

**dr Maciej Chotkowski**

**Uniwersytet Warszawski**

**Wydział Chemii**

*Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii*

*ul. Pasteura 1*

*02-093 Warszawa*

Autoreferat  
zawierający omówienie jednotematycznego  
cyklu publikacji naukowych

**Załącznik 2**  
**do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego**

**Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego**  
**Warszawa 2018**

## SPIS TREŚCI

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>I</b>   | <b>Imię i nazwisko</b>   | <b>3</b>  |
| <b>II</b>  | <b>Informacje o posiadanych dyplomach i uzyskanych stopniach naukowych</b>   | <b>3</b>  |
| <b>III</b> | <b>Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych</b>  | <b>3</b>  |
| <b>IV</b>  | <b>Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 za zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311)</b> | <b>4</b>  |
| A          | Tytuł osiągnięcia naukowego  | 4         |
| B          | Wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego   | 4         |
| C          | Omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania  | 5         |
| D          | Podsumowanie   | 21        |
| E          | Literatura   | 24        |
| <b>V</b>   | <b>Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych</b>  | <b>30</b> |
| A          | Podsumowanie dorobku naukowego   | 30        |
| B          | Publikacje stanowiące dorobek naukowy (poza cyklem publikacji wymienionych punkcie 4), opublikowane w czasopiśmie z bazy Journal Citation Reports  | 31        |

## I. Imię i nazwisko

Maciej Chotkowski

## II. Informacje o posiadanych dyplomach i uzyskanych stopniach naukowych

|         |  |
|---------|--|
| 2008 r. | <b>doktor nauk chemicznych:</b> „ <i>Elektrochemiczne oraz spektroskopowe badanie „in situ” reakcji elektrodowych związków manganu i renu w środowisku kwaśnym</i> ”<br>promotor pracy: prof. dr hab. Andrzej Czerwiński (Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego) |
| 2005 r. | <b>magister psychologii:</b> „ <i>Modyfikowanie jawnych i utajonych postaw wobec alkoholu poprzez generowanie i dostarczanie argumentów przeciwko picciu alkoholu</i> ”<br>kierownik pracy: dr hab. Dominika Maison (Wydział Psychologii Uniwersytetu Warszawskiego) |
| 2004 r. | <b>magister chemii:</b> „ <i>Spektroelektrochemiczne badanie wybranych związków manganu</i> ”<br>kierownik pracy: prof. dr hab. Andrzej Czerwiński (Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego)   |

## III. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

|                               |  |
|-------------------------------|--|
| od 02.2009 r.                 | adiunkt, Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego                    |
| 02.2009 r.<br>÷<br>01.2012 r. | adiunkt, Zakład Elektrochemii i Podstaw Technologii, Instytut Chemii Przemysłowej <i>im. Prof. I. Mościckiego</i>  |
| 09.2004 r.<br>÷<br>02.2009 r. | asystent, Zakład Elektrochemii i Podstaw Technologii, Instytut Chemii Przemysłowej <i>im. Prof. I. Mościckiego</i> |

**IV. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy  
4 z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule  
w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 za zm. w Dz. U.  
z 2016 r. poz. 1311)**

A) Tytuł osiągnięcia naukowego

*Elektrochemia, spektroskopia oraz ekstrakcja jonowych form technetu*

B) Wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego

| L.p. | Autor/autorzy, data wydania, tytuł, czasopismo, tom, strony  | Impact Factor           |
|------|--|-------------------------|
| [H1] | <b>M.Chotkowski</b> , A.Czerwiński*, 2012, <i>Electrochemical and spectroelectrochemical investigations of pertechnetate ions electroreduction in acidic media</i> ,<br>Electrochim. Acta 76, 165-173                        | 3,777 <sub>(2012)</sub> |
| [H2] | <b>M.Chotkowski*</b> , A. Czerwiński, 2014, <i>Thin layer spectroelectrochemical studies of pertechnetate reduction on the gold electrodes in acidic media</i> ,<br>Electrochim. Acta, 121, 44-48                            | 4,504 <sub>(2014)</sub> |
| [H3] | <b>M.Chotkowski*</b> , A.Czerwiński, 2014, <i>Thin layer spectroelectrochemical (RVC-OTTLE) studies of pertechnetate reduction in acidic media</i> ,<br>J. Radioanal. Nucl. Chem., 300, 229-234                              | 1,034 <sub>(2014)</sub> |
| [H4] | <b>M. Chotkowski*</b> , B. Wrzosek, M. Grdeń, 2018, <i>Intermediate oxidation states of technetium in concentrated sulfuric acid solutions</i> ,<br>J. Electroanal. Chem., 814, 83-90  | 3,235 <sub>(2017)</sub> |
| [H5] | <b>M. Chotkowski*</b> , 2018, <i>Redox interaction of technetium with neptunium in acidic media</i> ,<br>J. Radioanal. Nucl. Chem., 317, 527-533   | 1,181 <sub>(2017)</sub> |
| [H6] | <b>M. Chotkowski*</b> , M. Grdeń, B. Wrzosek, 2018, <i>Intermediate oxidation states of technetium in alkaline solutions</i> ,<br>J. Electroanal. Chem., 829, 148-156  | 3,235 <sub>(2017)</sub> |
| [H7] | <b>M.Chotkowski*</b> , 2016, <i>Extraction of moderate oxidation state technetium species between 30% tri-n-butyl phosphate and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub></i> ,<br>J. Radioanal. Nucl. Chem., 307, 457-462 | 1,282 <sub>(2016)</sub> |
| [H8] | <b>M. Chotkowski*</b> , D. Połomski, 2017, <i>Extraction of pertechnetates from HNO<sub>3</sub> solutions into ionic liquids</i> ,<br>J. Radioanal. Nucl. Chem., 314, 87-92  | 1,181 <sub>(2017)</sub> |

\* Autor korespondencyjny

## C) Omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

### *Wprowadzenie*

Celem naukowym cyklu prac opisanych w niniejszym autoreferacie była charakterystyka fizyko-chemiczna (głównie elektrochemiczna i spektroskopowa) jonowych form technetu w środowisku kwasowym oraz procesu ich ekstrakcji w wybranych układach typu ciecz-ciecz.

Wyniki moich badań są ważne zarówno z punktu widzenia medycyny nuklearnej jak i przemysłu jądrowego.

Aktualnie około 80% wszystkich badań diagnostycznych w medycynie nuklearnej wykonuje się wykorzystując krótkożyłowy izotop technetu,  $^{99m}\text{Tc}$  o okresie półtrwania równym 6 godz. [OECD, 2017; IAEA, 2015; Nowak, 1998]. Przy czym warto nadmienić, że jest on wprowadzany do organizmu pacjenta najczęściej w formie skompleksowanej dużymi molekułami organicznymi tworząc układy z rdzeniami typu  $[\text{}^{99m}\text{TcO}]^{\text{x}+}$ ,  $[\text{}^{99m}\text{TcN}]^{2+}$ ,  $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3]^+$  lub  $^{99m}\text{Tc}^{3+}$ . Tc obecny w radiofarmaceutykach występuje na różnych stopniach utlenienia [Abram, 2006], które otrzymuje się poprzez redukcję wymytych z generatora  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  technetianów(VII) reduktorami takimi jak np. chlorek cyny(II) [Nowak, 1998; Saha, 2004]. W wyniku reakcji utleniania-redukcji zachodzącej pomiędzy jonami  $\text{TcO}_4^-$  a jonami  $\text{Sn}^{2+}$ , technetiany(VII) ulegają redukcji do form dogodnych do skompleksowania a jony  $\text{Sn}^{2+}$  ulegają utlenieniu do  $\text{Sn}^{4+}$ , które to niestety, mimo oczyszczania, też znajdują się w preparacie podawanemu pacjentowi. Alternatywą do chemicznej, metodą otrzymywania zredukowanych form Tc jest zastosowanie elektroredukcji jonów  $\text{TcO}_4^-$  na elektrodach stałych jako „czystej” metody otrzymywania pożądaných form tego pierwiastka. Z tego też względu zająłem się opisem spektroelektrochemicznym tego procesu. Pomimo tego, że elektrochemiczne właściwości technetu są przedmiotem badań od końca lat 30-tych ubiegłego wieku, do tej pory wiele aspektów, szczególnie trwałości jego jonowych form w środowisku wodnym, nie zostało szczegółowo omówionych. Spośród których najważniejszymi były:

- a) charakterystyka powstających produktów reakcji redukcji jonów technetianowych(VII) w zależności od środowiska w którym omawiany proces jest prowadzony,
- b) sposób tworzenia się polimerowych form Tc(IV): czy zachodzi on na drodze synproporcjonowania pomiędzy Tc(III) a Tc(VII) z wytworzeniem dimerowych form  $[\text{Tc}_2\text{O}_2]^{3+/4+}$  czy też bezpośrednio w wyniku polimeryzacji elektrogenerowanych jonów  $\text{TcO}^{2+}$ ,
- c) ustalenie potencjałów standardowych reakcji utleniania-redukcji pomiędzy wybranymi, zredukowanymi formami technetu, np. Tc(IV)/Tc(III),
- d) charakterystyka spektroskopowa nietrwałych form technetu, szczególnie Tc(V) oraz Tc(III).

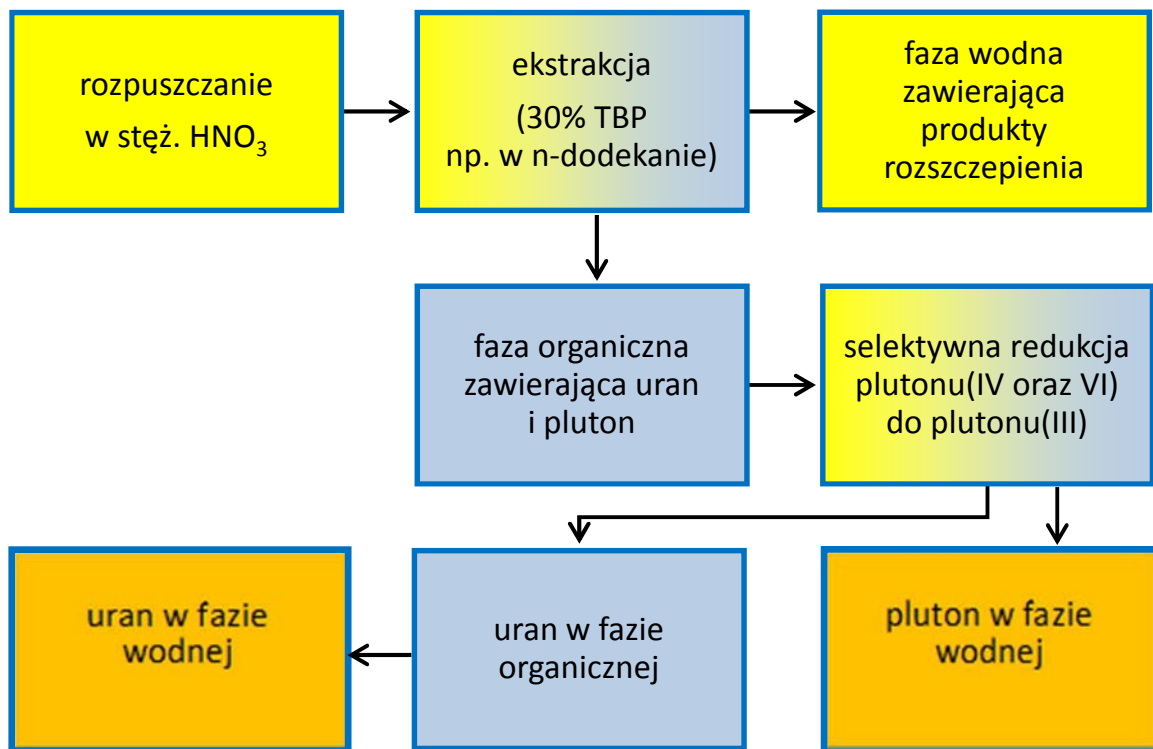
Powyższe zagadnienia są też ważne z punktu widzenia drugiego aspektu związanego z moimi badaniami a dotyczącego bezpośrednio zagospodarowania odpadów promieniotwórczych. Procesy utleniania-redukcji w układach zawierających technet są ważne podczas:

- a) przetwarzania wypalonego paliwa jądrowego w procesach ekstrakcyjnych z wykorzystaniem reduktorów (np. PUREX, UREX)
- b) składowania i zabezpieczania ciekłych odpadów promieniotwórczych.

Technet jest produkowany w stosunkowo dużych ilościach w paliwie jądrowym, podczas normalnej pracy lekkowodnego reaktora jądrowego [DOE, 1996]. Stanowi on ok. 6% produktów rozszczepienia jąder  $^{235}\text{U}$ , przy czym głównym izotopem tego pierwiastka jest długożyciowy  $^{99}\text{Tc}$  o okresie półtrwania  $2,11 \cdot 10^5$  lat. Jest on wytwarzany na drodze rozpadu beta minus krótkożyciowego  $^{99}\text{Mo}$  generowanego jako produkt reakcji rozszczepienia jąder  $^{235}\text{U}$ . Odpowiada to ok. 1 kg Tc w 1 tonie wypalonego paliwa o początkowym wzbogaceniu na poziomie 3,2% i stopniu wypalenia równym 45 GWd/tHM) [Bonnerot, 2005].

Jednym ze sposobów zagospodarowania wypalonego paliwa jądrowego jest jego przetworzenie. Obecnie właściwie jedynym, stosowanym na szeroką skalę, procesem przemysłowym jest proces o akronimie PUREX (*Plutonium Uranium Recovery by Extraction*), którego uproszczony schemat przedstawiono na Rysunku 1 [Lieser, 2001]. W procesie tym wykorzystywana jest zdolność TBP (fosforanu(V) tri-n-butylu) do ekstrakcji uranu(VI) i plutonu(IV) (a także plutonu(VI)) z fazy wodnej

do organicznej przy pozostawieniu produktów rozszczepienia oraz pozostałych aktywności (np.  $\text{NpO}_2^+$ ) w fazie wodnej. Zastosowanie selektywnych reduktorów takich jak  $\text{Fe}^{2+}$  czy  $\text{N}_2\text{H}_4$  oraz  $\text{U}^{4+}$  powoduje redukcję plutonu(IV) do plutonu(III), który to jest bardzo słabo ekstrahowany z fazy wodnej do organicznej.



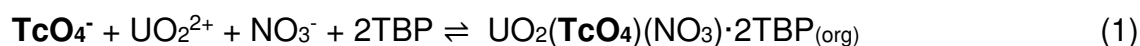
Rysunek 1. Uproszczony schemat głównych etapów procesu PUREX.

Proces PUREX realizowany jest w kilku etapach:

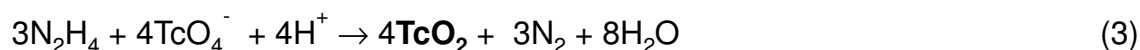
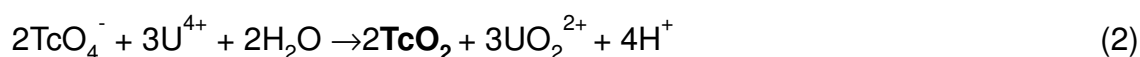
- rozpuszczenie w stężonym kwasie azotowym(V) pociętych i zmieszanych prętów paliwowych zawierających wypalone paliwo jądrowe
- ekstrakcja uranu i plutonu z fazy wodnej (1-3M  $\text{HNO}_3$ ) do organicznej (np. n-dodekanu) z wykorzystaniem TBP (najczęściej 30% roztwór)
- reakcja plutonu z fazy organicznej do wodnej przy pozostawieniu uranu(VI) w fazie organicznej
- przeprowadzenie uranu z fazy organicznej do wodnej - rozcieńczonego  $\text{HNO}_3$ .

W celu otrzymania wysokiej czystości soli obu pierwiastków (U oraz Pu) procesy ekstrakcji i reekstrakcji są powtarzane kilkakrotnie. Stosuje się także żywice jonowymienne w celu dodatkowego zmniejszenia zawartości zanieczyszczeń.

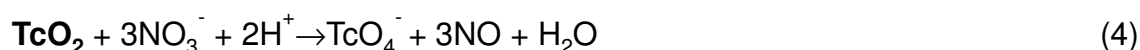
Niebezpieczne produkty rozszczepienia jąder  $^{235}\text{U}$ , takie jak  $^{137}\text{Cs}$  czy  $^{90}\text{Sr}$ , nie są ekstrahowane z roztworów kwasu azotowego(V) do fazy organicznej i pozostają w strumieniu wodnym. Niestety jednak technet, w postaci jonów technetianowych(VII) ( $\text{TcO}_4^-$ ) ulega procesowi współekstrakcji z jonami uranylowymi(VI) do fazy organicznej (równanie (1)). Proces ten jest od wielu lat znany i stanowi poważny problem z punktu widzenia oczyszczania uranu i plutonu [Jassim, 1984; Garraway, 1984; Dileep, 2008].



Wprawdzie proces ten nie zachodzi z dużą wydajnością (współczynnik podziału,  $D_{\text{Tc}(\text{org}/\text{aq})} < 1$  [Dileep, 2008, Pruett, 1984]), jednak powoduje, że technet jest obecny zarówno w fazie wodnej jak i organicznej. Dodatkowo, stosowanie selektywnych reduktorów takich jak np.  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , czy  $\text{Fe}^{2+}$  przyczynia się do redukcji nie tylko jonów  $\text{Pu}^{4+}$  do  $\text{Pu}^{3+}$  ale także jonów technetianowych(VII) [Dileep, 2008] (równania (2)-(3)):



Obecność kwasu azotowego(V) w fazie wodnej powoduje utlenianie zredukowanych form technetu. Proces ten można opisać stosując uproszczone równanie (4):



Jako ostateczną, zredukowaną, formę technetu w omawianym procesie traktuje się najczęściej w literaturze tlenek technetu(IV) (równania (2)-(3)), pomijając możliwość tworzenia innych, jonowych form Tc(IV) [Dileep, 2008], których właściwości różnią się znacząco od  $\text{TcO}_2$  [Rard, 1999]. Wiadomo, że proces redukcji



Tc(VII) prowadzi przez niestabilne Tc(V) i Tc(IV) do bliżej nieokreślonego Tc(IV) [Ozawa, 2003].

Dodatkową komplikacją występującą podczas przeprowadzania procesów ekstrakcyjnych w roztworach zawierających technet, to tworzące się układy utleniania-redukcji z udziałem tego pierwiastka i aktynowców, np. plutonu czy neptunu. Otrzymywany uran jest więc zanieczyszczony technetem, którego ilość musi być ściśle kontrolowana [IAEA, 2007].

W celu zmniejszenia zawartości zanieczyszczeń technetowych w uranie proponuje się szereg, oprócz wspomnianych już żywic jonowymiennych, technik bazujących na selektywnej redukcji jonów technetianowych(VII) przy pozostawieniu uranu w formie jonów uranylowych(VI), które to są ekstrahowane do fazy organicznej. Badania te były przedmiotami zgłoszeń patentowych [Pruett, 1984; Friedman, 1985; Gong, 2008]. Sam proces ekstrakcji technetu z fazy wodnej do organicznej był także przedmiotem badań [El-Kot, 1992; Schwochau, 2000; Spitsyn 1981].

Oprócz badań ukierunkowanych na poznanie właściwości układów zawierających technet w środowisku kwasowym, podejmuje się próby mające na celu scharakteryzowanie jonowych form tego pierwiastka w środowisku zasadowym [Robbins, 2013]. Zagadnienie to jest ważne z punktu widzenia bezpiecznego składowania ciekłych odpadów promieniotwórczych. Przykładowo, w samym tylko Hanford, w USA składowanych jest ok. 28,4 tysięcy ton ciekłych odpadów oraz 4,7 tysięcy ton wysoce promieniotwórczego szlamu [Min. Energii USA, 1]. Aktywność  $^{99}\text{Tc}$  w tym składowisku jest szacowana na ok. 26 000 Ci (9,62 TBq) [Min. Energii USA, 2]. Wieloletnie ich składowanie w postaci roztworów ciekłych o skrajnie wysokiej mocy jonowej i pH w zbiornikach ze stali nierdzewnej wzmaga zachodzenie procesów korozyjnych. Szybkość ich zachodzenia zależy od tworzących się układów utleniania-redukcji, przy czym proces ten na powierzchni żelaza oraz stali jest inhibitowany przez technet [Pourbaix, 1966; Cartledge, 1971; Magee, 1974].

Zarówno w przypadku charakterystyki technetu pod kątem medycyny nuklearnej jaki i przetwarzania oraz przechowywania odpadów promieniotwórczych, wiedza dotycząca trwałości jego jonowych form, w których pierwiastek ten występuje na niższych niż VII stopień utlenienia, jest bardzo ważna. Opis procesu ich tworzenia a także trwałości w środowisku wodnym stanowi przedmiot siedmiu prac **[H1-H7]**.

Praca [H8] dotyczy opisu procesu ekstrakcji technetianów(VII) z fazy wodnej do wybranych cieczy jonowych.

W pracach [H1-H4] zająłem się charakterystyką procesu elektrodukcji jonów technetianowych(VII) w środowisku kwasowym. Wyniki badań dotyczących interakcji jonowych form technetu z neptunem w środowisku kwasowym zaprezentowałem w pracy [H5]. Praca [H6] omawia proces redukcji jonów technetianowych(VII) w środowisku zasadowym. Zagadnienia związane z procesem ekstrakcji poszczególnych, jonowych form technetu w układach typu: wodne roztwory kwasowe / fazy organiczne są przedmiotem rozważań dwóch publikacji: [H7] oraz [H8].

*Elektrochemiczne oraz spektroskopowe właściwości jonowych form technetu w środowisku kwasowym.*

Początek badań dotyczących elektrochemicznych właściwości układów zawierających nieorganiczne formy technetu datuje się na koniec lat 30-tych XX wieku. Niedługo po doniesieniu o odkryciu 43. pierwiastka [Perrier, 1937], jego niewielkie ilości zdeponowano na podłożu platynowym w środowisku kwasowym [Perrier, 1939] stosując tę samą procedurę, którą wcześniej wykorzystano do elektrodpozycji renu [Hölemann, 1933]. Od tego czasu prowadzono szereg prac mających na celu dokładny opis procesu elektrodukcji jonów technetianowych(VII).

We wspomnianym już opisie tego procesu (str. 8; równanie 2) jako końcowy produkt redukcji jonów  $TcO_4^-$  w środowisku kwasowym wymieniany jest  $TcO_2$ . Jednak proces ten nie może być jednoetapowy. Pihlar [Pihlar, 1979] analizował mechanizm opisujący ten proces, zakładając, że w pierwszym etapie elektrodukcji jonów  $TcO_4^-$  powstaje Tc(VI) w postaci  $TcO_3$  (równanie (5)):

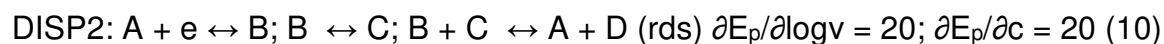
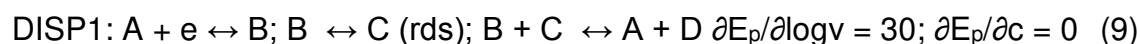
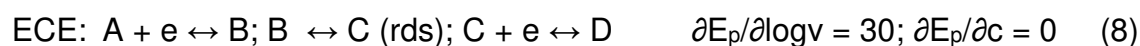


Także inni autorzy [m.in. Horányi, 1994, Courson, 1999] wskazywali na możliwość generowania niestabilnych form Tc(V) oraz Tc(VI) w początkowych etapach omawianego procesu. Zarówno Tc(VI) jak i Tc(V) są bardzo nietrwałe i ulegają reakcjom dysproporcjonowania (równania (6)-(7)). Obydwie reakcje nie doczekały się jednak szczegółowego opisu, który uwzględniałby dokładne omówienie ich struktur.



Wyniki opisane w publikacji [H1] wskazują na możliwość generowania w pierwszym etapie procesu elektrodukcji jonów technetianowych(VII) form Tc(VI) oraz Tc(V). Analizując wyniki uzyskane z zastosowaniem elektrody wirującej z dyskiem wykazałem, że w środowisku kwasu siarkowego(VI) generowane są formy Tc(V). Jednak ze względu na swoją niestabilność nie są one rejestrowane podczas pomiarów spektroelektrochemicznych UV-Vis. Z kolei przesłanką wskazującą na powstawanie Tc(VI) była analiza otrzymanej wartości entropii reakcji prowadzącej do wytworzenia TcO<sub>3</sub>. Wyniosła ona -53,1 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> i była bardzo podobna do wartości (-57,25 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) obliczonej na podstawie danych literaturowych [Rard, 1983].

Otrzymane wyniki na podstawie pomiarów chronowoltamperometrycznych poddałem analizie celem dopasowania do któregoś z najpopularniejszych mechanizmów reakcji zakładających mieszany elektrochemiczno-chemiczny proces [Compton, 2011] (równania (8)-(10)):

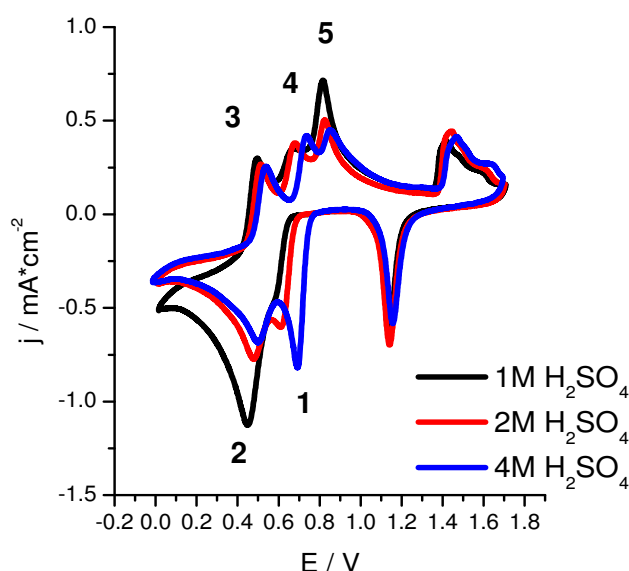


(rds) – etap określający szybkość całego procesu

Otrzymana wartość  $\partial E_p / \partial \log v$  dla procesu redukcji jonów TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> w środowisku kwasowym wyniosła 14, a  $\partial E_p / \partial c_{\text{TcO}_4^-}$  równała się 0, co ewidentnie wskazało, że **omawiany proces jest zdecydowanie bardziej skomplikowany niż proste mechanizmy typu ECE lub DISP.**

Na podstawie wyników pomiarów chronowoltamperometrycznych wykonanych w roztworach o różnym stężeniu kwasu siarkowego(VI) wykazałem, że wzrost kwasowości roztworu wpływa na wykształcenie się pierwszego pików redukcji jonów technetianowych(VII), który związany jest bezpośrednio z elektrogenerowaniem na powierzchni elektrody Tc(VI) oraz Tc(V) (Rysunek 2). Drugi, bardzo szeroki pik redukcji związany jest z generowaniem na powierzchni elektrody Tc(III) oraz Tc(IV).

W obszarze anodowym pik 3 obrazuje proces utleniania form Tc(III) do Tc(IV). Najślabiej wykształcony pik 4 związany jest z procesem utleniania Tc(V) i Tc(VI) do Tc(VII). Najbardziej widoczny w 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asymetryczny pik 5 obrazuje proces utleniania polimerowych i tlenkowych form Tc(IV) do Tc(VII). Sygnały prądowe charakterystyczne dla procesów utleniania oraz redukcji powierzchni złota rejestrowane są przy potencjałach wyższych niż 1 V. **Powyższe obserwacje opisałem w publikacji [H1] i były pierwszymi tak szczegółowo omawiającymi sygnały chronowoltamperometryczne związane z procesami utleniania-redukcji form technetu badanymi w roztworach silnie kwasowych.**



Rysunek 2. Typowe krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane na podłożu złotym w roztworach H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z dodatkiem 1 mM KTcO<sub>4</sub>, szybkość zmiany polaryzacji elektrody badanej = 100 mVs<sup>-1</sup>.

Dalsze badania dotyczące procesu elektroredukcji jonów TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> w środowisku kwasowym prowadzone były w cienkowarstwowych układach spektroelektrochemicznych Au/RVC-OTTLE [H2] oraz RVC-OTTLE [H3].

Wyniki zaprezentowane w publikacji [H2] po raz pierwszy, nieodnotowany do tej pory w literaturze, wykazały **znaczący wpływ podłoża na proces elektroredukcji jonów technetianowych(VII) w środowisku kwasowym**. Tylko w przypadku podłoża złotego obserwowane były dobrze wykształcone, liczne sygnały prądowe:

dwie bardzo wyraźne fale redukcji oraz trzy fale utleniania. W przypadku platyny sygnały były bardzo zbliżone do tych rejestrowanych dla renu [Méndez, 2003; Szabó 2004] i wskazujących na silną adsorpcję jonów  $\text{ReO}_4^-$  na powierzchni elektrody oraz tworzenie się tlenków  $\text{ReO}_2$  a także  $\text{Re}_2\text{O}_5$  oraz  $\text{ReO}_3$ . Najślabiej wykształcone sygnały prądowe zaobserwowałem na podłożach węglowych, dla których bardzo słabo był zaznaczony proces zarówno redukcji jak i utleniania form Tc. Na podstawie pomiarów wykonanych w warunkach hydrodynamicznych na analizowanych podłożach, tj. Au, Pt oraz GC, wykazałem, że **tylko w przypadku podłoża złotego obserwowane są dobrze wykształcone prądy graniczne charakteryzujące proces redukcji jonów Tc(VII) do Tc(III,IV)**. Na podstawie wyników powyższych pomiarów ustaliłem, że energia aktywacji wspomnianego procesu jest niewielka – rzędu kilkunastu  $\text{kJ mol}^{-1}$  i maleje wprost proporcjonalnie do wzrostu stężenia kwasu w roztworze. Dodatkowe pomiary spektroelektrochemiczne w układzie Au/RVC-OTTLE umożliwiły mi określenie potencjału standardowego,  $E^0$ , dla układu  $[\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}]^{3+}/\text{TcO}(\text{OH})$ . Jego wartość wyniosła 512 mV (vs SHE) i była bardzo zbliżona do wartości opisanej w literaturze dla układu Tc(IV)/Tc(III) wynoszącej 516 mV [Rard, 1983]. W tej chwili jest to jedyna wartość potencjału standardowego oznaczona dla układu Tc(III,IV)/Tc(III) dostępna w literaturze opisująca polimerowe struktury Tc.

Zastosowanie analizy woltoabsorbogramów, przedstawionych w publikacji [H3] dla układu wykorzystującego RVC jako elektrodę badaną, zaproponowane przez Marassiego i wsp. [Zamponi, 1992; Zamponi 1989], umożliwiło mi rozdzielenie sygnałów spektroskopowych opisywanych przez fale z maksimami przy 320 oraz 500 nm. Była to pierwsza tego typu analiza przeprowadzona i opisana w publikacji naukowej dotyczącej technetu. Oba pasma występują bardzo często obok siebie, jednak wyniki zaprezentowane w publikacji [H3] jasno wykazały, że mamy do czynienia z odmiennymi formami Tc(IV). **Jonowa forma technetu(IV) opisywana falą z maksimum przy 320 nm ulega łatwiejszemu utlenieniu niż polimerowa forma Tc(IV lub III,IV)** charakteryzowana przez falę z maksimum przy 500 nm. Dodatkowo, podczas procesu elektrowyoksydacji Tc(VII) generowana jest jonowa forma Tc(III), którą można opisać falą z maksimum przy ok. 440 nm.

Na podstawie pomiarów spektroelektrochemicznych (UV-Vis) dokonałem dodatkowo identyfikacji tworzących się jonowych form technetu, tj.:

- a) polimerowych form Tc(III,IV lub IV) charakteryzowanych przez falę z maksimum przy ok. 500 nm

- b) jonów oksotechnetu(IV),  $TcO^{2+}$ , charakteryzowanych przez falę z maksimum przy 400 nm.

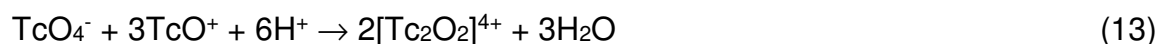
Spostrzeżenia poczynione na podstawie wyników opisanych w publikacjach [H1]-[H3] umożliwiły mi przygotowanie eksperymentów w skrajnie kwasowym środowisku 12M  $H_2SO_4$ . Zostały one opisane w publikacji [H4]. W tak stężonym roztworze  $H_2SO_4$  zidentyfikowałem pojawiającą się formę Tc(V). Analizując wyniki uzyskane na podstawie wyników spektroelektrochemicznych (SERS) zaobserwowałem pojawienie się **nieopisanego do tej pory w literaturze pasma przy  $792\text{ cm}^{-1}$  odpowiadajacemu najprawdopodobniej Tc(V)**. Forma ta pojawiała się w momencie utleniania depozytu Tc(IV) na powierzchni elektrody w 4M  $H_2SO_4$ . Badania wstępne przeprowadzone w układzie zawierającym jony technetianowe(VII) oraz jony  $H^+$  wykazały, że **wiązka lasera o mocy 1 mW** padająca na powierzchnię złotej elektrody sama **powoduje fotoredukcję jonów  $TcO_4^-$  do  $TcO_2$  lub Tc(IV)<sub>polimer</sub>**. Obserwacja ta jest ważna z punktu widzenia prób zastosowania pomiarów powierzchniowych ramanowskich do oznaczania stężenia technetu w roztworach [Gu, 2007].

Stosowanie roztworów stężonych kwasów zasad lub soli znacząco wpływa na ich lepkość a przez to na współczynniki dyfuzji jonowych form, które mogą być aktywne elektrodowo. Lepkość kinematyczna 8M  $H_2SO_4$  w 25<sup>0</sup>C jest ok. 3 razy większa od lepkości 0,5M  $H_2SO_4$  [Rhodes, 1923], dlatego też ten czynnik trzeba koniecznie mieć na względzie wykorzystując powszechnie znane równania elektrochemiczne, np. Levicha, Randlesa-Sevcika, Cottrella czy Sanda, w których właśnie znajduje się współczynnik dyfuzji. Z tego też względu, w celu wyznaczenia liczby elektronów biorących udział w pierwszym etapie procesu elektrowytworzenia Tc(VII), połączyłem równanie Sanda obrazujące zależność czasu przejścia od gęstości prądu płynącego w układzie ( $\tau^{1/2} = f(j^{-1})$ ) z równaniem Kouteckiego–Levicha obrazującym gęstość prądu prądu płynącego w układzie w funkcji prędkości kątowej wirowania elektrody ( $j^{-1} = f(\omega^{-1/2})$ ). Taki zabieg umożliwił mi określenie liczby elektronów ( $n = 2$ ) bez dokładnej znajomości wartości współczynnika dyfuzji jonów technetianowych(VII) w 8M  $H_2SO_4$ . Stabilność Tc(V) w postaci jonów  $TcO^{3+}$  została wykazana w stężonych roztworach tego kwasu przez Poineau [Poineau, 2013].

Na podstawie analizy woltabsorbogramów zaproponowałem równania reakcji obrazujące mechanizm tworzenia się **polimerowych form technetu(III,IV oraz IV)**



**jako produktów reakcji polimeryzacji jonowych form Tc(III) oraz Tc(IV) a także synproporcjonowania pomiędzy formami Tc(VII) oraz Tc(III), wg (11)-(13):**



Zastosowanie różnicowej woltamperometrii pulsowej umożliwiło mi określenie limitu detekcji jonów technetianowych(VII) w środowisku stężonego kwasu siarkowego(VI), w obecności zanieczyszczeń takich jak jony  $\text{Fe}^{3+}$  czy  $\text{Cl}^-$ . Był on na poziomie  $1 \mu\text{mol dm}^{-3}$ . Minimalne oznaczane stężenie okazało się być wyższym od opisywanych w literaturze [Torres, 1988; Ruf, 1988; El-Reefy, 1990], aczkolwiek trzeba zaznaczyć, że są to pierwsze badania dotyczące pomiarów stężeń śladowych ilości Tc w tak silnie stężonych roztworach kwasu.

Scharakteryzowanie procesu redukcji technetianów(VII) w środowisku kwasowym umożliwiło mi przeprowadzenie badań mających na celu określenie wpływu jonowych form neptunu na III, IV oraz VI stopniach utlenienia na reakcje utleniania-redukcji jonowych form technetu. Zagadnieniu temu poświęcona jest praca [H5]. Analizując literaturę dotyczącą stabilności jonowych form neptunu w środowisku kwasowym powszechnie uważa się, że najstabilniejszą formą w takich roztworach są jony  $\text{NpO}_2^+$  [Lemire, 2001]. Wprawdzie mogą one ulegać reakcji dysproporcjonowania, jednak proces ten jest powolny [Escure, 1974]. Zaprezentowałem, że w 4 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  trwałymi formami neptunu są jony  $\text{Np}^{4+}$ .

Opisana w literaturze analiza procesów zachodzących pomiędzy jonowymi formami obu pierwiastków opierała się na pomiarach spektroskopowych [Zhou, 2014; Marchenko, 2008] a techniki elektrochemiczne wykorzystywane były do przeprowadzenia procesu redukcji [Ozawa, 2003].

Przeprowadzone przeze mnie pomiary elektrochemiczne **w środowisku silnie kwasowym wykazały, że obecność jonów  $\text{Np}^{4+}$  nie wpływa na proces elektroredukcji jonów technetianowych(VII) oraz utleniania zredukowanych form Tc.** Otrzymane w wyniku elektrolizy roztworu zawierającego początkowo jony  $\text{Np}^{4+}$ , jony  $\text{Np}^{3+}$  wykazują silne właściwości redukujące przeprowadzając Tc(VII) w Tc(IV) przy czym do jego polimerowej a nie tlenkowej formy. Reakcje pomiędzy zredukowanymi formami technetu, np.  $\text{TcO}^{2+}$ ,  $\text{TcO}^+$ , Tc(IV)polimer a jonami  $\text{NpO}_2^{2+}$

zachodzą z wytworzeniem pośrednich, niestabilnych form Tc(V) oraz Np(V). Jony Tc(V) były charakteryzowane przez falę z maksimum przy ok. 460 nm podczas gdy jony Np(V) opisywane są falą z maksimum przy 980 nm. W zależności od formy zredukowanego technetu, szybkość procesu utleniania różniła się. **Stwierdziłem, że najszybszemu utlenieniu ulegają formy Tc(III) a najwolniejszemu polimerowe struktury Tc(IV).**

Obecność silnego utleniacza, jakim są jony  $\text{NpO}_2^{2+}$ , w roztworze obok jonów  $\text{TcO}_4^-$  przejawia się w zdecydowanie innej elektrochemicznej charakterystyce procesów elektrodowych obserwowanych na powierzchni elektrody złotej niż w przypadku obecności silnego reduktora jakim są jony  $\text{Np}^{3+}$ .

W obecności Np(VI) następuje zanik pierwszej fali redukcji jonów technetianowych(VII) (por. str. 12, Rys. 2), co ma związek z bardzo szybkim utlenianiem Tc(V) przez występujące w nadmiarze jony Np(VI). Zaobserwowałem też, że obecność jonów  $\text{Np}^{3+}$  w roztworze zawierającym jony  $\text{TcO}_4^-$  powoduje ich redukcję i wytworzenie polimerowych form Tc(IV). Dodatkowo zaobserwowałem duży sygnał redukcji poniżej 0.6V związany z procesem otrzymywania technetu na niższych stopniach utlenienia. Zagadnienia dotyczące procesów utleniania-redukcji zachodzących pomiędzy różnymi, zredukowanymi formami technetu a wybranym aktywnością po raz pierwszy zostały przedstawione właśnie w omawianej pracy.

#### *Elektrochemiczne oraz spektroskopowe właściwości jonowych form technetu w środowisku zasadowym*

Ze względu na słabo poznany proces redukcji jonów technetianowych(VII) w środowisku zasadowym, przedmiotem publikacji **[H6]** była elektrochemiczna i spektroelektrochemiczna charakterystyka procesów utleniania i redukcji nieorganicznych form technetu w szerokim zakresie stężeń NaOH w roztworze (od 0,3M do 10,6M NaOH).

Proces elektrowytworzenia jonów technetianowych(VII) w środowisku zasadowym był przedmiotem badań w szczególności, w kontekście stabilności Tc(V) oraz Tc(VI) [Rard, 1999; Kissel, 1969]. Pierwsze doniesienia dotyczące układu Tc(VII)-Tc(VI)-Tc(V) wykazały, że jonowe formy Tc(VI) w środowisku zasadowym są bardzo niestabilne [Kissel, 1969]. Deutsch i wsp. [Deutsch, 1978] wyznaczyli stałą szybkości procesu ich dysproporcjonowania otrzymując wartość  $2,48 \pm 0,05 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Badania



Founta i wsp. [Founta, 1987] wskazały, że proces ten jest zdecydowanie bardziej skomplikowany niż opisywany prostym równaniem (14):



i zachodzi poprzez hydrolizę Tc(VI) wg zaproponowanych równań (15) i (16):



a sam proces dysproporcjonowania można opisać równaniem (17):



Ci sami autorzy stwierdzili, że w środowisku silnie zasadowym produktem końcowym procesu redukcji jonów technetianowych(VII) jest najprawdopodobniej Tc(IV) bez wnikania w jego strukturę.

Wyniki moich badań wykazały, że **w zależności od stężenia NaOH w roztworze proces redukcji jonów  $\text{TcO}_4^-$  prowadzi do otrzymania różnych produktów reakcji.** Na podstawie pomiarów spektroeletrochemicznych ustaliłem, że w 0,3M NaOH głównymi produktami omawianego procesu są uwodniony  $\text{TcO}_2$  oraz najprawdopodobniej jony Tc(V),  $\text{TcO}_4^{3-}$  charakteryzowane przez fałę z zakresu Vis z maksimum przy ok. 460 nm. Dodatkowo, przeprowadzone pomiary SERS wykazały, że formy te, **Tc(V), są charakteryzowane przez pasmo z maksimum przy ok. 700  $\text{cm}^{-1}$ .**

**W silnie stężonych roztworach NaOH dominującymi, zredukowanymi formami są polimerowe struktury Tc(IV),** które absorbują promieniowanie z zakresu Vis ( $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ ). Tak jak w przypadku silnie stężonych roztworów kwasu, także w przypadku silnie stężonych roztworów zasad, w warunkach hydrodynamicznych, otrzymuje się dobrze wykształcony prąd graniczny. Jego analiza z wykorzystaniem równania Kouteckiego–Levicha wykazała, że proces elektrodukcji jonów technetianowych(VII) prowadzi do otrzymania mieszaniny form Tc(IV) oraz Tc(V).

Modelując proces utleniania zredukowanych form technetowych wykazałem, że proces ten przebiega równolegle dwiema ścieżkami: powierzchniową

i dyfuzyjną. Najwolniejszymi etapami okazały się być utlenianie najprawdopodobniej polimerowych form Tc(IV) do Tc(V) ( $k_0 = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) oraz Tc(V) do Tc(VI) ( $k_0 = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) związane z dyfuzją tych form do i od elektrody. Procesy zachodzące z udziałem depozytów lub adsorbatów technetu zachodzą zdecydowanie szybciej. W tym przypadku najszybszymi procesem okazał się być utlenianie Tc(VI) do Tc(VII) ( $k_0 = 0,5 \div 2 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ). **Otrzymane wyniki stałych reakcji są jedynymi dostępnymi w literaturze opisującymi proces utleniania Tc(IV) do Tc(VII) w środowisku zasadowym.**

#### *Ekstrakcja jonowych form technetu w wybranych układach typu ciecz-ciecz.*

Proces ekstrakcji jonowych form technetu z fazy wodnej do organicznej opisywany jest w literaturze głównie w kontekście zachowania się jonów technetianowych(VII) [Schwochau, 2000; Spitsyn, 1981; Boyd, 1960; Campbell, 1963; El-Kot, 1992; Pruett, 1981]. Pojedyncze publikacje dotyczą opisu procesu ekstrakcji zredukowanych form technetu [Shkrob, 2011; Kumari, 2010]. Wskazują one na fakt, że formy te, np. skompleksowany Tc(IV), są zdecydowanie gorzej ekstrahowane niż Tc(VII) z fazy wodnej do organicznej, co jak już wspomniano na wstępie, może być wykorzystane w procesie efektywnej separacji technetu od uranu.

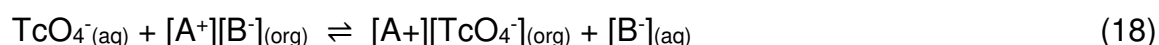
Dokładne poznanie procesu elektroredukcji jonów technetianowych(VII) w roztworach kwasowych umożliwiło mi wytworzenia zredukowanych, ściśle określonych, jonowych form technetu.

Wyniki badań przedstawione w publikacji [H7] opisują stopień ekstrakcji zredukowanych form technetu w układach ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ )/30% TBP w kerozynie. Otrzymałem je na drodze chronoamperometrycznej redukcji jonów  $\text{TcO}_4^-$  w układzie cienkowarstwowym. **Współczynniki podziału dla tych form Tc pomiędzy fazą organiczną a wodną (4M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ ) okazały się być kilkakrotnie mniejsze od tych, które opisują proces ekstrakcji jonów technetianowych(VII).** Jony azotanowe(V) jako silne utleniacze w środowisku kwasowym powodują utlenianie Tc(III),  $\text{TcO}_2$  lub  $\text{Tc(IV)}_{\text{polimer}}$ , do jonów  $\text{TcO}_4^-$  co uwidacznia się powolnym wzrostem wartości współczynnika podziału,  $D_{\text{Tc(org)/(aq)}}$ . W środowisku 4M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (+0,14 M  $\text{HNO}_3$ ) nawet po upływie 35 minut dla wstępnie występującej formy Tc(III) wynosił on ok. 70% wartości charakterystycznej dla jonów technetianowych(VII). W przypadku  $\text{TcO}^{2+}$  lub  $\text{Tc(IV)}_{\text{polimer}}$  wartości te były jeszcze

mniej i wynosiły odpowiednio 52% oraz 31%. W przypadku prowadzenia procesu ekstrakcji zredukowanych form Tc z 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (+0,14 M HNO<sub>3</sub>) omawiane współczynniki po upływie 35 min. okazały się być na poziomie 80% wartości charakterystycznej dla jonów TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Otrzymane wyniki w sposób jasny pokazują, że **ekstrakcja zredukowanych form technetu w układach typu wodny roztwór kwasowy/TBP w kerozynie zachodzi zdecydowanie słabiej, niż w przypadku jonów technetianowych(VII), nawet po upływie długiego okresu czasu kontaktu ze sobą obu faz - wodnej i organicznej.** Otrzymanej przez mnie wyniki, w szczególności szybkości utleniania zredukowanych form Tc, mogą posłużyć do zwiększenia wydajności procesów ekstrakcyjnych służących do separacji tego pierwiastka od innych radionuklidów, w szczególności uranu.

Po omówieniu procesu ekstrakcji zredukowanych, jonowych form technetu skoncentrowałem się na opisie procesu ekstrakcji jonów technetianowych(VII) z fazy wodnej zawierającej kwas azotowy(V) do innych układów organicznych. Ciecze jonowe określa się mianem programowalnych rozpuszczalników ze względu na możliwość sterowania ich właściwościami poprzez zmianę struktury kationu lub anionu [Handy, 2011]. Ze względu na swoją niezbyt dużą stabilność radiacyjną [Mincher, 2014] mogą one być potencjalnie wykorzystane podczas procesu oczyszczania uranu od technetu.

Proces ekstrakcji jonów technetianowych(VII) z fazy wodnej do cieczy jonowych można opisać równaniem (18) [Stepinski, 2010]:



Warto nadmienić, że badania nad rozpuszczalnością soli technetianów(VII) tetra(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)amoniowych prowadzone przez Peretrukhina i wsp. [Peretrukhin, 2008] wykazały, że ich rozpuszczalność w wodzie maleje w miarę wydłużania się łańcuchów alifatycznych podłączonych do azotu w kationie badanej cieczy jonowej. Mając na względzie powyższe informacje oraz ze względu na brak systematycznych danych dotyczących ekstrakcji technetu w układach HNO<sub>3</sub> / wybrane ciecze jonowe, przeprowadzono szereg badań mających na celu określenie wpływu takich parametrów jak:

- a) stężenie kwasu w fazie wodnej (0,1-8M HNO<sub>3</sub>)
- b) temperatura (25, 50 oraz 70°C)

- c) czas prowadzenia procesu
- d) stężeni technetu w fazie wodnej
- e) oraz wpływ rodzaju kationu i anionu

na omawiany proces. Wyniki badań opisałem w publikacji [H8].

Spośród 7 badanych cieczy jonowych o kationach imidazoliowych, sulfoniowym, fosfoniowym, pirydyniowym oraz alkiloamoniowych oraz anionach imidkowych oraz heksafluorofosforanowym(V), stwierdziłem, że **iony technetianowe(VII) mogą być relatywnie wydajnie ekstrahowane z fazy wodnej do organicznej z wykorzystaniem tylko takich cieczy, które zawierają kationy alkiloamoniowe z podstawionymi długimi łańcuchami alifatycznymi**, np. bis(trifluorometylosulfonylo)imidek metylotrioktyloamoniowy. Proces ekstrakcji jest tym wydajniejszy im mniejsze stężenie kwasu w fazie wodnej. Współczynnik podziału technetu,  $D_{Tc(org)/(aq)}$ , w roztworze o stężeniu  $60 \mu\text{mol dm}^{-3}$  w układzie  $0,1\text{M HNO}_3$ /imidek z kationem metylotrioktyloamoniowym wyniósł 18,85 w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  i był najwyższy spośród wszystkich badanych cieczy jonowych, temperatur i stężeń kwasu azotowego(V) w fazie wodnej. Stwierdzono także, że wzrost stężenia jonów technetianowych(VII) w fazie wodnej powoduje spadek  $D_{Tc}$  do wartości 1 dla roztworu o stężeniu tych jonów równym  $3 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Dla cieczy jonowych o kationach sulfoniowym, fosfoniowym lub pirydyniowym nie zaobserwowałem znaczących zmian współczynnika podziału. Kształtował się on na poziomie ok. 0,1-1.

**Proces ekstrakcji jonów technetianowych(VII) z fazy wodnej do organicznej jest procesem stosunkowo wolnym** a dynamiczna równowaga (dla Tc) pomiędzy obydwoma fazami ustala się dopiero po około 30 minutach od momentu ich kontaktu.

Z punktu widzenia przemysłowego zastosowania cieczy jonowych w procesie oczyszczania substancji od technetu ważnym jest możliwość szybkiego usunięcia tego pierwiastka z fazy organicznej i zawrócenia cieczy celem jej powtórnego wykorzystania w procesie ekstrakcyjnym. Oczyszczanie polegające na wymyciu technetianów(VII) z fazy organicznej bez użycia odpowiednich reduktorów okazało się mało wydajne. Dodatkowo, ciecze jonowe z anionami heksafluorofosforanowymi(V) nie nadają się do prowadzenia procesów ekstrakcyjnych w układach, w których środowisko fazy wodnej jest silnie kwasowe. Pod wpływem jonów  $\text{H}^+$  aniony  $\text{PF}_6^-$  ulegają reakcji hydrolizy co obserwowane było w postaci zaniku granicy faz: faza wodna/faza organiczna.

## D) Podsumowanie

Cykl prac składających się na mój autoreferat omawia właściwości elektrochemiczne i spektroskopowe jonowych form technetu w środowiskach zarówno silnie kwasowych jak i zasadowych. Przedstawia także proces ekstrakcji technetu w układach typu ciecz-ciecz. Zagadnienia te są ważne z punktu widzenia zrozumienia procesów utleniania-redukcji jakim ulegają jonowe formy tego pierwiastka. Wiele aspektów ich chemii, przykładowo dużej trwałości i mechanizmów tworzenia się polimerowych form Tc(IV), zostało po raz pierwszy opisanych właśnie w omawianym cyklu prac.

Badania dotyczące opisu procesów elektrochemicznych, którym ulegają formy technetu są bardzo trudne interpretacyjnie. Wynika to z faktu występowania Tc w środowisku wodnym, w formach na wielu stopniach utlenienia. Dodatkowo, opis procesów komplikują, zachodzące równolegle z elektrochemicznymi, chemiczne reakcje, w tym hydrolizy, syn- i dysproporcjonowania. Sprawia to, że charakterystyką elektrochemiczną technetu zajmuje się na świecie tylko kilka grup badawczych w USA, Rosji i Francji. Dodatkowo, z racji promieniotwórczości, badania chemii tego pierwiastka mogą być prowadzone tylko w laboratoriach radiochemicznych. Złożenie tych czynników sprawia, że prac poświęconych elektrochemii technetu ukazuje się mało i tylko w specjalistycznych czasopismach o niezbyt dużych wartościach współczynnika wpływu (IF, np. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry).

Wnioski wyciągnięte na podstawie wyników przeprowadzonych badań i zaprezentowanych w cyklu prac składających się na mój autoreferat są następujące:

1. Na podstawie pomiarów spektroelektrochemicznych udało mi się określić jonowe formy technetu, w których pierwiastek ten występuje na III, IV lub V stopniu utlenienia:
  - a) Tc(III):  $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$
  - b) Tc(IV):  $\lambda_{\max} = 320 \text{ nm}$  (struktura ta jest odmienna od dobrze opisanej w literaturze Tc(IV)<sub>polimer</sub>)
  - c) Tc(V):  $\lambda_{\max} = 460 \text{ nm}$

2. Wykorzystując spektroskopię SERS zaobserwowałem, nieopisane tą techniką do tej pory w literaturze, zredukowane formy Tc poprzez przypisanie im pasm z maksimami przy  $792\text{ cm}^{-1}$  (środowisko kwasowe) lub  $700\text{ cm}^{-1}$  (środowisko zasadowe).
3. Zaobserwowałem, że środowisko silnie kwasowe powoduje stabilizację Tc(V), co manifestowane jest poprzez separacja sygnałów pochodzących od procesów elektrochemicznych związanych z redukcją Tc(VII) do Tc(V) oraz Tc(V) do Tc(III,IV). Potencjalnie może znaleźć to zastosowanie podczas oznaczania technetu obok zanieczyszczeń takich jak jony  $\text{Fe}^{3+}$  czy  $\text{NO}_3^-$  w trakcie szybkich oznaczeń zawartości tego pierwiastka, w silnie kwasowych roztworach odpadów promieniotwórczych.
4. Opisałem silny wpływ podłoża na rejestrowane sygnały prądowe związane z procesami elektrochemicznymi zachodzącymi z udziałem jonowych form technetu. Przy czym najlepiej wykształcone sygnały prądowe obserwowane są dla podłoża złotego. Wyniki te mogą posłużyć do opracowania wydajnej, elektrochemicznej metody otrzymywania pożądaných, zredukowanych form technetu, przydatnych w medycynie nuklearnej.
5. Na podstawie badań w układach zawierających jonowe formy technetu i neptunu, zaobserwowałem tworzenie się przejściowych form Tc(V) oraz Np(V). Opis ten jest pierwszym dostępnym w literaturze uwzględniającym rozważania dotyczące różnych, zredukowanych formy technetu, w szczególności Tc(III) i Tc(IV).
6. Ustaliłem, że jonowe formy Tc, w których pierwiastek ten występuje jako  $[\text{Tc}_2\text{O}_2]^{3/4+}$ , są zdecydowanie słabiej ekstrahowane z fazy wodnej do organicznej w porównaniu do jonów technetianowych(VII). Sam proces ich utleniania pod wpływem  $\text{HNO}_3$  przebiega względnie wolno, co oprócz procesu współekstrakcji jonów  $\text{TcO}_4^-$  z  $\text{UO}_2^{2+}$ , tłumaczy występowanie technetu we wszystkich etapach przetwarzania wypalonego paliwa jądrowego. Stanowi to poważne wyzwanie dla technologów starających się usprawnić technologie separacyjne w przemyśle jądrowym bazujące na układach typu ciecz-ciecz z wykorzystaniem reduktorów.

Prowadzone badania dotyczące elektrochemicznych właściwości technetu zamierzam kontynuować zwracając szczególną uwagę na:

1. optymalizację procesu otrzymywania kationowych form Tc, w szczególności  $TcO^{3+}$  oraz  $Tc^{3+}$  (w tym, w roztworach niewodnych), który prowadzony w obecności substancji chelatujących może posłużyć do opracowania procedury elektrosyntezy radiofarmaceutyku wolnego od zanieczyszczeń (np. cyny).
2. identyfikację i opisanie stabilności, nieodkrytego do tej pory w roztworach wodnych (a sugerowanego w literaturze) kationu  $Tc^{2+}$  (jako analogu  $Mn^{2+}$ ). Zagadnienie to jest ważne z punktu widzenia poznania chemii podstawowej tego pierwiastka.
3. wydzielenie z roztworów zawierających technetiany(VII) z wysoką wydajnością metalicznego technetu bez strat spowodowanych otrzymaniem polimerowych form Tc(IV). Opanowanie tego procesu posłuży do efektywnej separacji Tc z odpadów promieniotwórczych zawierających produkty rozszczepienia.



## E) Literatura

1. Abram U., Alberto R. (2006) Technetium and rhenium - coordination chemistry and nuclear medical applications, *J. Braz. Chem. Soc.* 17(8), 1486-1500
2. Bonnerot J.M., Broudic V., Phélip M., Jégou C., Varaine F., Deschanel X., Arnoux M.F., Faugère J.L. (2005) Transmutation in Reactor and Aqueous Corrosion Resistance of Technetium Metal, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* 6(3), 287-290
3. Boyd G.E., Larson Q.V. (1960) Solvent extraction of heptavalent technetium. *J. Phys. Chem.* 64, 988-996
4. Campbell M.H. (1963) Separation of technetium from mixed fission products by solvent extraction with tributyl phosphate. *Anal. Chem.* 35(13), 2052-2054
5. Cartledge G.H. (1971) The Electrochemical Behavior of Technetium and Iron Containing Technetium, *J. Electrochem. Soc.* 118(11), 1752-1758
6. Compton R.G., Banks C.E. (2011) *Understanding Voltammetry*, 2<sup>nd</sup> ed., Ch. 7, Imperial College Press
7. Courson O., Le Naour C., David F., Bolyos A., Maslennikov A., Papadopoulos N (1999) *Czechoslovak J. Phys.* 49/S1, 687-694
8. Deutsch E., Heinemann W.R., Hurst R. (1978) Production, Detection and characterization of transient hexavalent technetium in aqueous alkaline media by pulse radiolysis and very fast scan cyclic voltammetry, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 23, 1038-1040
9. Dileep C.S., Jagasia Poonam, Dhama P.S., Achuthan P.V., Dakshinamoorthy A., Tomar B.S., Munshi S.K., Dey P.K., (2008) Distribution of technetium in PUREX process streams, *Desal.* 232, 157–165
10. DOE Report (1996) *Selected Radionuclides Important to Low-Level Radioactive Waste Management (DOE/LLW-238)*, USA
11. El-Kot A.M. (1992) Solvent extraction of heptavalent technetium. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 163(2), 363–373
12. El-Reefy S.A., Ruf H., Schrob K. (1990) Cathodic stripping voltammetry in the tetraphenylarsonium chloride/chloroform extract at a hanging mercury drop electrode, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 141(1), 179-183



13. Escure H. (1974) Studies of Np(V) disproportionation in acid solutions, Raport CEA-R-4574
14. Founta A., Aikens D.A., Clark H.M. (1987) Mechanism and kinetics of the stepwise voltammetric reduction of pertechnetates in alkali solutions to Tc(VI), Tc(V) and Tc(IV), J. Electroanal. Chem. 219, 221-246
15. Friedman H.A (1985) Patent US4528165A, Separation of uranium from technetium in recovery of spent nuclear fuel
16. Garraway J. (1984) The behaviour of technetium in a nuclear fuel reprocessing plant, Extraction '84 Symposium on Liquid-Liquid Extraction Science, pp. 47-56
17. Gong Cynthia-May S., Poineau F., Czerwinski K.R., (2008) Patent US7854907B2, Process for the extraction of technetium from uranium
18. Gu B., Ruan C. (2007) Determination of Technetium and Its Speciation by Surface Enhanced Raman Spectroscopy, Anal. Chem. 79(6), 2341-2345
19. Handy S. (ed.) (2011) Ionic Liquids. Classes and properties, InTech
20. Hölemann H (1933) Beiträge zur Chemie und Elektrochemie des Rheniums. II. Über elektrochemische Reduktionsprodukte in Lösungen, die Chlorion oder Fluorion enthalten, und Über die chemischen Bildungsweisen von niedrigen Wertigkeitsstufen in schwefelsauren Lösungen, Z. Anorg. Allg. Chem. 211, 195-203
21. Horányi G., Bakos I. (1994) Coupled radiometric and electrochemical study of the reduction of  $TcO_4^-$  ions at a gold electrode in acidic medium (mechanistic aspects of Tc deposition), J. Electroanal. Chem. 370, 213-218
22. IAEA (2015) Feasibility of Producing Molybdenum-99 on a Small Scale Using Fission of Low Enriched Uranium or Neutron Activation of Natural Molybdenum, Technical Reports Series No.478
23. IAEA (2007) TECDOC-1529, Management of Reprocessed Uranium. Current Status and Future Prospects, Vienna
24. Jassim T.N., Liljenzin J.O., Lundqvist R., Persson G. (1984) Coextraction of uranium and technetium in TBP-systems, Solvent Extr. Ion Exch. 2(3), 405-419

25. Kissel G., Feldberg S. W. (1969) Disproportionation of the technetate ion in aqueous alkaline media. An electrochemical study, *J. Phys. Chem.* 73 (9), 3082-3088
26. Kumari N., Pathak P.N., Prabhu D.R., Manchanda V.K. (2010) Role of acetohydroxamic acid in selective extraction of technetium and uranium employing N,N-dihexyloctamine as extractant, *Sep. Sci. Tech.* 46, 79-86
27. Lemire R.J., Fuger J., Nitsche H., Potter P., Rand M.H., Rydberg J., Spahiu K., Sullivan J.C., Ullman W.J., Vitorge P., Wanner H. (2001) *Chemical Thermodynamics of neptunium and plutonium*, vol. 4, str. 91-104, Elsevier, Amsterdam
28. Lieser K.H., (2001) *Nuclear and Radiochemistry. Fundamentals and Application*, pp. 228-229, Wiley
29. Magee R.J., Cardwell T.J. (1974) Rhenium and technetium [w:] *Encyclopedia of electrochemistry of the elements* (Bard A.J. (ed.)), vol. II, p. 183, Marcel Dekker
30. Marchenko V.I., Zhuravleva G.I., Dvoeglazov K.N., Savilova O.A. (2008) Behaviors of Plutonium and Neptunium in Nitric Acid Solutions Containing Hydrazine and Technetium Ions, *Theoret. Found. Chem. Eng.* 42(5), 733–739
31. Méndez E., Cerdá M.F., Luna A.M.C., Zinola C.F., Kremer C. Martins E. (2003) Electrochemical behavior of aqueous acid perrhenate-containing solutions on noble metals: critical review and new experimental evidence, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 263, 119-132
32. Mincher B.J., Wishart J.F. (2014) The radiation chemistry of ionic liquids: a review. *Solvent Extr. Ion Exch.* 32, 563-583
33. Min. Energii USA, 1: <https://www.energy.gov/em/hanford-site> (dostęp: 20.08.18)
34. Min. Energii USA, 2: *Technetium Management at the Hanford Site* <https://www.osti.gov/biblio/1091341> (dostęp 20.08.18)
35. Nowak S., Rudzki K., Piętka E., Czech E. (1998) *Zarys medycyny nuklearnej*, PZWL

36. OECD (2017) The Supply of Medical Radioisotopes. 2017 Medical Isotope Supply Review: <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc Market Demand and Production Capacity Projection 2017-2022 Nuclear Development NEA/SEN/HLGMR (2017) 2 April 2017
37. Ozawa M., Ishida M., Sano Y. (2003) Strategic Separation of Technetium and Rare Metal Fission Products in Spent Nuclear Fuel: Solvent Extraction Behavior and Partitioning by Catalytic Electrolytic Extraction, *Radiochem.* 45(3), 225 – 232
38. Peretrukhin V.F, Moisy F., Maslennikov A.G., Simonoff M., Tsivadze A.Yu., German K.E., David F., Fourest B., Sergeant C., Lecomte M. (2008) Physicochemical behavior of uranium and technetium in some new stages of the nuclear fuel cycle. *Russ. J General Chem.* 78(5), 1031-1046
39. Perrier C, Segrè E (1937) Some chemical properties of element 43. *J Chem Phys* 5:712-716
40. Perrier C, Segrè E (1939) Some Chemical Properties of Element 43. II, *Journal of Chemical Physics*, 7, 155-156
41. Pihlar B. (1979) Electrochemical behaviour of technetium(VII) in acidic medium, *J. Electroanal. Chem.*, 102, 351-365
42. Poineau F., Weck P. F., Burton-Pye B. P., Denden I., Kim E., Kerlin W., German K. E., Fattahi M., Francesconi L. C., Sattelberger A. P., Czerwinski K. R. (2013) Reactivity of HTcO<sub>4</sub> with methanol in sulfuric acid: Tc-sulfate complexes revealed by XAFS spectroscopy and first principles calculations, *Dalton Trans.* 42(13), 4348-4352
43. Pourbaix M (1966) Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, pp. 298-299, Pergamon Press
44. Pruett D.J. (1981) The solvent extraction behavior of technetium. *Radiochim Acta.* 28, 153-157
45. Pruett D.J. McTaggart D.R., (1984) Patent US4443413A, Separation of uranium from technetium in recovery of spent nuclear fuel
46. Pruett DJ (1984) The solvent extraction of heptavalent technetium and rhenium by tributyl phosphate, ORNL-8668
47. Rard J., Rand M.H., Anderegg G., Wanner H. (1999) Chemical thermodynamics of technetium, vol 3. Elsevier, Amsterdam

48. Rard J.A. (1983) Critical Review of the Chemistry and Thermodynamics of Technetium and Some of its Inorganic Compounds and Aqueous Species; Lawrence Livermore National Laboratory, Manuscript
49. Rhodes F.H., Barbour C.B. (1923) The viscosity of sulfuric acid and water, *Ind. Eng. Chem.* 15(8), 850-852
50. Robbins R.A (2013) Technetium Management at the Hanford Site. United States: N., 2013. Web.
51. Ruf H. (1988) Quantitative analytical assay of small amounts of technetium by stripping chronopotentiometry at a glassy carbon electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 241, 125-131
52. Saha G.B. (2004) Fundamentals of Nuclear Pharmacy, 5th ed., Springer
53. Schwochau K. (2000) Technetium. Chemistry and radiopharmaceutical applications, str. 67-79, Wiley-VCH
54. Shkrob I.A., Marin T.W., Stepinski D.C., Vandegrift III G.F., Muntean J.V., Dietz M.L. (2011) Extraction and reductive stripping of pertechnetate from spent nuclear fuel waste streams, *Sep. Sci. Tech.* 46, 357-368
55. Spitsyn, V.I., Kuzina A.F., Pirogova G.N., Balakhovskii O.A. (1981) Investigations in the field of technetium chemistry, str. 1-74 [w:] Chemistry Review (Vol'pin M.E. (ed.)) vol 3, OPA, Amsterdam B.V.
56. Stepinski D.C., Wishart J., Vandegrift, III G.F., Shkrob I.A., Kerr K., Dietz M.L., Qadah D.T.D., Garvey S.L (2010) Extraction of Tetra-oxo Anions into a Hydrophobic, Ionic Liquid-Based Solvent Without Concomitant Ion Exchange, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(12), 5863-5868
57. Szabó S., Bakos I., (2004) Electrodeposition of rhenium species onto a gold surface in sulfuric acid media, *J. Solid State Electrochem.* 8, 190-194
58. Torres Lhosa J.M., Ruf H., Schrob K., Ache H.J. (1988) Stripping voltammetry assay of trace technetium with a TOPO coated glassy carbon electrode, *J. Res. Nation. Bureau Stand.* 93(3), 493-495
59. Zamponi S., Czerwiński A., Gambini G., Marassi R. (1992) Linear sweep voltabsorptometry with finite diffusion space, *J. Electroanal. Chem.* 332, 63-71

60. Zamponi S., Czerwiński A., Marassi R. (1989) Thin-layer derivative cyclic voltabsorptometry J. Electroanal. Chem. 266, 37-46
61. Zhou X., Ye G., Zhang H., Li L., Luo F., Meng Z. (2014) Chemical behavior of neptunium in the presence of technetium in nitric acid media, Radiochim Acta, 102(1–2), 111–116

## V. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

### A) Podsumowanie dorobku naukowego

|  |               |
|--|---------------|
| Liczba publikacji:   | <b>22</b>     |
| Sumaryczny impact factor według listy Journal Citation Reports (JCR) zgodnie z rokiem opublikowania: | <b>57,308</b> |
| Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science(WoS): (na dzień 06.12.2018)                     | <b>140</b>    |
| Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science(WoS): (bez autocytowań, na dzień 06.12.2018)    | <b>122</b>    |
| Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS):   | <b>7</b>      |

W ramach dotychczasowych badań zajmowałem się różnorodną tematyką związaną z elektrochemią pierwiastków przejściowych, charakterystyką elektrochemiczną związków organicznych a także charakterystyką wybranych gazów.

Podczas realizacji pracy magisterskiej analizowałem spektroelektrochemicznie proces utleniania jonów  $Mn^{2+}$  w środowisku kwasowym. W pracy doktorskiej, której promotorem był prof. Andrzej Czerwiński, zająłem się charakterystyką spektroelektrochemiczną procesu redukcji jonów manganianowych(VII) oraz renianowych(VII) w środowisku wodnym. Prace związane z opisem elektrochemicznych oraz spektroelektrochemicznych właściwości związków maganu zostały zaprezentowane w publikacjach **B1-B6**.

W późniejszym okresie mojej kariery zawodowej prowadziłem badania dotyczące metod otrzymywania katalizatorów platynowych przydatnych w ogniwach paliwowych. Otrzymywane one były poprzez elektrodepozycję (stopy PtRhRu - **B7**) oraz syntezę z karbonylków platyny (platina -**B9**). Współpracując z prof. Danielem Gryko, prowadziłem także badania związane z elektrochemiczną charakterystyką (w tym z wyznaczaniem potencjałów  $E_{1/2}$  wybranych układów utl.-red.) fotoczułych, cyklicznych układów organicznych, np. pochodnych koroli, porfiryn

(**B8, B10, B12, B13**). Wyniki otrzymane podczas realizacji projektu badawczego dotyczącego detekcji radioizotopów gazów szlachetnych (Xe-133) zaprezentowałem w publikacji **B10**. Tematykę badawczą, z którą wstępnie zapoznałem się podczas krótkoterminowego stażu podoktorskiego na Politechnice Tokijskiej, rozwijałem po powrocie do kraju. Rezultatem prowadzonych badań było zgłoszenie patentowe dotyczące niskotemperaturowego rozkładu heksacyjanożelazianów metali przejściowych. Związki te są stosowane jako kluczowe sorbenty stosowane do usuwania skażeń promieniotwórczych ( $^{137}\text{Cs}$ ) powstałych w wyniku awarii jądrowych. Pozostając w kręgu prac z izotopami promieniotwórczymi, uczestniczyłem w badaniach mających na celu charakterystykę NMR izotopologów wodoru (**B14**).

B) Publikacje stanowiące dorobek naukowy (poza cyklem publikacji wymienionych punkcie IV), opublikowane w czasopismach z bazy Journal Citation Reports

- przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora nauk chemicznych

[B1]. **M.Chotkowski**, Z.Rogulski, A.Czerwiński\* (2006) Badanie mechanizmów reakcji zachodzących podczas elektrochemicznego wytwarzania  $\text{MnO}_2$

Przemysł Chemiczny 85(8-9) 1183-1185, IF = 0,429

[B2]. Z.Rogulski, **M.Chotkowski**, A.Czerwiński\* (2006) Electrochemical behavior of  $\text{MnO}_2/\text{RVC}$  system

Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 9(4), 401-408, IF=1,095

[B3]. Z.Rogulski, **M.Chotkowski**, A.Czerwiński\* (2006) New generation of the zinc-manganese dioxide cell,

Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 9(4), 333-338, IF = 1,095

[B4]. **M.Chotkowski**, Z.Rogulski, A.Czerwiński\* (2006) Wykorzystanie spektroskopii UV-Vis w badaniach elektrochemicznych,

Przemysł Chemiczny 85(11) 1481-1487, IF = 0,429

- po uzyskaniu stopnia naukowego doktora nauk chemicznych

[B5]. A. Czerwiński\*, Z. Rogulski, J. Kotowski, Sz. Obrębowski, H. Siwek I. Paleska, **M. Chotkowski**, M. Łukaszewski (2009) RVC as new carbon material in batteries,

Journal of Applied Electrochemistry 39(5), 559-567, IF = 1,697

[B6]. **M. Chotkowski**, Z. Rogulski, A. Czerwiński\* (2011) Spectroelectrochemical investigation of MnO<sub>2</sub> electro-generation and electro-reduction in acidic media,

Journal of Electroanalytical Chemistry, 651(2), 237-242, IF = 2,905

[B7]. **M. Chotkowski**, J. Dłubak, M. Uklejewska, H. Siwek, A. Czerwiński\* (2011) Characterisation of PtRhRu catalysts for metanol oxidation,

Functional Material Letters 4(2), 187-191, IF = 0,724

[B8]. R. Voloshchuk, D. T. Gryko\*, **M. Chotkowski**, A. I. Ciuciu, L. Flamigni (2012) Photoinduced Electron Transfer in an Amine-Corrole-Perylene Bisimide Assembly: Charge Separation over Terminal Components Favoured by Solvent Polarity,

Chemistry A European Journal, 18(46), 14845-14859, IF = 5,831

[B9]. **M. Chotkowski**, F. Miłkaszewicz, A. Czerwiński\* (2013) Platinum catalyst prepared from platinum carbonyls,

Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 16(4) 263-267,  
IF = 0,659

[B10]. A. Nowak-Król, M. Grzybowski, J. Romiszewski, M. Drobizhev, G. Wicks, **M. Chotkowski**, A. Rebane, E. Górecka, D. T. Gryko\* (2013) Strong two-photon absorption enhancement in a unique bis-porphyrin bearing a diketopyrrolopyrrole unit,

Chemical Communications, 49(75), 8368-8370, IF = 6,718

[B11]. **M. Chotkowski\***, A. Siporska, Z. Rogulski, J. Szydłowski, A. Czerwiński (2014) Ocena szczelności prętów paliwowych w reaktorach lekkowodnych na podstawie detekcji radioizotopów gazów szlachetnych,



Przemysł Chemiczny, 93(12) 2259-2263, IF = 0,399

[B12]. M.Tasior, **M.Chotkowski**, D.T.Gryko\* (2015) Extension of pyrrolopyrrole pi-system: Approach to constructing hexacyclic nitrogen-containing aromatic systems,

Organic Letters, 17(24), 6106-6109, IF = 6,732

[B13]. M. Grzybowski, I. Deperasinska, **M. Chotkowski**, M. Banasiewicz, A. Makarewicz, B. Kozankiewicz, D.T. Gryko (2016) Dipyrrolonaphthyridinediones - structurally unique cross-conjugated dyes,

Chemical Communications, 52(29), 5108-5111, IF = 6,319

[B14]. P.Garbacz\*, **M.Chotkowski**, Z.Rogulski, M.Jaszuński (2016) Indirect Spin-Spin Coupling Constants in the Hydrogen Isotopologues,

Journal of Physysical Chemistry A, 120(28) 5549-5553, IF = 2,847

Maciej Chotkowski