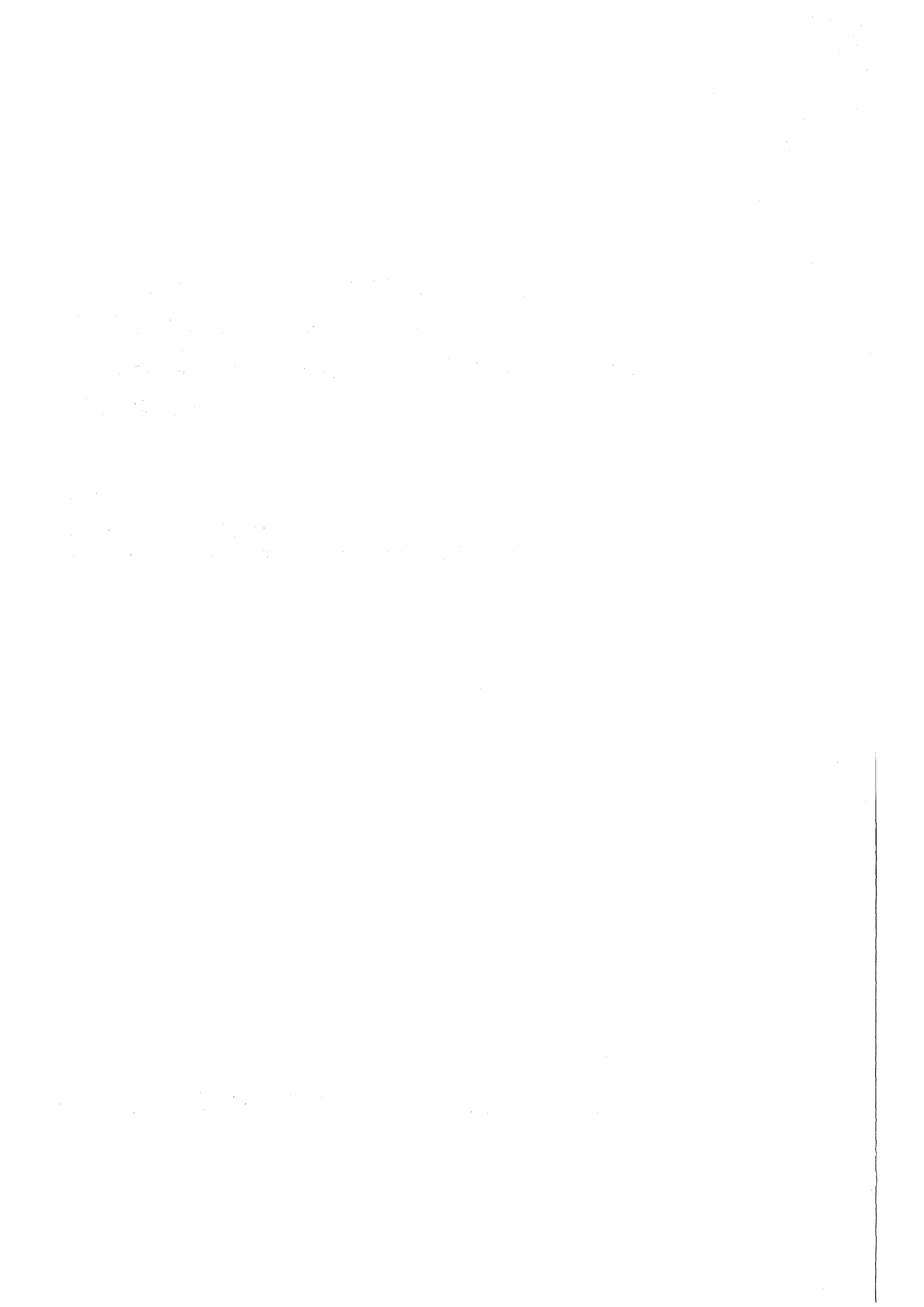


**KfK 4089  
Mai 1986**

**Quantitative Bestimmung kleiner  
Technetium-Mengen durch  
inverse chronopotentiometrische  
Analyse**

**H. Ruf  
Institut für Radiochemie  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4089

PWA-15/86

Quantitative Bestimmung kleiner Technetium-Mengen  
durch inverse chronopotentiometrische Analyse

H. Ruf

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Quantitative Bestimmung kleiner Technetium-Mengen durch inverse chronopotentiometrische Analyse

### Zusammenfassung

Niedrige Pertechnetat-Konzentrationen ( $10^{-7}$  M · L<sup>-1</sup> und weniger) können im Anschluß an eine bei -700 mV (vs. Ag/AgCl) aus 0,01 N-saurer Lösung getätigte elektrolytische Anreicherung an der Glaskohlenstoffelektrode durch chronopotentiometrisch kontrollierte Reoxidation quantitativ bestimmt werden. Die Reoxidation, in deren Verlauf an der Elektrode ein Potential von etwa 560 mV herrscht, läßt sich sowohl galvanostatisch als auch stromlos mit Ce(IV) als Oxidationsmittel durchführen. Da mit Tc(IV) die für Tc(VII) charakteristische Potential-Zeit-Kurve nicht erhalten wird, erlaubt die Methode die analytische Unterscheidung zwischen den beiden Oxidationsstufen.

Quantitative determination of small amounts of technetium by inverse chronopotentiometric analysis

### Summary

Low concentrations of pertechnetate ( $10^{-7}$  M · L<sup>-1</sup> or less) can be quantitatively determined by chronopotentiometric reoxidation of the element previously enriched on a glassy carbon electrode from a 0.01 n acid solution at -700 mV (vs. Ag/AgCl). Reoxidation, during which an electrode potential of about 560 mV is dominating, may be performed either galvanostatically or without any current flow, if Ce(IV) is used as the oxidant. If, instead of Tc(VII), Tc(IV) is present, the potential-time-curve characteristic for Tc(VII) is not obtained. This fact allows the analytical distinction of both oxidation states.

## 1. Einführung

Bei der inversen chronopotentiometrischen Analyse wird die zeitabhängige Potentialänderung einer Arbeitselektrode verfolgt, an welcher wie in der Inverspolarographie das zu bestimmende Element zuvor durch potentiostatische Reduktion, also elektrolytisch, angereichert worden ist. Jagner und Graneli /1/ haben den Potentialverlauf, der von der galvanostatisch oder chemisch bewerkstelligbaren Reoxidation der abgeschiedenen Spezies geprägt wird, im Hinblick auf die damit verbundenen spurenanalytischen Möglichkeiten als erste näher untersucht. Die für die Ermittlung der Stoffkonzentration maßgebliche Größe ist hier die für die Wiederauflösung der abgeschiedenen Materialmenge benötigte sogenannte Transitionszeit, d.h. die Dauer, während der ein durch die Stoffpräsenz gegebenes elektrisches Potential aufrechterhalten bleibt.

Beeindruckende Beispiele für die Nützlichkeit der Methode liefern vor allem die mit letzterer bei relativ geringem apparativen Aufwand durchführbaren eleganten Simultanbestimmungen von Zink, Kadmium, Blei und Kupfer geringer Konzentrationen ( $10^{-7}$  M) /1/, wie auch von Wismuth, Thallium und Gallium /2/ an der Quecksilberdünnschichtelektrode (TFME).

Als Elektrodenmaterial der Wahl gilt bei dieser Analysenmethode bekanntlich das Quecksilber, welches infolge Amalgambildung die Metallabscheidung, nicht zuletzt auch die Einstellung eines charakteristischen Elektrodenpotentials begünstigt.

Indes bedarf es keineswegs immer der Abscheidung als Metall sowie der Amalgambildung für das Zustandekommen spezifischer und analytisch verwertbarer Potential-Zeit-Funktionen. Beispielsweise lassen sich Nickel und Kobalt nach Voranreicherung in Form ihrer Dimethylglyoxim-Verbindungen durch bloße Adsorption an der TFME ebenfalls mittels der chronopotentiometrischen Strippinganalyse nebeneinander erfassen /3/. Unter der in diesem Fall reduzierenden Kraft eines mit konstanter Stärke fließenden elektrischen Stromes werden auch hierbei die beiden im Adsorbat angehäuften Elemente bei jeweils sich selbst einstellenden diskreten Elektrodenpotentialen nacheinander gestrippt.

Bei eigenen Experimenten konnten nun ähnliche Beobachtungen mit dem Technetium an der reinen Glaskohlenstoffelektrode (GCE) gemacht werden, an welcher sich dieses, wie früher berichtet /4/, inversvoltammetrisch empfindlich bestimmen läßt. Wie bei diesem Verfahren erfolgt die der potentiometrischen Wiederauflösung an der unbeschichteten GCE vorausgehende potentiostatische Anreicherung des Elements bei  $-700$  mV (vs. Ag/AgCl). Mit Beginn der Reoxidation des dabei wahrscheinlich metallisch (jedenfalls ohne Legierungsbildung) abgeschiedenen Technetiums nimmt die Elektrode ein bis zur vollständigen Oxidation der verantwortlichen Substanz konstant bleibendes Potential an. Wie in der vorliegenden Arbeit erläutert wird, sind die auftretenden Transitionszeiten reproduzierbar und im Prinzip für eine analytische Anwendung geeignet.

## 2. Das inversvoltammetrische Verhalten des Technetiums an der GCE

Mit Hilfe der anodischen Strippingvoltammetrie lassen sich Bestimmungen des Technetiums in sauren Lösungen mit großer Nachweisempfindlichkeit an der reinen Glaskohlenstoffelektrode durchführen /4/, ohne daß spezielle Reagenzien zur Grundlösung gegeben werden müssen. Die cyklovoltammetrische Untersuchung einer Tc(VII)-Lösung läßt an dieser Elektrode in verdünnter (0,01 N-)Schwefelsäure bei  $-600$  mV einen irreversiblen Reduktionspeak, und bei  $+560$  mV einen ebenso irreversiblen, jedoch beträchtlich stärkeren Oxidationspeak erkennen (siehe Abb. 1). Am anodischen Peak fällt auf, daß sein Aussehen charakteristisch ist für eine elektroaktive Spezies, welche - wie nach einer Amalgambildung an der HMDE - an die Elektrode gebunden ist. Zusammen mit der vergleichsweise großen Peakhöhe spricht dies für eine Abscheidung und somit für eine stattfindende Anreicherung des Technetiums. Da indessen das Signal, wie ferner festgestellt wurde, dann nicht auftritt, wenn der vorausgegangene kathodische Spannungsvorschub schon vorzeitig, z.B. bei  $-200$  mV abgebrochen wird, ist desweiteren zu folgern, daß sich die Deposition des Technetiums im Zuge der bei etwa  $-600$  mV vor sich gehenden Reduktion abspielt. In Bestätigung der Annahme einer Anreicherung erhöht sich denn auch das anodische Stromsignal nach Anwendung eines Elektrolysepotentials von  $-700$  mV gemäß unternommenem Experiment linear mit der zur Anreicherung angesetzten Zeit. Wendet man nun bei der polarographischen Messung, während der sich die Spannung in anodische Richtung ändert, das Prinzip der differentiellen Pulstechnik an, so werden exzellent entwickelte peakförmige Stromsignale erhalten (siehe Abb. 2), worauf sich das inversvoltammetrische Verfahren für die erwähnte Technetiumbestimmung an der GCE gründet.

### 3. Bemerkungen zum Einsatz der chronopotentiometrischen Strippinganalyse

Nach erfolgter Anreicherung kann nun zur eigentlichen Bestimmung des Radioelementes an die Stelle der Inversvoltammetrie die Technik des auch sogenannten galvanostatischen Lösens treten. Vorteile, welche die elektroanalytische Variante jedenfalls an der HMDE meistens bietet, bestehen insbesondere in dem breiten Linearitätsbereich, der bezüglich der Abhängigkeit der Transitionszeit  $\tau$  von der Analytkonzentration existiert, wie auch darin, daß der Verlauf der Eichlinie von der Kinetik des Elektrodenprozesses unabhängig ist /5/. Zudem unterliegt bei diesem Verfahren im Gegensatz zur anodischen Strippinganalyse dem Strippingprozeß gewöhnlich die gesamte elektrolytisch abgeschiedene Materialmenge, was der erreichbaren Empfindlichkeit grundsätzlich zugute kommt.

Trotz der bei Oberflächenadsorptionen im Zusammenhang mit Stripping-Techniken stets besonders zu berücksichtigenden begrenzten Kapazität kann mit genügend kleinen Konzentrationen die gewünschte lineare Beziehung zum Analysensignal in einem angemessenen Konzentrationsbereich gewahrt bleiben. Bereits bei der Inversvoltammetrie mit der GCE gerade am Beispiel des Technetiums gesammelte positive Erfahrungen geben dieser Überlegung Recht.

### 4. Galvanostatische Reoxidation des abgeschiedenen Technetiums

Die galvanostatische Reoxidation des bei -700 mV an der GCE abgeschiedenen Technetiums führte bei einem bewährten Lösungs-pH von 2 zu den in Abb. 3 gezeigten inversen chronopotentiometrischen Kurven. Am Potential von etwa 560 mV, bei dem die fragliche Spezies oxidiert wird, läßt sich diese erkennen. Praktisch ist dieses identisch mit dem des im entsprechenden Cyklovoltammogramm in Erscheinung tretenden Oxidationspeaks (siehe Abb. 1).

Weil zu jeder herrschenden Stromdichte eine bestimmte Transitionszeit gehört, muß die am günstigsten wirkende Stromstärke im Versuch festgestellt werden. 30  $\mu$ A beträgt das für Technetium gefundene Optimum.

Das beim betreffenden Potential auftretende interessante Zeitintervall  $\tau$  erweist sich ohne Zweifel als der Technetiumkonzentration proportional. Dies wird in Abb. 4 demonstriert, in welcher die zu den unterschiedlichen Tc-Konzentrationen gehörenden Transitionszeiten aufgetragen sind. Die Abbildung vermittelt auch eine Vorstellung von der Reproduzierbarkeit der Meßdaten.



Bei der Auswertung der Potential-Zeit-Kurven ergaben sich die Transitionszeiten aus den Abständen der Schnittpunkte der Kurventangenten, die nach dem in Abb. 5 gezeigten Schema graphisch ermittelt wurden.

Gerade im Falle vorliegender geringer Elementkonzentrationen kommt es bei der potentiometrischen Strippinganalyse auf eine genaue Registrierung der rasch verlaufenden Potential-Zeit-Funktion an. Unter anderem darin sowie in der Speicherung der Werte bestanden die wichtigsten Aufgaben des bei den Versuchen eingesetzten Rechners, wobei die mit Hilfe eines geeigneten Rechnerprogramms in Gestalt von Potential-Zeit-Diagrammen angefallenen Ergebnisse auf dem Monitor zunächst geprüft und schließlich nach dem Plotten mittels eines Druckers quantitativ ausgewertet werden konnten.

Kürzere Transitionszeiten als die in den Diagrammen gezeigten ergeben sich bei vorhandenen noch niedrigeren Elementkonzentrationen. Zu der größeren Genauigkeit, deren es bei ihrer Auswertung bedarf, verhilft die Dehnung der Zeitskala mit einer damit verknüpfbaren Vermehrung der pro Zeiteinheit getätigten Potentialmessungen. Vor allem nach verlängerten Anreicherungszeiten läßt sich damit die Nachweisgrenze erheblich senken. Lösungen mit Technetiumkonzentrationen von  $10^{-7} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$  liefern mit Hilfe dieser Modifizierungen noch einwandfrei verwertbare Diagramme. Bemühungen um Versuchsbedingungen für eine mit der Methode erzielbare noch niedrigere Erfassungsgrenze sind im Gange.

##### 5. Chemische Reoxidation des abgeschiedenen Technetiums

Wie in den klassischen Beispielen des Zinks, Kadmiums, Bleis und Kupfers, die sich bei ihrer Bestimmung durch potentiometrische Strippinganalyse auch chemisch, nämlich mit Quecksilber(II)-Ionen reoxidieren lassen, kann im Falle des Technetiums an der GCE die Reoxidation anstatt galvanostatisch ebenso chemisch geschehen. Als hierfür geeignetes Oxidationsmittel stellte sich das Cer(IV) heraus. In Abb. 6 sind die anlässlich der Reoxidation mit Ce(IV) erhaltenen Potential-Zeit-Diagramme dargestellt. Wie erwartet, entspricht das hierbei herrschende Reaktionspotential dem, bei welchem auch die galvanostatische Reoxidation stattfindet.

Auch bei der chemischen Oxidation sind, wie Abb. 7 zeigt, die beobachteten Transitionszeiten der Konzentration des Technetiums in der Lösung proportional. Würde man mit einer niedrigeren Ce(IV)-Konzentration als der verwendete-

ten (0,01 N) arbeiten, so ließen sich auf diese Weise vermutlich auch beträchtlich kleinere Tc-Mengen erfassen.

#### 6. Einfluß der Anreicherungszeit auf die Transitionszeit

Welchen Einfluß die Anreicherungszeit auf die meßbare Transitionszeit ausübt, macht Abb. 8 deutlich. Danach besteht in Bezug auf die vorgesehene Empfindlichkeitssteigerung offensichtlich noch Spielraum. Auch eine Verringerung der Stromstärke dürfte sich in diesem Sinne vorteilhaft auswirken, da sie eine Senkung der Reaktionsgeschwindigkeit nach sich zieht.

#### 7. Störung des Verfahrens - Einfluß anderer Elemente

Selbstredend wird die Bestimmung von allen Stoffen, die die Technetiumabscheidung infolge ihrer Oxidations- oder sonstigen Wirkung beeinträchtigen, gestört. Auch ist mit einem unkontrollierten Reoxidationsverlauf zu rechnen.

Aufgrund der bestehenden Homologie zum Rhenium findet nicht zuletzt sein Verhalten hier Interesse. Wie das Cyklovoltammogramm einer Re(VII)-Lösung (siehe Abb. 9) nach Anlegen von -700 mV Elektrolysespannung anhand des markanten Reoxidationspeaks erkennen läßt, zeigt auch dieses Element an der GCE einen Anreicherungseffekt. Dem gegenüber Technetium um etwa 120 mV ins Negative verschobenen Stromsignal entspricht die bei der galvanostatischen Potentiometrie deutlich sichtbare Stufe bei etwa 370 mV (siehe Abb. 10). Unter noch nicht näher definierten experimentellen Bedingungen, sicher aber bei einer um ca. eine Größenordnung kleineren Stromstärke läßt sich dieser Befund für die Rheniumbestimmung wahrscheinlich ausnützen. Eine Veränderung durch die Anwesenheit vergleichbarer Perrhenatmengen erleiden Stripping-Potentiogramme des Technetiums nicht. Dagegen vereiteln große (> 10-fache) Rheniumüberschüsse - vermutlich infolge Blockierung der Elektrodenfläche - brauchbare Technetium-Meßresultate. Beim Versuch einer gleichzeitigen Bestimmung von Technetium und Rhenium werden wohl die anscheinend nicht unwesentlich unterschiedlichen Reoxidationsgeschwindigkeiten berücksichtigt werden müssen.

Von größerer analytischer Bedeutung ist indessen, daß Technetium in Form von Tc(IV), jedenfalls wenn es als Chlorokomplex vorliegt, unter den genannten Versuchsbedingungen keiner elektrolytischen Abscheidung unterliegt, sich auch während der Phase des reoxidierenden Strippings indifferent verhält und

somit nicht stört. Abb. 11 enthält zwei Potential-Zeit-Diagramme von Kaliumchloridlösungen, die mit identischen Mengen Tc(IV) ohne bzw. mit  $H_2O_2$ -Behandlung (zwecks Oxidation zu Tc(VII)) versetzt waren. Mit reinem Tc(IV) vollzieht sich im Gegensatz zu Tc(VII) unmittelbar nach Einsetzen der galvanostatischen Oxidation ein beträchtlicher Potentialsprung, der jedoch von dem für Tc(VII) spezifischen Plateau unterbrochen wird, sobald dieses zugegen ist. Damit ist angezeigt, daß mit entsprechenden Vorkehrungen sogar beide Oxidationsstufen bestimmt werden können. Über die begonnenen Untersuchungen zum Ausbau dieser interessanten und auch gefragten Möglichkeit wird noch berichtet.

Keine Störung verursachen auch Ru(III), Fe(III), Sb(III), Zr(IV), Mn(II) und Zn(II), wenn ihre Konzentrationen die des Technetiums nicht um Größenordnungen überschreiten. Die Elemente Kupfer, Cadmium und Blei hingegen stören und müssen getrennt werden (z.B. durch Extraktion mit Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff). Mo(VI) und W(VI) vermindern die meßbaren Transitionszeiten, ein Effekt, der in geringem Maße auch in Gegenwart von U(VI) auftritt. Auch Gehalte von Sulfat (1 M) und Nitrat (0,1 M) bringen kürzere Transitionszeiten mit sich. In chloridhaltigen (1 M) Lösungen tritt lediglich eine schwache Verschiebung des Reoxidationspotentials in negative Richtung ein.

## 8. Experimentelles

Die bei den Experimenten benutzte Instrumentenanordnung erläutert Abb. 12. Zur Zusammenstellung der Meßzelle dienten von Metrohm gelieferte Ausrüstungen wie die Rotierende Scheibenelektrode (RDE) 628 etc. Als elektrische Meßvorrichtung sowie zur Erzeugung konstanter Spannungen und Ströme gelangte der von EG+G Princeton Applied Research gelieferte Potentiostat-Galvanostat PAR 173 zum Einsatz. Dieser wurde mit Hilfe des Interfaces PAR 276 über eine passende Schnittstelle von einem Computer aus gesteuert. Die zum Interface kompatible Software war vom Gerätehersteller mitgeliefert worden.

9. Literatur

- /1/ D. Jagner, A. Graneli; Anal. Chim. Acta, 83, 19/26 (1976)
- /2/ C. Labar, L. Lamberts; Anal. Chim. Acta, 132, 23/33 (1981)
- /3/ H. Eskilsson, C. Haraldsson; Anal. Chim. Acta, 175, 79/88 (1985)
- /4/ H. Ruf, M. Friedrich; The Pittsburgh Conference and Expos. on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 5-9 March 1984, Atlantic City, N.J., No. 252
- /5/ Ch. Z. Brajnina, V.M. Vdovina; Zavod. Lab., 38, 1043 (1972)

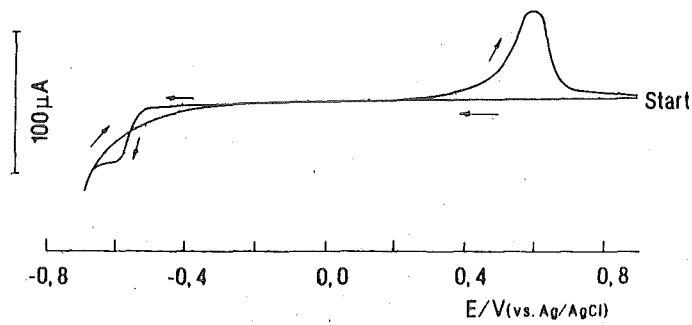


Abb. 1 Cyklovoltammogramm einer  $4,6 \times 10^{-4}$  M Tc(VII)-Lösung an der GCE. Grundelektrolyt:  $0,01$  N- $H_2SO_4$ . Scan-Geschwindigkeit:  $25$  mV/s.

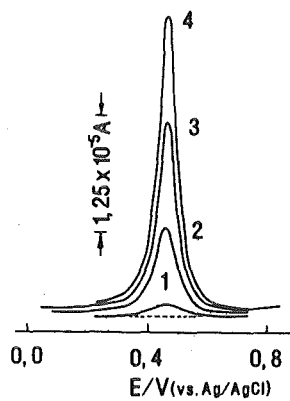


Abb. 2 DP-Voltammogramme von Tc(VII)-Lösungen verschiedener Konzentrationen nach elektrolytischer Anreicherung an der GCE bei  $-800$  mV. Grundelektrolyt:  $0,1$  N- $H_2SO_4$ . Pulsamplitude:  $90$  mV. Scan-Geschwindigkeit:  $15$  mV/s. Anreicherungszeit:  $2$  min. Scan-Richtung: anodisch.  
1:  $4,65 \times 10^{-8}$  M Tc; 2:  $9,3 \times 10^{-8}$  M Tc; 3:  $1,39 \times 10^{-7}$  M Tc;  
4:  $1,86 \times 10^{-7}$  M Tc, gestrich. Linie: Grundelektrolyt ohne Tc.

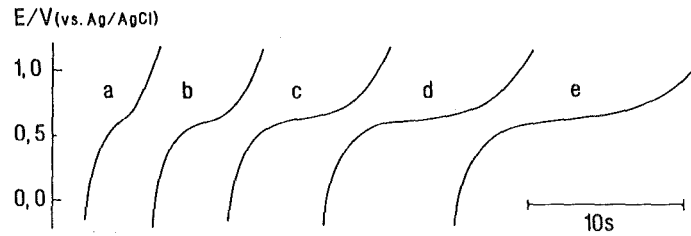


Abb. 3 Potential-Zeit-Diagramme, registriert bei der galvanostatischen Reoxidation des Technetiums in 0,01 N  $H_2SO_4$  nach potentiostatischer Anreicherung an der GCE bei -700 mV (vs. Ag/AgCl). Stromstärke: 30  $\mu A$   
Tc(VII)-Konzentrationen:  
a:  $9,32 \times 10^{-7}$  M; b:  $1,86 \times 10^{-6}$  M; c:  $2,79 \times 10^{-6}$  M;  
d:  $3,73 \times 10^{-6}$  M; e:  $4,66 \times 10^{-6}$  M;  
Anreicherungszeit: 5 min.

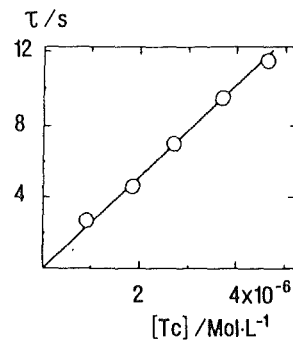


Abb. 4

Bei der galvanostatischen Reoxidation des an der GCE angereicherten Technetiums registrierte Transitionszeiten in Abhängigkeit von der Tc(VII)-Konzentration. Stromstärke: 30  $\mu A$ . Tc-Anreicherung durch potentiostatische Reduktion bei -700 mV. Anreicherungszeit: 5 min. Grundelektrolyt: 0,01 N- $H_2SO_4$ .

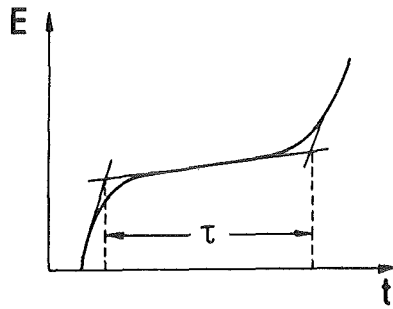


Abb. 5 Graphische Ermittlung der Transitionszeit  $\tau$

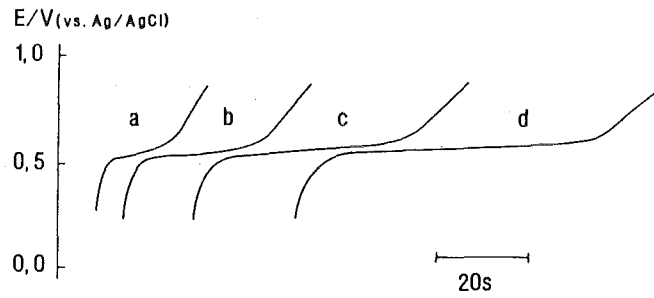


Abb. 6 Potential-Zeit-Diagramme, registriert bei der stromlosen Reoxidation des Technetiums mit Ce-IV in 0,01 N  $H_2SO_4$  nach potentiostatischer Anreicherung an der GCE bei -700 mV (vs. Ag/AgCl). Ce-IV-Konz.: 0,01 N.  $TcO_4^-$ -Konzentrationen: a:  $4,66 \times 10^{-6}$  M; b:  $9,32 \times 10^{-6}$  M; c:  $1,39 \times 10^{-5}$  M; d:  $1,86 \times 10^{-5}$  M; Anreicherungszeit: 5 min.

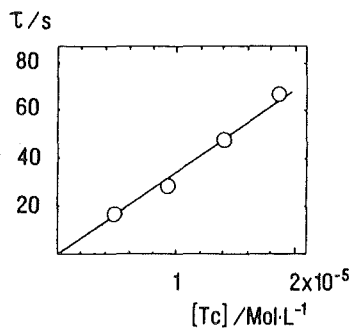


Abb. 7

Bei der chemischen Reoxidation des an der GCE angereicherten Technetiums registrierte Transitionszeiten in Abhängigkeit von der Tc(VII)-Konzentration. Oxidationsmittel: 0,01 N Ce(IV). Tc-Anreicherung durch potentiostatische Reduktion bei -700 mV. Anreicherungszeit: 5 min. Grundlösung: 0,01 N- $H_2SO_4$ .

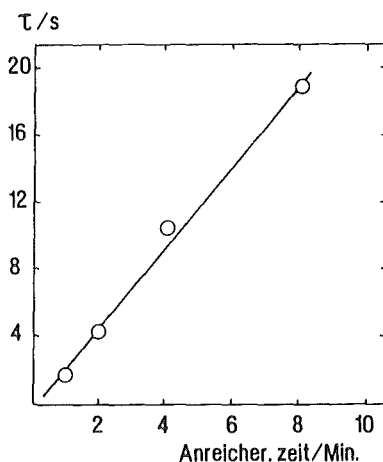


Abb. 8 Abhängigkeit der bei der galvanostatischen Reoxidation des angereicherten Technetiums an der GCE beobachteten Transitionszeit von der Anreicherungszeit. Stromstärke: 30  $\mu\text{A}$ . Tc(VII)-Konzentration:  $4,76 \times 10^{-6}$  M. Rotationsgeschwindigkeit der GCE während der Anreicherungsphase: 1000 U $\mu\text{M}$ . Grundlektrolyt: 0,01 N- $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Oberfläche der GCE: 7,06  $\text{mm}^2$ .

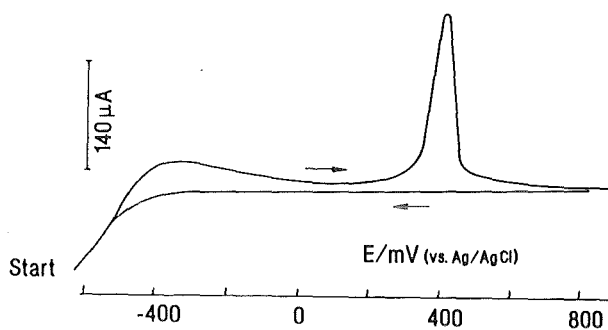


Abb. 9 Cyklovoltammogramm einer Perrhenatlösung an der GCE nach 5-minütiger Anreicherung bei  $-700$  mV. Grundlösung: 0,01 N- $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Re-Konzentration ca.  $4 \times 10^{-4}$  M. Scan-Geschwindigkeit: 25  $\text{mV/s}$ .

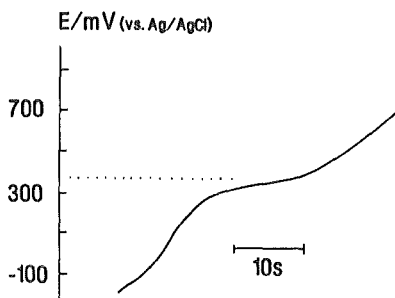


Abb. 10 Potential-Zeit-Diagramm, registriert bei der galvanostatischen Reoxidation des Rheniums in 0,01 N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach potentiostatischer Anreicherung an der GCE bei  $-700$  mV. Stromstärke: 4  $\mu\text{A}$ . Re-Konzentration ca.  $4 \times 10^{-4}$  M. Anreicherungszeit: 2 min.



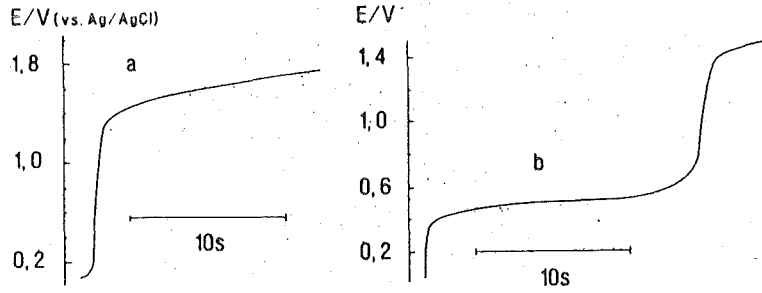


Abb. 11 Potential-Zeit-Diagramme einer  $1,5 \times 10^{-5}$  M Tc(IV)-Lösung in 1 M KCl (pH 2,0) an der GCE vor (a) bzw. nach (b) der Oxidation zu Tc(VII) mit  $H_2O_2$ . Dauer der Anreicherungs elektrolyse jeweils 5 min. Elektrolysepötenzial -700 mV (vs. Ag/AgCl).

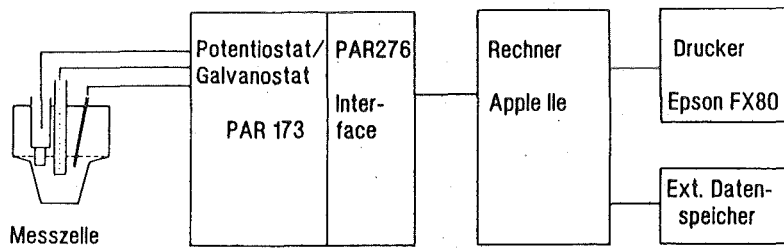


Abb. 12 Schematische Darstellung der Versuchsanordnung