

KfK 4639
November 1989

**Inversvoltammetrie des
Technetiums im
Tetraphenylarsoniumchlorid-
Chloroform-Extrakt am
hängenden Quecksilbertropfen**

S. El-Reefy, H. Ruf, K. Schorb
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 4639

Inversvoltammetrie des Technetiums
im Tetraphenylarsoniumchlorid-Chloroform-Extrakt
am hängenden Quecksilbertropfen

S. El-Reefy*), H. Ruf und K. Schorb

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

Zusammenfassung

Zur selektiven strippingvoltammetrischen Bestimmung von Technetiumspuren wird das Radioelement im 7-wertigen Zustand mit 0,01M Tetraphenylarsoniumchlorid/Chloroform aus der wässrigen Probenlösung extrahiert. Die elektrolytische Anreicherung am hängenden Quecksilbertropfen (HMDE) bei ca. -1,6 V (vs. Ag/AgCl), sowie die inversvoltammetrische Messung mittels der DP-Technik erfolgt zur Vermeidung einer Rückextraktion in der Chloroformphase selbst, welche mit wässriger 0,5M NaOH bei Zusatz von Ethanol als Lösungsvermittler alkalisch gemacht wird. Bei der Zusammensetzung der verwendeten Grundlösung (Chloroform : 0,5M NaOH : Ethanol = 1:0,25:1,6) liegt das gut ausgebildete Stromsignal bei -0,26 V (vs. Ag/AgCl). Zwecks Auswertung der Messdaten nach der Additionsmethode wird die erforderliche Standardzugabe direkt an der organischen Phase getätigt, was aufgrund der Vollständigkeit der Tc-Extraktion zulässig ist. Die Erfassungsgrenze liegt bei $3 \cdot 10^{-8}$ M Tc. Nach Oxidation zum Tc-VII kann grundsätzlich auch ein vorhandener Tc-IV-Anteil extrahiert und ermittelt werden.

Stripping Voltammetry of Technetium in the Tetraphenylarsonium-chloride-Chloroform Extract at the Hanging Mercury Drop Electrode

Summary

With the aim of selective stripping voltammetric determination of technetium traces, the radioelement in its +7 state has been separated from interfering substances by solvent extraction with 0.01M tetraphenylarsoniumchloride/chloroform prior to the electroanalytical measurement. In order to avoid back extraction enrichment at the hanging mercury drop electrode (HMDE) by application of a deposition voltage of about -1.6 V (vs. Ag/AgCl), as well as DP cathodic stripping voltammetry has been carried out in the chloroform phase which was made alkaline by the addition of 0.5M sodium hydroxide solution and ethanol as a solubility mediating agent. With the applied composition of the measuring solution (chloroform : 0.5M NaOH : ethanol = 1:0,25:1,6) a well developed current signal at -0.26 V (vs. Ag/AgCl) has been observed. For evaluation of the sampled data according to the standard addition method, standard technetium amounts are directly added to the organic phase. This is allowed, due to the fact that technetium extraction from aqueous sample solution is practically complete. The detection limit was found to be $3 \cdot 10^{-8}$ M Tc. After oxidation to Tc-VII, also technetium originally present as Tc-IV can be ex-tracted and quantified by this way.

*) Ständige Adresse von Frau Dr. S. El-Reefy:
Hot Lab Center, AEA, Cairo, Egypt

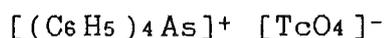
1. Einführung

Technetium, das in Form des langlebigen Spaltprodukt nuklids Tc-99 ($T_{1/2} = 2,1 \cdot 10^5$ Jahre) in nicht unerheblichen Mengen in Kernreaktoranlagen entsteht*), kann außer durch Messung seiner Radioaktivität noch mit verschiedenen anderen analytischen Methoden quantitativ erfaßt werden. Grundsätzlich bereichert dies die Möglichkeiten der Kontrolle, die u. a. zur Vermeidung von Kontaminationen geboten ist. Auch die Elektroanalyse bietet diesbezüglich hilfreiche Alternativen an. So lassen sich mittels einer Quecksilberelektrode strippingvoltammetrisch gerade Spurenkonzentrationen dieses Radioelementes recht gut bestimmen, was zuerst an alkalischen [2], später dann unter beachtlichem Zugewinn an Nachweisempfindlichkeit auch an sauren Lösungen [3] gezeigt worden ist. Die hierbei gegebene Selektivität allerdings läßt zu wünschen übrig. Sie wird schon wegen der möglichen Mitabscheidung anderer Metalle an der Elektrode auch nicht immer durch den vielfach bewährten Lösungsaustausch zwischen dem Anreicherungsschritt und der sich daran anschließenden Meßphase ausreichend verbessert. Abhilfe könnte da u.U. der Einsatz chemisch modifizierter Elektroden schaffen, von welchen einige auf Nichtquecksilberbasis auch hinsichtlich des Technetiums mit Erfolg getestet wurden [4 - 8]. Will man nichtsdestoweniger auf die bekannten Vorzüge, die das klassische Elektrodenmetall im Vergleich zu anderen Materialien immerhin hat, nicht verzichten, so ist für die Gewährleistung der Selektivität die chemische Vorabtrennung des Technetiums Bedingung. Diese Trennung indes sollte im Interesse einer unkomplizierten Bestimmung tunlichst nur einen minimalen Aufwand erfordern.

Als eine der am einfachsten zu bewerkstelligenden Trenntechniken

*) Bei einem Abbrand von 34 000 MWd/t spaltbares Material sind es 863 g bzw. $5,5 \cdot 10^{11}$ Bq Tc-99 pro t [1].

gilt auch für das Technetium die Lösungsmittlextraktion. Günstigerweise verbindet sich mit dieser bekanntlich sogar eine ungewöhnlich hohe Selektivität, wenn das Radioelement als Tetraphenylarsoniumpertechnetat



extrahiert wird [9]. Zu einem praktisch quantitativen Übergang in die organische Phase führt die Extraktion aus verdünnten mineral-sauren Lösungen ($K_a \approx 10^3$) [10].

Durch geeignete Kombination mit dem effektvollen und doch simplen Trennverfahren der strippingvoltammetrischen Technetiumbestimmung an der stationären Quecksilberelektrode (HMDE) zur notwendigen Selektivität zu verhelfen, ist nun naheliegend. Außerdem empfiehlt sich dabei, die Strippingvoltammetrie zwecks Umgehung der lästigen Rückextraktion aus der Chloroformphase in letzterer selbst zu tätigen, etwa so wie an der HMDE auch Kadmium-, Blei-, Thallium- und Indiumspuren nach ihrer Vorisolierung durch Extraktion mit Diethyldithiocarbamat inversvoltammetrisch direkt in der organischen Lösung gemessen worden sind [11]. Die bereits unlängst im Umriß beschriebene [12] Verwirklichung dieses Konzeptes ist Gegenstand des vorliegenden Berichtes.

2. Experimentelles

Elektroanalytische Ausrüstung (Metrohm-Geräte) mit Zubehör:

Polarograph: Polarecord 506;
Meßplatz: VA-Stand 663;
Steuergerät: VA-Controller E 608;
Arbeitselektrode: HMDE (Multi-Mode-Elektrode)

Bezugselektrode: System Ag/AgCl (ges. LiCl / Ethanol)
Hilfselektrode: Stab aus Glaskohlenstoff;

Angaben zur Meßtechnik:

Modus: DP; Pulsamplitude: 40 - 50 mV;
Spannungsvorschubgeschwindigkeit: 20 - 25 mV·s⁻¹;

Säuregehalt der wässrigen Extraktionslösung:

pH ≈ 2

Zusammensetzung der Solventextraktionslösung:

0,01 M TPAC/Chloroform

Zusammensetzung der Meßlösung:

0,01 M TPAC/Chloroform : Ethanol : 0,5 M NaOH = 1 : 1,6 : 0,25

Entlüftung der Meßlösung:

mit Stickstoffgas (99,999 % N₂), zwecks Sättigung mit den
in der Meßlösung vorliegenden Lösungsmitteln wird dieses durch
ein Gemisch von Chloroform und Ethanol geleitet.

Angaben über das verwendete Technetium:

Nuklid / Halbwertszeit: Tc-99 / T_{1/2} = 2,1·10⁵ a

Herkunft: Amersham-Buchler

Vorliegende chem. Form: Ammoniumpertechnetat (NH₄TcO₄)

Reinheitsgrad der verwendeten Reagenzien (Merck):

TPAC p.A.

Chloroform p.A.

Ethanol für die Spektroskopie, "Uvasol"

Natriumhydroxid p.A.

bidest. Wasser

3. Ergebnisse und Erläuterungen

Die getätigten Sondierungen zeigten, daß mit an TPAC gebundenem Pertechnetat in Chloroform vorzüglich auswertbare Strippingvoltammogramme registriert werden. Übereinstimmend mit rein wässrige Lösungen betreffenden Angaben, wonach das Pertechnetat an der HMDE nur in alkalischem Medium Stromsignale liefert [2] (bei Messungen im Sauren ist ein Zusatz von Rhodanid erforderlich [3]), wurden solche auch im TPAC-Chloroformextrakt nur nach Versetzen mit Alkali erhalten. Sehr gut ausgeprägt erschienen die Inversvoltammogramme, wenn die Konzentration der von uns hierbei benutzten und als wässrige Lösung hinzugegebenen Natronlauge in der resultierenden organischen Mischphase ca. 0,04 M (entsprechend einem rechnerisch sich ergebenden pH von 12,6) betrug. Die unentbehrliche Lösungsvermittlung wird leicht durch einen Ethanolzusatz erzielt. Zur Sicherstellung einer einheitlichen Flüssigphase erwies sich ein Volumenverhältnis von Chloroform : wasser. NaOH : Ethanol = 1 : 0,25 : 1,6 als günstig. Dies und der genannte Alkalibedarf führten zur Verwendung von 0,5M NaOH.

Nach der elektrolytischen Technetiumabscheidung, die am ergiebigsten bei Anlegen einer Elektrodenspannung von -1,6 V (vs. Ag/AgCl) ist, registriert man DP-Strippingvoltammogramme mit einer markanten Stromspitze bei -0,28 V (s. Abb. 1). Die Höhe der Letzteren nimmt bei steigender Metallionenkonzentration, wie auch bei Verlängerung der Anreicherungszeit mit guter Reproduzierbarkeit linear zu (s. Abbn. 2 und 3). Niedrigere sowie höhere Abscheidenspannungen als -1,6 V bringen geringere Signalausbeuten mit sich (Abb. 4). Die oberhalb des optimalen Depositionspotentials eintretende Signalschwächung mag mit Folgeschritten des Reduktionsvorganges zusammenhängen, mit dem wir uns nicht näher befassten. Bemerkenswert ist hier indes, daß bei der Polarographie w ä s s e r i g e r natronalkalischer Tc-VII-lösungen Halbstufenpo-

tentiale von -0,8 und -1,1 V beobachtet werden, die zu den Übergängen Tc-VII \rightarrow Tc-V bzw. Tc-V \rightarrow Tc-IV gehören [13]. Das zur Anreicherung benutzte Reduktionspotential in alkalihaltigem Chloroform könnte deshalb durchaus die Abscheidung des Technetiums als schwerlösliches Dioxid (TcO_2) bewirken, was Astheimer und Schwochau im Falle der von ihnen betriebenen Inversvoltammetrie in Natronlauge annehmen, wo sie auf der HMDE einen braunen Belag konstatierten [2]. Negativere Elektrolysepotentiale lassen eher nicht zur Deposition neigende (da lösliche) Spezies unterer Oxidationsstufen erwarten, was die Signalhöheneinbuße (Abb. 4) erklären dürfte.

Die erzielbare Nachweisempfindlichkeit erhöht sich nicht unerheblich mit der Pulsamplitude (s. Abb. 5) und der Spannungsvorschubgeschwindigkeit (s. Abb. 6). In der Regel arbeiteten wir mit einer Pulsamplitude von 40 mV, sowie mit einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von $15 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Damit kann eine Tc-Konzentration von $3 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ in der Meßlösung gerade noch erfaßt werden. Da aber noch bei einer TPAC- CHCl_3 -Menge von nur $1/10$ des wässerigen Volumens die Tc-Extraktion praktisch quantitativ verläuft [10], besteht in diesem Arbeitsschritt die Möglichkeit einer zusätzlichen Anreicherung.

Im Prinzip gestattet die hier beschriebene Methode auch eine analytische Unterscheidung zwischen Pertechnetat und Tc-IV, da bei Extraktion aus salzsaurer Lösung in Anwesenheit von Salpetersäure ($[\text{HNO}_3] = 3\text{M}$) ausschließlich Pertechnetat in die Chloroformphase geht [14]. Jedenfalls ist nach der z.B. mit Wasserstoffperoxid rasch zu bewerkstelligen Oxidation zum Pertechnetat auch Tc-IV bestimmbar.

Zur Auswertung der Strippingvoltammogramme, die nach der Standardadditionsmethode vorgenommen wurde, gaben wir sehr kleine

Volumina (etwa 20 μL) einer wässrigen Technetiumlösung bekannter Konzentration direkt in die organische Meßlösung. Die erwiesene Vollständigkeit der Tc-Extraktion rechtfertigt die vereinfachte Verfahrensweise.

4. Verhalten anderer Elemente bei der Extraktion

Mit TPAC/ CHCl_3 aus saurer Lösung extrahierbar sind eine Reihe von Anionen vom Typ XY_4^- , z.B. ReO_4^- , ClO_4^- , IO_4^- , sowie die Chloro- und Bromo-Goldkomplexe AuCl_4^- bzw. AuBr_4^- [15]. Letztere zwei Verbindungen lassen sich durch Reduktion mit H_2O_2 entfernen [16]. Die Extraktion des Perjodats wird verhindert durch Reduktion zum Jodid mittels SO_2 . Mit Perrhenat, das im Zusammenhang mit der TPAC-Extraktion nicht getestet wurde, wird an der amalgamierten Goldelektrode in verdünnt schwefelsaurer wässriger Lösung nach elektrolytischer Anreicherung bei -800 mV ein DP-inversvoltammetrischer Peak bei -280 mV registriert [17]. Die Eliminierung der durch Molybdän verursachten Störung gelingt, wenn die Extraktion aus alkalischer Lösung erfolgt [16], wobei sich das Technetium ebenfalls praktisch vollständig und frei von Molybdän in der organischen Phase vorfindet [18].

5. Literatur

- [1] H. O. Haug; KfK 1945 (1974).
- [2] L. Astheimer, K. Schwochau;
J. Electroanal. Chem., 14. 240 (1967).
- [3] M. Friedrich, H. Ruf; J. Electroanal. Chem., 198. 261 (1986).
- [4] J.M. Torres-Llosa, H. Ruf, K. Schorb, H.J. Ache;
Anal. Chim. Acta, 211. 317 (1988).
- [5] R. Dick, H. Ruf, H.J. Ache; KfK 4415 (1988).
- [6] R. Dick, H. Ruf, H.J. Ache; Electroanalysis, 1. 81/5 (1989).
- [7] R. Dick, H. Ruf, H.J. Ache; KfK 4524 (1989).
- [8] H. Ruf, K. Schorb; KfK 4634 (1989).
- [9] S. Tribalat, J. Beydon; Anal. Chim. Acta, 8. 22 (1953).
- [10] N. Souka, A. Sayed Ali; J. Radioanal. Chem., 26. 271 (1975).
- [11] J. Labuda, M. Vanickova; Anal. Chim. Acta, 208. 219 (1988).
- [12] S. El-Reefy, H. Ruf, K. Schorb; 2nd. Karlsruhe Intern. Conf.
on Anal. Chem. in Nucl. Technology, Karlsruhe, June 5 - 9,
1989; poster no. 23.
- [13] L. Astheimer, K. Schwochau; J. Electroanal. Chem., 8. 382/9
(1964).
- [14] R.N. Singh, A. Krüger, K.H. Lieser; Radiochimica Acta, 26.
197/8 (1979).
- [15] E. Anders; "The Radiochemistry of Technetium",
NAS-NS-3021 (1960), p. 5.
- [16] G.W. Parker, W.J. Martin; ORNL-870 (1950).
- [17] H. Ruf, M. Friedrich; Anal. Chem., 56. 1740/1 (1984).
- [18] H. Koch, H. Kupsch, B. Fabian;
Z. Chem. [Leipzig], 19. 136/7 (1979).

Anhang

(Abbildungen)

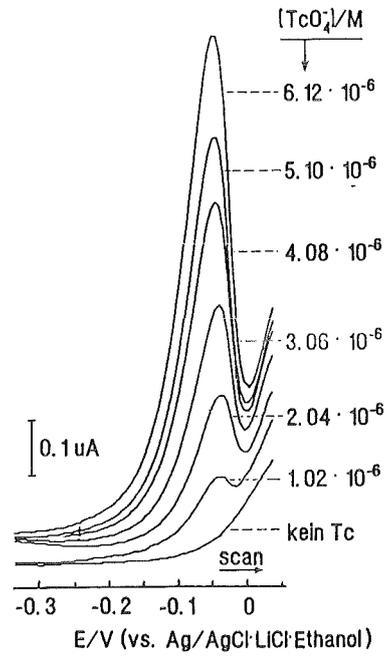


Abb. 1

DP-Inversvoltammogramme von Pertechnetat unterschiedlicher Konzentrationen in der organischen Meßlösung
(Chloroform : Ethanol : 0,5M NaOH = 1 : 1,6 : 0,25)
 $dE/dt = 15 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; $E_{\text{Depos}} = -1,60 \text{ V}$; $t_{\text{Depos}} = 2 \text{ Min.}$; $U_{\text{DP}} = 40 \text{ mV}$

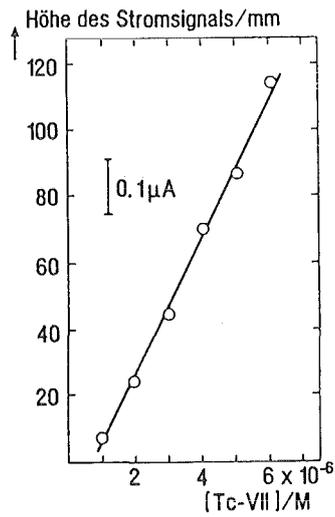


Abb. 2

Höhe der in Abb. 1 gezeigten inversvoltammetrischen Stromsignale in Abhängigkeit von der Tc(VII) -Konzentration.

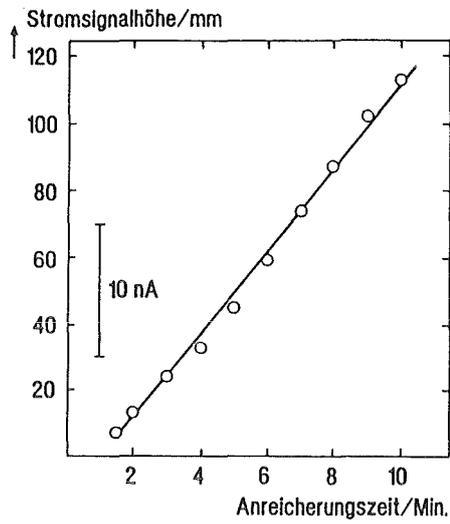


Abb. 3

Höhe der inversvoltammetrischen Stromsignale in Abhängigkeit von der Anreicherungszeit.

$[Tc-VII] = 4,4 \cdot 10^{-7}M$; $U_{DP} = 30 \text{ mV}$; $dE/dt = 15 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

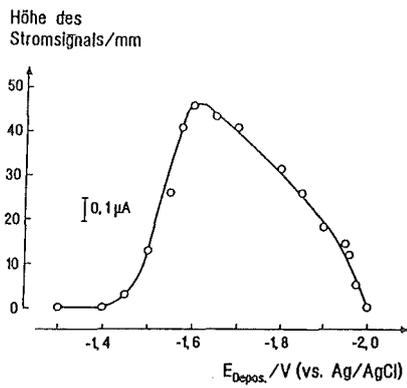


Abb. 4

Abhängigkeit der inversvoltammetrischen Stromsignale von der Anreicherungs-
spannung.

$[Tc-VII] = 4,4 \cdot 10^{-7}M$; $U_{DP} = 30 \text{ mV}$; $dE/dt = 15 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

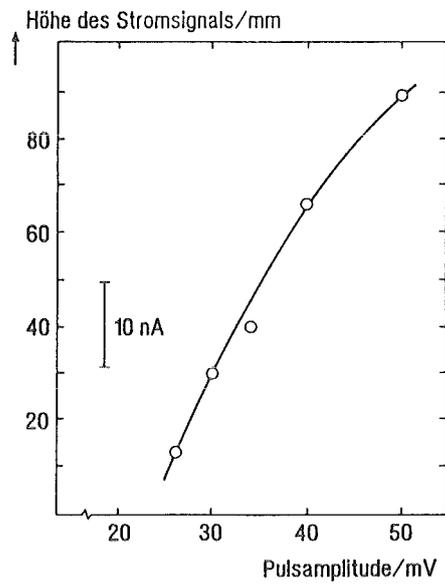


Abb. 5

Einfluß der Pulsamplitude U_{DP} auf die Höhe der inversvoltammetrischen Stromsignale.
[Tc-VII] = $4.4 \cdot 10^{-7}M$; $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

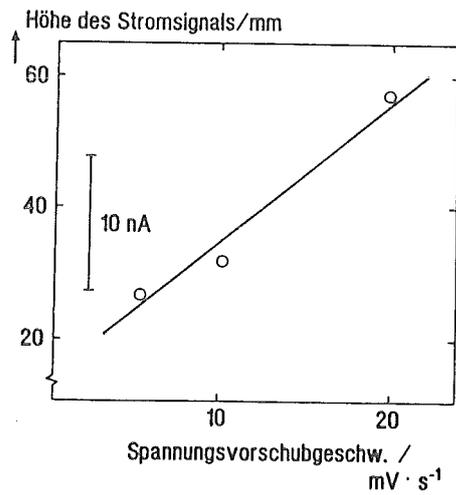


Abb. 6

Einfluß der Spannungsvorschubgeschwindigkeit dE/dt auf die Höhe der inversvoltammetrischen Stromsignale.
[Tc-VII] = $4.4 \cdot 10^{-7}M$; $U_{DP} = 30 \text{ mV}$