

KfK 3868  
Dezember 1984

**Voltammetrische Bestimmung  
von Technetium  
extrem kleiner Konzentrationen  
bei Anreicherung an der HMDE  
nach Reaktion mit Rhodanid**

M. Friedrich, H. Ruf  
Institut für Radiochemie  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3868

PWA-103/84

Voltammetrische Bestimmung von Technetium extrem kleiner  
Konzentrationen bei Anreicherung an der HMDE  
nach Reaktion mit Rhodanid

M. Friedrich und H. Ruf

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Voltammetrische Bestimmung von Technetium extrem kleiner Konzentrationen bei Anreicherung an der HMDE nach Reaktion mit Rhodanid

### Zusammenfassung

Läßt man Pertechetat mit Rhodanid reagieren, wobei in schwefelsaurer Lösung bekanntlich Rhodanidkomplexe mittlerer Wertigkeitsstufen des Technetiums entstehen, so läßt sich das Radioelement an der hängenden Quecksilbertropfenelektrode (HMDE) in saurer Lösung bei - 0,4 V (vs. Ag/AgCl) Elektrodenpotential wirksam anreichern. Im Anschluß an die Abscheidung kann Technetium mit Hilfe der differentiellen Pulsvoltammetrie durch Messung des bei - 1,27 V (Ag/AgCl) auftretenden Stromsignals sehr empfindlich bestimmt werden. Durch Anwesenheit nicht störender Mengen Perrhenat wird der günstige Effekt noch verstärkt. Die Meßergebnisse sind von ausgezeichneter Reproduzierbarkeit.

## Voltammetric Assay of Extremely Low Technetium Concentrations Following Enrichment at the HMDE after Reaction with Thiocyanate

### Summary

It is known that in sulfuric acid solution pertechnetate is reduced by thiocyanate to form thiocyanate complexes. After this reaction the technetium acquires the capability of being adsorbed at the hanging mercury drop electrode (HMDE) provided that a potential of - 0,40 V (vs. Ag/AgCl) has been applied to the electrode. If, by application of the differential pulse voltammetry after the phase of deposition the potential at the electrode is scanned cathodically, traces of technetium can be determined very sensitively by evaluation of the peak current recorded at - 1,27 V (Ag/AgCl). The effect is still being enhanced by the presence of not interfering small perrhenate amounts. The reproducibility of the measured values is excellent.

## 1. Einführung

Im Verlauf des Betriebes eines Kernreaktors entsteht neben anderen Spaltprodukten das langlebige Radionuklid Technetium-99. Diverse Untersuchungen, die z. B. sein chemisches Verhalten in Prozeßströmen der Kernbrennstoffaufarbeitung oder das mit den endlagerbestimmten Abfallformen eventuell verbundene Risiko der Kontamination unterirdischer Einlagerungsmedien betreffen, erfordern z. T. sehr empfindliche Verfahren für die analytische Bestimmung des Technetiums. Zu den diesbezüglich meistversprechenden Methoden zählt ohne Zweifel die Voltammetrie. Immerhin erreicht man eine vortreffliche Nachweisempfindlichkeit für das Pertechetat-Ion in alkalischen Lösungen mit Hilfe der Inversvoltammetrie am hängenden Quecksilbertropfen (HMDE) /1/. Noch höhere Empfindlichkeiten bei der Erfassung von Pertechetatspuren gewährt in sauren Lösungen die Inversvoltammetrie an der rotierenden Glaskarbonelektrode /2, 3/. Eine die genannten Verfahren jedoch an Leistung überragende Variante, welche hier beschrieben wird, beruht auf der durch Rhodanid in schwefelsaurer Lösung bewirkten Anreicherung des Radioelements an der HMDE. Überraschenderweise läßt sich die dadurch gegebene, an sich schon hohe Nachweisempfindlichkeit durch einen Zusatz begrenzter Mengen des Technetiumhomologen Rhenium, von dem nur größere Mengen die Bestimmung stören, nochmals steigern.

## 2. Experimentelles

Zur Aufnahme der Voltammogramme dient der durch einen Mikroprozessor gesteuerte VA-Processor 646 in Verbindung mit dem VA-Stand 647 (Metrohm). Die in Letzterem befindliche Meßzelle mit der als Arbeitselektrode fungierenden HMDE enthält eine Hilfselektrode (Gegenelektrode) aus Glaskohlenstoff sowie das System Ag/AgCl als Bezugselektrode. Durch Einleiten von sehr reinem Stickstoffgas (99,999 % N<sub>2</sub>) wird im Laufe von ca. 10 Minuten die Meßlösung entlüftet. Die gewählte Größeneinstellung an der HMDE entspricht einer Oberfläche des Quecksilbertropfens von etwa 0,40 mm<sup>2</sup>. Die gewöhnlich benötigte Anreicherungszeit beträgt 120 s, das die Anreicherung bedingende Elektrodenpotential - 0,4 V. Angewandte Meßmethode ist die der differentiellen Pulspolarographie mit einer

Pulsamplitude von - 40 mV. Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit während der Meßphase hat bei einer zu durchlaufenden Potentialspanne, die von - 0,8 V bis - 1,5 V reicht, den Wert von  $15,0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Die zum Einsatz gelangenden Reagenzien Schwefelsäure und Ammoniumrhodanid sind vom Reinheitsgrad "suprapur" bzw. "p.a." (E. Merck). Zur Herstellung sämtlicher Verdünnungen und sonstigen Lösungen dient entionisiertes Wasser, gewonnen in einer Milli-Q-Wasserreinigungsanlage (Millipore, Neu-Isenburg). Die für die Untersuchungen bereitgestellten verdünnten Technetiumlösungen enthalten von Amersham-Buchler in Form einer ammoniakalischen Lösung bezogenes Ammoniumpertechnetat ( $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ ), dessen Konzentration in der Originallösung (ca. 1 mg Tc pro ml) mittels coulometrischer Analyse getestet werden konnte.

Die Grundlösung, welche stets ein Volumen von 15 ml hat, ist in der Regel ungefähr 0,01 normal an Schwefelsäure und  $6,6 \times 10^{-4}$  molar an Rhodanid.

### 3. Erörterung des Problems und Überlegungen bezüglich seiner Lösung

Bei den für die Technetiumbestimmung in Betracht kommenden Analysenproben handelt es sich meistens um saure oder neutrale Lösungen. Wegen der in diesen vielfach herrschenden extrem niedrigen Konzentrationen bedarf es auch bei Heranziehung der Voltammetrie trotz der ihr innewohnenden hohen Nachweisempfindlichkeit einer für die Anreicherung geeigneten Vorkehrung. Die eleganteste Möglichkeit für eine solche bietet bekanntlich die Verfahrensweise der Strippingvoltammetrie. Wie jedoch aus bereits erwähnten Berichten /1/ hervorgeht, scheint es in sauren wie auch neutralen Lösungen eine Möglichkeit der strippingvoltammetrischen Technetiumbestimmung bei ansteigender positiver Spannung an der Quecksilberelektrode nicht zu geben.

Dies wird durch Resultate eigener Sondierungen bestätigt. Nach unseren Erfahrungen besteht aber auch beim Arbeiten mit ansteigender negativer Spannung nach der Elektrolyse eine Aussicht auf den angestrebten Empfindlichkeitsgewinn für den Technetiumnachweis nicht. Hierbei nämlich beobachtet man jedenfalls an schwefelsauren Pertechnetatlösungen lediglich ein spärliches Stromsignal bei - 1,23 V. Ohne Zweifel erweist sich dieses

angesichts der an eine dem Bedarf entsprechende Bestimmungsmethode für Technetium zu stellende Empfindlichkeitsanforderung als zu schwach.

Infolge dieser Feststellungen erhob sich die Frage, wie es denn mit der Anhäufungsbereitschaft des Technetiums an der HMDE nach Reaktion des Pertechnetats mit einem geeigneten Reagenz steht. In der Erwägung, daß das Radioelement mit Rhodanidionen stabile Komplexe zu bilden vermag /4, 5/, die auch im Sauren beständig sind, sollte deshalb das Depositionsverhalten des Technetiums in Gegenwart von Rhodanid untersucht werden.

Bei den ins Auge gefaßten Tests war indes eine zu hohe Lösungsacidität zu vermeiden, da bei einem pH, dessen Wert weniger als 1 beträgt, selbst an der spannungslosen Elektrode chemische Umsetzung des Elektrodenquecksilbers mit Pertechnetat (unter Bildung von Technetiummetall) eintritt /6/. In dem zu wählenden Grundelektrolyt mußte demnach die vorhandene Säuremenge - um es nicht zu unerwünschter Reaktion kommen zu lassen - so bemessen sein, daß das pH mindestens 2 betrug. Die in den Versuchslösungen eingestellte Säurekonzentration war aus diesem Grunde in keinem Fall höher als 0,01 n.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Die ausgeführten Experimente zeigten nun, daß bereits nach kurzweiligem Belassen einer unter  $-0,4\text{ V}$  Spannung stehenden stationären Quecksilberelektrode in einer Pertechnetat sowie Rhodanid enthaltenden, mäßig sauren Lösung tatsächlich ein beachtliches voltammetrisches Signal bei  $-1,27\text{ V}$  zustandekommt. In Figure 1 ist graphisch dargestellt, wie sich die Höhe dieses Signals mit dem angelegten Elektrodenpotential ändert. Von der größten erzielbaren Signalthöhe (bei  $-0,3\text{ V}$ ) unterscheidet sich die beim benutzten Arbeitspotential von  $-0,4\text{ V}$  erreichte nicht wesentlich. Das Arbeiten bei  $-0,4\text{ V}$  ist sogar vorzuziehen, da das gegebene Maximum unmittelbar auf der oberen Kante des steilen Funktionsanstiegs liegt. Denn bei kleinen Potentialabweichungen unterliegt die hier vorhandene Empfindlichkeit keinen nennenswerten Schwankungen. Welchen Empfindlichkeitszuwachs die Präsenz des Rhodanid-Ions im Vergleich mit Experimenten ohne dieses mit sich bringt, demonstriert Figur 7. Aus Meßdaten, die nach wiederholten Erhöhungen der Pertechnetatkonzentration (0,2 bis  $1\text{ ng Tc pro ml}$ ) an einer definierten



Lösung erhalten wurden, errechnete sich ein Korrelationskoeffizient ( $r$ ) von 0,9965, der das für derart niedrige Elementkonzentrationen nicht geringe Linearitätsmaß der Meßwertserie ausdrückt. Die auf diese Weise erfaßbaren Technetiumkonzentrationen reichen herab bis zu etwa 0,2 ng pro Milliliter Grundlösung, was einer Molarität von  $2 \times 10^{-9}$  entspricht.

Wie man in Figur 2 sieht, hat die Lösungsacidität auf den Verlauf einer zu ermittelnden Eichfunktion durchaus ihren Einfluß. Bemerkenswerterweise geht die Eichgerade nur im Falle  $\text{pH} \sim 2,4$  durch den Nullpunkt des Diagramms. Bei  $\text{pH} \sim 2,6$  sind die Meßpunkte in ihrer Gesamtheit nach höheren, bei  $\text{pH} \sim 2,4$  nach niedrigeren Stromwerten hin verschoben, wobei die Linearität nahezu gewahrt bleibt.

Aus Figur 3 geht hervor, daß die Höhe des DP-voltammetrischen Peaks mit der gewählten Anreicherungszeit linear ansteigt. Liegen jedoch größere Technetiummengen vor, so flacht der Anstieg infolge begrenzter Adsorptionskapazität der Elektrodenoberfläche nach einer gewissen Zeit ab und nimmt bei deren vollständigen Belegung einen konstant bleibenden Maximalwert an. Die auf den im Diagramm enthaltenen Daten basierende Abschätzung ergibt bei 10 Minuten Depositionsdauer eine untere Erfassungsgrenze von etwa 0,06 ng Tc pro ml.

Welche Rolle das Rhodanid-Ion bei der Methode im einzelnen spielt, ist noch nicht geprüft. Es steht aber fest, daß in schwefelsauren Lösungen Pertechetat durch Thiocyanat in den violett gefärbten Tc(V)-Thiocyanat- (nach /7, 8/ von der Zusammensetzung  $[\text{Tc}(\text{SCN})_6]^-$ ) und teilweise auch Tc(IV)-Thiocyanatkomplex (nach /8, 9/ ein  $[\text{Tc}(\text{SCN})_6]^{2-}$ -Ion) umgewandelt wird /4, 5/. Möglicherweise ist der Anreicherungsseffekt durch Adsorption des Technetiums am Quecksilbertropfen eben in Gestalt eines dieser oder gar beider genannten Komplexe zu erklären. Da sich der Tc(V)-Komplex allerdings bei einem Elektrodenpotential von 0,3 bis 0,4 V (vs. Normalwasserstoffelektrode) zum Tc(IV)-Komplex reduzieren läßt /8/, liegt die Vermutung nahe, daß sich an der angenommenen Adsorption vorwiegend, wenn nicht sogar ausschließlich, letztere Spezies beteiligt. Aus der Beobachtung, daß nach stattgefunderer Deposition bei -0,4 V das voltammetrische Signal erst erscheint, wenn die sich in negative Potentialrichtung ändernde Elektrodenspannung -1,27 V erreicht, läßt sich der

Schluß ziehen, daß dieses durch Reduktion der abgeschiedenen Technetiumspezies zustandekommt.

#### 4.1 Signalverstärkung durch Zusatz von Perrhenat

Ein gegenüber dem Technetium-Peak nur wenig nach negativeren Potentialen verschobenes voltammetrisches Signal (bei - 1,32 V) liefert unter den genannten Versuchsbedingungen das homologe Perrhenat. Indes kommt Rhenium in Proben aus dem nukleartechnischen Bereich praktisch nicht vor, weshalb eine Störung der Analyse durch dieses gewöhnlich nicht befürchtet werden muß. Außerdem ist seine spezifische Signalstärke rund 30mal geringer als die des Technetiums. So machen sich 100 ng Perrhenat in der Grundlösung allein noch nicht bemerkbar. Im Gegenteil wirkt sich eine begrenzte Perrhenatmenge, die ohne Technetium kein Signal gibt, auf die geschilderte Bestimmung sogar vorteilhaft aus, da ihre Anwesenheit offensichtlich eine ins Gewicht fallende Verstärkung des Tc-Signals mit sich bringt. Die Potentiallage des Signals wird von diesem Effekt, für den uns eine Erklärung fehlt, nicht berührt. Wie Figur 4 erkennen läßt, beträgt das optimale Rheniumquantum in der Meßlösung ca. 80 ng. Wird dieser Betrag wesentlich überschritten (120 ng oder mehr Perrhenat), so ist die darüberhinaus immer noch stattfindende Signalintensivierung allerdings nicht mehr der Tc-Konzentration proportional. Wie es scheint, kann mit Hilfe der zur Debatte stehenden Rhodanidmethode im Prinzip auch Rhenium bestimmt werden.

Die beobachtete Wirkung des Rheniums verleitete dazu, die Meßfolge an einer nacheinander mit noch geringeren Pertechetatspuren aufgestockten Lösung unter Hinzufügen der günstigsten Menge von 80 ng Rhenium zu wiederholen. Die hierbei nach jeweils nur 2 Minuten Depositionsdauer erhaltenen DP-Voltammogramme gibt in Bestätigung des mit Rhenium erzielbaren reproduzierbaren Empfindlichkeitsgewinns Figur 5 wieder. Der aus den eingesetzten Technetiumspuren und den zugehörigen Meßdaten errechnete Korrelationskoeffizient  $r$  beträgt 0,9991. Ca. 50 pg Technetium pro ml (d.s.  $5 \times 10^{-10}$  M Tc) dürften sich mit Hilfe dieses Verfahrens bei relativ kurzer Anreicherungszeit noch einwandfrei nachweisen lassen (siehe Figur 6).

## 4.2 Weitere Beobachtungen

Für die Höhe des elektroanalytischen Signals ist die vorgelegte Rhodanidmenge keineswegs ohne Belang. In Figur 7 haben wir die registrierten Meßwerte in Abhängigkeit von der Rhodanidkonzentration aufgetragen. Danach durchläuft die meßbare Signalthöhe bei  $[\text{SCN}^-] = 6,7 \times 10^{-4} \text{ M}$  ein Maximum. Dies gilt für Proben mit und ohne Rheniumzusatz gleichermaßen. Die mit einer weiteren Zunahme der Rhodanidkonzentration nunmehr einhergehende Signalthöhenverminderung scheint nach vorläufigen Ergebnissen auf einer rhodanidbedingten Zurückdrängung des den voltammetrischen Peak hervorrufenden Reduktionsvorganges zu beruhen, nicht dagegen auf einer Behinderung des Depositionsprozesses.

Anstelle von Schwefelsäure eignet sich als Grundelektrolyt nicht weniger auch verdünnte Salzsäure oder Perchlorsäure. Auch bei Verwendung dieser Säuren führt ein Zusatz von Perrhenat zu erwähnter Verbesserung der Sensitivität. Im Gegensatz dazu hat der Einsatz von Salpetersäure und wohl auch die Gegenwart von Nitraten eine erhebliche Peakverbreiterung mit stark streuenden Analyseergebnissen zur Folge.

Eine relativ starke Empfindlichkeitseinbuße zieht die erhöhte Belastung der Probenlösung mit Chloriden nach sich (siehe Figur 8). Die Hauptursache dafür bildet sehr wahrscheinlich der Umstand, daß vermehrte Gehalte an Salzen allgemein die Lösungsviskosität erhöhen, wodurch gemäß der Stokes-Einsteinschen Beziehung (Viskosität  $\times$  Diffusionskoeffizient = constant) der beim voltammetrischen Vorgang so wichtige Diffusionskoeffizient und damit auch die Spitzenstromstärke abnehmen. Die Entstehung von Koordinationsverbindungen zwischen Chlorid und Tc(IV) wird dabei allenfalls eine untergeordnete Rolle spielen. Jedenfalls ist der signalschwächende Einfluß von Sulfat vergleichbarer Konzentrationen, wie Figur 9 erkennen läßt, deutlich stärker ausgeprägt.

Der durch größere Begleitsalzmengen verursachte Empfindlichkeitsverlust macht die beabsichtigte Technetiumbestimmung in Proben verhältnismäßig konzentrierter Kochsalzlösungen ( $\geq 2$ -molar), welche im Rahmen von Auslaugversuchen an verglasten Spaltprodukten anfallen, ohne einträgliche Modifizierung des Verfahrens praktisch unmöglich. Erste Versuche jedoch eines

Lösungsaustausches ohne Unterbrechung der Elektrodenspannung nach der Anreicherungsphase, worüber nach Abschluß gesondert berichtet werden soll, versprechen im Hinblick auf eine einfache Eliminierung dieser gravierenden Störung Erfolg.

Für eine weitere Empfindlichkeitsverbesserung etwa durch Vergrößerung der im Meßmodus verwendeten Pulsamplitude läßt der in Figur 10 gezeigte relativ flache Verlauf der Spitzenstrom-Pulsamplitude-Kurve kaum einen Spielraum. Hingegen kann nach Figur 11 grundsätzlich noch durch Erhöhung der Spannungsvorschubgeschwindigkeit während der voltammetrischen Phase für eine Anhebung der Sensitivität der Methode gesorgt werden.

5. Literatur

- /1/ L. Astheimer, K. Schwochau; J. Electroanal. Chem. 14, 240/1 (1967)
- /2/ J. Y. Lewis, J. P. Zodda, E. A. Deutsch, W. R. Heinemann; Anal. Chem. 55, 708/13 (1983)
- /3/ H. Ruf, M. Friedrich; The Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, March 5 - 9, 1984; Atlantic City, N. J., USA
- /4/ C. E. Crouthamel; Anal. Chem. 29, 1756/60 (1957)
- /5/ F. Jasim, R. J. Magee, C. L. Wilson; Talanta 2, 93 (1959)
- /6/ G. B. S. Salaria, C. L. Rulfs, P. J. Elving; J. Chem. Soc. 1963, 2479
- /7/ K. Schwochau, H. H. Pieper; Inorg. Nucl. Chem. Letters, 4, 711/3 (1968)
- /8/ K. Schwochau, L. Astheimer, H. J. Schenk; J. Inorg. Nucl. Chem. 35, (7) 2249/57 (1973)
- /9/ H. S. Trop, A. Davidson, A. G. Jones, M. A. Davis, D. J. Szalda, S. L. Lippard; Inorg. Chem. 19, 1105/10 (1980)

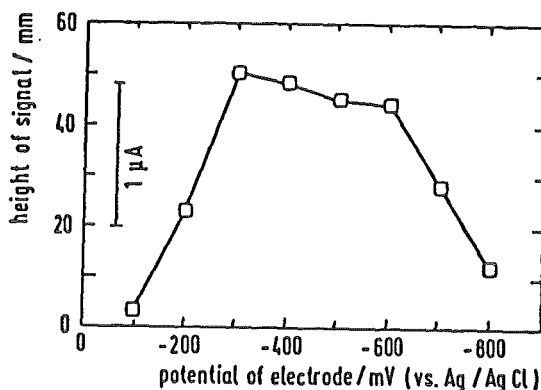


Fig. 1

Einfluß des während der Anreicherungsphase anliegenden Elektrodenpotentials auf die Höhe des strippingvoltammetrischen Peaks.

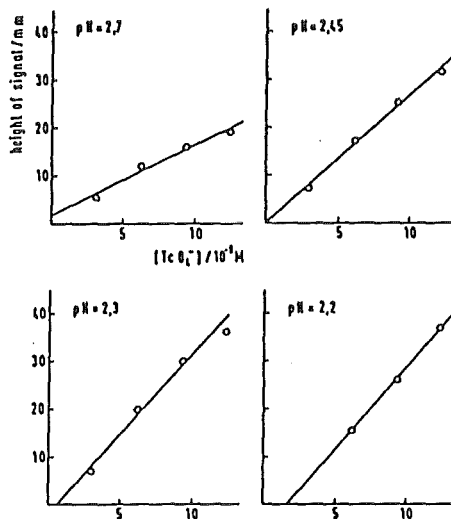


Fig. 2

Verlauf der Eichfunktion bei unterschiedlichen Werten für das Lösungs-pH.

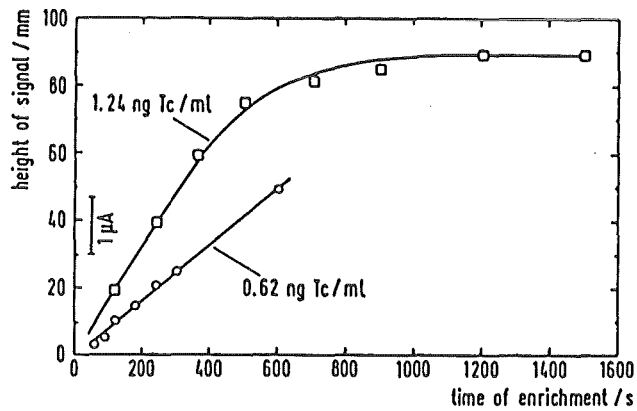


Fig. 3

Abhängigkeit der nach potentiostatischer Technetiumabscheidung an der HMDE in Gegenwart von Rhodanid gemessenen Reduktionspeakhöhe von der Depositionszeit.

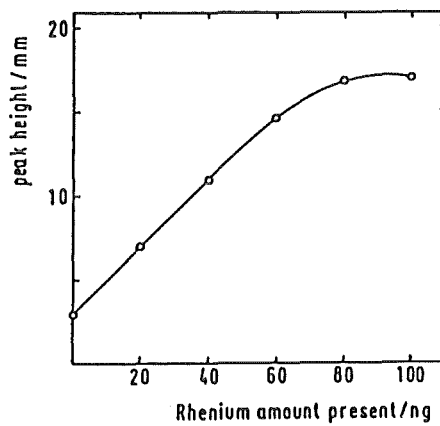


Fig. 4

An einer Lösung gegebener Rhodanid- und Pertechnetatkonzentration nach potentiostatischer Abscheidung an der HMDE gemessene Peakhöhen bei unterschiedlichen Rhenium-Gehalten.

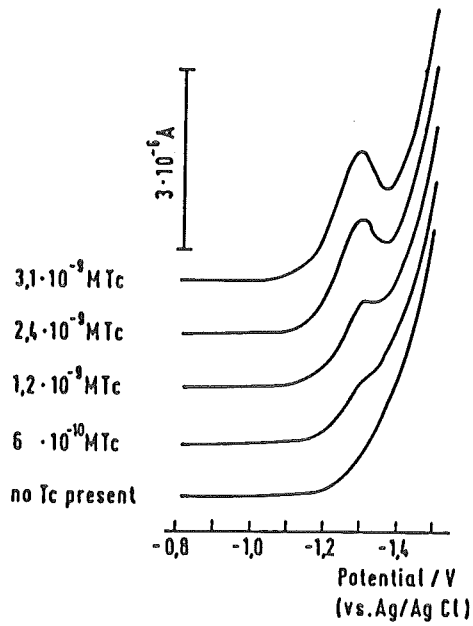


Fig.5

DP-Voltammogramme schwach schwefelsaurer Lösungen mit unterschiedlichen Tc(VII)-Konzentrationen. (Zwecks Klarheit sind die Kurven übereinandergezeichnet).

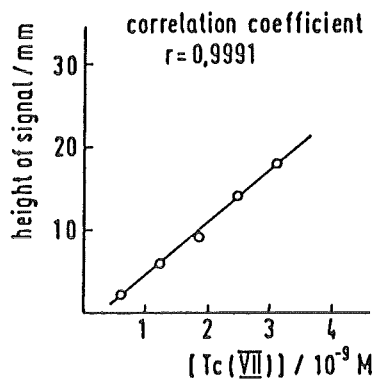


Fig. 6

Nach potentiostatischer Abscheidung an der HMDE bei Anwesenheit von Rhodanid und Perrhenat registrierte Reduktionspeakhöhen von Lösungen mit unterschiedlichen Pertechneatkonzentrationen.



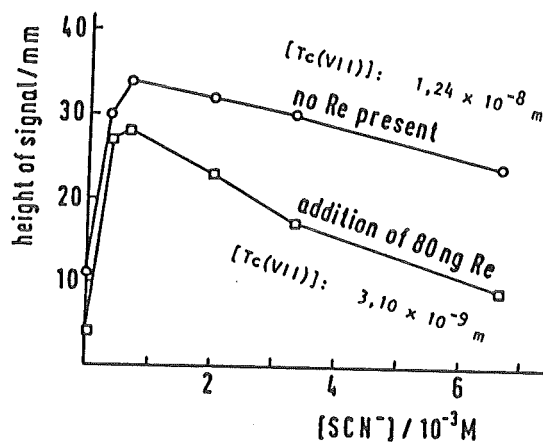


Fig. 7

Einfluß der Rhodanidkonzentration auf die Höhe des voltammetrischen Technetium-Signals in Lösungen mit und ohne Rheniumzusatz.

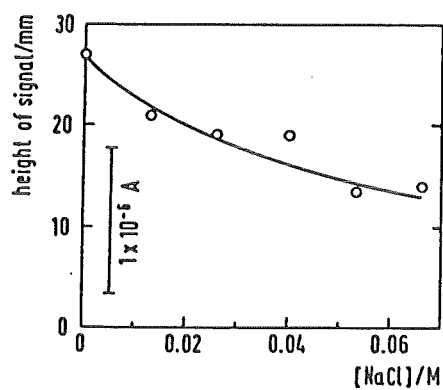


Fig. 8

Abhängigkeit der strippingvoltammetrischen Peakhöhe des Technetiums in schwach saurer, rhodanidhaltiger Lösung von der Natriumchloridkonzentration.

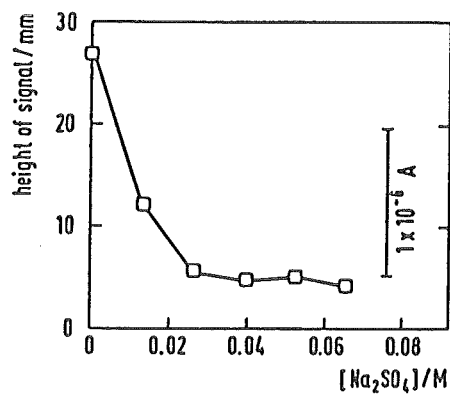


Fig.9

Abhängigkeit der strippingvoltammetrischen Peakhöhe des Technetiums in schwach saurer, rhodanidhaltiger Lösung von der Natriumsulfatkonzentration.

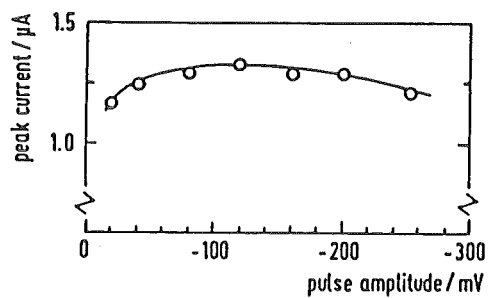


Fig.10

Einfluß der Pulsamplitude auf den Spitzenstrom des Technetiums nach Anreicherung in schwach saurer, rhodanidhaltiger Lösung.

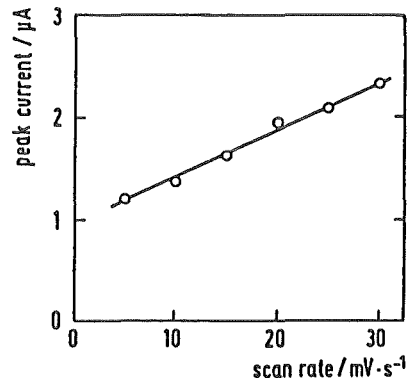


Fig. 11

Einfluß der Spannungsvorschubgeschwindigkeit auf den Spitzenstrom des Technetiums nach Anreicherung in schwach saurer, rhodanidhaltiger Lösung.