphenol

Die Verknüpfung des TPA-Säurechlorids mit einem Polymeren ging von der in Gl. 7.7 symbolisierten Veresterung des Säurechlorids mit p-Styrylphenol aus. Dabei fand gleichzeitig Polymerisation statt, was sich an der zähen Konsistenz des Produkts erkennen ließ.

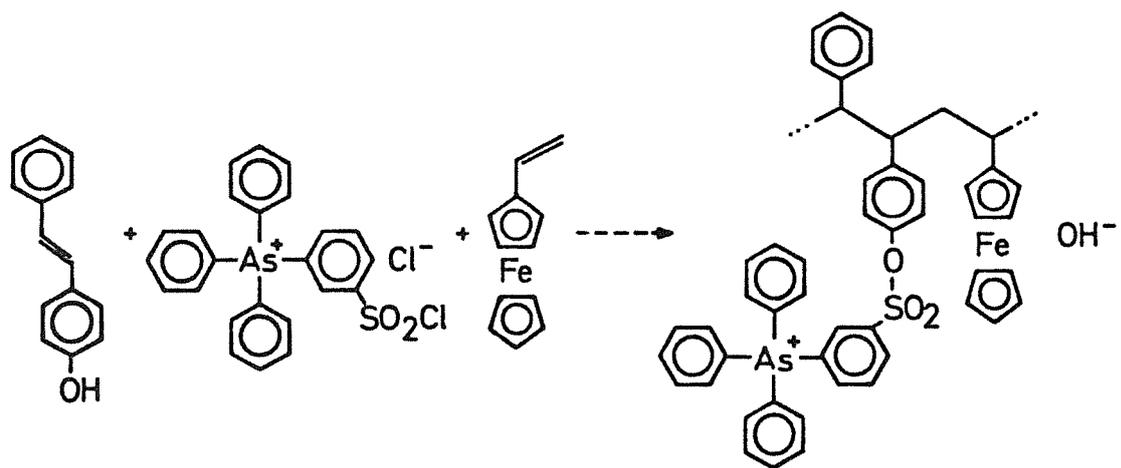


Styrylphenol TPA-Sulfochlorid
(trans) "TPASC"

Das entstandene Produkt ließ sich jedoch nicht elektrolytisch auf Glaskohlenstoff aufziehen, wie dies bei Copolymerisaten mit Vinylferrocen möglich ist [26].

7.1.8. Die Veresterung des TPA-Sulfochlorids mit Styrylphenol in Anwesenheit von Vinylferrocen

Da eine Elektrodenmodifizierung mit dem nach Gl. 7.7 erhaltenen Produkt nicht gelang, wurde die gleiche Reaktion auch in Anwesenheit von Vinylferrocen durchgeführt (siehe Gl. 7.8). Dabei fand eine Copolymerisation von Styrylphenol und Vinylferrocen statt, wie aufgrund des Ferrocensignals im Voltammogramm festzustellen war.



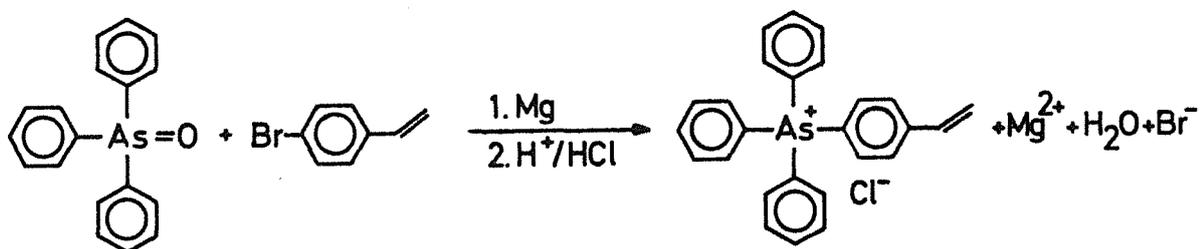
Styrylphenol (trans) TPA-Sulfochlorid Vinylferrocen

7.2. Weitere Syntheseversuche

Geplant waren neben den in Kapitel 7.1. beschriebenen Synthesen u.a. folgende Umsetzungen, die jedoch nicht zum gewünschten Produkt führten bzw. keine bei voltametrischen Messungen erkennbare Fortschritte erbrachten.

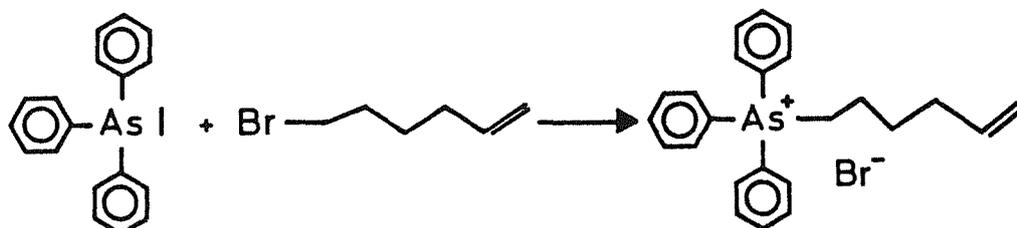
Die Einführung der polymerisierbaren Vinylgruppe in das Reagenz Tetraphenylarsoniumchlorid gemäß Konzept 2 in Tabelle 1.1 gelang in keinem Fall, weder durch eine Grignardreaktion des Triphenylarsinoxids mit Bromstyrol nach Gl. 7.9 (analog [56]) noch durch Umsetzung des Triphenylarsins mit Bromhexen nach Gl. 7.10 und Brombuten nach Gl. 7.11 (analog [57, 58]).

Gl. 7.9



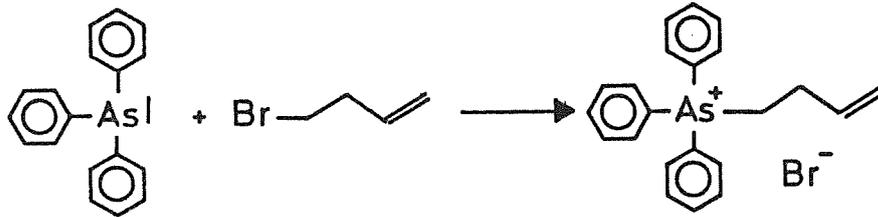
Triphenylarsinoxid + Bromstyrol

Gl. 7.10



Triphenylarsin + Bromhexen

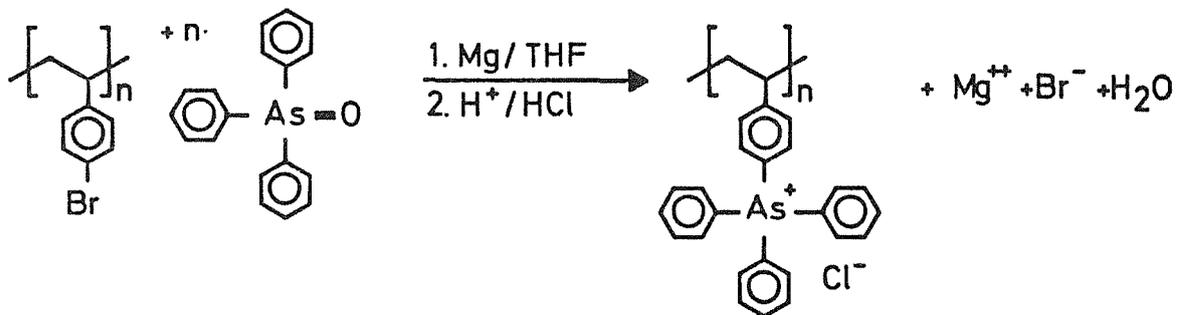
Gl. 7.11



Triphenylarsin + Brombuten

Auch die Anbindung des Triphenylarsinoxids durch Grignardreaktion an ein entsprechendes Polymer nach Gl. 7.12 gelang nicht:

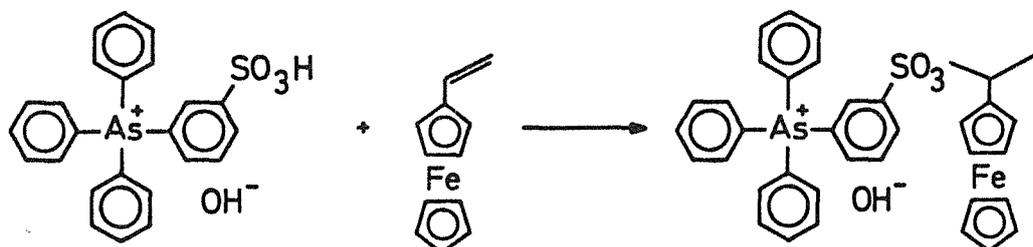
Gl. 7.12



Poly(bromostyrol) + Triphenylarsinoxid

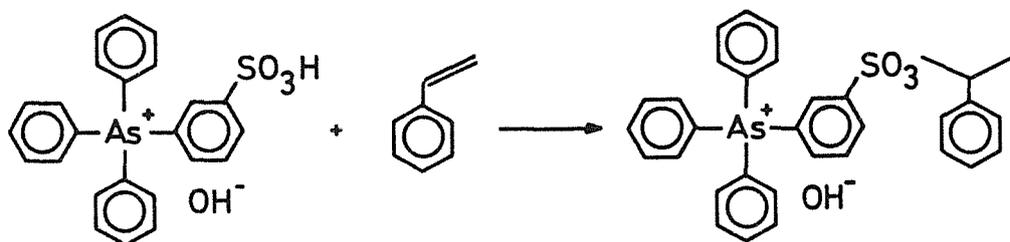
Die gemäß Konzept 4 in Tab. 1.1 gewünschte Addition von m-Sulfophenyltriphenylarsonium an eine Doppelbindung nach Gl. 7.13 und 7.14 (analog zu [59]) führte ebenfalls nicht zum gewünschten Erfolg:

Gl. 7.13



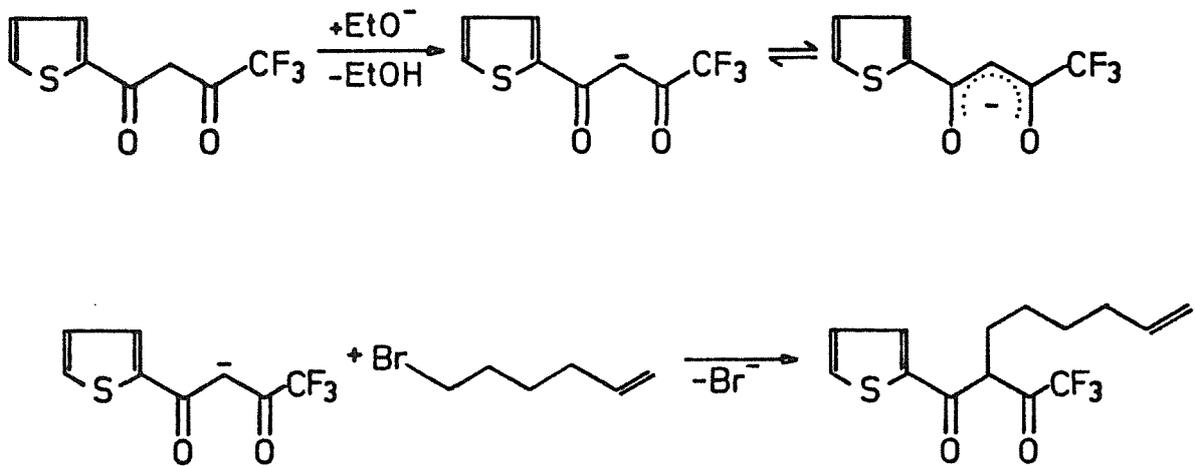
m-Sulfophenyltriphenylarsonium + Vinylferrocen

Gl. 7.14



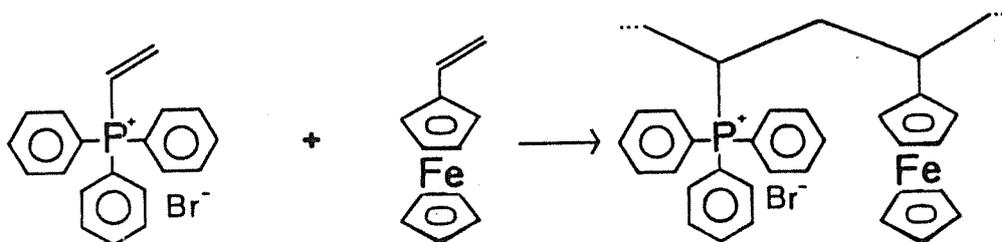
m-Sulfophenyltriphenylarsonium + Styrol

Bei dem gemäß Konzept 8 (s. Tab. 1.1) getätigten Versuch zur Derivatisierung des früher an einer Kohlepastelektrode zur Anreicherung von Tc(IV) mit Erfolg benutzten Thenoyltrifluoracetons [41] mit Bromhexen gemäß Gl. 7.15 (nach [60]) war eine Umsetzung zu erkennen. Stripingvoltammetrische Messungen von Technetium jedoch an einer mit dem erhaltenen Produkt präparierten Elektrode ergaben keine brauchbaren Stromsignale.



Thenyltrifluoracetone + Bromhexen

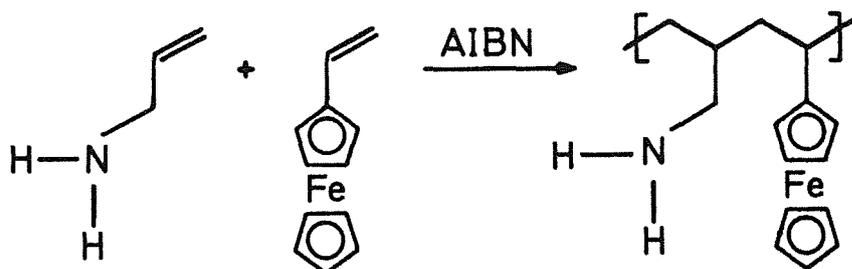
Mit einem Triphenylphosphoniumgruppen enthaltenden, nach Gl. 7.16 hergestellten Vinylferrocencopolymerisat war ebensowenig eine Elektrodenbelegung zu erzielen. Ein Anreicherungseffekt wurde jedenfalls anhand der registrierten Voltammogramme nicht beobachtet, obwohl bekanntlich mit Phenylphosphoniumverbindungen Pertechmetat gut extrahiert werden kann [44].



Triphenylvinylphosphoniumbromid + Vinylferrocen

Ferner galt es zu prüfen, ob die nach [42] den Aminen zugeschriebene Anreicherungsfähigkeit für das Technetium auch bei einem polymeren Amin besteht. In diesem Sinne wurde ein gemäß Gleichung 7.17 hergestelltes Copolymerisat aus Allylamin und Vinylferrocen getestet. Es wurden jedoch auch hierbei keine vom Technetium stammenden Stripping-signale beobachtet, ebensowenig mit dem pyridinhaltigen Copolymerisat (siehe Gl. 7.1, S. 53), das wegen der bekannten Extrahierbarkeit von Technetium mit Pyridin [7] zu den Experimenten ebenso herangezogen wurde.

Gl. 7.17



Allylamin + Vinylferrocen

7.3. Charakterisierung der dargestellten Präparate

7.3.1. Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Polyvinylpyridinvinylferrocen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC)

Um eine Vorstellung vom Polymerisationsgrad des nach Gleichung 7.1 (S. 53) hergestellten Copolymeren aus Vinylpyridin und Vinylferrocen zu bekommen, wurde das in zwei Fraktionen ungleicher Löslichkeiten angefallene Polymerprodukt mittels der Gelpermeationschromatographie untersucht.¹

Mit dieser Methode lassen sich Polymere hinsichtlich ihrer Molekulargewichtsverteilung charakterisieren, indem eine Lösung der Polymere über eine Säule aus einem porösen Gel-Material geleitet wird, dessen Porenweite in der Größenordnung der Polymer-Molekülgröße liegt [61, 62]. Die chromatographische Trennung der verschiedenen Polymerfraktionen beruht also auf deren unterschiedlicher Fähigkeit, in die Poren der Gelpartikel einzudringen. Die beobachtete Retentionszeit der eluierten Fraktionen ist um so kürzer, je weniger gut die Polymermoleküle wegen ihrer Größe in die Gelporen passen. Die für diese Relativmethode notwendige Eichung, bei welcher die Molekulargewichte gegen die den Retentionszeiten proportionalen Retentionsvolumina (V_R) aufgetragen werden, wurde mit Polystyrol-Standards vorgenommen (siehe Abb. 7.1). Als Elutionsmittel diente Tetrahydrofuran. Zur Detektion wurde ein Brechungsindexdetektor verwendet.

¹Für die kostenlose Anfertigung der Gelpermeationschromatogramme danke ich Herr Dr. Bohn vom Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie in Berghausen.

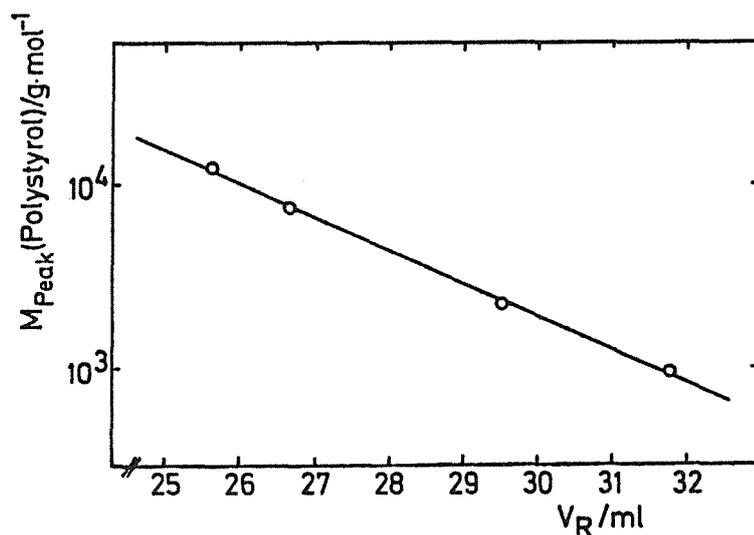


Abb. 7.1: Kalibriergerade für die Gelpermeationschromatogramme ($r=0.998$).

M_{Peak} = Molekulargewicht der eingesetzten Polystyrolstandards

V_R = Retentionsvolumen

Zur Untersuchung kamen beide durch die Copolymerisation von Vinylpyridin mit Vinylferrocen erhaltene Produktfraktionen. Die erste Fraktion C1 konnte, da in Benzol unlöslich, gleich von der benzolischen Reaktionslösung abgetrennt werden. Die zweite Fraktion C2 ist in Benzol löslich und wurde durch Zugabe von Heptan ausgefällt.

Aus den an C1 und C2 registrierten Chromatogrammen (Abb. 7.2 und 7.3) ergab sich, daß das Copolymerisat aus 2 (C2) bis 10 (C1) Monomereinheiten aufgebaut ist. Im einzelnen ergaben sich die in Tabelle 7.1 aufgeführten Werte für die Molekulargewichte in g/mol.

Tabelle 7.1:

Aus den Gelpermeationschromatogrammen erhaltene Molmassen der Copolymerisatfraktionen C1 und C2.

Probe	M_N	M_W	M_Z	M_{Peak}
C1	1150	2190	2870	3090
C2	630	1010	1290	1200

M_N ist das sogenannte Zahlenmittel (z.B. auch aus osmotischen Messungen zu erhalten), für das in Gl. 7.18 (aus [63]) $\beta=0$ zu setzen ist. Für $\beta=1$ erhält man das sog. Gewichtsmittel M_W (erhältlich z.B. aus Viskositätsmessungen) und für $\beta=2$ den Wert M_Z , der auch aus dem Sedimentationsgleichgewicht in der Ultrazentrifuge erhalten werden kann.

$$M_\beta = \frac{\sum c_i M_i^\beta}{\sum c_i M_i^{\beta-1}}$$

Gl. 7.18

M_β : Mittelwert der
Molekulargewichte
 c_i : Gewichtsanteil der
Moleküle mit dem
Molekulargewicht M_i

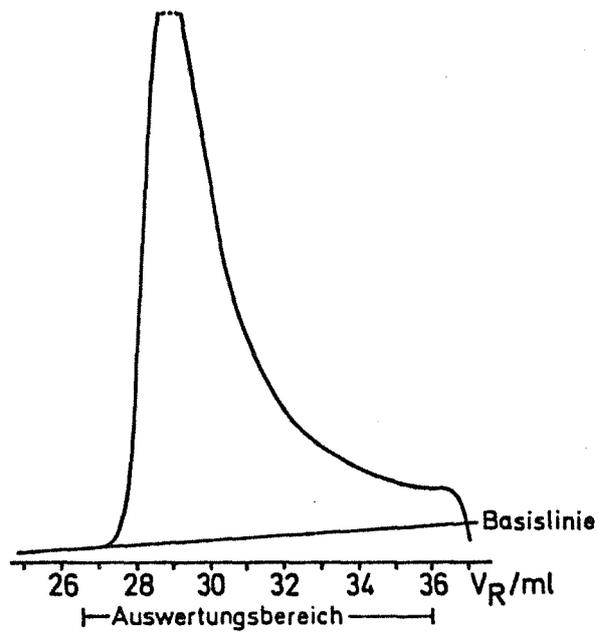


Abb. 7.2: Gelpermeationschromatogramm von C1.
 (Die Peakspitze wurde vom Streifen des Schreiberpapiers nicht vollständig erfaßt.)

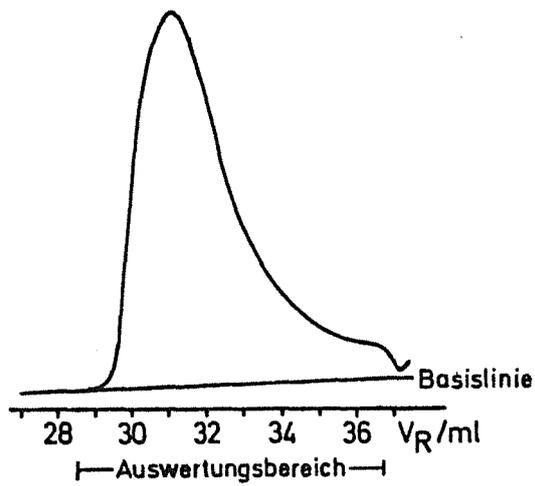


Abb. 7.3: Gelpermeationschromatogramm von C2

Für die vorgesehenen chemischen Umsetzungen wurde die in Benzol lösliche Produktfraktion C2 eingesetzt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse² lassen annehmen, daß sich die Edukte Vinylpyridin und Vinylferrocen im Verhältnis 3 : 2 umgesetzt hatten, obwohl sie im Verhältnis 1 : 1 vorgelegt worden waren. Die Charakterisierung einer mit diesem Präparat beschichteten Elektrode mittels cyclovoltammetrischer Messung ergab die auch in der Literatur [26] angegebenen Stromspannungskurven. Die von der Redoxreaktion des Eisens im Ferrocen herrührenden Signale erscheinen erwartungsgemäß bei 480 bzw. 570 mV (siehe Abb. 7.4).

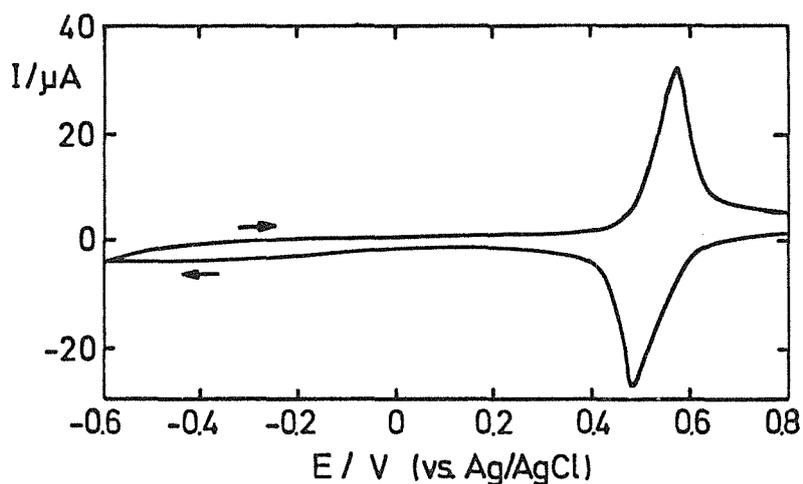


Abb. 7.4: Cyclovoltammogramm der mit Polyvinylpyridinvinylferrocen beschichteten Platinelektrode.
Beschichtung: 1 min bei 0,7 V aus Dichlormethan, Messung in 0,1 M TBAP/Acetonitril, Startpotential: 800 mV, Wendepunkt: -600 mV, Endpotential: 800 mV, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s.

²Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Pascher in Remagen durchgeführt.

7.3.2. Identifizierung von m-Sulfophenyltriphenylarsonium (STPA) mittels SNMS und IR-Spektroskopie

Mit der Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (SNMS) kann man erkennen, ob in der untersuchten Verbindung eine Sulfogruppe eingeführt werden konnte.³

Durch Vergleich der SNMS-Spektren von Tetraphenylarsoniumchlorid (Abb. 7.5) und seinem Sulfonierungsprodukt (Abb. 7.6) ist zu erkennen, daß im Spektrum des Produkts ein Schwefelpeak bei der Masse 32 und ein Sauerstoffpeak bei der Masse 16 erscheinen, während bei den Massen 35 und 37, wo sich im Edukt die beiden Chlorpeaks befanden, keine Signale auftreten.

Dies legt die Vermutung nahe, daß das Chloridanion durch Sulfat ersetzt worden ist. Jedoch zeigt das Infrarot-Spektrum des Produkts (Abb. 7.8) die charakteristische Sulfatbande bei $1130-1080\text{ cm}^{-1}$ [64] nicht, sondern Banden bei $1250-1140\text{ cm}^{-1}$ und $1070-1030\text{ cm}^{-1}$, die charakteristisch für eine SO_3^- -Gruppe sind [65, 66], welche, wie weiterhin aus dem Spektrum zu ersehen ist, in meta-Stellung gebunden ist. Demnach liegt ein Arsonium-Betain vor; von solch einem inneren Salz wird auch in [67] berichtet.

Die Elementaranalyse ergibt $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{AsO}_4\text{S}$ als Bruttoformel, die der Einführung einer Sulfogruppe und der Anwesenheit von einem Wassermolekül entspricht.

³Für die Anfertigung der Sekundärneutralteilchenspektren danke ich dem Arbeitskreis Dr. Goschnick (Institut für Radiochemie).

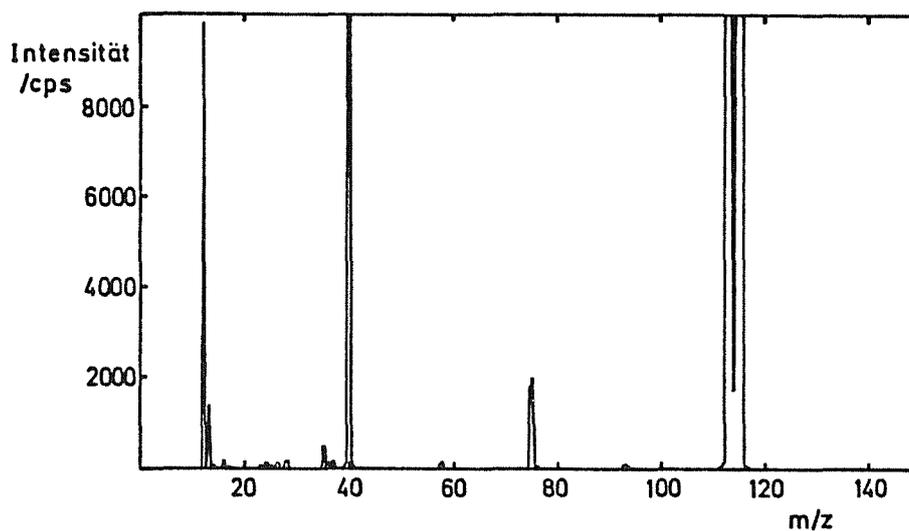


Abb. 7.5: SNMS-Spektrum von Tetraphenylarsoniumchlorid
 m = Masse
 z = Ladung
 cps = "counts per second" (Impulse pro Sekunde)

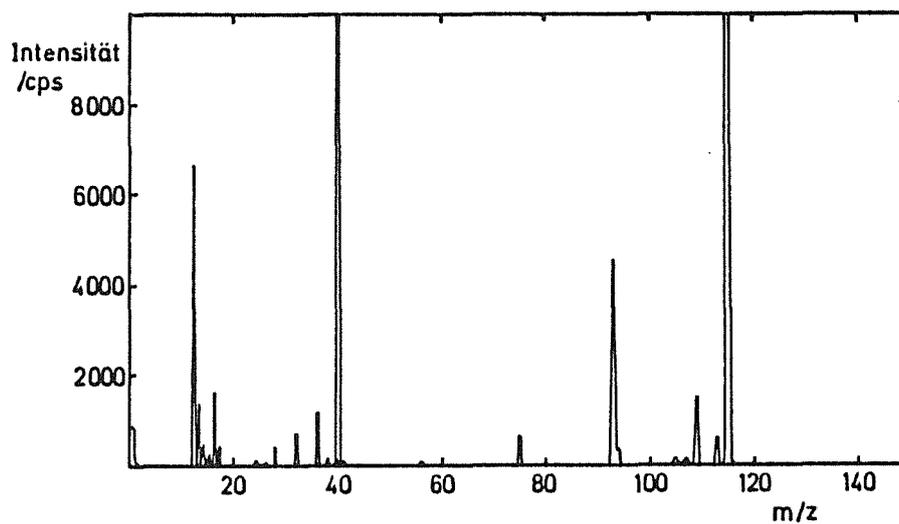


Abb. 7.6: SNMS-Spektrum von m-Sulfophenyltriphenylarsonium

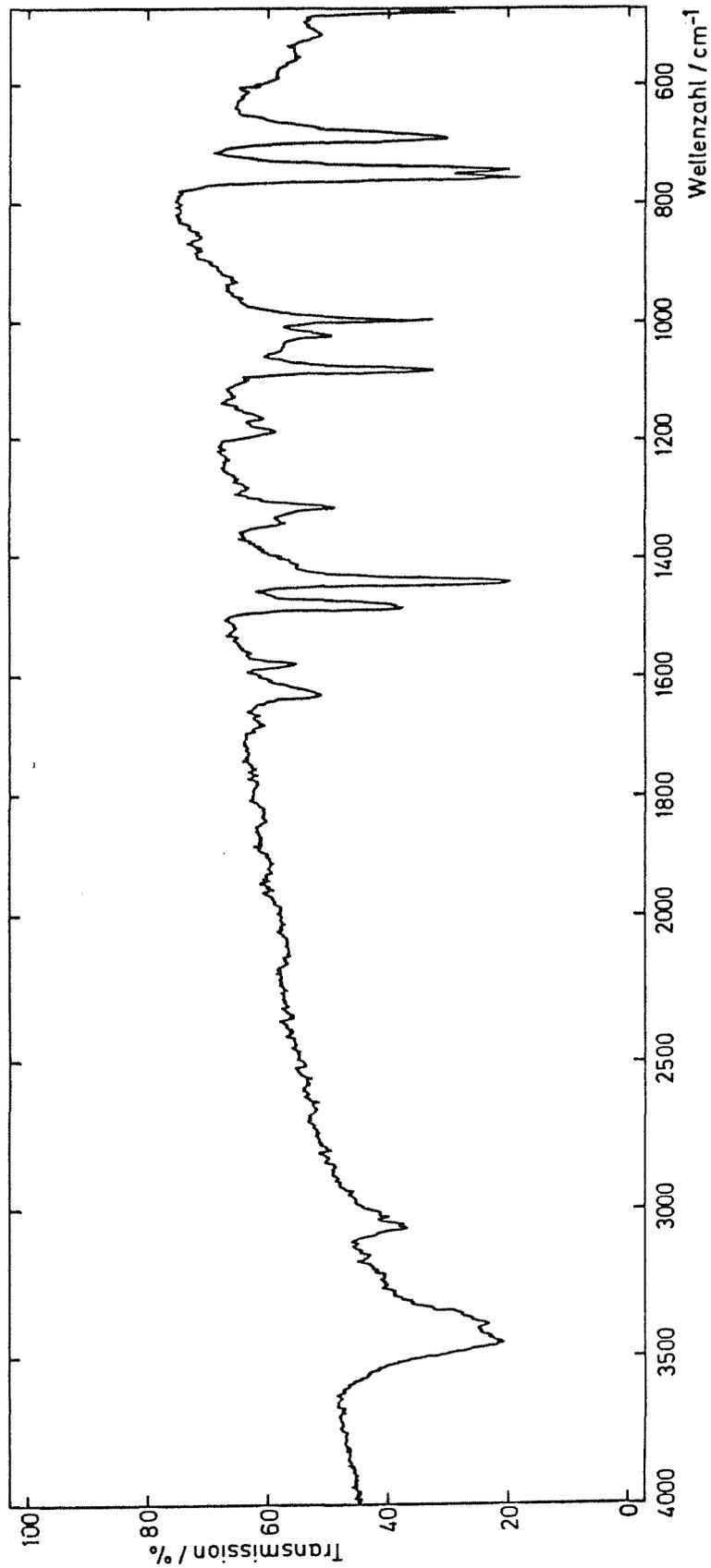


Abb. 7.7: IR-Spektrum von Tetraphenylarsoniumchlorid⁴

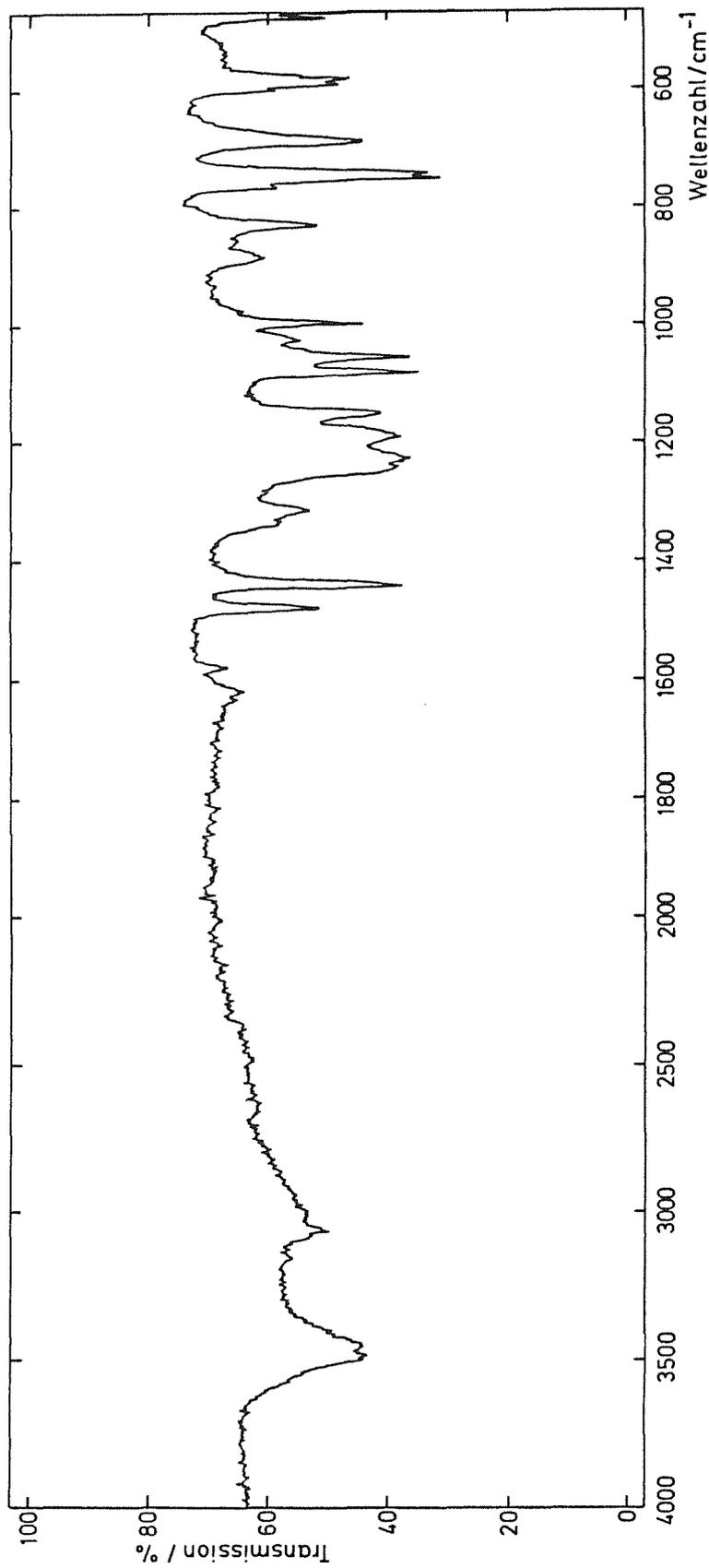


Abb. 7.8: IR-Spektrum von *m*-Sulfophenyltriphenylarsonium

7.3.3. Identifizierung des Produkts aus der Reaktion von Tetraphenylarsoniumchlorid mit Salpetersäure

Abb. 7.9 zeigt das IR-Spektrum des Produkts der in 5.9.4. beschriebenen Reaktion. Da keine Schwingungsbande der asymmetrischen NO_2 -Streckschwingung im Bereich von $1560\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ [65] auszumachen ist, fand die erwartete Nitrierung des Tetraphenylarsoniumkations offensichtlich nicht statt. Es entstand lediglich wegen seiner Schwerlöslichkeit ausgefallenes Nitrat.

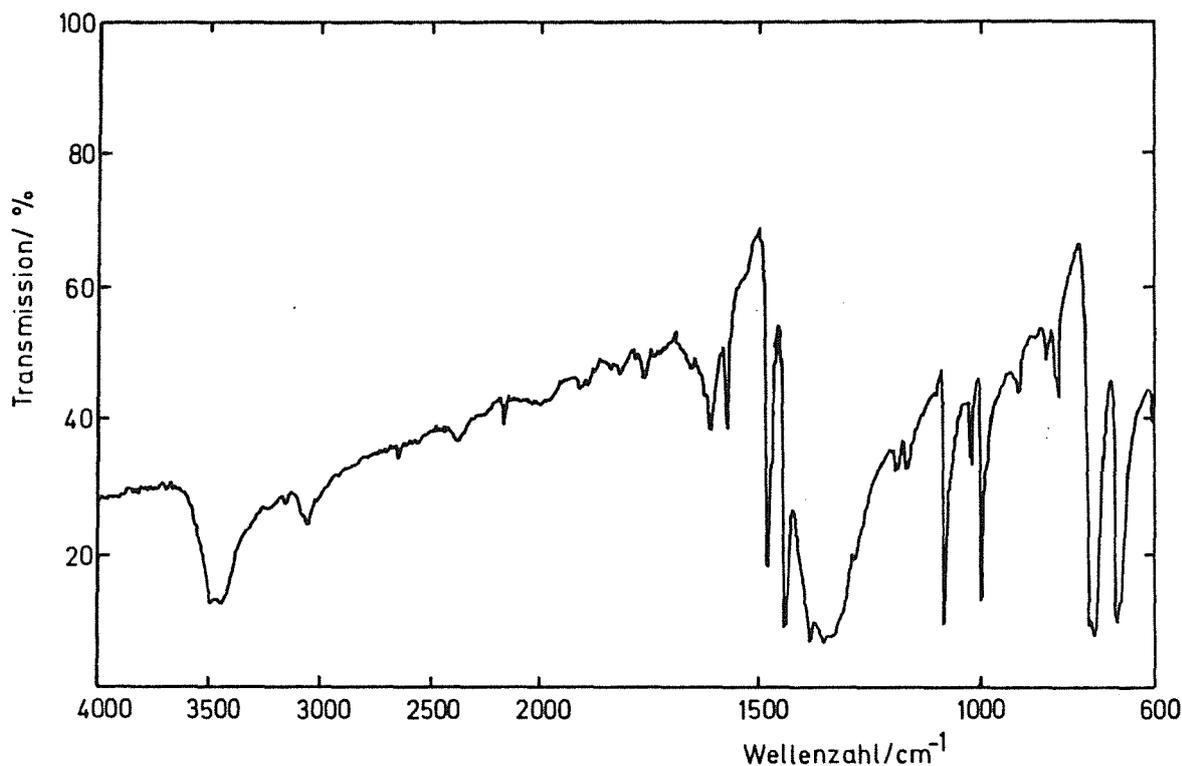


Abb. 7.9: IR-Spektrum des Produkts aus der Reaktion von Tetraphenylarsoniumchlorid mit Salpetersäure.⁵

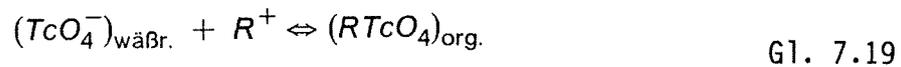
⁴Herrn Ralf Schmitt danke ich für seine Hilfe bei der Aufnahme dieses und des folgenden Spektrums.

⁵Für die Anfertigung dieses und weiterer IR-Spektren danke ich Herrn Niekusch vom Institut für Radiochemie, Abt. Wassertechnologie.

7.4. Die Fähigkeit der TPA-Derivate zur Tc-Extraktion

Ermittlung von Verteilungskoeffizienten als Maß für das Anreicherungsvermögen

Als Anhaltspunkt für die Abschätzung des von einem Reagenz zu erwartenden Anreicherungsvermögens diene das Verteilungsverhalten des Technetiums im entsprechenden Solventextraktionssystem. Galt es doch zu überprüfen, ob die Affinität der dargestellten Tetraphenylarsonium-Derivate gegenüber Technetium im wesentlichen dieselbe ist wie die des nicht derivatisierten Reagenzes, was sich anhand der feststellbaren Verteilungskoeffizienten in etwa beurteilen läßt. Deshalb wurden entsprechende Extraktionsversuche durchgeführt, wobei ein extrahierbarer Komplex zwischen TcO_4^- und Reagenz R^+ gemäß Gl. 7.19 entstehen soll.



Für den Verteilungskoeffizienten k_d gilt dann:

$$k_d = \frac{[\text{RTcO}_4]_{\text{org.}}}{[\text{TcO}_4^-]_{\text{wäBr.}} [\text{R}^+]} \quad \text{Gl. 7.20}$$

Der Verteilungskoeffizient k_d wurde durch Division der der Konzentration von RTcO_4 entsprechenden Aktivität der organischen Phase, bestehend aus einer Lösung des Reagenzes in Chloroform, durch die der Konzentration von TcO_4^- entsprechenden Aktivität der wäßrigen Phase, jeweils abzüglich des Nulleffekts, errechnet.

Die mit den verschiedenen Reagenzien bzw. Derivaten erhaltenen Verteilungskoeffizienten sind in Tabelle 7.2 aufgelistet.

Tabelle 7.2:

Durch Extraktion mit verschiedenen Reagenzien für Tc(VII) ermittelte Verteilungskoeffizienten

Reagenz	org. Phase	wäbr. Phase	k_d
Tetraphenylarsoniumchlorid	Chloroform	0.01 M NaOH	1603
Tetraphenylarsoniumnitrat	Chloroform	0.01 M NaOH	791
Triphenylarsoniumbenzolsulfon- säurephenolester	Chloroform	0.01 M NaOH	685
Triphenylarsoniumbenzolsulfon- säurestyrylphenolester	Chloroform	0.01 M NaOH	733
Tetraphenylstiboniumbromid	Chloroform	0.01 M NaOH	72

Die beobachtete, mit der Derivatisierung verbundene Verringerung des Verteilungskoeffizienten wirkt sich auf das verbleibende Extraktionsvermögen des Derivats praktisch nicht aus, da bei k_d -Werten von etwa 800 immer noch ca. 99.8 % des extrahierbaren Stoffes in die organische Phase gelangen.

Da zur Immobilisierung des als Sulfonsäurestyrylphenolester (Formel siehe Gl. 7.7) vorliegenden Triphenylarsoniums auf der Elektrodenoberfläche an eine Copolymerisation mit dem Vinylferrocen gedacht war, wurden auch Extraktionsversuche mit dem entsprechenden Copolymerisat gemacht.

Die Extraktionsversuche wurden u.a. mit einem Salpetersäurezusatz durchgeführt, um zu testen, ob dadurch eine Trennung der beiden Oxidationsstufen IV und VII möglich ist, von der in [68] durch die Anwesenheit von 3 M HNO_3 berichtet wird. Wie eigene Messungen gezeigt haben, ist eine Anreicherung aus stark saurer Lösung überhaupt nicht möglich, jedoch gelingt auch beim Arbeiten mit verdünnter Säure eine Diskriminierung der Spezies nicht, wie Tabelle 7.3 zeigt.

Tabelle 7.3:

Durch Extraktionsversuche mit dem Copolymeren aus Triphenylarsoniumbenzolsulfonsäurestyrylphenol und Vinylferrocen gewonnene Verteilungsdaten für Tc(IV) und Tc(VII).

Wäßrige Phase	$k_d[\text{Tc(VII)}]$	$k_d[\text{Tc(IV)}]$
0.01 M HCl	993	
0.24 M HCl		10.3
0.01 M HNO ₃	299	
0.01 M HNO ₃ /0.24 M HCl		8.3

7.5. Versuche mit Tetraphenylstiboniumbromid

Neben dem Einsatz der vom Autor synthetisierten Tetraphenylarsonium-Derivate wurden noch Versuche mit der homologen Verbindung Tetraphenylstiboniumbromid durchgeführt, die eine ähnlich hohe Affinität zu Tc(VII) besitzt wie das Tetraphenylarsoniumchlorid [69].

7.5.1. Anreicherung von Tc(VII) an einer mit Tetraphenylstiboniumbromid modifizierten Kohlepastelektrode

Infolge der bereits erwähnten Affinität des Reagenzes zu Pertechneat sollte sich letzteres an entsprechend modifizierten Kohlepastelektroden im Prinzip anreichern lassen. Nach Anreicherungsversuchen an einer derartigen Elektrode erhält man denn auch in der Tat strippingvoltammetrische Technetiumsignale. Dies allerdings erst nach elektrolytischer Reduktion des auf der Elektrode angereicherten Pertechneats (siehe Abb. 7.10), gefolgt von der mit anodischem Spannungsvorschub getätigten Messung.

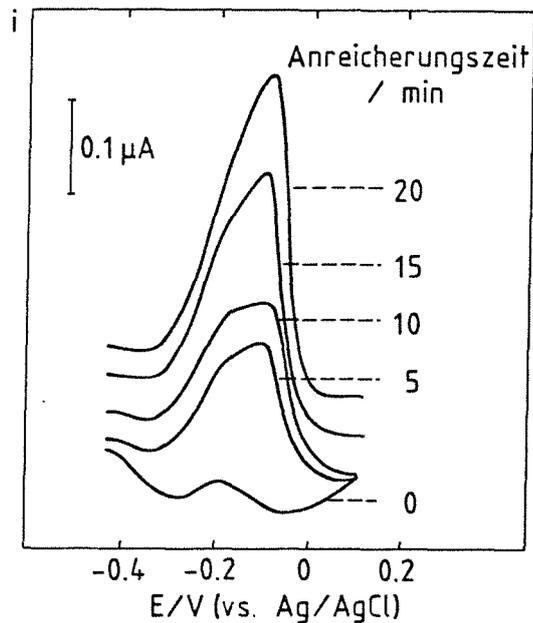


Abb. 7.10: Nach unterschiedlich langen Anreicherungszeiten an einer mit Tetraphenylstiboniumbromid modifizierten Kohlepastelektrode registrierte Strippingvoltammogramme des Technetiums.

TPSB-Gehalt der Kohlepaste: 30 %, $[Tc(VII)] = 1 \cdot 10^{-3}$ M, Reduktionszeit: 20 s, Reduktionspotential: -1.6 V, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: +10 mV/s, Pulsamplitude: +60 mV, Grundelektrolyt: 0.01 M NaCl/0.005 M NaOH.

Während des anodischen Spannungsvorschubs wird bei ca. -0.1 V ein Technetiumsignal registriert. Wie in Abb. 7.10 zu sehen ist, werden hierzu jedoch Anreicherungszeiten von 15 bis 20 min benötigt, damit das Technetiumsignal deutlich neben einem von der Paste herrührenden Eigensignal erkennbar wird, das bei -0.2 V erscheint. Die Abhängigkeit der Höhe des Technetiumsignals von der Anreicherungszeit ist in anderer Weise nochmals in Abb. 7.11 wiedergegeben. Nach 20 min Kontaktzeit der Elektrode mit der Technetiumlösung wird der maximale Anreicherungseffekt erreicht.

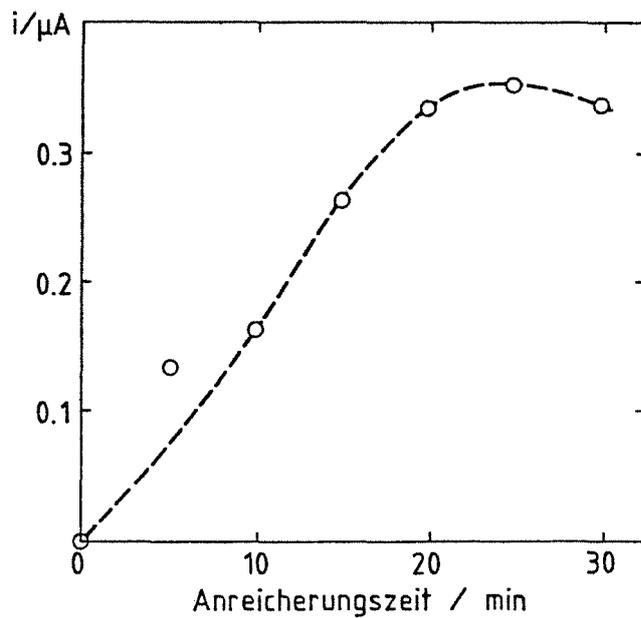


Abb. 7.11: In Abbildung 7.10 erkennbare Stripping-Peakströme, aufgetragen gegen die Anreicherungszeit.
 Meßparameter: siehe Abb. 7.10.

Unter Ausnutzung des mit 20 min Depositionszeit gegebenen, maximalen Anreicherungs-effekts erhält man die in Abb. 7.12 gezeigte Abhängigkeit der Signalhöhe von der T_c -Konzentration. Nach einem linearen Anstieg der Funktion zwischen 1 und $7 \mu\text{mol/l}$ flacht die Kurve zum Sättigungsbereich hin ab.

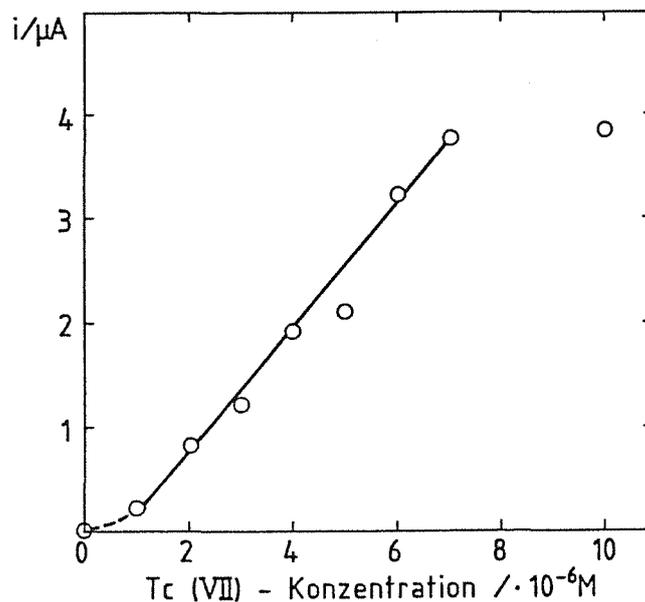


Abb. 7.12: Abhängigkeit der Höhe des strippingvoltammetrischen Signals von der Tc(VII)-Konzentration.

TPSB-Gehalt der Kohlepaste: 30 %, Anreicherungszeit: 20 min, Dauer der reduzierenden Elektrolyse: 20 s, Reduktionspotential: -1.6 V, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: +10 mV/s, Pulsamplitude: +60 mV, Grundelektrolyt: 0.01 M NaCl/0.005 M NaOH, Regressionskoeffizient: 0.978.

Die Abhängigkeit der voltammetrischen Signalhöhe von der Reduktionszeit bei zwei verschiedenen Pertechnetatkonzentrationen wird in Abb. 7.13 gezeigt. Gemäß der Feststellung, daß nur der reduzierte Anteil des auf der Elektrodenoberfläche angereicherten Technetiums zur Signalbildung beiträgt, steigt die Signalhöhe mit der Reduktionsdauer an, und zwar umso stärker, je mehr Technetium auf der Elektrodenfläche infolge Anreicherung aus konzentrierteren Lösungen gebunden ist. Nach Erreichen eines Maximums machen sich größere Technetiumverluste bemerkbar, die vermutlich mit der starken Entwicklung von Gasblasen an der Elektrodenoberfläche verbunden sind. Die Gasblasen bestehen aus Wasserstoff, der sich infolge der durch die Tc-haltige Beschichtung herabgesetzten Überspannung bildet [70]. Die H_2 -Entwicklung wird tatsächlich nur dann beobachtet, wenn die Elektrode mit Technetium beladen ist.

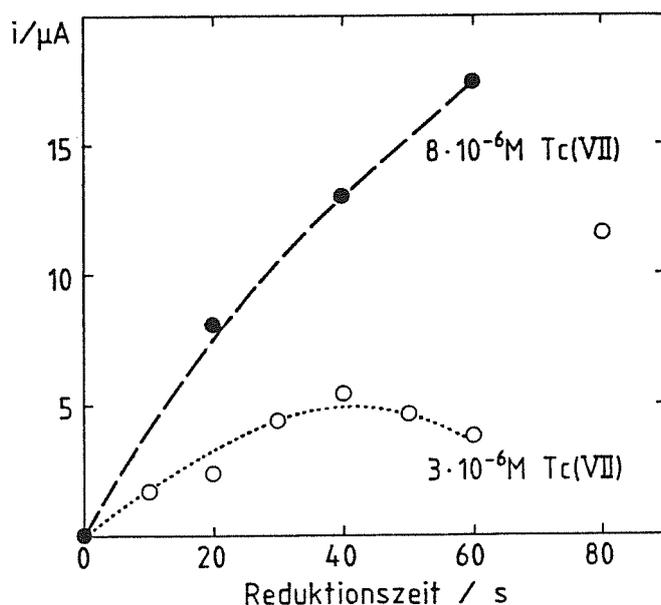


Abb. 7.13: Einfluß der Reduktionszeit auf die Höhe des stripping-voltammetrischen Signals.

TPSB-Gehalt der Kohlepaste: 30 %, Anreicherungszeit: 10 min, Reduktionspotential: -1.6 V , Spannungsvorschubgeschwindigkeit: $+10 \text{ mV/s}$, Pulsamplitude: $+60 \text{ mV}$, Grundelektrolyt: $0.01 \text{ M NaOH}/0.005 \text{ M NaCl}$.

Welche Oxidationsstufen des Technetiums bei der Reduktion entstehen, ist nicht geklärt. Jedenfalls spielt das angewendete Reduktionspotential dabei eine wichtige Rolle. Wie aus Abb. 7.14 hervorgeht, wird ein Reduktionspotential von mindestens -1.2 V zur Signalfeldung benötigt. Dabei wird ein Signal bei -170 mV registriert, das jedoch stark von dem Grundliniensignal bei -180 mV überlagert wird. Erst nach Anwendung wesentlich negativerer Reduktionspotentiale erscheint der Technetiumpeak mit einer Signallage bei -60 bis -70 mV eindeutig getrennt von dem genannten Signal. Deshalb wurde für die Reduktion ein Potential von -1.6 V als optimal angesehen, obwohl sich mit diesem nicht die größte Signallänge ergab. Mit negativeren Reduktionspotentialen als -1.9 V werden keine Signale mehr registriert, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß Reduktionsprodukte entstehen, die nicht zur Signalfeldung beitragen. Ein Potential von

-1.5 bis -1.6 V als optimale Reduktionsspannung wird von mehreren Autoren erwähnt, beispielsweise im Zusammenhang mit der Radiopolarographie des Technetiums [71], bei der strippingvoltammetrischen Tc-Bestimmung in organischen Extrakten [72] wie auch im Potentialwert, mit dem die maximale Tc-Menge an der DME adsorbiert wird [73].

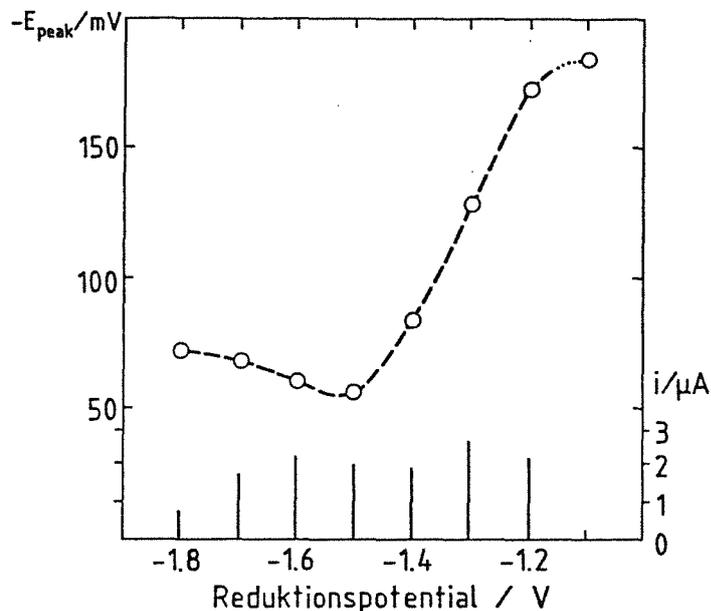


Abb. 7.14 : Einfluß des Reduktionspotentials auf Signallage E_{peak} und Signalthöhe i .

TPSB-Gehalt der Kohlepaste: 30 %, $[\text{Tc}(\text{VII})]=2 \cdot 10^{-6}$ M, Anreicherungszeit: 20 min, Reduktionszeit: 40 s, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: +10 mV/s, Pulsamplitude: +60 mV, Grundelektrolyt: 0.01 M NaCl/0.005 M NaOH.

7.5.2. Anreicherung von Tc(VII) an einer mit Tetraphenylstiboniumbromid modifizierten Polymerelektrode

Es wurden Elektroden auf der Basis eines Methylmethacrylatklebers hergestellt, die als elektrisch leitende Komponente Graphit und zur Modifizierung Tetraphenylstiboniumbromid enthielten. Dabei erhält man Elektroden, deren Oberflächen durch einfaches Polieren erneuert werden

können, ohne daß dabei erhebliche Materialverluste wie bei der Oberflächenerneuerung an der Kohlepastelektrode auftreten. Die verwendeten Anreicherungs- und Meßparameter sind ähnlich denen, die bei der mit Tetraphenylstiboniumbromid versehenen Kohlepastelektrode gewählt wurden.

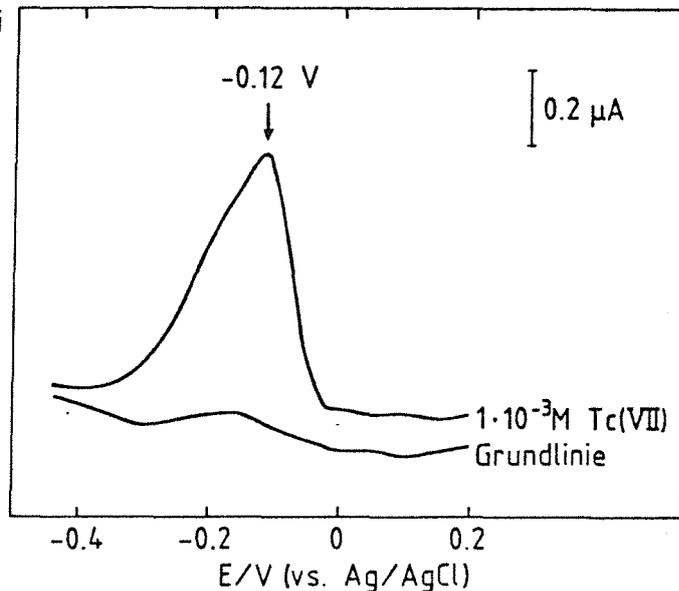


Abb. 7.15: Voltammogramm, aufgenommen nach Anreicherung von Technetium mittels einer mit Tetraphenylstiboniumbromid modifizierten Polymerelektrode.
 Anreicherungszeit: 20 min, Reduktionszeit: 20 s, Reduktionspotential: -1.6 V , Spannungsvorschubgeschwindigkeit: $+10\text{ mV/s}$, Pulsamplitude: $+60\text{ mV}$, Grundelektrolyt: $0.01\text{ M NaCl}/0.005\text{ M NaOH}$.

Das Technetiumsignal erscheint bei -0.12 V , deutlich abgesetzt von einem Eigensignal des Elektrodenmaterials bei -0.2 V , das sich als Schulter bemerkbar macht, allerdings erst bei Anreicherung aus 10^{-3} molaren Lösungen. Die darin zum Ausdruck kommende mangelnde Empfindlichkeit ließ weitere Versuche nicht lohnend erscheinen. Eine Empfindlichkeitssteigerung durch Erhöhung der Reagenzkonzentration in der Polymermasse war wegen der damit verbundenen Verschlechterung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften nicht möglich.

7.6. Anreicherung von Tc(VII) an einer mit Tetraphenylarsoniumnitrat modifizierten Kohlepastelektrode

Mit Tetraphenylarsoniumnitrat (TPAN) wurde ebenso die Modifizierung einer Kohlepastelektrode versucht. TPAN ist wie das Tetraphenylstiboniumbromid in Wasser schlechter löslich als Tetraphenylarsoniumchlorid. Mit der TPAN-CPE ergab sich in der Tat ein Technetiumsignal. Dieses liegt etwas weiter im negativen Potentialbereich, nämlich bei ca. -0.2 V , wo auch an einer Quecksilberelektrode inversvoltammetrische Signale des Technetiums beobachtet werden [74] (siehe Abb. 7.16).

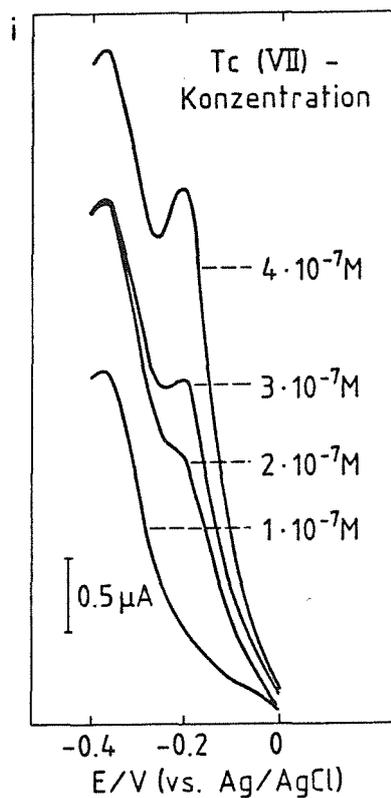


Abb. 7.16: Nach Anreicherung aus unterschiedlich konzentrierten Tc(VII)-Lösungen an der TPAN/CPE erhaltene Strippingvoltammogramme.

TPAN-Gehalt der Kohlepaste: 33 %, Anreicherungszeit: 20 min, Reduktionszeit: 20 s, Reduktionspotential: -1.6 V , Spannungsvorschubgeschwindigkeit: $+10\text{ mV/s}$,

Pulsamplitude: +60 mV, Grundelektrolyt: 0.01 M NaCl/0.005 M NaOH.

Wegen der im Vergleich zu Tetraphenylstiboniumbromid gegebenen größeren Affinität des TPAN zu Pertechnetat (die bei Extraktionsversuchen ermittelten k_d -Werte sind größer) war ein stärkerer Anreicherungseffekt und damit eine Empfindlichkeitssteigerung bei den voltammetrischen Messungen zu erwarten. Tatsächlich kann der Linearitätsbereich der Standardaddition um eine Zehnerpotenz auf den Bereich 10^{-7} M bis 10^{-6} M erniedrigt werden, bevor ein Sättigungseffekt zu erkennen ist (siehe Abb. 7.17).

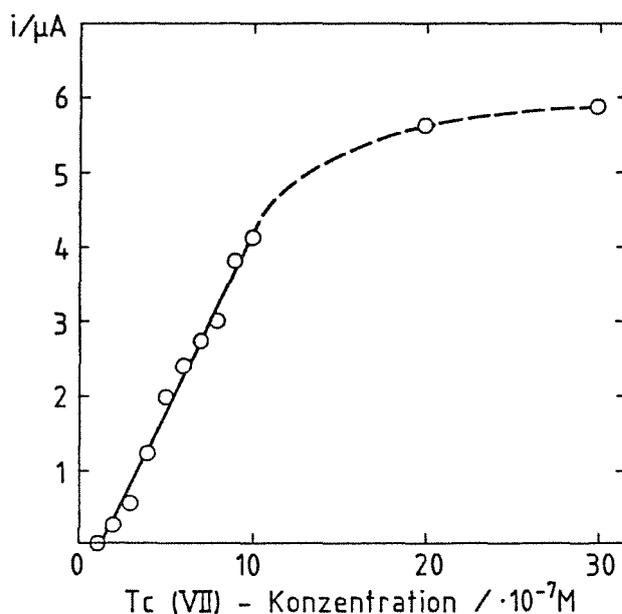


Abb. 7.17: In Abbildung 7.16 erkennbare Signalhöhen, aufgetragen gegen die Tc(VII)-Konzentration.
Regressionskoeffizient: 0.988,
Meßparameter: siehe Abb. 7.16.

Die zur optimalen Anreicherung notwendigen Kontaktzeiten sind etwas kürzer als bei der mit Tetraphenylstiboniumbromid modifizierten Elektrode. Wie in Abb. 7.18 zu sehen, genügen 15 min Anreicherungszeit. Die ab ca. 20 min auftretende Verringerung der Signalhöhe ist auf die

bei Kohlepastelektroden häufig auftretende Auslaugung des Elektrodenmaterials durch die Probelösung zurückzuführen.

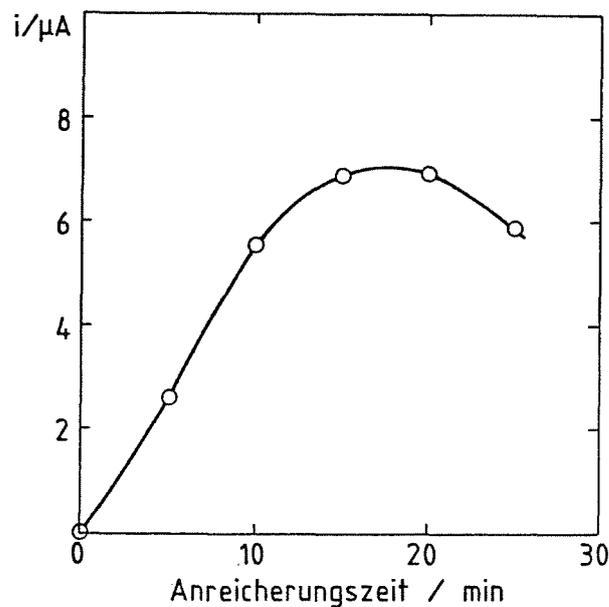


Abb. 7.18: Abhängigkeit der an der TPAN-CPE meßbaren Tc-Signalthöhe von der Anreicherungszeit.
TPAN-Gehalt der Kohlepaste: 40 %, $[\text{Tc}(\text{VII})]=6 \cdot 10^{-7}$ M, Reduktionszeit: 20 s, Reduktionspotential: -1.6 V, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: +20 mV/s, Pulsamplitude: +80 mV, Grundelektrolyt: 0.01 M NaCl/0.005 M NaOH.

Die in Abb. 7.19 erkennbare Abhängigkeit der Signalthöhe vom pH-Wert der Meßlösung zeigt, daß der verwendete Grundelektrolyt nicht zu sauer sein darf. Wahrscheinlich führt die verstärkte Wasserstoffentwicklung während der Reduktion des angereicherten Technetiums hier zu noch größeren Verlusten an fixiertem Analytmaterial als in alkalischem Medium. In neutralem bis alkalischem Milieu tritt keine signifikante Änderung der Signalausbeute auf.

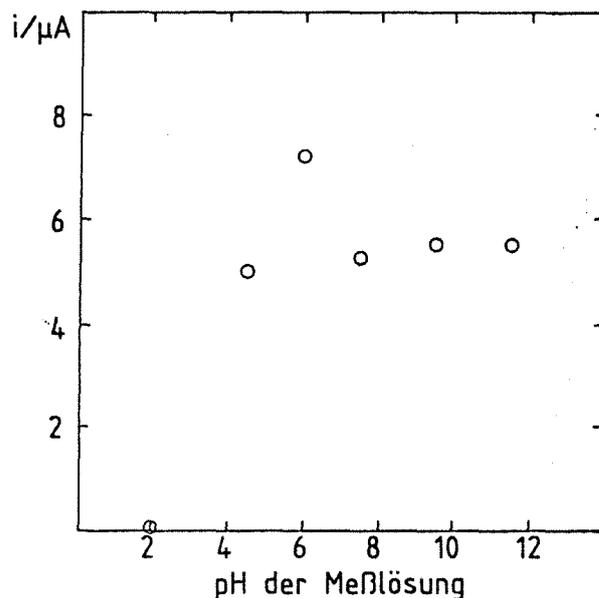


Abb. 7.19: Abhängigkeit der an der TPAN-CPE meßbaren Tc-Signalhöhe vom pH-Wert der Meßlösung.
 TPAN-Gehalt der Kohlepaste: 40 %, $[Tc(VII)]=7 \cdot 10^{-7}$ M, Anreicherungszeit: 15 min, Reduktionszeit: 20 s, Reduktionspotential: -1.6 V, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: +20 mV/s, Pulsamplitude: +80 mV.

Den Einfluß des Meßelektrolyten auf die Signalhöhe erkennt man in Tabelle 7.4. Für die hierbei getätigten Messungen wurde eine 40 %ige TPAN/Kohlepastelektrode benutzt. Die Anreicherungszeit betrug 15 min. Es wurden $8 \cdot 10^{-7}$ M Tc(VII) vorgelegt. Als Reduktionspotential wurden -1.6 V gewählt, als Reduktionszeit 20 s. Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit betrug +20 mV/s, die Pulsamplitude +40 mV.

Wie aus Tabelle 7.4 hervorgeht, ist der optimale Meßelektrolyt eine verdünnte, alkalische Kochsalzlösung. In saurem Milieu wird kein Signal registriert.

Tabelle 7.4:

In unterschiedlichen Meßlösungen an der mit Technetium beladenen TPAN-CPE registrierte Stromhöhen.

Meßelektrolyt	$i/\mu\text{A}$
0.01 M NaCl	2.16
0.1 M NaCl	1.95
0.1 M HCl	0
0.1 M NaOH	0.90
0.01 M NaCl/0.005 M NaOH	3.90
0.1 M HClO ₄	0

7.7. Anreicherung von Tc(VII) an einer mit m-Sulfophenyltriphenylarsonium modifizierten Glaskohlenstoffelektrode

Die Modifizierung der Elektrode durch ionische Immobilisierung des Reagenzes m-Sulfophenyltriphenylarsonium gelang gemäß folgender Prozedur:

1. Beschichtung der Elektrode mit dem methylierten Copolymerisat aus Vinylpyridin und Vinylferrocen durch Elektrodeposition bei +0.7 V.
2. Inkorporation des Liganden m-Sulfophenyltriphenylarsonium in den polykationischen Polymerfilm

An einer solchermaßen präparierten Glaskohlenstoffelektrode läßt sich Pertechnetat anreichern und strippingvoltammetrisch bestimmen.

Im folgenden wird über die Untersuchung der Einflüsse der Tc(VII)-Konzentration, der Vorgehensweise bei der Elektrodenmodifizierung, sowie über die Auswirkung des Anreicherungsverhaltens und anderer Parameter auf die Höhe des registrierten Strippingpeaks berichtet.

7.7.1. Abhängigkeit von der Tc(VII)-Konzentration

Nach der Anreicherung des Tc(VII) wird die beladene Elektrode in die bereits entlüftete Meßzelle mit der Tc-freien Meßlösung gebracht. Beim nachfolgenden kathodischen Potentialvorschub wird ein strippingvoltammetrisches Signal bei -780 mV beobachtet, wie es nach [75] für die erste Reduktionsstufe im Bereich von -0.8 V erwartet wurde. Die kleinste Tc-Konzentration, die hierbei noch registriert wird, ist $1 \cdot 10^{-8}$ M (siehe Abb. 7.20).

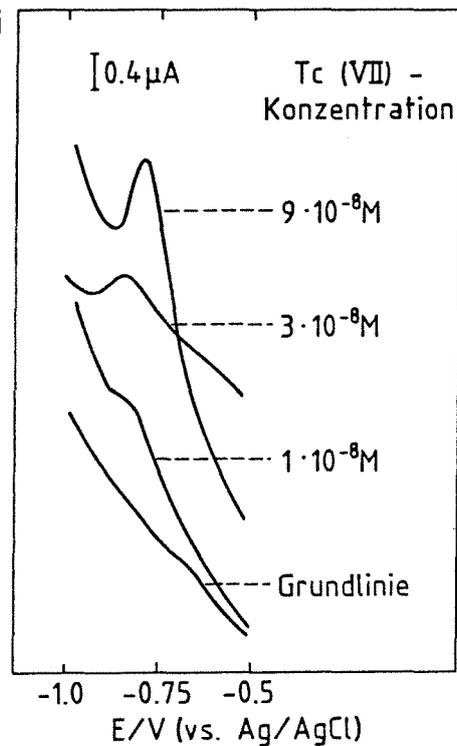


Abb. 7.20: Strippingvoltammogramme, die nach 5-minütiger Anreicherung in verschiedenen konzentrierten Tc(VII)-Lösungen erhalten wurden.

Beschichtungszeit: 1 min, Inkorporationszeit: 5 min,
 Pulsamplitude: -80 mV, Spannungsvorschubgeschwindigkeit:
 -12.5 mV/s, Grundelektrolyt: 0.01 M NaCl/0.005 M NaOH.

Weitere Aufstockversuche ergaben, daß über annähernd 2 Zehnerpotenzen der Tc-Konzentration ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Signalhöhe besteht (siehe Abb. 7.21). Bei höheren Konzentrationen beobachtet man eine Abflachung der Kurve, was eine Sättigung der für die Anreicherung verfügbaren Elektrodenfläche vermuten läßt.

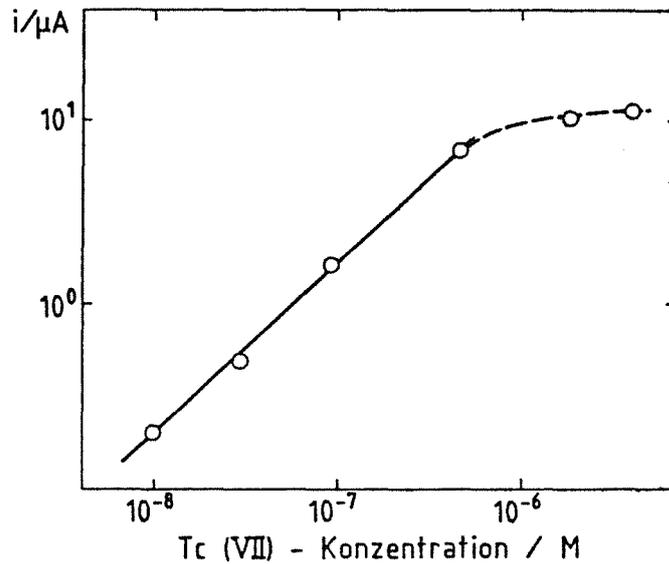


Abb. 7.21: Abhängigkeit der Höhe des strippingvoltammetrischen Signals von der Tc(VII)-Konzentration.
 Regressionskoeffizient: 0.999,
 Meßparameter: siehe Abb. 7.20.

Wird durch Verlängerung der Kontaktzeit der Elektrode mit der den Liganden *m*-Sulfophenyltriphenylarsonium enthaltenden Lösung, kurz Inkorporationszeit genannt, die Zahl der auf der Elektrode verfügbaren Liganden und somit die Kapazität erhöht, so herrscht innerhalb eines schmäleren Konzentrationsbereichs auch noch bei relativ hoher Tc(VII)-Konzentration (ca. 10⁻⁶ M) eine lineare Beziehung zwischen Signalintensität und Technetiummenge (siehe Abb. 7.22). (Beim Vergleich der hierbei gemessenen Peakströme mit den in Abb. 7.21 registrierten ist auch die benutzte höhere Pulsamplitude von -100 mV zu berücksichtigen.)

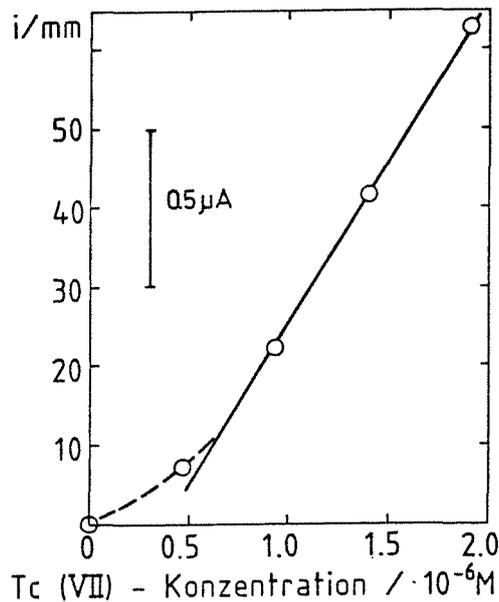


Abb. 7.22: Abhängigkeit der Höhe des strippingvoltammetrischen Signals von der Tc(VII) -Konzentration.
 Beschichtungszeit: 1 min, Inkorporationszeit: 15 min, Anreicherungszeit: 5 min, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: -12.5 mV/s , Pulsamplitude: -100 mV , Grundelektrolyt: 0.01 M HCl , Regressionskoeffizient: 0.995.

7.7.2. Einfluß der Polymerschichtdicke auf die Signalhöhe

Während der Beschichtung der Elektrode mit dem methylierten Polyvinylpyridinvinylferrocen entsteht auf der Elektrodenfläche ein von der Beschichtungszeit abhängiger, mehr oder weniger dünner Polymerfilm. Wie aus Abb. 7.23 hervorgeht, haben bereits kurze Beschichtungszeiten (ca. 20 s) beachtliche Anreicherungseffekte und somit auch hohe strippingvoltammetrische Signale zur Folge, während ohne die Beschichtung überhaupt keine Tc -Anreicherung stattfindet. Andererseits verringert sich nach längeren Beschichtungszeiten die strippingvoltammetrische Signalhöhe, möglicherweise durch eine mit der Schichtdicke zunehmende Isolierung der Elektrodenoberfläche.

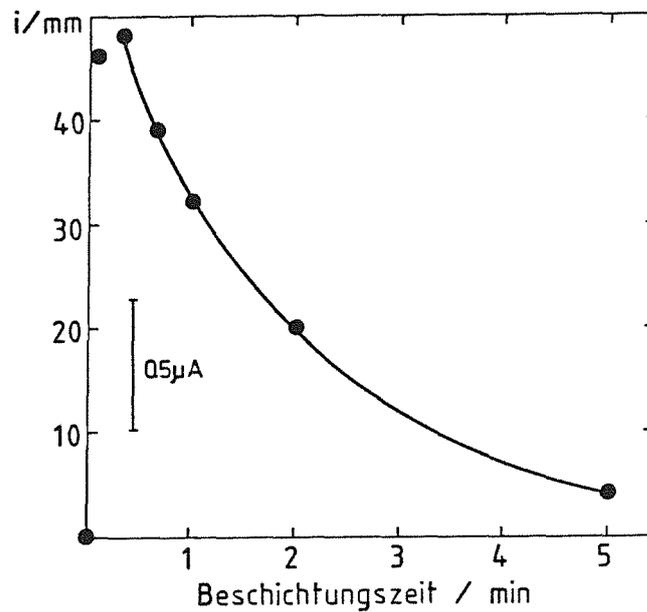


Abb. 7.23: Abhängigkeit der Höhe des strippingvoltammetrischen Tc-Signals von der Beschichtungszeit.
 $[Tc(VII)] = 9.3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, Inkorporationszeit: 5 min, Anreicherungszeit: 5 min, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: -12.5 mV/s , Pulsamplitude: -80 mV , Grundelektrolyt: 0.01 M HCl .

7.7.3. Einfluß der Inkorporationszeit

Während der Inkorporationsphase wird der Tc-spezifische Ligand, im vorliegenden Fall das sulfonierte Tetraphenylarsonium, ionisch an das Copolymerisat gebunden. Die betreffende Reaktion verläuft offenbar ziemlich rasch, da schon nach wenigen Minuten Inkorporationszeit infolge ergiebiger Tc-Anreicherungseffekte intensive Strippingpeaks registriert werden. Ein weiterer Anstieg der Signalhöhe wird bei einer gegebenen Tc-Konzentration von $9.3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ schon nach 2 min Inkorporationszeit nicht mehr beobachtet (siehe Abb. 7.24). Bemerkenswerterweise wird auch dann ein Strippingpeak registriert, wenn kein Ligand inkorporiert wurde. Dies ist vermutlich auf eine direkte ionische Verknüpfung des negativ geladenen Pertechnetations mit dem methylierten Pyridiniumkation zurückzuführen. Der vom Ligand bewirkte Anreicherungseffekt ist aber wesentlich größer.

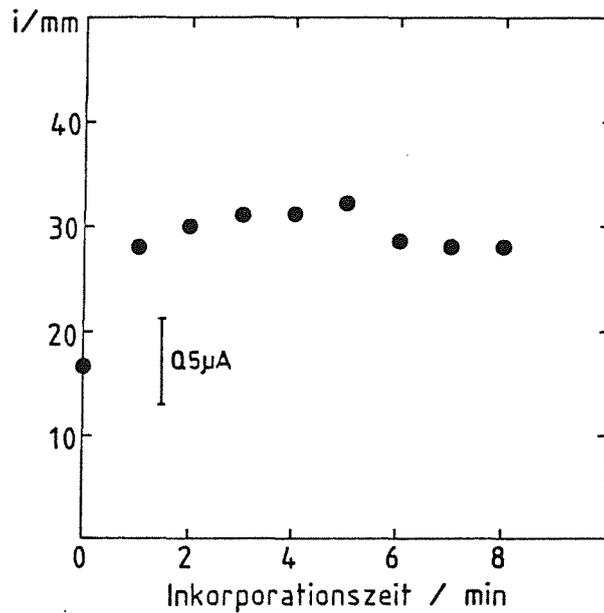


Abb. 7.24: Abhängigkeit des strippingvoltammetrischen Tc-Signals von der Inkorporationszeit.
 [Tc(VII)]= $9.3 \cdot 10^{-7}$ M, Beschichtungszeit: 1 min, Anreicherungszeit: 5 min, Pulsamplitude: -80 mV, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: -12.5 mV/s, Grundelektrolyt: 0.01 M NaCl/0.005 M NaOH.

7.7.4. 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 Abb. 7.25.

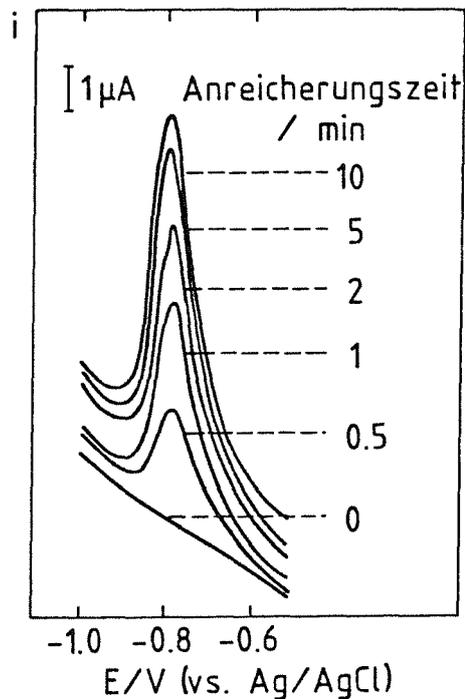


Abb. 7.25: Nach unterschiedlich langer Anreicherungszeit mit TcO_4^- erhaltene Strippingvoltammogramme.
 $[\text{Tc(VII)}]=1.4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, Beschichtungszeit: 20 s, Inkorporationszeit: 5 min, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: -12.5 mV/s , Pulsamplitude: -80 mV , Grundelektrolyt: $0.01 \text{ M NaCl}/0.005 \text{ M NaOH}$.

Die Auftragung der Signalhöhe gegen die Anreicherungszeit (siehe Abb. 7.26) zeigt allerdings, daß der erwartete Anstieg der Peakhöhe nicht linear erfolgt, sondern mit Verlängerung der Anreicherungszeit 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 Pertechmetats mit dem Tetraphenylarsonium-Derivat hierbei eine Rolle spielen.

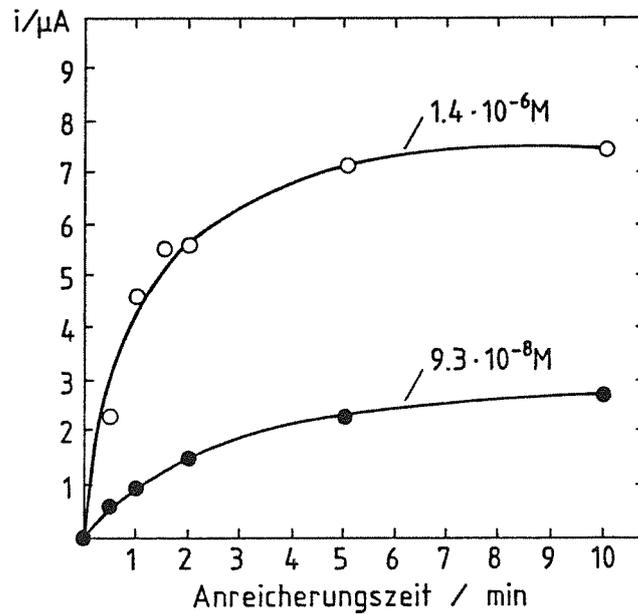


Abb. 7.26: Abhängigkeit des strippingvoltammetrischen Tc-Signals von der Anreicherungszeit bei zwei verschiedenen Tc(VII)-Konzentrationen.
Meßparameter: siehe Abb. 7.25.

7.7.5. Einfluß des pH-Werts der Meßlösung

Der pH-Wert der Meßlösung hat einen großen Einfluß auf Lage und Höhe des registrierbaren Strippingpeaks. In sauren Lösungen mit pH 1-3 tritt ein relativ schwach ausgeprägtes Signal im Potentialbereich von -450 bis -520 mV auf. Die beobachteten Peakpotentiale liegen jedoch zwischen -750 und -780 mV, wenn die Meßlösung einen pH-Wert zwischen 4 und 14 besitzt. Dies dürfte mit der pH-Abhängigkeit des Reduktionspotentials von Pertechnetat zu erklären sein.

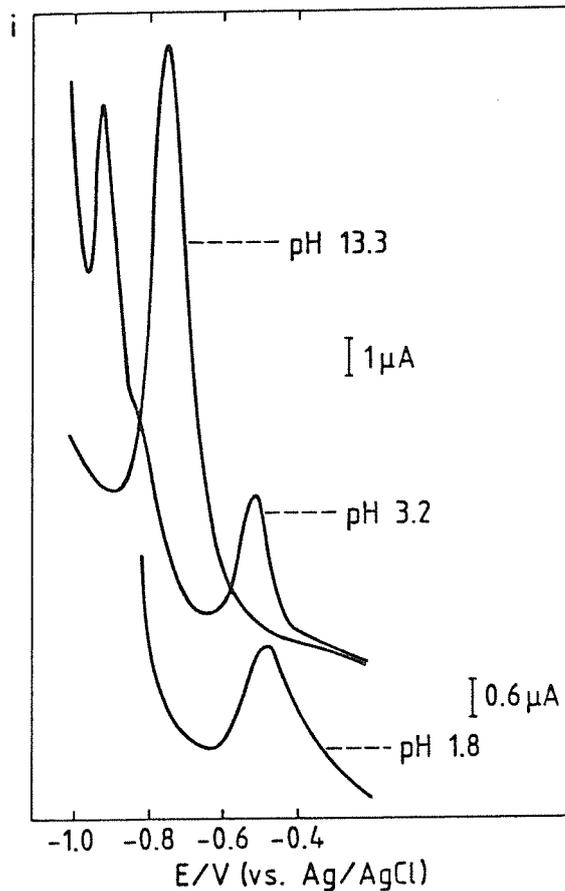


Abb. 7.27: An der mit Pertechtetat beladenen Elektrode bei verschiedenen pH-Werten der Meßlösung erhaltene Strippingvoltammogramme.

[Tc(VII)]= $9.3 \cdot 10^{-7}$ M, Beschichtungszeit: 20 s, Inkorporationszeit: 5 min, Anreicherungszeit: 5 min, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: -12.5 mV/s, Pulsamplitude: -80 mV, Grundelektrolyt: 0.01 M NaCl.

In Abb. 7.27 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 sei beachtet, daß das bei pH 1.8 aufgenommene Voltammogramm mit einer größeren Empfindlichkeit registriert ist.

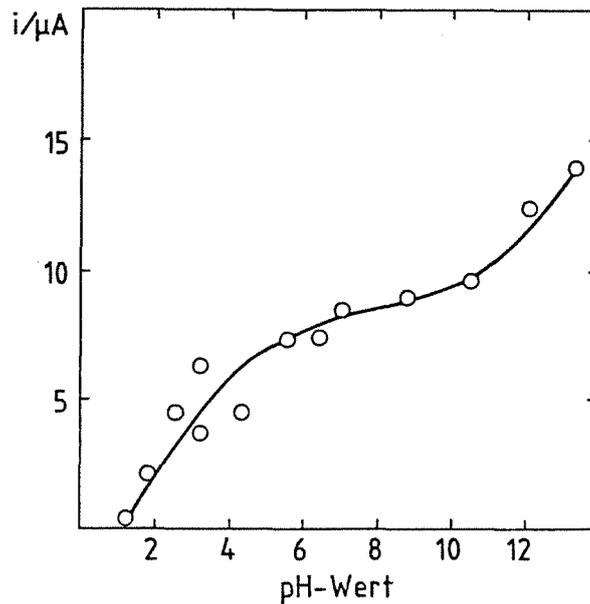


Abb. 7.28: Abhängigkeit der Höhe des strippingvoltammetrischen Tc-Signals vom pH-Wert der Meßlösung.
Meßparameter: siehe Abb. 7.27.

Die pH-Abhängigkeit der Signalhöhe ist in Abb. 7.28 ohne Berücksichtigung der Signallage dargestellt.

7.7.6. Einfluß der Zusammensetzung der Meßlösung

Außer dem pH-Wert hat auch die Zusammensetzung der Meßlösung einen Einfluß auf die Lage und Höhe des Signals. Tabelle 7.5 enthält die Peakströme und Peakpotentiale, welche sich mit den verschiedenen getesteten Grundelektrolyten ergaben. In Abb. 7.29 sind in Lösungen unterschiedlicher Säuren aufgenommene Tc-Voltammogramme wiedergegeben. Es fällt auf, daß in Perchlorsäure trotz gewählter höherer Meßempfindlichkeit kein Signal zu erkennen ist. Dies liegt vermutlich an der wohl rasch vor sich gehenden Verdrängung des angereicherten Pertechne-tats durch das im Überschuß vorhandene Perchloratanion, das wegen sei-

ner ausgeprägten eigenen Affinität zum Tetraphenylarsoniumkation [76] mit Pertechetat konkurriert.

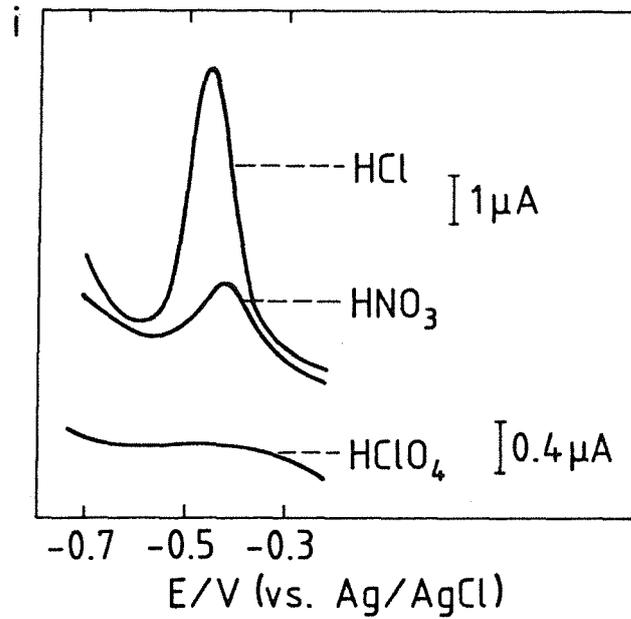


Abb. 7.29: In Lösungen verschiedener Säuren (0.01 M) an der mit Tc(VII) beladenen Elektrode erhaltene Strippingvoltammogramme.
 [Tc(VII)]= $1.4 \cdot 10^{-6}$ M, Beschichtungszeit: 20 s, Inkorporationszeit: 5 min, Anreicherungszeit: 5 min, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: -12.5 mV/s, Pulsamplitude: -80 mV.

Tabelle 7.5:

Abhängigkeit der Höhe und Lage des an einer mit *m*-Sulfophenyltriphenylarsonium modifizierten Glaskohlenstoffelektrode erhaltenen Tc-Strippingpeaks von der Art des Grundelektrolyten

Grundelektrolyt	Peakhöhe/ μ A	Peaklage/mV
NaCl, 0.01 M	11.6	-780
HCl, 0.01 M	5.7	-450
HNO ₃ , 0.01 M	2.4	-430
HClO ₄ , 0.01 M	-	-

(Tabelle 7.5, Fortsetzung)

Grundelektrolyt	Peakhöhe/ μA	Peaklage/mV
H_2SO_4 , 0.01 M	1.3	-460
NH_3 , 0.01 M	0.2	-830
Acetatpuffer (pH 4.66)	3.1	-560
Phosphatpuffer (pH 6.88)	1.4	-670
Borsäure/KCl/NaOH (pH 9)	3.3	-760

7.7.7. Einfluß der Rührgeschwindigkeit

Wie aus Abb. 7.30 hervorgeht, ist die Anreicherung von Tc(VII) umso effektiver, je größer die Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode ist. Dies liegt daran, daß bei gegebener Kontaktzeit durch stärkeres Rühren mehr Technetium an die Elektrodenoberfläche transportiert wird. Zur optimalen Präparation der Elektrode wurde diese während Beschichtung und Inkorporation des Reagenzes mit der maximal möglichen Geschwindigkeit von 3000 Umdrehungen pro Minute rotiert.

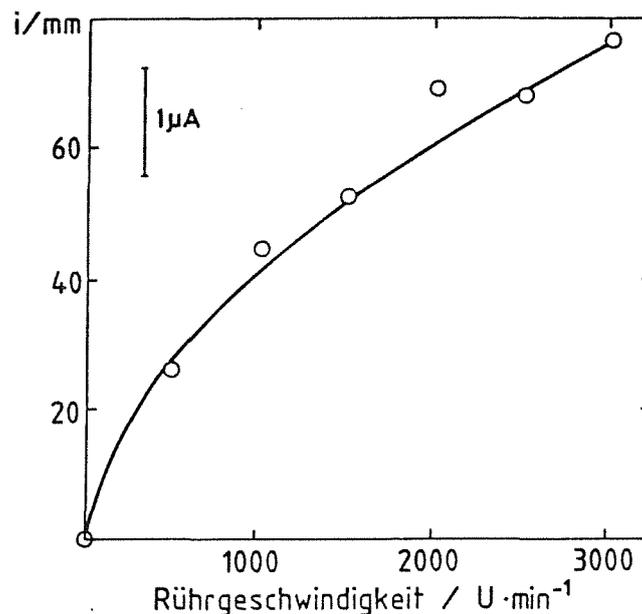


Abb. 7.30: Abhängigkeit der Höhe des strippingvoltammetrischen Signals von der Rotationsgeschwindigkeit des Rührers während der Anreicherung von Technetium.

[Tc(VII)]= $9.3 \cdot 10^{-7}$ M, Beschichtungszeit: 60 s, Inkorporationszeit: 5 min, Anreicherungszeit: 5 min, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: -12.5 mV/s, Pulsamplitude: -80 mV, Grundelektrolyt: 0.01 M NaCl/0.005 M NaOH.

7.7.8. Haltbarkeit der Elektrodenbeschichtung

Die mit ein und derselben beschichteten Elektrode erzielbare Reproduzierbarkeit der Meßresultate ist nicht befriedigend. 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. Das Problem der instabilen Elektrodenbeschichtung ist aus der Literatur [77] bekannt.

Da das ionisch gebundene Reagenz anfällig gegen Verdrängung durch andere Ionen ist, wurden Versuche zur kovalenten Verknüpfung von Reagenz und Elektrodenbeschichtung unternommen, über die im folgenden Kapitel berichtet wird.

7.8. Anreicherung von Technetium an einer mit Copolymerisat aus Styrylphenoltriphenylarsoniumbenzolsulfonat und Vinylferrocen modifizierten Glaskohlenstoffelektrode

Die kovalente Immobilisierung des Reagenzes nach Konzept 3 (s. Tab. 1.1, S. 2) gelang durch die Anbindung des Tetraphenylarsoniums an Styrylphenol, das zusammen mit Vinylferrocen copolymerisiert wurde (siehe Gl. 7.8, S. 58). Das mit dem Reagenz versehene Copolymerisat konnte dann auf einer Glaskohlenstoffelektrode elektrodeponiert werden. Auch an einer so präparierten Elektrode konnte Technetium angereichert und von diesem ein Stromsignal erhalten werden, jedoch wie bei den Versuchen mit Kohlepastelektroden erst nach Reduktion des angereicherten Pertechnetats mit nachfolgendem anodischen Potentialvorschub. Bei der kathodischen Voltammetrie wurde kein Signal registriert. Eine gesicherte Erklärung für das Ausbleiben der bekannten, bei etwa -0.8 V auftretenden polarographischen Reduktionsstufe des Tc(VII) [78] fehlt. Möglicherweise wird die Messung vorhandener Technetiumsignale durch die katalytische Wasserstoffentwicklung [79] gestört. U.a. in [73] wird aber auch von auftretenden Hemmungen bei der in mehreren Stufen verlaufenden Reduktion des Pertechnetations berichtet.

Im folgenden werden Untersuchungen der verschiedenen Einflüsse auf die registrierte Signalhöhe beschrieben. Es handelt sich um Einflüsse, die von unterschiedlichen Bedingungen der Elektrodenmodifizierung, der Anreicherung wie auch der voltammetrischen Messung ausgehen.

7.8.1. Beschichtung der Elektrode

Gemäß [26] liegt das optimale Potential zur Beschichtung der Elektrode mit dem Copolymerisat bei $+0.7$ V. Variiert man die Beschichtungsspannung von 0.5 bis 1.0 V, so zeigt sich (siehe Abb. 7.31), daß im Bereich zwischen 0.6 und 0.9 V annähernd konstante Signalhöhen erreicht werden, offenbar weil hierbei auch eine konstante Beschichtung der Elektrode möglich ist. Letzteres gilt unter der Voraussetzung, daß die

Höhe des voltammetrischen Ferrocensignals repräsentativ für die Qualität des Copolymerisatfilms ist.

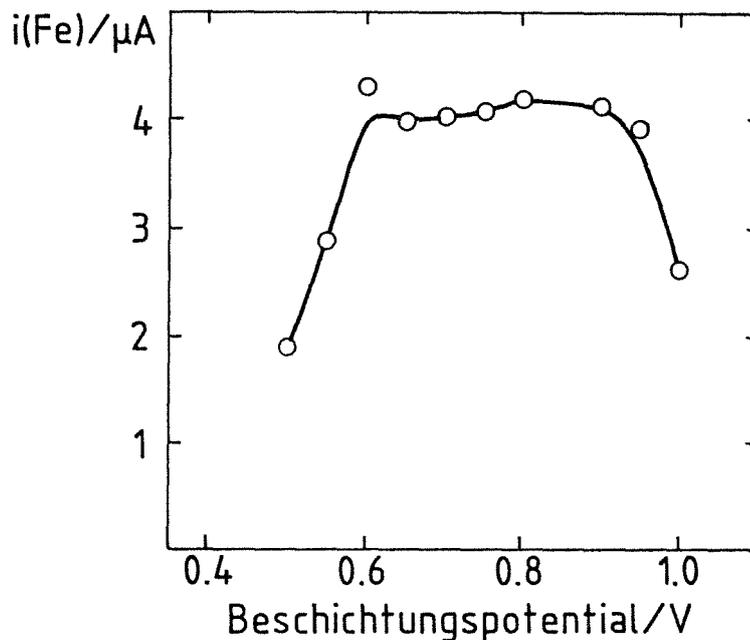


Abb. 7.31: Abhängigkeit der nach der Beschichtung beobachteten Höhe des Ferrocensignals vom angelegten Beschichtungspotential.

Beschichtungszeit: 5 min, Grundelektrolyt: 0.1 M HCl, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: -25 mV/s, Pulsamplitude: -40 mV.

In Übereinstimmung mit der Annahme, daß um so mehr Copolymerisat auf der Elektrode deponiert wird, je länger das Beschichtungspotential anliegt, vergrößert sich gemäß Abb. 7.32 die Eisensignalhöhe mit länger werdender Beschichtungszeit. Nach 6 bis 8 min wird keine weitere Signalerhöhung mehr beobachtet, was auf eine vollständige Belegung der Elektrodenfläche hindeutet.

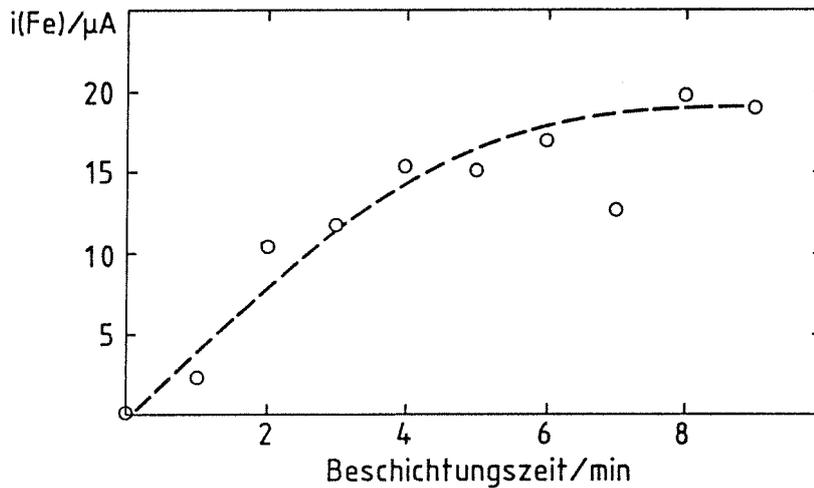


Abb. 7.32: Abhängigkeit der Höhe des Ferrocen-Stromsignals $i(\text{Fe})$ von der Beschichtungszeit.
 Beschichtungspotential: 0.7 V, Grundelektrolyt: 0.01 M NaCl, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: +20 mV/s, Pulsamplitude: +40 mV.

7.8.2. Anreicherung von Tc(VII)

Da aufgrund einiger Versuchsergebnisse die Beschichtung der Elektrode nicht genügend reproduzierbar zu sein schien, wurde der Spannungsvorschub nicht auf den Bereich des Technetiumsignals beschränkt, sondern bis über das Halbstufenpotential des Ferrocens hinaus getätigt. Aus dem so ebenfalls erfaßten Ferrocensignal bei +0.55 V ließen sich Informationen über die Qualität der Beschichtung gewinnen. Auf diese Weise erhaltene Voltammogramme sind in Abb. 7.33 wiedergegeben. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde bei allen später gezeigten Voltammogrammen der Potentialbereich des Ferrocens weggelassen.

Da die Signalhöhe des Ferrocensignals i.a. um etwa eine Zehnerpotenz größer war als die des Technetiums, wurde unmittelbar nach der Registrierung des Tc-Signals die eingestellte Schreiberempfindlichkeit entsprechend reduziert. Die für den Ferrocenbereich günstige Empfindlichkeit und Pulsamplitude wurden jeweils während einer Meßreihe konstant gehalten. Die Normierung der Technetiumsignale erfolgte dann

durch Bildung des Verhältnisses der Tc-Signalhöhe zur Fe-Signalhöhe von 100 mm.

In den folgenden Unterkapiteln wird die Abhängigkeit des stripping-voltammetrischen Tc-Signals von verschiedenen Parametern wiedergegeben.

7.8.2.1. Abhängigkeit von der Tc(VII)-Konzentration

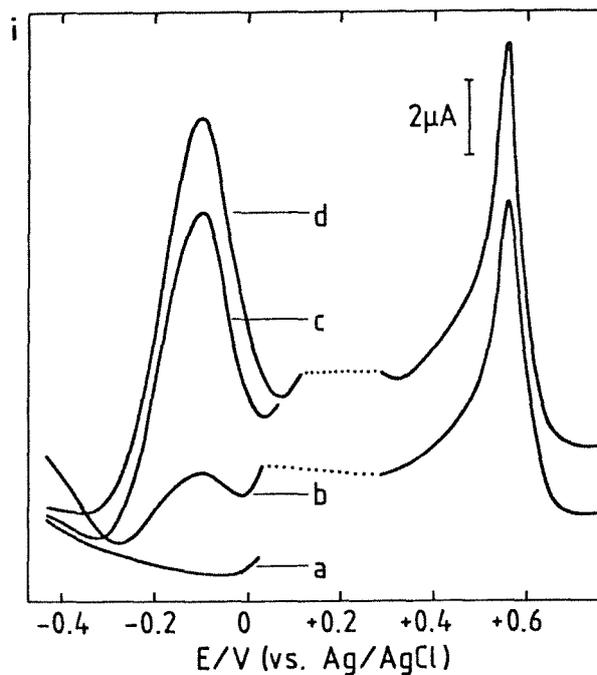


Abb. 7.33: Voltammogramme, die nach einer Anreicherungszeit von 1 min in unterschiedlich konzentrierten Tc(VII)-Lösungen erhalten wurden.

a: $[\text{Tc(VII)}]=0 \text{ M}$ ($1 \cdot 10^{-8} \text{ A/mm}$)

b: $[\text{Tc(VII)}]=1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ($6 \cdot 10^{-9} \text{ A/mm}$)

c: $[\text{Tc(VII)}]=2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ($1 \cdot 10^{-8} \text{ A/mm}$)

d: $[\text{Tc(VII)}]=3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ($1,5 \cdot 10^{-8} \text{ A/mm}$)

Beschichtungszeit: 7 min, Beschichtungspotential: 0,65 V,
Reduktionszeit: 60 s, Reduktionspotential: -1,6 V, Grund-

elektrolyt: 0.01 M NaCl, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: +20 mV/s, Pulsamplitude: 40 mV.

Wie in Abb. 7.33 zu sehen ist, liegt das Tc-Signal bei -0.1 V und erscheint, wiederum wie bei den Versuchen mit den modifizierten Kohlepastelektroden, erst nach Reduktion des angereicherten Pertechnetats bei nachfolgendem anodischem Potentialvorschub. Die Auftragung der Technetiumsignalhöhe gegen die Tc(VII)-Konzentration ergibt im Bereich von 10^{-6} bis etwa 10^{-5} M Tc(VII) einen linearen Anstieg der Meßwerte (siehe Abb. 7.34).

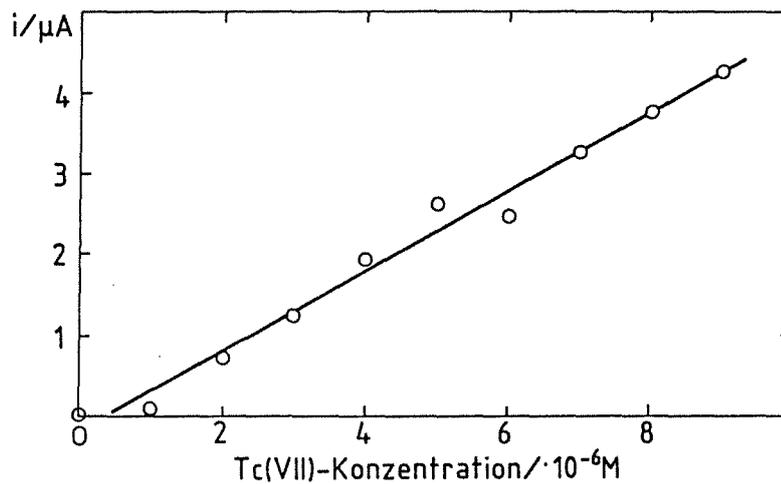


Abb. 7.34: Abhängigkeit der strippingvoltammetrischen Signalhöhe von der Tc(VII)-Konzentration. Regressionskoeffizient: 0.984, Meßparameter: siehe Abb. 7.33.

7.8.2.2. Abhängigkeit von der Anreicherungszeit

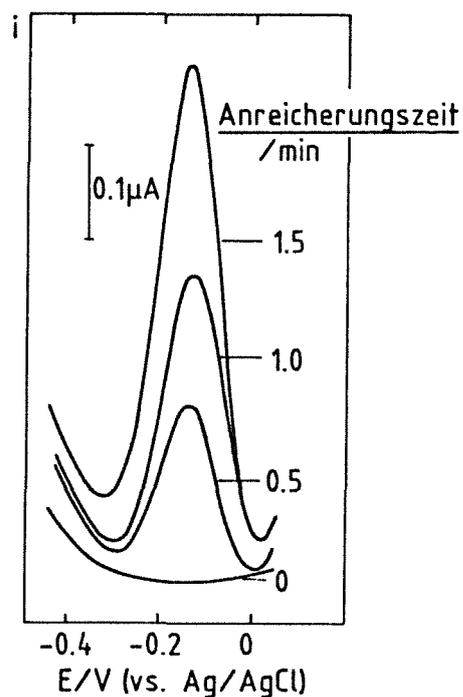
Im Unterschied zu den Anreicherungsversuchen an den Kohlepastelektroden, wobei 15 bis 20 min Anreicherungszeit nötig waren, genügt mit der polymerbeschichteten Glaskohlenstoffelektrode eine Anreicherungszeit von nur 1 bis 2 Minuten (siehe Abb. 7.35 und

Abb. 7.36). Jedoch verringert sich schon ab einem 2-minütigen Kontakt der Elektrode mit der Technetiumlösung die Signalhöhe. Dies beruht vermutlich auf einer Destabilisierung der Polymerfixierung durch Aufquellen der deponierten Filmschicht.

Abb. 7.35:

Nach unterschiedlich langer Anreicherungszeit an einer mit Styrylphe-
noltriphenylarsoniumbenzolsulfonat-Vinylferrocen-Copolymerisat modifi-
zierten Glaskohlenstoffelektrode registrierte Strippingvoltammogramme
des Technetiums.

[Tc(VII)]= $2 \cdot 10^{-6}$ M, Beschich-
tungszeit: 7 min, Beschichtungs-
potential: 0.7 V, Reduktionszeit:
60 s, Reduktionspotential:
-1.6 V, Grundelektrolyt: 0.01 M
NaCl, Spannungsvorschubgeschwin-
digkeit: +20 mV/s, Pulsamplitude:
+40 mV.



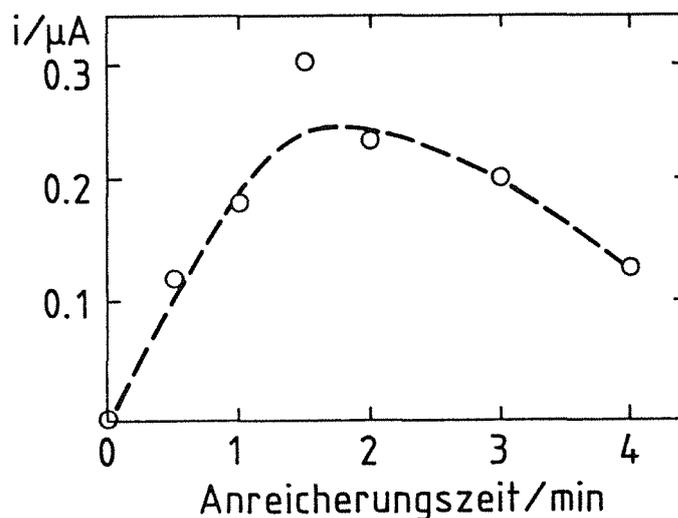


Abb. 7.36: Abhängigkeit der voltammetrischen Signalhöhe von der Anreicherungszeit.
Meßparameter: siehe Abb. 7.35.

7.8.2.3. Abhängigkeit von Reduktionszeit und -potential

Da die Höhe des registrierten Stromsignals von der Menge des reduzierten Technetiums auf der Elektrode abhängt, ist wie bei den Versuchen mit der Kohlepastelektrode ein Anstieg der Signalhöhe mit der Reduktionszeit zu erwarten (zum Verlauf der Abhängigkeit siehe Abb. 7.37).

Versuche mit verschiedenen Reduktionspotentialen zeigen, daß in einem Bereich zwischen -1.3 und -1.9 V nahezu konstante Signalausbeuten erzielt werden (Abb. 7.38). Offenbar findet in diesem Potentialbereich die Reduktion zu der bis jetzt nicht identifizierten Tc-Spezies statt, die für das registrierte Signal verantwortlich ist.

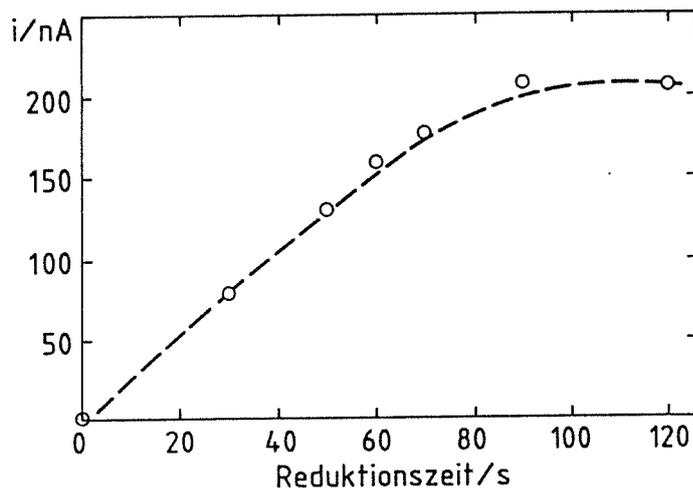


Abb. 7.37: Abhängigkeit der Höhe des strippingvoltammetrischen Tc-Signals von der Reduktionszeit.
 Beschichtungszeit: 7 min, Beschichtungspotential: 0.7 V, [Tc(VII)]= $2 \cdot 10^{-6}$ M, Anreicherungszeit: 2 min, Grundelektrolyt: 0.01 M NaCl, Reduktionspotential: -1.6 V, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: +20 mV/s, Pulsamplitude: +40 mV.

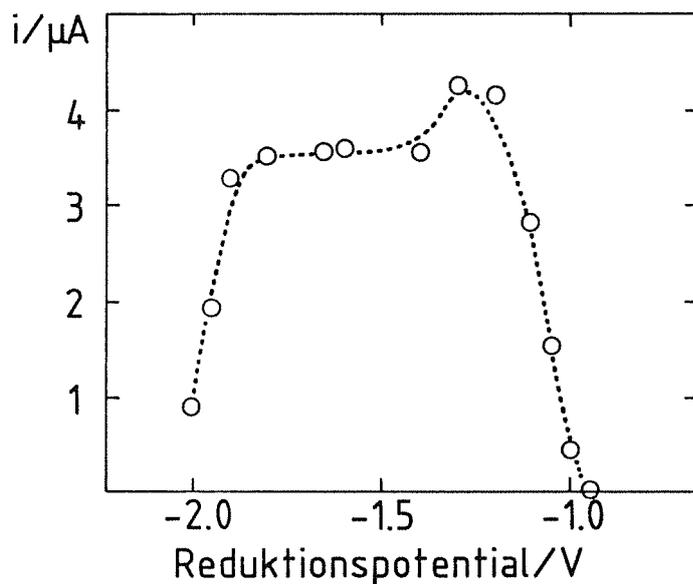


Abb. 7.38: Abhängigkeit der Höhe des strippingvoltammetrischen Tc-Signals vom angelegten Reduktionspotential.

Beschichtungszeit: 10 min, Beschichtungspotential: 0.7 V,
[Tc(VII)]= $4 \cdot 10^{-6}$ M, Anreicherungszeit: 1 min, Reduktionszeit: 60 s, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: +20 mV/s, Pulsamplitude: +40 mV, Grundelektrolyt: 0.01 M NaCl.

7.8.2.4. Abhängigkeit von der Pulsamplitude

Wie bei der DP-Meßtechnik allgemein festzustellen ist, erhöht sich auch der Peakstrom des Technetiums an der untersuchten Elektrode mit zunehmender Pulsamplitude (siehe Abb. 7.39).

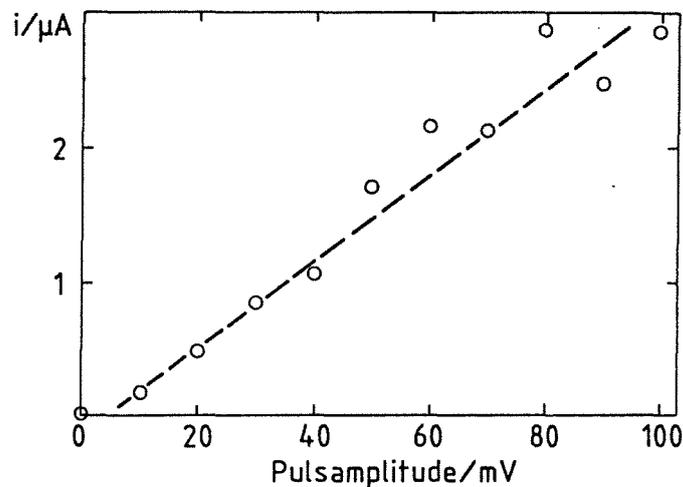


Abb. 7.39: Abhängigkeit der Höhe des strippingvoltammetrischen Tc-Signals von der Pulsamplitude.

Beschichtungszeit: 7 min, Beschichtungspotential: 0.65 V, [Tc(VII)]= $2 \cdot 10^{-6}$ M, Anreicherungszeit: 2 min, Reduktionszeit: 60 s, Reduktionspotential: -1.6 V, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: +20 mV/s, Grundelektrolyt: 0.01 M NaCl.

Da sich jedoch mit der Pulsamplitude auch die Signallage verschiebt, rückt der Technetiumpeak als Schulter an ein benachbartes Signal, wodurch sich Unsicherheiten in der Signalauswertung und somit ein größte-

rer Fehler ergeben. Daher sollte bei Messungen vor allem zu analytischen Zwecken eine Pulsamplitude von 60 mV nicht überschritten werden.

7.8.2.5. Abhängigkeit vom pH-Wert des verwendeten MeBelektrolyten

Wie in Abb. 7.40 zu erkennen ist, hängen Signallage und -höhe stark vom pH-Wert des verwendeten MeBelektrolyten ab. Immerhin wird hier vom pH-Wert nicht nur die elektrochemische Reaktion bei der Voltammetrie, sondern auch die bei der Reduktion des angereicherten Technetiums mitbestimmt. Es ist anzunehmen, daß sowohl Reduktion als auch Reoxidation mit einer Veränderung der Tc-Oxoionstruktur einhergeht.

In schwach saurem (pH 2-4) und in alkalischem Milieu werden stärkere Signale registriert, während bei pH 1 überhaupt kein Peak beobachtet wird. Bei pH 0 bildet sich nur ein vergleichsweise kleines Signal bei einem Potential von ungefähr 0 V aus.

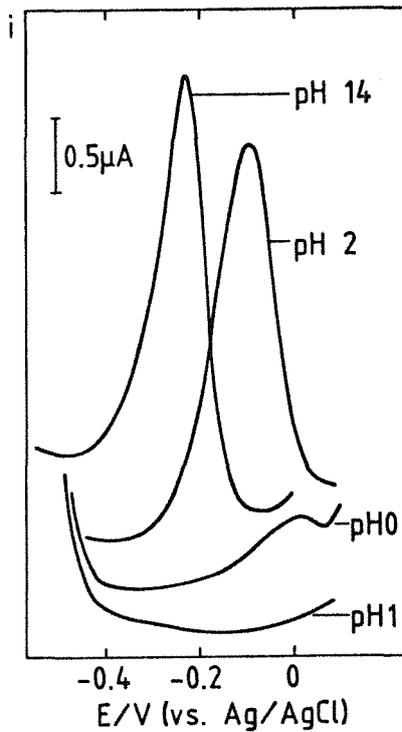


Abb. 7.40: Bei verschiedenen pH-Werten des MeBelektrolyten an der mit Styrylphenoltriphenylarsoniumbenzolsulfonat-Vinylferrocen-Copolymerisat modifizierten Glaskohlenstoffelektrode registrierte Strippingvoltammogramme des Technetiums.

Beschichtungszeit: 7 min, Beschichtungspotential: 0.65 V, $[Tc(VII)] = 4 \cdot 10^{-6}$ M, Anreicherungszeit: 1 min, Reduktionszeit: 60 s, Reduktionspotential: -1.6 V, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: +20 mV/s, Pulsamplitude: +40 mV.

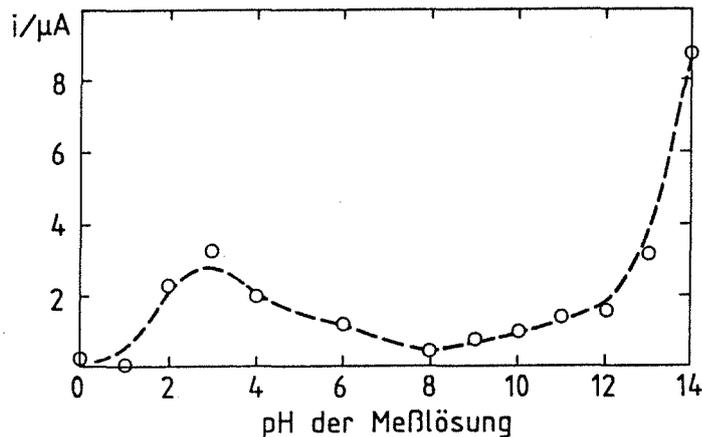


Abb. 7.41: Abhängigkeit der Höhe des strippingvoltammetrischen Signals vom pH-Wert der Meßlösung.
Meßparameter: siehe Abb. 7.40.

7.8.3. Störmöglichkeiten durch Fremdionen

Bei der Technetiumbestimmung mittels einer mit einem Tetraphenylarsoniumderivat modifizierten Elektrode können solche Ionen stören, die selbst mit Tetraphenylarsoniumchlorid zu einem extrahierbaren Komplex oder einer schwerlöslichen Verbindung reagieren. Dies sind grundsätzlich Ionen der allgemeinen Zusammensetzung AB_4^- [80], z.B. Perrhenat (ReO_4^-) [81, 82], Perchlorat (ClO_4^-) [76] und Permanganat (MnO_4^-) [83]. Diese wurden deshalb auf ihr strippingvoltammetrisches Verhalten an der zu testenden Elektrode ebenfalls untersucht; nicht dagegen das außerdem mit dem Tetraphenylarsoniumchlorid extrahierbare Tetrachloraurat (AuCl_4^-) [84] sowie Os(IV) [85, 76].

7.8.3.1. Perrhenat

Bei Versuchen zur Anreicherung von Perrhenat zeigte sich, daß dieses ebenfalls angereichert wird und auch im Voltammogramm ein Signal liefert. Letzteres liegt bei ca. -320 mV und damit um ca. 120 mV weiter im Negativen als das Technetiumsignal (siehe Abb. 7.42). Nach An-

reicherung aus einem Gemisch von Pertechetat und Perrhenat wird jedoch nur ein Signal registriert, das zwischen den Potentiallagen der reinen Komponenten zu finden ist und sich aus den beiden Signalen von Technetium und Rhenium zusammensetzt.

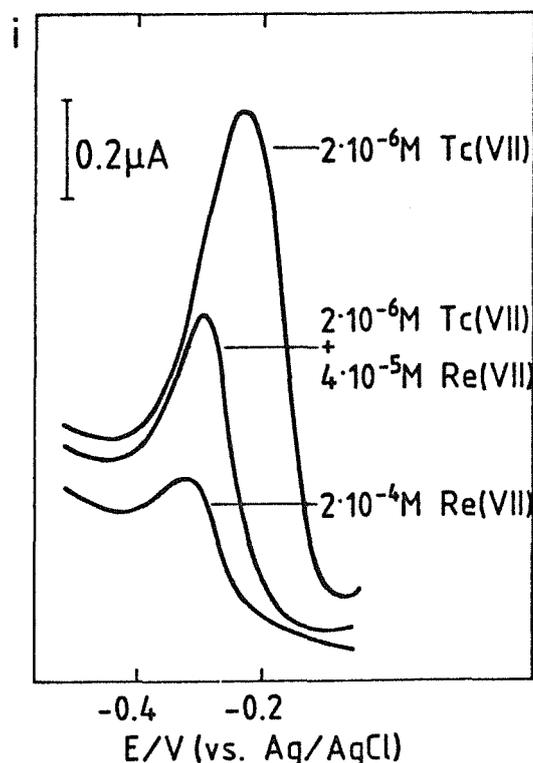


Abb. 7.42: Voltammogramme, die nach Anreicherung in Tc(VII)- bzw. Re(VII)-Lösungen registriert wurden.
 Beschichtungszeit: 10 min, Beschichtungspotential: 0.7 V, Anreicherungszeit: 1 min, Reduktionszeit: 60 s, Reduktionspotential: -1.6 V, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: +20 mV/s, Pulsamplitude: +40 mV, Grundelektrolyt: 0.01 M NaCl/0.05 M NaOH.

Das Auftreten eines vom Rhenium stammenden Signals kann jedoch dadurch vermieden werden, daß anstatt bei -1.6 V bei -1.4 V reduziert wird. Das geringere Potential reicht offenbar nicht aus, Perrhenat zu der für das auftretende Signal verantwortlichen Spezies zu reduzieren. Somit ist es möglich, allein das Technetiumsignal zu registrieren. Auf diese Weise kann das Ausmaß der Konkurrenz zwischen Pertechetat und

Perrhenat während der Anreicherung über die Höhe des registrierten Technetiumsignals bestimmt werden.

Wegen der teilweisen Belegung von anreicherungsfähigen Zentren auf der Elektrodenbeschichtung durch Perrhenat sinkt die Tc-Signalthöhe erwartungsgemäß mit steigendem Perrhenatgehalt, jedoch erst nachdem sogar eine Signalerhöhung stattgefunden hat (siehe Abb. 7.43). Die Ursache dieser Erhöhung ist nicht sicher bekannt. Ein ähnlicher Effekt ist auch bei Technetiummessungen an der HMDE bei Anwesenheit von Rhodanidionen aufgetreten [21]. Eine Signalerhöhung bei gleichzeitiger Anreicherung zweier Metallionen kann auch durch die Bildung intermetallischer Verbindungen auf der Elektrodenoberfläche verursacht werden [16].

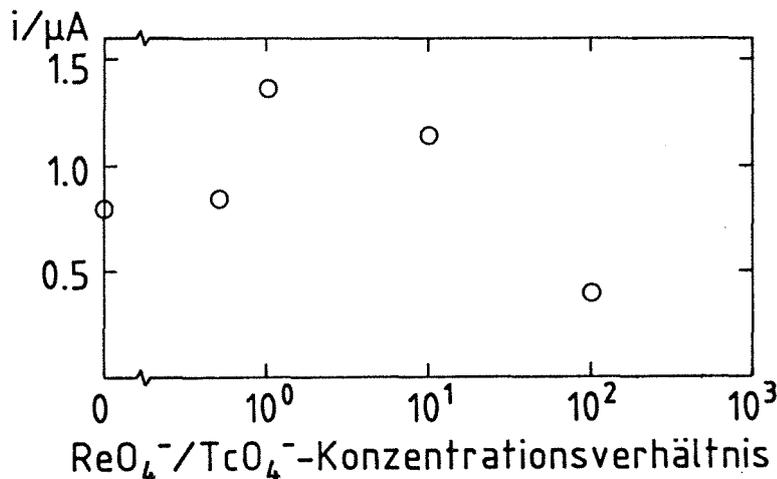


Abb. 7.43: Abhängigkeit der Höhe des von Tc(VII) stammenden Signals vom Perrhenat/Pertechnetat-Konzentrationsverhältnis. Beschichtungszeit: 10 min, Beschichtungspotential: 0.7 V, [Tc(VII)]= $2 \cdot 10^{-6}$ M, Anreicherungszeit: 1 min, Reduktionszeit: 60 s, Reduktionspotential: -1.4 V, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: +20 mV/s, Pulsamplitude: +40 mV, Grundelektrolyt: 0.01 M NaCl/0.05 M NaOH.

7.8.3.2. Permanganat

Da auch Permanganat in der Anreicherung mit Technetium konkurrieren kann, wurden Anreicherungsversuche mit Zusätzen von Kaliumpermanganat zur Pertechneatlösung unternommen. Zwar lieferte das Permanganat selbst kein Signal; dennoch war eine klare Auswertung dieser Versuche nicht möglich, da das Ferrocensignal offensichtlich vom Permanganat beeinflusst wird, so daß eine Signalnormierung deshalb nicht möglich war.

7.8.3.3. Perchlorat

Weniger kompliziert verhält sich das Perchloratanion. Es konkurriert mit Pertechneat während der Anreicherungsphase, ohne selbst ein voltammetrisches Signal zu liefern. Das Absinken der Tc-Signalausbeute mit Erhöhung des Perchlorat/Pertechneat-Konzentrationsverhältnisses ist in Abb. 7.44 dargestellt. Es ist auf eine Verdrängung des Tc(VII) durch ClO_4^- zurückzuführen.

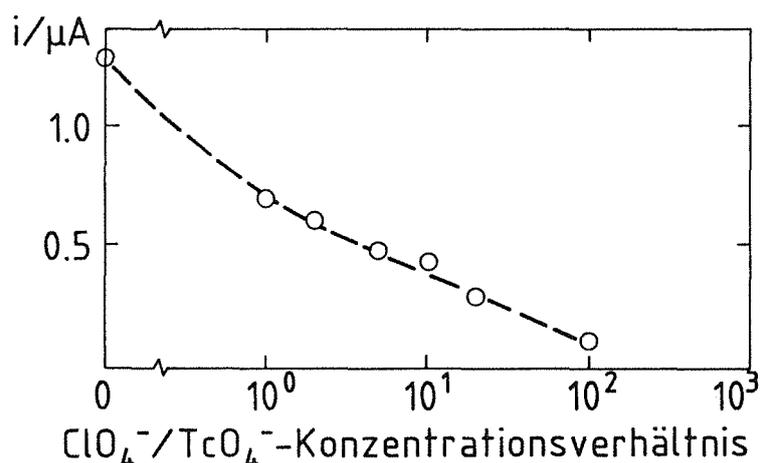


Abb. 7.44: Abhängigkeit der Höhe des von Tc(VII) stammenden Signals vom Perchlorat/Pertechneat-Konzentrationsverhältnis. Beschichtungszeit: 7 min, Beschichtungspotential: 0.7 V, $[\text{Tc(VII)}]=2 \cdot 10^{-6}$ M, Anreicherungszeit: 1 min, Reduktionszeit: 60 s, Reduktionspotential: -1.6 V, Spannungsvor-

schubgeschwindigkeit: +20 mV/s, Pulsamplitude: +40 mV,
Grundelektrolyt: 0.01 M NaCl/0.05 M NaOH.

7.8.3.4. Chlorid

Zur Frage der Konkurrenzfähigkeit des häufig anwesenden Chloridanions wurden Versuche mit Natriumchlorid unternommen. Tatsächlich sinkt die Höhe des Technetiumsignals, wie Abb. 7.45 zeigt, mit Erhöhung des Chloridgehalts in der Tc-Lösung ab. Dies tritt aber erst bei weit höheren Konzentrationsverhältnissen ein als im Falle der stärker konkurrierenden Anionen, wie z.B. des Perchlorats.

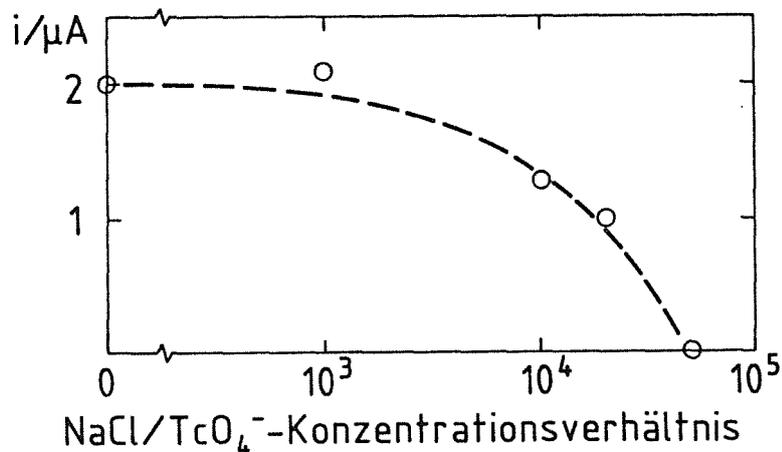


Abb. 7.45: Abhängigkeit der Tc-Signalthöhe vom Kochsalz/Pertechnetat-Konzentrationsverhältnis.

Beschichtungszeit: 10 min, Beschichtungspotential: 0.7 V,
[Tc(VII)]= $4 \cdot 10^{-6}$ M, Anreicherungszeit: 1 min, Reduktionszeit: 60 s, Reduktionspotential: -1.4 V, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: +20 mV/s, Pulsamplitude: +40 mV, Grundelektrolyt: 0.01 M NaCl/0.05 M NaOH.

7.8.4. Anreicherung von Tc(IV)

Auch das Verhalten von Technetium der Oxidationsstufe +IV an der Testelektrode ist von Bedeutung, da nach [68] sowohl Tc(VII) als auch Tc(IV) mit Tetraphenylarsoniumchlorid extrahierbar sind. In der Tat wird an der TPA-modifizierte Elektrode auch Tc(IV) angereichert. Es liefert sogar ein eigenes Signal, das mit seiner Lage bei -30 mV ausreichend weit vom Signal des Tc(VII) entfernt ist (siehe Abb. 7.46).

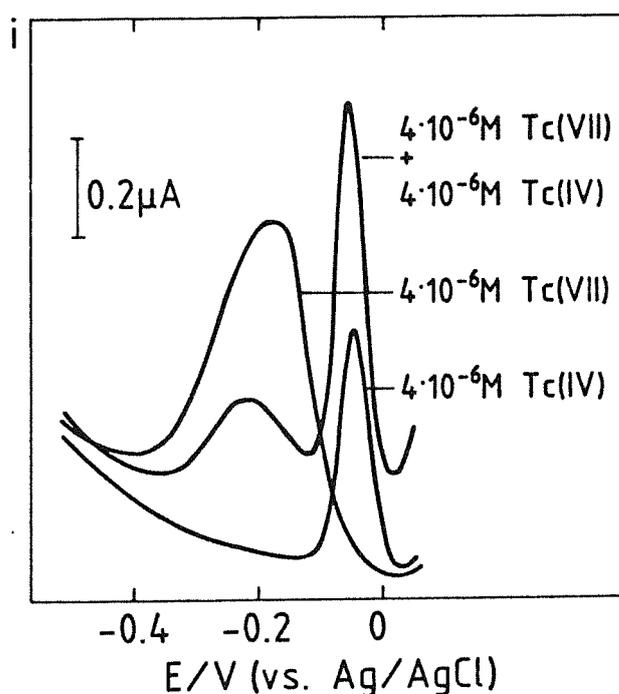


Abb. 7.46: Voltammogramme, die nach 1-minütiger Anreicherung in Tc(VII)- bzw. Tc(IV)-Lösungen erhalten wurden. Beschichtungszeit: 8 min, Beschichtungspotential: 0,7 V, Reduktionszeit: 60 s, Reduktionspotential: -1,6 V, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: +20 mV/s, Pulsamplitude: +40 mV, Grundelektrolyt: 0,01 M NaCl/0,05 M NaOH.

In den folgenden Unterkapiteln werden die Einflüsse verschiedener Parameter auf das strippingvoltammetrische Tc(IV)-Signal geschildert.

7.8.4.1. Abhängigkeit des Tc(IV)-Signals von der Konzentration

Einer Reduktion des angereicherten Tc(IV), wie sie beim Tc(VII) erforderlich ist, bedarf es zur Ermöglichung der strippingvoltammetrischen Messung nicht. Die in Abb. 7.47 gezeigten Strippingvoltammogramme von Tc(IV) sind direkt nach der Anreicherung in Anwendung eines kathodischen Spannungsvorschubs aufgezeichnet worden. Sie zeigen deutlich das mit der Tc(IV)-Konzentration anwachsende Strippingsignal.

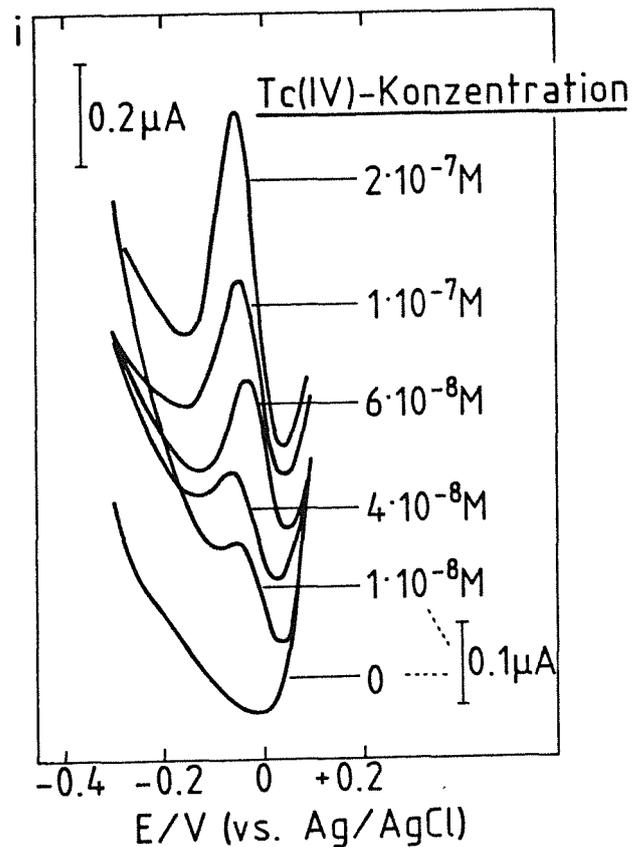


Abb. 7.47: Strippingvoltammogramme, die jeweils nach 2-minütiger Anreicherung aus unterschiedlich konzentrierten Tc(IV)-Lösungen registriert wurden.
Beschichtungszeit: 7 min, Beschichtungspotential: 0.7 V, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: -25 mV/s, Pulsamplitude: -40 mV, Grundelektrolyt: 0.1 M HCl.

Da die Strippingvoltammetrie beim Tc(IV) ohne eine reduktive Behandlung möglich ist, die beim Tc(VII) immer Verluste an deponiertem Analytmaterial mit sich bringt, wird eine weit niedrigere Nachweisgrenze erreicht. Sie beträgt bei Tc(IV) $1 \cdot 10^{-8}$ M, während mit Tc(VII) Messungen nur bis herab zu 10^{-6} M möglich sind. Der lineare Bereich der Signal-Konzentrationsbeziehung erstreckt sich von $1 \cdot 10^{-8}$ M bis mindestens $2 \cdot 10^{-7}$ M (siehe Abb. 7.48).

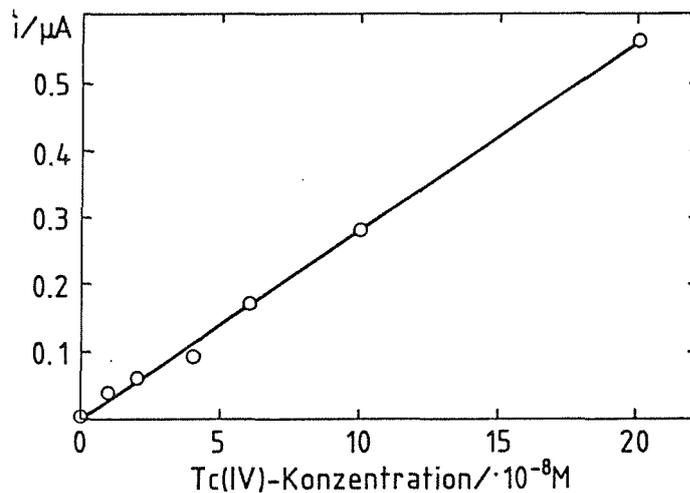


Abb. 7.48: Abhängigkeit der strippingvoltammetrischen Signalhöhe von der Tc(IV)-Konzentration.
Regressionskoeffizient: 0.997,
Meßparameter: siehe Abb. 7.47.

7.8.4.2. Abhängigkeit von der Anreicherungszeit

Auch zur wirkungsvollen Anreicherung von Tc(IV) sind nur wenige Minuten erforderlich. Wie Abb. 7.49 zeigt, ist bei einer länger als ca. 5 min dauernden Anreicherung jedoch mit einer Verringerung der Signalausbeute zu rechnen, vermutlich bedingt durch Auslaugeeffekte.

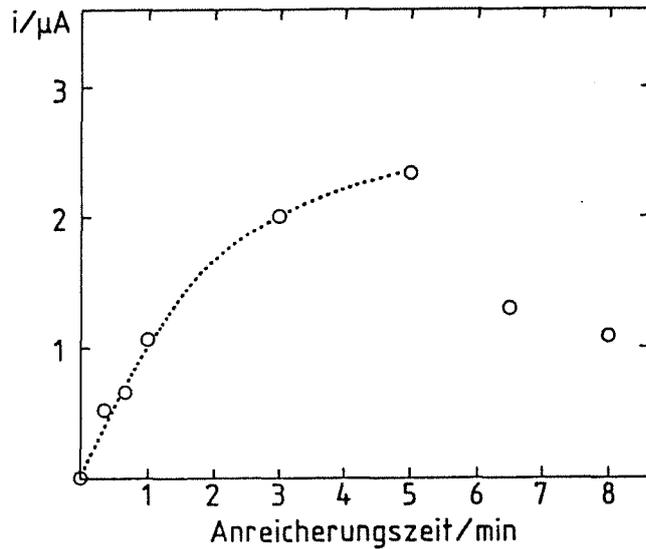


Abb. 7.49: Abhängigkeit der strippingvoltammetrischen Tc(IV)-Signalhöhe von der Anreicherungszeit.
 Beschichtungszeit: 10 min, Beschichtungspotential: 0.7 V,
 $[Tc(IV)] = 2 \cdot 10^{-6}$ M, Spannungsvorschubgeschwindigkeit:
 -25 mV/s, Pulsamplitude: -40 mV, Grundelektrolyt: 0.1 M HCl.

7.8.4.3. Einfluß der Pertechetat-Konzentration auf das Tc(IV)-Signal

Die ausgezeichnete Extrahierbarkeit des Tc(VII) mit Tetraphenylarsoniumchlorid [68] zeigt sich offensichtlich auch in der Belegung der TPA-modifizierte Elektrode durch das Tc(VII). Jedenfalls vermindert sich das mit einer reinen Tc(IV)-Lösung erzielte Meßsignal, wenn zu dieser Tc(VII) im Molverhältnis 1:1 zugegeben wird (siehe Abb. 7.50). Die Abnahme der Tc(IV)-Signalhöhe wäre auch durch eine eventuell stattfindende Komproportionierung gemäß Gleichung 7.21 zu erklären.



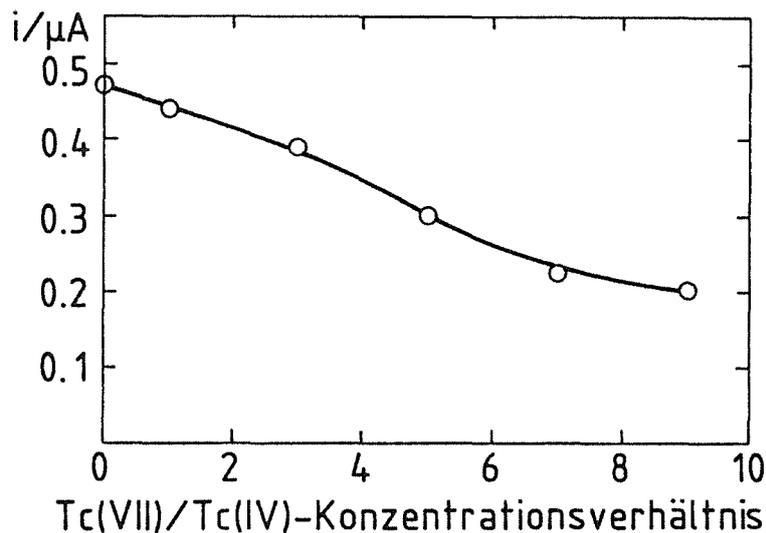


Abb. 7.50: Abhängigkeit der Höhe des von Tc(IV) herrührenden Strippingsignals vom Tc(VII)/Tc(IV)-Konzentrationsverhältnis.

Beschichtungszeit: 7 min, Beschichtungspotential: 0.7 V, $[\text{Tc(IV)}]=1 \cdot 10^{-6}$ M, Anreicherungszeit: 1 min, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: -25 mV/s, Pulsamplitude: -40 mV, Grundelektrolyt: 0.1 M HCl.

7.8.5. Haltbarkeit der Elektrodenbeschichtung

Trotz Immobilisierung des Reagenzes durch kovalente Bindung an das elektrodeponierte Copolymerisat werden die Erwartungen bzgl. der Haltbarkeit der Elektrodenmodifizierung nicht erfüllt. Ähnlich wie bei der mit *m*-Sulfophenyltriphenylarsonium modifizierten Glaskohlenstoffelektrode mußte auch bei der hier besprochenen Elektrode die Beschichtung nach jeder voltammetrischen Messung erneuert werden, da sonst keine reproduzierbaren Meßergebnisse möglich waren. Eine kovalente Bindung des Tc-spezifischen Reagenzes Tetraphenylarsonium an die elektrodenbedeckende Polymerschicht brachte somit hinsichtlich der Stabilität ge-

genüber der ionischen Bindung keine Verbesserung. Lediglich wegen der weniger leicht möglichen Verdrängung des Reagenzes durch Ionenaustausch ist die kovalente Immobilisierung zu bevorzugen.

7.9. Versuche zur mikroculometrischen Ermittlung der bei der Redoxreaktion an der Elektrode pro Tc-Atom ausgetauschten Elektronen

Mit dem Ziel der Erhellung der während der voltammetrischen Messung stattfindenden Redoxvorgänge, wurden Versuche zur Ermittlung der Zahl z der pro Pertechnetation transferierten Elektronen unternommen. In Anlehnung an [86] kann z durch mikroculometrische Messungen bestimmt werden, indem der bei der Umsetzung einer kleinen, bekannten Reaktantmenge fließende Strom über die Zeit integriert wird. Das Integral entspricht der ausgetauschten Ladungsmenge, die nach Gl. 7.22 (siehe S. 126) in die Elektronenzahl z umgerechnet werden kann.

Die Kenntnis der auf der Elektrode deponierten Absolutmenge Technetium ist durch Spiken mit dem Tracer Tc-99m zu gewinnen. Sie ergibt sich aus der von einer Lösung mit bekannten Tc-99m- und Tc-99g-Gehalten auf der Elektrode deponierten Tc-99m-Aktivität.

7.9.1. Versuch zur Ermittlung von z für die Strippingvoltammetrie nach Anreicherung von Tc(VII)

Die wünschenswerte Identifizierung der nach der Reduktion des deponierten Technetiums vorliegenden Oxidationsstufe (siehe Kapitel 7.8.2.3., S. 108) ist durch coulometrische Messungen nicht möglich, da in einer Konkurrenzreaktion elektrolytisch auch Wasserstoff gebildet wird. Die folgenden Ausführungen betreffen daher nur die mit der Strippingvoltammetrie verbundene elektrochemische Reaktion. Trotz der offenen Frage nach dem Oxidationszustand des Technetiums auf der Elektrode und der dadurch bedingten Unmöglichkeit einer Aussage bzgl. des Redoxüberganges bei der Strippingvoltammetrie sollte die Bestimmung von z nicht ausgelassen werden.

Die hierzu verwendete Anreicherungszeit betrug 1 min, die Reduktionszeit ebenfalls 1 min bei -1.6 V. Die gemessenen Aktivitäten sind in Tabelle 7.6 wiedergegeben.

Tabelle 7.6 :

Anreicherungsversuche mit Tc-99g/m(VII) zur Ermittlung der Anreicherungs-raten und der Verluste während der Reduktion.

	Aktivität /Bq	Zeitpunkt der Messung	auf 13:00 Uhr extrapol.Akt. /Bq
Nulleffekt	1.55	13:50:26	-
10 µl Tc-99m	$27.2 \cdot 10^3$	14:31:38	$32.4 \cdot 10^3$
1. Anreicherung	573	13:48:23	628.9
nach Reduktion	184	13:55:07	204.6
2. Anreicherung	434	16:06:03	621.0
nach Reduktion	154	16:09:41	221.9
3. Anreicherung	476	16:22:21	702.8
nach Reduktion	235	16:25:31	349.1

Nach der Anreicherung wurden durchschnittlich 630.6 Bq auf der Elektrode gemessen. Das entspricht einer durchschnittlichen Anreicherungsrate von 4 %, entsprechend $2 \cdot 10^{-8}$ g deponiertem Tc-99g.

Die Aktivitätsmessungen zeigen weiterhin, daß während der Reduktion ein erheblicher Tc-Verlust auftritt. Er beträgt durchschnittlich 60 % und schwankt um ± 15 %. Zu diesem hohen Verlust tragen wohl die Entwicklung von H₂-Blasen während der Reduktion und das mangelnde Bindungsvermögen der Reduktionsprodukte an die Elektrode bei.

Tabelle 7.7 :

Anreicherungsversuche mit Tc-99g/m zur Ermittlung des Tc-Umsatzes während des der Reduktion folgenden Spannungsvorschubs

	Aktivität /Bq	Zeitpunkt der Messung	auf 14:00 Uhr extrapol.Akt. /Bq
Nulleffekt	1.4	14:52:28	-
10 µl Tc-99m	$24.0 \cdot 10^3$	14:55:19	$26.7 \cdot 10^3$
1. Anreicherung	466	15:08:21	531.5
nach Red.+ Scan	87.5	15:12:44	100.7
2. Anreicherung	410	15:25:14	483.1
nach Red.+ Scan	57	15:29:32	67.7
3. Anreicherung	442	15:41:53	537.8
nach Red.+ Scan	75.4	15:46:13	92.5

Die nach dem Spannungssweep auf der Elektrode noch verbliebene Aktivität war vernachlässigbar gering, was bedeutet, daß beim voltammetrischen Meßvorgang praktisch alles Technetium von der Elektrode "gestrippt" wurde. Unter Berücksichtigung des bei der Aktivitätsmessung festgestellten, durch den Reduktionsvorgang verursachten Verlustes an deponiertem Technetium läßt sich die während des anodischen Spannungsvorschubs umgesetzte Tc-Menge in etwa ermitteln. Die bei dieser Umsetzung geflossene Strommenge wurde durch Integration der Strom-Zeit-Funktion berechnet, die sich aus dem DC-Strippingvoltammogramm ergab, nachdem dessen Potentialachse über die gewählte Spannungsvorschubgeschwindigkeit in die entsprechende Zeitachse umgewandelt worden war. Die Zahl der im Verlauf der Messung pro deponiertes Tc-Atom abgegebenen Elektronen z erhält man aus der für die Coulometrie wichtigen, von den Faraday-Gesetzen abgeleiteten Beziehung Gl. 7.22.

$$z = \frac{M Q}{m F} \quad \text{Gl. 7.22}$$

M = Molmasse (99 g/mol)

Q = Strommenge, Integral

des Stroms über die
Zeit ($C=As$)
 m = umgesetzte Masse (g)
 F = Faraday-Konstante
 (96485 $Cmol^{-1}$)

Die in den hierzu getätigten drei Versuchen erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7.8 aufgelistet. Die ermittelten Werte für die Anzahl der übergegangenen Elektronen lassen eine 2-Elektronen-Oxidation vermuten.

Tabelle 7.8 :

Ermittlung der Zahl der übergegangenen Elektronen z

	Versuch-Nr.		
	1	2	3
Angereicherte Aktivität/Bq	531.5	537.8	483.1
Aktivität nach Reduktion (abgeschätzt)/Bq	212.6	215.1	193.2
Aktivität nach Scan /Bq	100.7	92.5	67.7
berechneter Tc-Umsatz /ng	4.23	4.64	4.75
Strommenge / $\cdot 10^{-6}C$	10.1	9.71	7.57
Anzahl der Elektronen z	2.4	2.1	1.6

7.9.2. Versuch zur Ermittlung von z für die Strippingvoltammetrie nach Anreicherung von Tc(IV)

Zur Untersuchung der bei der Strippingvoltammetrie des Tc(IV) stattfindenden Elektrodenreaktion wurde auch dieses mit einer bekannten Tc-99m-Aktivität gespeikt.

Von der nach der Strippingvoltammetrie auf der Elektrode noch verbliebenen und berücksichtigten Aktivität wurde angenommen, daß letztere von elektrochemisch nicht umgesetztem Tc(IV) stammt. Gemäß den experimentell ermittelten Werten von $z=1$ beruht der mit Tc(IV) registrierte Strippingpeak auf dem Übergang von Tc(IV) nach Tc(III).

Tabelle 7.9 :

Ermittlung der Zahl der übergegangenen Elektronen z bei der kathodischen Strippingvoltammetrie des Tc(IV)

	Versuch-Nr.		
	1	2	3

Angereicherte Aktivität/kBq	11.0	11.2	12.1
Aktivität nach dem			
Spannungsvorschub /kBq	5.6	4.9	5.9
berechneter Umsatz /ng	6.8	8.0	7.8
Strommenge / $\cdot 10^{-6}C$	7.2	11.0	7.2
Anzahl der Elektronen	1.1	1.4	0.9

7.9.3. Ermittlung der Beständigkeit der Elektrodenbeschichtung gegenüber organischen Lösungsmitteln

Da die in wäßrigem Milieu stattfindende Wasserstoffentwicklung zu beträchtlichen Verlusten an angereichertem Technetium führt, wurde getestet, ob die strippingvoltammetrische Tc-Messung sich nicht in einem der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel durchführen läßt. Die Elektrode wurde hierzu in der beschriebenen Weise beschichtet, das mit Tc-99m gespeikte Technetium(VII) angereichert und die Aktivität der Elektrodenoberfläche vor und nach einem zweiminütigen Verweilen in dem entsprechenden Lösungsmittel gemessen. Die in Tabelle 7.10 aufgelisteten Ergebnisse zeigen, daß sich die meßbare Aktivität durch die Einwirkung des Lösungsmittels stark verringert, was darauf zurückzuführen ist, daß sich die Beschichtung auflöst.

Tabelle 7.10 :

Versuche zur Haltbarkeit der Beschichtung in einigen organischen Lösungsmitteln und Wasser.

Lösungsmittel	Aktivität vor bzw. nach 2 min Verweilzeit /Bq		Verlustrate / %
	davor	danach	
Ethanol	421.8	234.7	44
Acetonitril	572.1	200.9	65
Diethylether	387.4	242.9	37
Tetrahydrofuran	423.7	8.3	98
Dimethylformamid	497.7	3.83	99
Dimethylsulfoxid	510.9	7.05	99
Wasser	533.2	513.1	3

8. Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der selektiven, strippingvoltammetrischen Erfassung von Technetiumspuren der Oxidationsstufen IV und VII mittels chemisch modifizierter Elektroden. Als das für Technetium am besten geeignete Reagenz zur chemischen Elektrodenmodifizierung bot sich das für dieses Element hochselektive Extraktionsmittel Tetraphenylarsoniumchlorid an, das sich wegen seiner Wasserlöslichkeit und seines Mangels an funktionellen Gruppen allerdings auf einer Elektrode nicht ohne weiteres fixieren läßt.

Zur ionischen Anbindung dieses Reagenzes an ein auf eine Glaskohlenstoffelektrode aufgezoogenes, mit kationischen Zentren versehenes Copolymerisat aus Vinylpyridin und Vinylferrocen wurde deshalb in das Molekül eine SO_3^- -Gruppe eingeführt. Auf einer solchen Elektrode konnte Tc(VII) angereichert und strippingvoltammetrisch bis herab zu einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-8}$ M bei 5 min Anreicherungszeit bestimmt werden. Diese Elektrodenmodifizierung erlaubt also eine empfindliche Pertechnetatbestimmung in Lösungen geringer Ionenstärke.

Die bei der ionischen Immobilisierung gegebene Störanfälligkeit gegenüber höheren Ionenstärken wurde mittels Immobilisierung des Reagenzes durch eine kovalente Bindung gemindert. Hierzu wurde das Reagenz in geeigneter Weise derivatisiert und an das polymerisierbare Styrylphenol gebunden. Nach der Copolymerisation dieser Verbindung mit Vinylferrocen konnte auch damit eine Glaskohlenstoffelektrode beschichtet werden, wobei die Schichtdicke über die Ferrocenkomponente voltammetrisch kontrollierbar war.

Trotz der beim Tc(VII) bereits nach 1 Minute Anreicherungszeit festgestellten starken Anreicherungseffekte war mit der kathodischen strippingvoltammetrie kein Stromsignal zu beobachten. Erst nach Reduktion des angereicherten Tc(VII) durch Anwendung eines negativen Elektrodenpotentials konnte bei einer nachfolgenden anodischen strippingvoltammetrie ein Stromsignal des Technetiums registriert werden. Wie Versuche mit Tc-99m-Spikeaktivität zeigten, traten allerdings während die-

ser Reduktion relativ hohe Verluste am angereicherten Technetium auf, so daß mit diesem Verfahren nur Konzentrationen im 10^{-6} M Bereich bestimmbar waren.

Mittels der präparierten Elektroden gelang die gleichzeitige Anreicherung von Tc(VII) und Tc(IV), wobei in der nachfolgenden voltammetrischen Messung getrennte Signale für jede Spezies registriert wurden. Die strippingvoltammetrische Bestimmung von Tc(IV) allein gelingt beim Messen mit kathodischem Potentialvorschub ohne vorausgehende Reduktion bis herab zu einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-8}$ M nach 2 min Anreicherungszeit.

Die mit den beschriebenen Methoden erzielte untere Nachweisgrenze übertrifft nicht diejenige bereits bekannter Verfahren, z.B. der Tc(VII)-Bestimmung an der HMDE unter Thiocyanatzusatz [21], in TPAC/Chloroform-Extrakten [72] oder an der Glaskohlenstoffelektrode [40]; auch nicht bzgl. Tc(IV) [41]. Doch wurden hiermit beide Tc-Spezies in einem Voltammogramm sichtbar, während ältere Methoden nur nach aufwendiger Probenpräparation Aussagen über die Konzentration der Tc-Spezies erlauben. Versuche zur Selektivität zeigten die konkurrierende Belegung der Elektrode durch Ionen der allgemeinen Formel AB_4^- , z.B. ReO_4^- ; jedoch sind diese in realen Tc-Lösungen nicht zu erwarten.

Außerdem wurden Versuche mit Kohlepastelelektroden durchgeführt, die zur Erfassung von Tc(VII) mit Tetraphenylstiboniumbromid bzw. Tetraphenylarsoniumnitrat modifiziert worden waren. Nach Anreicherungszeiten von 15 bis 20 Minuten lieferten 10^{-6} bzw. 10^{-7} molare Tc-Lösungen noch analytisch auswertbare Stromsignale.

Die an Solventextraktionssystemen mit den getesteten Reagenzien ermittelten Verteilungskoeffizienten für Technetium sind in grober Näherung ein Maß für den Tc-Anreicherungseffekt, der an Elektroden nach Modifizierung mit diesen Reagenzien erzielt werden kann.

Bei Versuchen zwecks Klärung des bei der Strippingvoltammetrie stattfindenden Wertigkeitswechsels des angereicherten Technetiums, der durch Ermittlung der an einer bekannten, deponierten Tc-Menge transferrierten Elektronen herausgefunden werden sollte, wurde Tc-99m als

Spike-Aktivität eingesetzt. Die über die Zeit integrierte Stromdichte ergab bei der Reoxidation von Technetium an der mit Styrylphenoltriphenylarsoniumbenzolsulfonat-Vinylferrocen-Copolymerisat modifizierten Glaskohlenstoffelektrode einen Austausch von zwei Elektronen und bei der Reduktion von Tc(IV) an der gleichen Elektrode einen solchen von einem Elektron, was auf einen Wertigkeitswechsel von Tc^{4+} nach Tc^{3+} bei der Tc(IV)-Messung schließen läßt.

Weitergehende Versuche mit chemisch modifizierten Elektroden zur Technetiumbestimmung sollten die in der vorliegenden Arbeit sondierten Möglichkeiten zur Immobilisierung von Reagenzien in Betracht ziehen, wobei wohl die Immobilisierung durch kovalente Bindung weiterentwickelt werden sollte, möglicherweise durch Einsatz anderer Elektrodensubstrate als Glaskohlenstoff, z.B. elektrisch leitender Polymere wie Polypyrrol u.a., an die das Reagenz geknüpft werden könnte.

Abschließend läßt sich sagen, daß die eingangs vorgestellten Immobilisierungskonzepte verschiedener Reagenzien mit unterschiedlichem Erfolg realisiert wurden. Als das zur Tc-Anreicherung am besten geeignete Reagenz erwies sich das Tetraphenylarsoniumchlorid. Dessen ionische Immobilisierung erlaubte die empfindlichste Erfassung des Technetiums, war jedoch weniger stabil als das bezüglich des Per Technetats unempfindlichere, kovalent auf einer Glaskohlenstoffelektrode immobilisierte Reagenz, mit dem auch die strippingvoltammetrische Messung von Tc(IV) möglich war.

Umständlicher zu präparierende Kohlepastelektroden mit Tetraphenylarsoniumnitrat bzw. Tetraphenylstiboniumbromid erwiesen sich trotz längerer Anreicherungszeiten als ebenfalls geeignet zur Tc-Erfassung, wobei Tetraphenylarsoniumnitrat wegen seiner größeren Affinität zu Per Technetat vorzuziehen ist. An mit Derivaten des Tetraphenylphosphoniums, des Pyridins, des Thenoyltrifluoracetons und eines Amins modifizierten Elektroden konnten keine strippingvoltammetrischen Tc-Signale registriert werden.

9. Literatur

- [1] W.Seelmann-Eggebert, G.Pfennig, H.Münzel, H.Klewe-Nebenius;
Nuklidkarte, Gersbach-Verlag, 5. Auflage 1981.
- [2] K.Schwochau;
Chemiker-Zeitung 10 (1978), 329.
- [3] K.H.Lieser, A.Krüger, R.N.Singh;
Das Verhalten von Technetium im PUREX-Prozeß,
Nukleare Entsorgung Bd.1, Verlag Chemie 1981.
- [4] G.Baumgärtel, K.L.Huppert, E.Merz;
Brennstoff aus der Asche,
Verlag Girardet, 1. Auflage 1987.
- [5] C.Perrier, E.Segre;
Nature 140 (1937), 193.
- [6] K.H.Lieser;
Chemiker-Zeitung 6 (1986), 215.
- [7] K.V.Kotegov, O.N.Pavlov, V.P.Shvedov;
Advances Inorg.Chem.Radiochem. 2 (1968), 1.
- [8] C.C.Koch, G.R.Love;
J.Less-Common Metals 12 (1967), 79.
- [9] G.H.Cartledge;
Corrosion 29 (1973), 361.
- [10] N.Matsuura, H.Yumoto;
Radioisotopes 8 (1959), 32.

- [11] W.C.Eckelmann, S.M.Levenson;
Int.J.Appl.Radiat.Isot. 28 (1977), 67.
- [12] G.A.Mazzocchin, F.Magno, U.Mazzi, R.Portanova;
Inorg.Chim.Acta 3 (1974), 263.
- [13] J.Heyrovsky, J.Kuta;
Grundlagen der Polarographie, Akademie Verlag, Berlin 1960.
- [14] G.Henze, R.Neeb;
Elektrochemische Analytik, Springer Verlag, Berlin 1986.
- [15] M.Geißler;
Polarographische Analyse, Verlag Chemie, Weinheim 1981.
- [16] J.Wang;
Stripping Analysis, Principles, Instrumentation, and
Applications, Verlag Chemie, Weinheim 1985.
- [17] P.Rach, H.Seiler;
Polarographie und Voltammetrie in der Spurenanalytik,
Hüthig Verlag, Heidelberg 1985.
- [18] J.Heinze;
Angew.Chem. 96 (1984), 823.
- [19] M.Feldmann, E.Koberstein;
Chemie-Technik 6 (1977), 517.
- [20] B.Speiser;
ChiuZ 15 (1981), 62.
- [21] M.Friedrich, H.Ruf;
J.Electroanal.Chem. 198 (1986), 261.

- [22] K.Kalcher;
Fresenius Z.Anal.Chem. 325 (1986), 181.
- [23] G.T.Cheek, R.F.Nelson;
Anal.Lett. A11/5 (1978), 393.
- [24] K.K.Kasem, H.D.Abruna;
J.Electroanal.Chem. 242 (1988), 87.
- [25] J.M.Torres Llosa, H.Ruf, K.Schorb, H.J.Ache;
Strippingvoltammetrische Bestimmung von Technetiumspuren
mit Hilfe einer TOPO-beschichteten Glaskohlenstoff
elektrode, KfK 4299, August 1987.
- [26] A.R.Guadalupe, H.D.Abruna;
Anal.Chem. 57 (1985), 142.
- [27] A.Merz, A.J.Bard;
J.Am.Chem.Soc. 100 (1978), 3222.
- [28] J.F.Price, R.P.Baldwin;
Anal.Chem. 52 (1980), 1940.
- [29] J.A.Cox, P.J.Kulesza;
Anal.Chim.Acta 154 (1983), 71.
- [30] J.H.Kaufmann, T.C.Chung, A.J.Heeger, F.Wudl;
J.Electrochem.Soc. 131 (1984), 2092.
- [31] A.F.Diaz, J.I.Castillo;
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 397 (1980).
- [32] M.Pham, J.Dubois, P.Lacaze;
J.Electrochem.Soc. 130 (1983), 346.
- [33] Y.Ohnuki, H.Matsuda, T.Ohsaka, N.Oyama;
J.Electroanal.Chem. 158 (1983), 55.

- [34] N.Oyama, T.Ohsaka, T.Shimizu;
Anal.Chem. 57 (1985), 1526.
- [35] M.Kaneko, D.Wöhrle;
Advances in Polymer Science 84 (1988), 141.
- [36] H.L.Dickstein, D.J.Curran;
Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry
and Applied Spectroscopy, Atlantic City, 1987.
- [37] B.R.Shaw, K.E.Creasy;
Anal.Chem. 60 (1988), 1241.
- [38] J.Wang, T.Golden, K.Varughese, I.El-Rayes;
Anal.Chem. 61 (1989), 508.
- [39] H.J.Luxenburger, H.Schüttelkopf;
Vorkommen und Verhalten von Technetium im der Umwelt
(Literaturstudie), KfK 3418, August 1984.
- [40] H.Ruf, M.Friedrich;
Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry
and Applied Spectroscopy, Atlantic City 1984.
- [41] R.Dick, H.Ruf, H.J.Ache;
Electroanal. 1 (1989), 81.
- [42] H.Ruf, K.Schorb;
Strippingvoltammetrie des Technetiums an einer mit TOA
modifizierten Kohlepastelektrode, KfK 4634, Oktober 1989.
- [43] S.Tribalat, J.Beydon;
Anal.Chim.Acta 8 (1953), 22.
- [44] S.Tribalat;
Anal.Chim.Acta 4 (1950), 228.

- [45] W.D.Tucker, M.W.Greene, A.J.Weiss, A.Murrenhoff;
BNL-3746 (1958).
- [46] J.D.Eakins, D.G.Humphreys, C.E.Mellish;
J.Chem.Soc. 6012 (1963).
- [47] F.F.Blicke, E.Monroe;
J.Am.Chem.Soc. 57 (1935), 720.
- [48] Organikum, S.379, VEB Deutscher Verlag der
Wissenschaften, Berlin 1981.
- [49] Houben-Weyl,
Methoden der organischen Chemie, Bd.9 (Schwefel-, Selen- und
Tellur-Verbindungen), S.568, Thieme, Stuttgart 1955.
- [50] H.R.Slagh, E.C.Britton;
J.Am.Chem.Soc. 72 (1950), 2808.
- [51] J.Hainzl;
Mathematik für Naturwissenschaftler, Verlag B.G.Teubner,
Stuttgart 1974.
- [52] K.Doerffel;
Beurteilung von Analysenverfahren und Analyseergebnissen,
Springer-Verlag, Berlin 1965.
- [53] L.Sachs;
Angewandte Statistik, Springer-Verlag, Berlin 1978.
- [54] R.B.Dean, W.J.Dixon;
Anal.Chem., 23 (1951), 636.
- [55] H.Kaiser;
Zum Problem der Nachweisgrenze, Z.analyt.Chemie 209 (1965), 1.

- [56] F.F.Blicke, C.Marzano;
J.Am.Chem.Soc. 55 (1933), 3056.
- [57] L.Horner, S.Samaan;
Phosphorus 3 (1973), 153.
- [58] L.Horner, W.Hofer, I.Ertel, H.Kunz;
Chem.Berichte 103 (1970), 2818.
- [59] Houben-Weyl;
Methoden der organischen Chemie, Bd.9 (Schwefel-, Selen- und Tellur-Verbindungen), S.670, Thieme, Stuttgart 1955.
- [60] Organikum, S.600, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1981.
- [61] W.Heitz;
Angew.Chem. 82 (1970), 675.
- [62] H.Vink;
J.Chromatog. 52 (1970), 205.
- [63] B.Vollmert;
Grundriß der makromolekularen Chemie, Springer-Verlag 1962.
- [64] Pretsch, Clerc, Seibl, Simon;
Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, 3.Auflage, Springer-Verlag.
- [65] M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh;
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart 1984.
- [66] C.J.Pouchert;
The Aldrich Library of Infrared Spectra, Aldrich Chemical Company Inc., 1970.

- [67] A.Michaelis;
Liebigs Annalen d.Chem. 320 (1902), 271.
- [68] R.N.Singh, A.Krüger, K.H.Lieser;
Radiochim.Acta 26 (1979), 197.
- [69] R.Neeb;
Privatmitteilung, 1989.
- [70] G.B.Salaria, C.L.Rulfs, P.J.Elving;
Anal.Chem. 35 (1963), 979.
- [71] D.Love, A.Greendale;
Anal.Chem., 32 (1960), 780.
- [72] S.El-Reefy, H.Ruf, K.Schorb;
Inversvoltammetrie des Technetiums im Tetraphenylarsonium-
chlorid-Chloroform-Extrakt am hängenden Quecksilbertropfen,
KfK 4639, November 1989.
- [73] R.Münze;
Z.Phys.Chemie 238 (1968), 364.
- [74] L.Astheimer, K.Schwochau;
J.Electroanal.Chem., 14 (1967), 240.
- [75] L.Astheimer, K.Schwochau;
J.Electroanal.Chem. 8 (1964), 382.
- [76] R.Neeb;
Z.anal.Chemie 154 (1957), 23.
- [77] L.M.Wier, A.R.Guadalupe, H.D.Abruna;
Anal.Chem., 57 (1985), 2009.
- [78] R.J.Magee, I.A.Scott, C.L.Wilson;
Talanta 2 (1959), 376.

- [79] V.Spitsyn, A.Kuzina, S.Zhdanov, I.Kaimin;
Russ.J.Inorg.Chem., 15 (1970), 662.
- [80] O.G.Koch, G.A.Koch-Dedic;
Handbuch der Spurenanalyse, S.356, Springer-Verlag 1964.
- [81] H.H.Willard, G.M.Smith;
Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 11 (1939), 305.
- [82] S.Tribalat;
Anal.Chim.Acta 3 (1949), 113.
- [83] S.Tribalat, J.Beydon;
Anal.Chim.Acta 6 (1952), 96.
- [84] J.W.Murphy, H.E.Affsprung;
Anal.Chem. 33 (1961), 1658.
- [85] R.Neeb;
Z.anal.Chem. 152 (1956), 158.
- [86] E.Vecchi;
Atti Ist. Veneto Sci., Lettere Arti, Parte II, 107 (1949), 181.

10. Verwendete Abkürzungen

- ACP = alternating current polarography (Wechselspannungspolarographie)
- AIBN = Azoisobutyronitril
- CME = chemisch modifizierte Elektrode
- CPE = carbon paste electrode (Kohlepastelektrode)
- DCP = direct current polarography (Gleichspannungspolarographie)
- DME = dropping mercury electrode (tropfende Quecksilber-elektrode)
- DPP = Differentialpuls polarographie
- GCE = glassy carbon electrode (Glaskohlenstoffelektrode)
- GPC = Gelpermeationschromatographie
- HMDE = hanging mercury drop electrode (hängender Quecksilbertropfen-Elektrode)
- MFE = mercury film electrode (Quecksilberfilmelektrode)
- NPP = Normalpuls polarographie
- RDE = rotating disk electrode (rotierende Scheibenelektrode)
- SNMS = Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie
- STPA = m-Sulfophenyltriphenylarsonium
- TBAP = Tetrabutylammoniumperchlorat
- TPAC = Tetraphenylarsoniumchlorid
- TPAE = Triphenylarsoniumbenzolsulfonsäurephenylester
- TPAN = Tetraphenylarsoniumnitrat
- TPSB = Tetraphenylstiboniumbromid
- TPASC = Triphenylarsoniumbenzolsulfonsäurechlorid