

Профессор
И.Н.Бекман

ТЕХНЕЦИЙ

Учебное пособие

Лекция 6. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТЕХНЕЦИЯ

Очевидно, что прогресс химии технеция в значительной степени зависит от чувствительности аналитических методов детектирования этого элемента, эффективности его отделения и точности определения этого элемента.

В данной лекции мы рассмотрим качественный и количественный анализ технеция.

1. КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ

Некоторые свойства технеция (β -радиоактивность, склонность к комплексообразованию, наличие характерных полос поглощения рентгеновского излучения и УФ- и ИК-света и др.) могут быть использованы для качественного определения технеция. Наиболее надежны физические и физико-химические методы анализа.

1.1 Физические и физико-химические методы идентификации технеция

1.1.1 Радиометрический метод

Простой метод определения технеция основан на идентификации его изотопов по энергии излучений и периоду полураспада. Определение ^{95m}Tc и ^{99m}Tc обычно проводится по их γ -активности, а определение ^{99}Tc - по β -активности на сцинтилляционном счетчике,

Так как в практике аналитической химии применяются в основном ^{99}Tc и ^{99m}Tc , ниже будут рассмотрены способы идентификации лишь этих изотопов.

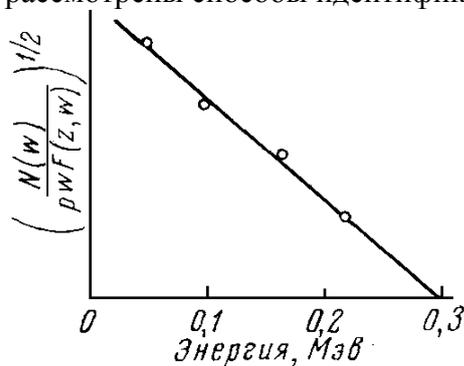


Рис. 1. График Кюри для β -излучения изотопа ^{99}Tc : $N(w)$ - число β -частиц с энергией w ; p - момент движения β -частицы; $F(z, w)$ - кулоновский фактор

Очевидный метод детектирования и определения ^{99}Tc основан на его β -активности. Удельная активность ^{99}Tc $3,7698 \times 10^4$ распадов в мин и на микрограмм. ^{99}Tc испускает только β -излучение и не испускает γ -квантов. Однако низкая энергия излучения ($E_{\text{макс}} = 292$ кэВ) создаёт некоторые трудности при определении технеция из-за самопоглощения излучения в образце, обратного рассеяния β -частиц и геометрии счёта.

Образец технеция следует готовить самым тщательным образом. Лучший метод – электроосаждение на тонкой пластинке слюды или плёнке коллоида. Плёнку делают электропроводной, напыляя на неё золото. Торцовым счётчиком с тонким окном можно определить 0,1 мг ^{99}Tc . Применение низкофонового счётчиков увеличивает чувствительность на два-три порядка величины (такую аппаратуру используют для определения технеция в урановой руде или морской воде). Высокую эффективность счёта можно достигнуть с помощью газо-проточного счётчика, тогда как жидкосцинтилляционный счётчик более предпочтителен, если образцы растворимы в сцинтилляционной жидкости.

^{99m}Tc определяют по γ -линии 0,141 МэВ и периоду полураспада 6,04 часа с помощью γ -спектрометра, счетчиков Гейгера-Мюллера или γ -сцинтилляционных счетчиков. γ -Спектр ^{99m}Tc изображен на **Рис. 2**. Радиометрический метод является единственным физическим методом идентификации ^{99m}Tc .

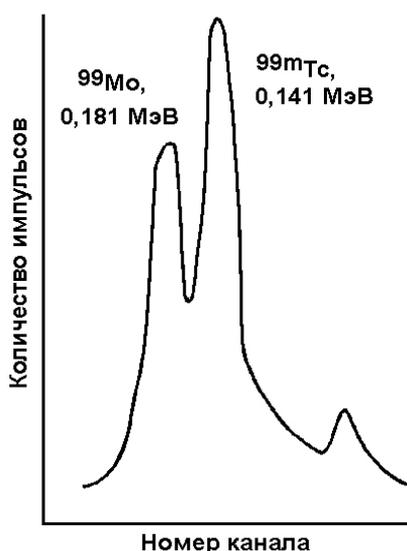


Рис. 2. γ -Спектры изотопов ^{99}Mo и ^{99m}Tc

В настоящее время радиометрические методы довольно часто применяются и для определения радиоактивных примесей в технеции. Например, с помощью γ -спектрометра можно идентифицировать такие примеси, как ^{99}Mo , ^{103}Ru , ^{137}Cs и др.

1.1.2 Масс-спектрометрический метод

Метод был применен для идентификации технеция при выделении последнего из тепловыделяющих элементов реактора первой атомной электростанции. Масс-спектрограмма технеция представлена на **Рис. 3**. Определение проводили на масс-спектрометре с 60-градусным магнитным полем и камерой радиусом 20 см. Нанесение на иридиевый эмиттер производили микропипеткой в виде водного раствора пертехнетата аммония. После нагревания эмиттера при 400° в токе водорода для восстановления технеция до металла ионный источник с пробой помещали в масс-спектрометр, где при $1600-1800^\circ$ возникали ионы Tc^+ .

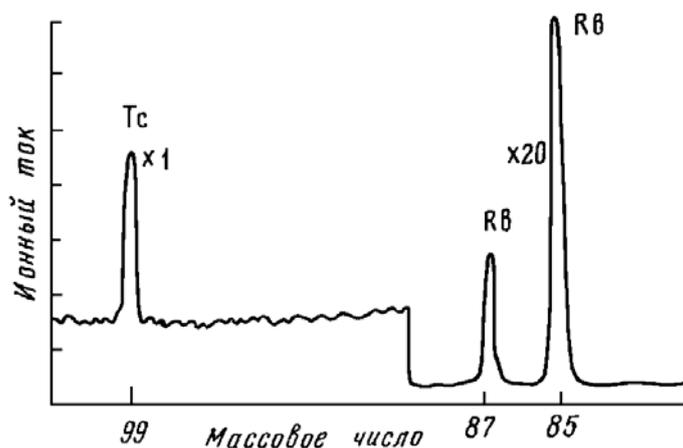


Рис. 3. Масс-спектрограмма Tc ($A=99$) и Rb ($A=85$ и 87), добавленного к эмиттеру, при температуре эмиттера 1900°

1.1.3 Спектральный метод

Для спектрального открытия технеция используют спектр технеция в области волн $882,98-229,81$ нм. Спектральный метод позволяет открывать до 10^{-7} г Tc .

Рентгено-эмиссионный метод позволяет идентифицировать миллиграммовые количества технеция на фоне значительно больших количеств молибдена с помощью рентгено-эмиссионного метода. На **Рис. 4** представлена рентгенограмма смеси технеция и молибдена.

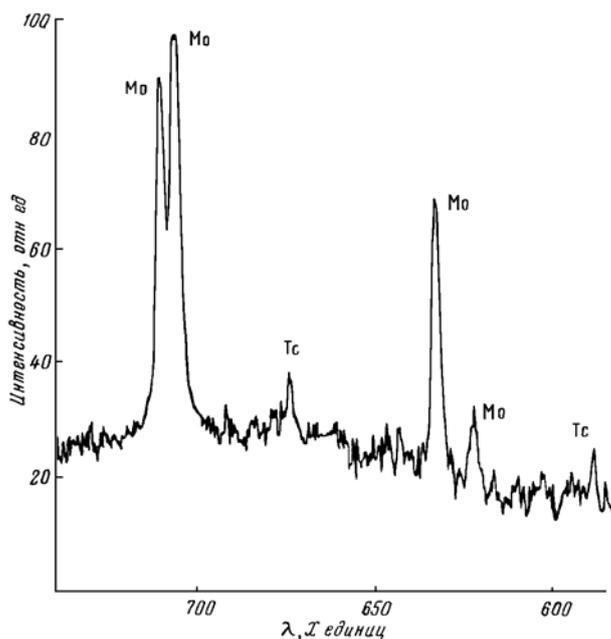
Рис. 4. Рентгенограмма смеси сульфидов технеция и молибдена.

Для идентификации некоторых изотопов технеция можно используют метод, основанный на поглощении в специально подобранных веществах характеристического рентгеновского излучения, возникающего при изомерных переходах.

1.1.4 Спектрофотометрический метод

Идентификация технеция по спектрам поглощения основана на светопоглощении водных растворов пертехнетата в ультрафиолетовой области спектра. Спектр светопоглощения водного раствора KTcO_4 имеет интенсивную полосу поглощения при 244 мкм и менее интенсивную при 287 мкм. В максимуме, лежащем в более коротковолновой области спектра, проявляется тонкая структура в виде двух небольших пиков, обусловленных

колебательным движением молекул. Метод позволяет открывать до 10^{-6} г элемента. Более чувствительными являются спектрофотометрические методы с применением окрашенных комплексных соединений технеция, которые позволяют идентифицировать технеций в растворах с содержанием $3 \cdot 10^{-7}$ г Tc . Идентификацию технеция можно проводить и по ИК-спектрам.



1.2 Химические методы обнаружения технеция

1.2.1 Метод радиоактивных индикаторов

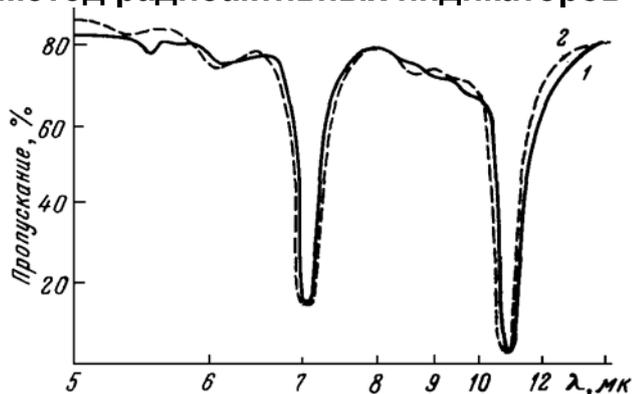


Рис. 5. Инфракрасные спектры светопоглощения NH₄TcO₄ (1) и NH₄ReO₄ (2).

Химические методы идентификации широко использовались при открытии технеция в облученном нейтронами или дейтронами молибдене и поисках технеция в различных минералах. В качестве примера приведем методику, по которой впервые был обнаружен изотоп технеция с периодом полураспада 6,6 часа, полученный по реакции Mo(d,n)Tc.

Облученную мишень растворяли в смеси концентрированной HNO₃ и HCl, раствор разделяли на несколько порций, в каждую из которых добавляли определенный носитель: Zr, Nb, Ta (изотопы этих элементов могут образовываться при ядерной реакции) и Re. Затем из двух порций раствора осаждали цирконий и тантал в виде гидратированных оксидов (осадки последних оказались неактивными, что свидетельствовало о том, что активность не принадлежала изотопам Zr и Ta). Из третьей части раствора, в которую был добавлен перренат калия, осаждали молибден в виде 8-оксихинолината. (Полученный осадок захватывал лишь небольшую часть активности, которая почти полностью удалялась при переосаждении, что свидетельствовало об отсутствии заметных количеств радиоактивных изотопов Mo в облученной мишени.) Далее из солянокислого раствора осаждали сульфид рения, который захватывал идентифицируемую активность. Осадок растворяли в H₂O₂ и после добавления в раствор Ru и разбавленной H₂SO₄ осаждали рений нитроном. В осадке было обнаружено 99% активности с T=6,6 часа, принадлежащей одному из изотопов технеция - ближайшего аналога рения.

1.2.2 Цветные реакции технеция

На реакциях образования окрашенных комплексных ионов технеция основаны методы открытия и определения микрограммовых количеств этого элемента.

Табл. 1. Реакции для качественного определения технеция.

Реагент	Среда	Окраска соединения	Растворители для экстракции
K ₄ [Fe(CN) ₆] + SnCl ₂	HCl	Желто-коричневая	Амиловый спирт
K ₄ [Fe(CN) ₆] + амальгама висмута, ртуть	HCl	Синяя	Амиловый и другие спирты
	H ₂ SO ₄	Красно-фиолетовая	То же
KSCN	HCl	Розовая	Кетоны, эфиры
KSCN + SnCl ₂	HCl	Желтая	—
Тиомочевина	2 N HNO ₃	Красная	—
Ксантогенат калия	Кислая	»	CHCl ₃ , CCl ₄
Диметилглиоксим + SnCl ₂	»	Зеленая	—
Хлорид тетрафениларсония	»	Осадок белого цвета	CHCl ₃
Нитрон	Слабокислая	То же	CHCl ₃

Ферроцианид калия в присутствии SnCl₂ в солянокислой среде образует с технецием желто-коричневый комплекс, который хорошо экстрагируется амиловым спиртом. При использовании в качестве восстановителей амальгамы висмута, ртути, концентрированной HCl образуется комплекс синего цвета, также растворимый в спиртах. В растворах H₂SO₄ образуется комплекс красно-фиолетового цвета. Реакция технеция с K₄[Fe(CN)₆] лежит в основе его обнаружения капельным методом. Метод позволяет обнаружить до 0,15 мкг Tc.

В растворах 3-6 M HCl KSCN медленно (10-15 мин.) восстанавливает Tc(VII) до Tc(V) с образованием интенсивно окрашенного в красный цвет комплексного соединения, которое хорошо экстрагируется эфирами, кетонами, спиртами. В присутствии сильного восстановителя (например, SnCl₂) восстановление протекает до Tc(IV) с образованием комплекса желтого цвета, который не извлекается упомянутыми органическими растворителями. Роданид-ионы при продолжительной обработке солянокислых

растворов технеция восстанавливают последний до четырехвалентного состояния, однако в неводной среде (ацетоне, эфире) преимущественно образуется комплексное соединение технеция (V) красного цвета. На основе этих реакций возможно качественное открытие технеция в растворе.

Очень чувствительной реакцией на технеций является реакция образования комплексного соединения технеция (VII) с тиомочевинной. Реакцию проводят в азотнокислой среде (если присутствуют другие валентные формы, необходимо окислить их 2 M HNO_3), в которой ион TcO_4^- дает с тиомочевинной при нагревании интенсивно окрашенное в красный цвет комплексное соединение. Окраска устойчива в течение продолжительного времени. Re, Mn и Ru не мешают определению. Открываемый минимум - $0,04 \text{ мкг Тс}$.

Ксантогенат калия в растворах минеральных кислот образует с технецием (IV) или технецием (VII) окрашенное в пурпурно-красный цвет комплексное соединение, хорошо экстрагирующееся хлороформом или четыреххлористым углеродом. В нейтральной или щелочной средах подобной окраски не образуется. Re, Mn и Ru не взаимодействуют с этим реагентом и поэтому не мешают открытию, однако Mo дает аналогичную реакцию и должен быть удален перед определением. Открываемый минимум - $0,02 \text{ мкг Тс}$.

В кислой среде в присутствии SnCl_2 технеций образует с диметилглиоксимом комплексное соединение зеленого цвета. Этот реагент взаимодействует с технецием, находящимся в более низком валентном состоянии, по-видимому с Tc(IV) , так как в отсутствие восстановителей реакции не происходит. Мешают элементы, дающие с диметилглиоксимом цветные реакции. Открываемый минимум - $0,04 \text{ мкг Тс}$.

2. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ

Для количественного определения технеция используют радиометрические, масс-спектрометрические, нейтронно-активационный, спектрофотометрический, электрохимический и гравитационный методы. β -активность ^{99}Tc составляет 37800 распадов/(мин·мкг), что позволяет определять 10^{-7} г Тс. Чувствительность масс-спектрометрического метода $5 \cdot 10^{-9}$ г, а нейтронно-активационного $2 \cdot 10^{-10}$ г. Спектрофотометрическое определение технеция проводят по линии поглощения Tc^{7+} (длина волны 244 или 287 нм), чувствительность $\sim 1 \text{ мкг/мл Тс}$.

2.1 Физические методы определения технеция

2.1.1 Радиометрический метод

Определение $^{95\text{m}}\text{Tc}$ и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ обычно проводят по их γ -активности, а изотопа ^{99}Tc - по β -активности на сцинтилляционном счетчике. Определение ^{99}Tc в природных образцах включает прокалку пробы при 550° , обработку остатка растворами азотной кислоты с последующей экстракцией Тс 5%-ным раствором три-*n*-оксиламина в ксилоле. В водном реэкстракте Тс концентрируют анионообменным методом, концентрат растворяют в «сцинтилляционном коктейле» и содержание ^{99}Tc определяют по его β -активности в пробе. При малом содержании Тс в природных образцах для его выделения используют носители, как правило, - $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Радиометрическое определение исходного ^{99}Tc проводят только после полного распада носителя в течение двух недель. Чувствительность метода $1.7 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$. Масса пробы, необходимой для определения Тс, 10 г.

Наиболее простой метод определения долгоживущего изотопа ^{99}Tc основан на измерении его β -активности при помощи β -пропорционального счетчика или счетчика Гейгера – Мюллера (массовая активность $6,3 \cdot 10^2 \text{ Бк/мкг}$). Удельная активность технеция достаточно высока и составляет 37800 расп/мин·мкг, что соответствует 17 мкюри/мг. Практически на обычном торцовом счетчике со слюдяным окном можно определить $>10^{-7} \text{ г Тс}$.

При измерении абсолютной активности технеция возникает ряд трудностей, связанных с малой энергией его β -частиц (0,3 МэВ). Необходимо учитывать самопоглощение частиц образцом, обратное β -рассеивание, геометрию счета и другие факторы. Для расчета абсолютной активности препарата технеция используют формулу

$$A = \frac{I}{3,71 \cdot 10^4 \cdot 60 \cdot p k s q \omega}, \quad (1)$$

где A - абсолютная активность, мкюри; I измеренная активность, имп/мин; p - число β -частиц, приходящихся на один акт распада; k — коэффициент, учитывающий поглощение частиц в стенке счетчика и в слое воздуха; s - коэффициент поглощения β -частиц в препарате; q - коэффициент, учитывающий отражение β -частиц от подложки; ω - поправка на геометрию счета, которую вычисляли по формуле

$$\omega = 0,5 \left(1 - \frac{h}{(h^2 + r)^{2/2}} \right) \quad (2)$$

(h - расстояние от препарата до нити счетчика, r - радиус окна счетчика).

Более точные радиометрические определения технеция проводят путем сравнения активности образца технеция с активностью измеренного в тех же условиях стандарта ^{60}Co , обладающего аналогичным периодом

полураспада и энергией β -частиц. Необходимым условием точного определения является стандартизация условий измерения образца и стандарта: использование одинаковой подложки, тщательное (желательно электролитическое) нанесение образцов на подложку и т. д.

Для определения активности ядерного изомера ^{99m}Tc , испускающего мягкие, частично конвертированные γ -кванты (0,140 МэВ), можно использовать обычный торцовый счетчик Гейгера-Мюллера. Однако целесообразнее проводить измерения на γ -сцинтилляционном счетчике. Для уменьшения фона счетчиков используют метод совпадений или одноканальные дискриминаторы. Сцинтилляционный метод применим для измерения активностей ^{95}Tc , ^{95m}Tc , ^{96}Tc , распадающихся путем электронного захвата или изомерного перехода. Для измерения активностей изотопов ^{97}Tc и ^{97m}Tc целесообразнее использовать рентгеновские пропорциональные счетчики. Радиометрический метод позволяет определять ничтожно малые количества ^{99m}Tc (10^{-16} г). При определении технеция радиометрическим методом необходимо предварительно отделить элемент от радиоактивных примесей.

2.1.2 Масс-спектрометрический метод

Для количественного определения ^{97}Tc и ^{98}Tc в минералах масс-спектрометрическим методом в исследуемый раствор добавляют определенное количество ^{99}Tc в качестве изотопного разбавителя. Технеций наносят на иридиевый эмиттер электролитическим путем. Эмиттер затем нагревают при 400° в токе водорода для восстановления технеция до металла и помещают в масс-спектрометр. По изменению изотопного состава производят определение содержания изучаемых изотопов. Масс-спектрометрическим методом определено содержание изотопов технеция, образующихся при облучении молибденовой мишени протонами с энергией 22 МэВ. После ионообменного выделения технеция обнаружены изотопы ^{95}Tc (0,5%), ^{97}Tc (56,0%), ^{98}Tc (17,3%) и ^{99}Tc (26,7%). Чувствительность определения этим методом высокая - $5 \cdot 10^{-9}$ г.

2.1.3 Нейтронно-активационный метод

Самым чувствительным методом определения следовых количеств технеция является метод нейтронно-активационного анализа, применяемый при поиске технеция в природных объектах. Метод основан на облучении образца медленными нейтронами и ядерной реакции $^{99}\text{Tc}(n,\gamma)^{100}\text{Tc}$ ($T = 15,8$ сек). С вероятностью 94% ^{100}Tc распадается с испусканием 3,38 МэВ β -частиц на стабильный ^{100}Ru . Остальные 6% распадаются с испусканием 2,88 МэВ β -частиц, с последующим 0,59-0,54 МэВ γ - γ' -каскадом. Для реакции $^{99}\text{Tc}(n,\gamma)^{100}\text{Tc}$ сечение захвата тепловых нейтронов сравнительно велико (19 барн), что позволяет определять этим методом $< 2 \cdot 10^{-11}$ г ^{99}Tc . Методика определения следовых количеств ^{99}Tc в овощах-фруктах заключается в выделении ^{99}Tc из образца, облучения потоком тепловых нейтронов 5×10^{13} н·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$ для образования ^{100}Tc и счёте его на низкофоновом счётчике. Предел определения 5×10^{-12} г ^{99}Tc . Используя γ - γ' - каскад 0,59-0,54 МэВ, испускаемый ^{100}Tc , ^{99}Tc был определён в образцах 1-2 мг комплексных соединениях технеция. Необходимые активности образца получают после облучения в течение 20 мин нейтронным потоком 10^{12} см $^{-2}$ ·с $^{-1}$. Однако метод не получил широкого применения для определения ^{99}Tc из-за малого периода полураспада ^{100}Tc . Поэтому была разработана другая методика, основанная на ядерной реакции, идущей на быстрых нейтронах $^{99}\text{Tc}(n,p)^{99m}\text{Tc}$. Сечение этой реакции 0,23 барн. Период полураспада ^{99m}Tc 6 час, что для анализа достаточно удобно. Иногда для активационного анализа используется фотоядерная реакция $^{99}\text{Tc}(\gamma,\gamma')^{99m}\text{Tc}$. Для активации используется тормозное излучение с $E_{\text{макс}} = 50$ МэВ, генерируемое электронами от линейного электронного ускорителя. Предел обнаружения 10^{-9} г.

Сечение захвата тепловых нейтронов для реакции $^{98}\text{Tc}(n,\gamma)^{99m}\text{Tc}$ равно 2,6 барн. чувствительность определения ^{98}Tc $3 \cdot 10^{-10}$ г. При определении ^{98}Tc нейтронно-активационным методом необходимо проводить тщательную химическую очистку от примесей Re, Mo и Ru, так как в результате реакций $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99m}\text{Tc}$ и $^{99}\text{Ru}(n,p)^{99m}\text{Tc}$ может образовываться ^{99m}Tc . Поэтому перед анализом на содержание ^{98}Tc образец должен быть очищен от Mo, Ru и Re с коэффициентом очистки $4 \cdot 10^{10}$, $1 \cdot 10^6$ и $1 \cdot 10^{10}$ соответственно.

2.1.4 Спектральный метод

Спектральный метод определения технеция обладает высокой чувствительностью. Он основан на использовании резонансных линий в спектре технеция при 429,706; 426,226; 423,819 и 403,163 нм. Определение проводят с использованием дугового, или искрового источника. Позволяет определять до 0,1 мкг Tc. Колориметрически Tc определяется по интенсивности окраски растворов, содержащих TcO_4^- в ультрафиолетовой области (289 и 247 нм).

2.2 Физико-химические и химические методы определения технеция

2.2.1 Спектрофотометрические методы

Спектрофотометрические методы определения технеция основаны как на измерении светопоглощения пертехнетат-иона в ультрафиолетовой области спектра, так и на образовании окрашенных комплексных соединений технеция, находящегося в более низких валентных состояниях, с различными органическими и неорганическими реагентами. Спектрофотометрию используют для определения состояния окисления технеция. Этим методом исследовано состояние Tc(V) в сложных комплексных соединениях. При определении содержания технеция в морской воде его концентрируют в анализируемых водных пробах путем соосаждения с Fe(OH)₃. После проведения двух циклов очистки - экстракционного и хроматографического - Tc в рафинате определяют спектрофотометрически. Комбинация методов фотокалориметрии и потенциометрии была использована для расчета термодинамических характеристик технеция и его соединений. Определена теплота образования Tc₂O₇, составляющая 1115.0 кДж-моль⁻¹, а также измерен стандартный окислительный потенциал пары TcO₄⁻/TcO₂, равный -0.782 В.

Табл. 2. Реагенты для спектрофотометрического определения технеция

Реагент	Среда
Роданид калия	Солянокислая (без восстановителя или в присутствии слабого восстановителя)
n-Тиокрезол	Уксуснокислая
Толуол-3,4-дитиол	Солянокислая
Тиогликолевая кислота	Буферный раствор с pH 8
Сульфосалициловая кислота	Слабая солянокислая+SnCl ₂
α-Пиколиновая кислота	Буферный раствор с pH2, SnCl ₂ или аскорбиновая кислота
Ферроцианид калия	Солянокислая+восстановитель
1,5 Дифенилкарбазид	Сернокислая
α-Фурилдиоксим	Солянокислая+SnCl ₂
Соляная кислота	10-12 М HCl

Спектрофотометрические методы, основанные на цветных реакциях, обладают большей чувствительностью и наиболее распространены. В настоящее время используется около десяти реагентов для количественного определения технеция (Табл. 2).

Эффективный метод определения технеция в растворах различного состава был разработан с применением волокнистых «наполненных» комплексообразующих сорбентов АВ-17, а также комплексообразующих сорбентов ПОЛИОРГС-4 и -17. Методика анализа состоит из двух стадий. На первой стадии Tc(VII) концентрируют на волокнистых «наполненных» сорбентах из водных растворов различного состава, а на второй – технеций стабилизируют в четырехвалентном состоянии в слое сорбента действием аликвоты 60 г/л SnCl₂·2H₂O в HCl, после чего образец помещается в раствор комплексообразователя для получения окрашенного комплекса Tc(IV) и регистрации его спектра диффузного отражения. В качестве комплексообразователей использована тиомочевина и тиоцианат калия. Они были выбраны из-за высоких величин молярного коэффициента экстинкции их комплексов с Tc(IV) > 10⁴ л/моль·см в спектральной области, в которой отсутствует полосы отражения носителя-сорбента. Время «проявления» диска в слое комплексообразователей до установления устойчивой окраски составляло 20 мин. После этого образец извлекался из раствора и высушивался при комнатной температуре в течение 24 час. Важно, что образовавшаяся окраска образца сохраняется продолжительное время, не менее 14 дней. Отмечается, что использование тиомочевина как восстановителя, так и комплексообразующего агента, ускоряет процесс анализа, поскольку он проходит в один этап. После высушивания, анализируемый образец помещали в рабочую камеру спектрофотометра Specord-M40 (производство Германии), после чего регистрировали его спектр диффузного отражения. Показано, что спектр тиоцианатного комплекса технеция (IV) имеет одну полосу поглощения с длиной волны 510 нм, а в присутствии тиомочевина – две, 450 и 505 нм, из которых был выбран первый пик, имеющую большую интенсивность. Показано, что в интервале концентраций Tc(VII) 10⁻⁵÷10⁻³ моль/л возможно спектрофотометрически определить содержание элемента в исходном растворе по оптической плотности его комплекса с погрешностью определения ±5% при использовании построения калибровочных прямых в координатах «D – [Tc(VII)]» с пределом обнаружения 10⁻⁵ моль/л. Обнаружено, что определению 10⁻³ моль/л Tc(VII) в 10⁻³ моль/л HNO₃ не мешает присутствие даже 100-кратного избытка таких ионов, как Fe³⁺, Ni²⁺, Co²⁺, и Cr²⁺. Показана возможность определения по спектрам диффузного отражения на диске сорбента АВ-17-н диаметром 10 мм и весом 0,025 г до 10⁻⁶ г Tc.

При определении содержания технеция в морской воде его концентрирование из анализируемых водных проб осуществляли соосаждением с Fe(OH)₃. После проведения двух циклов очистки - экстракционного и хроматографического - Tc в рафинате определяли спектрофотометрически.

Комбинация методов фотокалориметрии и потенциометрии была использована для расчета термодинамических характеристик технеция и его соединений. Определена теплота образования Tc_2O_7 , составляющая $1115,0 \pm 10,9$ кДж/моль, а также измерен стандартный окислительный потенциал пары TcO_4^-/TcO_2 , равный $-0,782 \pm 0,011$ В.

2.2.2 Методы, основанные на собственном светопоглощении технеция и на реакциях с неорганическими реагентами

Определение технеция можно вести по светопоглощению пертехнетат-иона. Молярные коэффициенты погашения растворов иона TcO_4^- при 244 и 287 мкм равны 6100 и 2320 соответственно. При длине волны 287 мкм пертехнетат-ион можно определять в присутствии перренат-иона. Чувствительность определения - 1 мкг/мл.

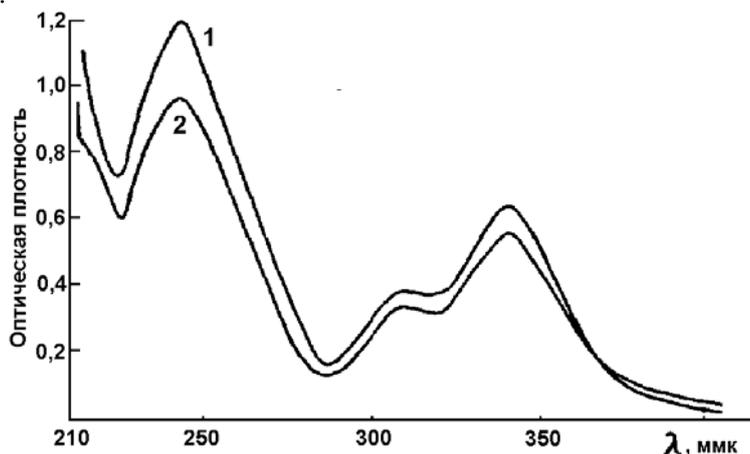


Рис. 6. Светопоглощение солянокислых растворов технеция (IV): 1 - $2,3 \cdot 10^{-5}$ M раствор $TcCl_6^-$ конц. HCl; 2 - $5,09 \cdot 10^{-5}$ M раствор K_2TcCl_6 в 1 M HCl.

На основе изучения восстановления технеция в растворах HCl разработан чувствительный метод определения технеция в виде гексахлоротехнетата (IV). При нагревании $Tc(VII)$ в течение 50-60 мин. в конц. HCl происходит восстановление его до четырехвалентного состояния с образованием комплексного аниона $[TcCl_6]^{2-}$. Кривая светопоглощения четырехвалентного технеция в конц. HCl имеет два максимума при 240 и 338 мкм (Рис. 6). При длине волны 338 мкм определение технеция можно проводить в присутствии микрограммовых количеств Re и Mo. С увеличением содержания HCl область концентрации технеция, в которой применим закон Бера, расширяется с 0,1-1,5 мкг/мл (3 M HCl) до 0,1-5 мкг/мл (11,5 M HCl). Молярный коэффициент погашения при 338 мкм составляет 32000. Чувствительность определения равна 0,1 мкг/мл.

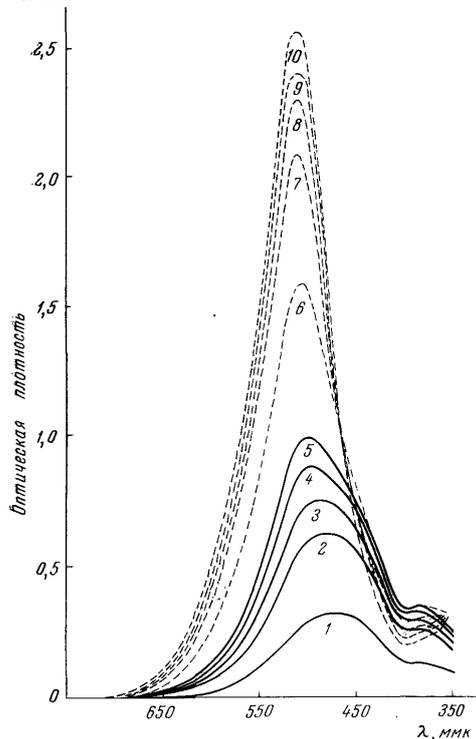


Рис. 7. Спектры светопоглощения водно-ацетонового раствора роданидного комплекса технеция (V) в зависимости от времени хранения раствора: 1 - 2 мин.; 2 - 15 мин.; 3 - 22 мин.; 4 - 30 мин.; 5 - 37 мин.; 6 - 85 мин.; 7-135 мин.; 8-165 мин.; 9-190 мин.; 10 - 240 мин. Концентрация технеция $5,36 \cdot 10^{-5}$ M; концентрация роданид-иона $3,6 \cdot 10^{-3}$ M; содержание ацетона 60 объемн. %.

Спектрофотометрическое определение технеция в виде роданидного комплекса основано на восстановлении в кислых растворах $Tc(VII)$ до $Tc(V)$, либо роданид-ионами, либо другими слабыми восстановителями (например, аскорбиновой кислотой и образовании красного комплексного соединения технеция (V) с ионами SCN^-). В присутствии рения $Tc(VII)$ почти полностью восстанавливается до более низкого валентного состояния в течение 3 час, в то время как $Re(VII)$ восстанавливается за этот период незначительно (5%). Роданид-ионы могут восстанавливать технеций и до четырехвалентного состояния с образованием комплекса желтого цвета. Однако в органических растворах (ацетон, эфир) преимущественно образуется комплексное соединение технеция (V) красного цвета, которое в противоположность комплексу желтого цвета

хорошо экстрагируется спиртами, эфирами, кетонами. Поэтому для усиления развития окраски роданидного комплекса технеция (V) разбавляют исследуемый раствор ацетоном в отношении 1:1,5 и через 3 часа определяют оптическую плотность полученного раствора при 510 мкм. На Рис. 7 представлены спектры поглощения водно-ацетонового раствора роданидного комплекса технеция (V) в зависимости от времени хранения раствора. Окраска раствора достигает максимума через 3-4 часа. Молярный коэффициент погашения при длине волны 510 мкм составляет 47500. Из водно-ацетонового раствора роданидный комплекс технеция экстрагируется эфиром; при этом чувствительность определения значительно повышается (коэффициент молярного погашения в органическом растворе при 513 мкм равен 52200). Определению мешают Mo, U и Fe, образующие окрашенные роданидные комплексы. Недостатком метода является его длительность. В другом варианте, также основанном на измерении поглощения красного комплекса технеция, Tc(VII) восстанавливают до Tc(V) аскорбиновой кислотой в 3N HCl в присутствии Fe (III), которое добавляется в качестве окислительно-восстановительного буфера, препятствующего восстановлению технеция до более низкого валентного состояния. В отсутствие Mo измерение проводят при длине волны 510 мкм. Молярные коэффициенты погашения при 585 и 510 мкм равны 16500 и 50 000 соответственно, т. е. чувствительность определения при 510 мкм значительно выше, чем при 585 мкм. Применение аскорбиновой кислоты позволяет уменьшить время, необходимое для восстановления технеция и тем самым ускорить его определение. Другие восстановители являются либо очень сильными (SnCl₂), либо очень слабыми (гидразин, гидроксилламин, FeSO₄).

Комплексное соединение технеция с ферроцианидом калия было использовано для спектрофотометрического определения технеция в присутствии рения. Максимумы поглощения комплексов технеция и рения находятся при различных длинах волн (680 и 420 мкм соответственно) и пики не накладываются друг на друга. Молярные коэффициенты погашения составляют 40800 (комплекс технеция) и 4000 (комплекс рения). Метод позволяет определять Tc и Re при совместном присутствии в растворе.

n-Тиокрезол не образует с семивалентными технецием и рением комплексные соединения, однако в более низких валентных состояниях оба элемента взаимодействуют с этим реагентом в кислой среде с образованием комплексов, окрашенных в желто-коричневый цвет и хорошо экстрагирующихся хлороформом, четыреххлористым углеродом, бензолом и эфиром. В уксуснокислой среде Tc(VII) восстанавливается в отличие от Re (VII) самим реагентом с образованием комплексного соединения. Mo, W и другие элементы не реагируют с *n*-тиокрезолом. Это свойство было использовано не только для избирательного определения технеция, но и для отделения его от рения и других элементов.

Раствор комплекса технеция с *n*-тиокрезолом в хлороформе имеет два максимума поглощения: при 320-325 и 410 мкм. Определение проводят при 410 мкм, т. к. в более коротковолновой области спектра сказывается влияние самого реагента. Молярный коэффициент погашения при 410 мкм равен 7350, что указывает на невысокую чувствительность этого метода. Определению не мешают Re(VII), Mo(VI), Co(II), Fe(III), Th(IV), U(VI), Pb, Ni, Cu, Cr(III), V(V), Ti(III), Mn(II), Hg(II).

Технеций образует с толуол-3,4-дитиолом окрашенные внутрикомплексные соединения - При низких концентрациях реагента образуются две формы комплексов, дающие максимумы поглощения при 450 и 530 мкм. При повышенных концентрациях толуол-3,4-дитиола образуется одна форма с максимумом поглощения при 450 мкм. Молярный коэффициент погашения для этого комплекса равен 15000 и значительно больше, чем для второго комплекса. Закон Бера выполняется при 450 мкм в широком интервале концентраций технеция (1,5-16,5 мкг/мл). Окраска устойчива в течение 12 час. Точность метода $\pm 5\%$. Определению Tc мешают Re, Mo, W и др. На развитие окраски оказывает влияние порядок добавления реагентов. Tc (VII) в щелочной среде (pH 8) образует с тиогликолевой кислотой окрашенное в зеленый цвет комплексное соединение. Для развития окраски при комнатной температуре требуется 1 час, однако при нагревании раствора в кипящей воде достаточно 15 мин. Закон Бера выполняется в интервале концентраций технеция 2 - 10 мкг/мл. В кислой среде в присутствии SnCl₂ технеций образует с сульфосалициловой кислотой комплексное соединение оранжево-красного цвета, которое не экстрагируется хлороформом, амиловым спиртом, толуолом и эфиром. Технеций в этом соединении связан не с сульфогруппой, а с гидроксил- и карбоксил-группами; он находится в пятивалентном состоянии. Комплекс разрушается в сильноокислых растворах, а наиболее интенсивная окраска наблюдается в растворах с кислотностью 0,3 M. Максимум поглощения лежит при 460 мкм и при этой длине волны определению не мешают небольшие количества Mп, Re, Th, Mo и Fe.

α -Пиколиновая кислота в присутствии SnCl₂ или аскорбиновой кислоты образует с технецием комплексное соединение красного цвета. Молярный коэффициент погашения при 480 мкм составляет 4400. Применение аскорбиновой кислоты предпочтительнее, чем хлорида олова, так как в этом случае возникает более интенсивная окраска (образуются два комплекса четырех- и пятивалентного технеция).

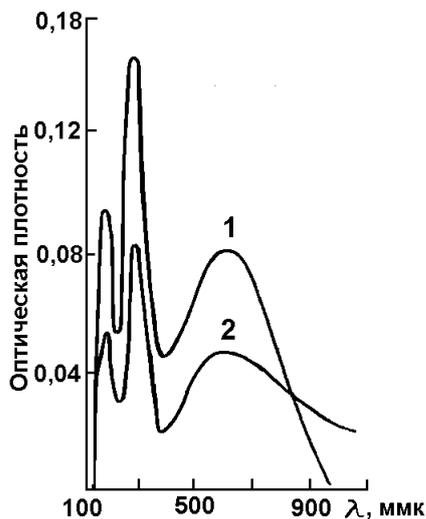


Рис. 8. Спектр светопоглощения комплекса технеция с α -фурилдиоксимом: 1 - 1 N HCl; 2 - 3N HCl. Концентрация технеция $1,3 \cdot 10^{-8}$ M; концентрация α -фурилдиоксима $5 \cdot 10^{-3}$ M

1,5-Дифенилкарбазид применяется для колориметрического определения Cr (VI). Этот реагент использовали для спектрофотометрического определения технеция в сернокислой среде. Определение основано на том, что реагент восстанавливает Tc(VII) до Tc(IV), образующего с ним комплексное соединение. Соединение хорошо экстрагируется хлороформом. Комплекс наиболее устойчив в 1,5 M H₂SO₄. В этой среде комплекс имеет интенсивную полосу поглощения при 520 мкм. Закон Бера выполняется в интервале концентраций технеция 0,1-1,5 мкг/мл. Молярный коэффициент погашения равен 48600.

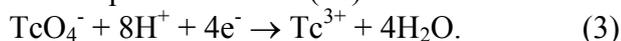
Технеций в более низких валентных состояниях (+4-или +5) образует с α -фурилдиоксимом в солянокислой среде комплексы малинового цвета, причем окраска при хранении в течение нескольких дней последовательно переходит в фиолетовую, оранжевую и желтую. Максимумы светопоглощения комплексов лежат при 430, 520 и 800 мкм. Наибольшая оптическая плотность наблюдается при 520 мкм (Рис. 8). Оптическая плотность достигает максимума через 2-2,1 часа. В 1 M HCl коэффициент погашения растворов в интервале длин волн 480-570 мкм равен 13180.

2.2.3 Метод инфракрасной спектроскопии

Предложен метод определения технеция в виде пертехнетата тетрафениларсония с применением ИК-спектроскопии. При длине волны 11,09 мкм пертехнетат тетрафениларсония дает интенсивную линию поглощения, обусловленную связью Tc-O. Соответствующие соединения перренант-, а также перманганат ионов имеют светопоглощение в близкой области и поэтому должны быть удалены перед определением технеция. Определению не мешают ионы MoO₄⁻, WO₄²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Br⁻, NO₃⁻, SCN⁻, JO₃⁻, UO₂²⁺, CCl₄⁻ и органических кислот. Комплексные галоидные ионы типа [HgJ₄]²⁻ не образуют осадка с катионом (C₆H₅)₄As⁺ и поэтому также не влияют на определение.

2.2.4 Электрохимические методы

Многообразие валентных форм технеция и их электрохимического поведения в зависимости от среды открывает широкие возможности для полярографического определения следовых количеств технеция. В кислых средах вследствие химического восстановления технеция ртутью изучение электровосстановления сильно затруднено. Так, в растворах с pH < 1 не всегда можно получить точные и воспроизводимые данные для первой восстановительной волны Tc(VII). При pH 2 технеций дает три диффузионные волны с потенциалами полуволн E_{1/2} равными -0,14, -0,91 и -1,12 В. Первая волна соответствует четырехэлектронному восстановлению с образованием Tc(III):



Вторая волна почти в 1,5 раза больше первой и соответствует шестиэлектронному восстановлению Tc(III) с образованием гидроксида технеция TcN₃ или TcN в случае одинаковых высот первой и второй волн. При уменьшении кислотности раствора до pH 3-5 характер электрохимического восстановления изменяется: вместо четырехэлектронного начинает преобладать трехэлектронный процесс:

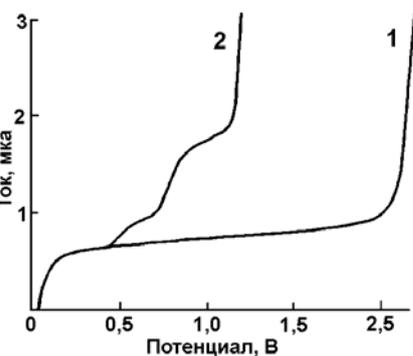
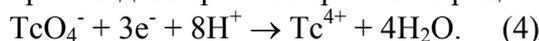
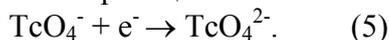


Рис. 9. Полярограмма иона TcO₄⁻ в 1 M растворе KCl + 4 · 10⁻⁴ M HCl: 1 - M раствор KCl + 0,01% желатина; 2 - 0,9 · 10⁻⁴ M NH₄TcO₄.

В сильно разбавленных растворах HCl и HNO₃ (1 · 10⁻⁴ M) наблюдается одноэлектронная волна восстановления TcO₄⁻ диффузионного характера (Рис. 9) при E_{1/2} = -0,6В, которая отвечает реакции



Условия этого эксперимента были использованы для накопления шестивалентного технеция. Кроме волны при E_{1/2} = -0,68В, соответствующей восстановлению технеция до четырехвалентного состояния, была получена волна при E_{1/2} = -0,52В, которая соответствовала образованию промежуточного соединения шестивалентного технеция.

В нейтральных и щелочных растворах электровосстановление технеция протекает в четыре ступени (Рис. 9). Первые две волны при $E_{1/2} = -0,8\text{В}$ и $E_{1/2} = -1,1\text{В}$ соответствуют двух- и трех-электронным процессам, а третья и четвертая волны обусловлены каталитическими эффектами. Восстановление до Тс(V) происходит не только в щелочной, но и в нейтральной среде. В щелочной среде при pH 13 Тс (VII) дает три волны при $E_{1/2} = -0,81, -1,02$ и $-1,60\text{В}$. Однако только одна первая волна, соответствующая трехэлектронному восстановлению, является диффузионной. Вторая волна имеет адсорбционный характер и обусловлена дальнейшим восстановлением технеция до Тс(III). Третья волна является каталитической. В аммиачных растворах ион TcO_4^- дает волну восстановления при $E_{1/2} = -0,7 \div -0,8\text{В}$. Процесс электровосстановления является трехэлектронным и по своей природе диффузионным.

Определение технеция можно проводить в слабокислой (pH 2) и щелочной (pH 13) средах. Первая волна при pH 2, соответствующая четырехэлектронному восстановлению технеция, а также первая и вторая волны при pH 13, обусловленные соответственно трех- одноэлектронным восстановлением, могут быть использованы для определения технеция в присутствии рения. Измерение третьей каталитической волны дает максимальную чувствительность и рекомендовано для определения очень малых количеств технеция.

Разработан полярографический метод определения технеция в смеси (0,1 М раствора КСl с pH 7 и фосфатного буферного раствора с pH 7. В этом растворе величина силы тока в интервале концентраций иона TcO_4^- $0,1 \div 1,1 \cdot 10^{-6}\text{М}$ прямо пропорциональна концентрации элемента. Метод использован для определения технеция в продуктах деления урана и сбросных растворах атомной промышленности. В присутствии ионов тетрафениларсония, которые восстанавливаются при более положительном потенциале, чем пертехнетат-ион, необходимо удалить их из раствора катионообменным или другим методом.

Существует простой и быстрый метод определения технеция путем кулонометрического титрования при контролируемом потенциале $-0,78\text{В}$ в ацетатном буферном растворе три-полифосфата (pH 4,7). В этих условиях диффузионный ток прямо пропорционален концентрации Тс(VII) в интервале концентраций 2,5-100 мкг Тс/мл. Относительная ошибка метода при определении 0,5-5 мкг равна +1%. Определению практически не мешают многие ионы: ReO_4^- , MnO_4^- , Ce^{4+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cl^- , ClO_4^- , SO_4^- , однако такие ионы, как Fe^{3+} , MoO_4^{2-} , Ru^{4+} , O_2^{2+} , VO^{2+} , F^- и NO_3^- , мешают определению технеция. Для отделения технеция от мешающих примесей рекомендовано использовать дистилляционный метод. Путем потенциометрического титрования сульфатом хрома (III) удаётся определить миллиграммовые количества технеция.

Такие методы, как тастполярография (ТП) и дифференциальная импульсная полярография (ДИП) перспективны для количественного определения технеция в растворах радиоактивных отходов (РАО). Высокая чувствительность $(2-5) \cdot 10^{-7}$ моль/л, простота выполнения и низкая стоимость анализа делают электроаналитические методы конкурентноспособными с традиционно используемыми методами анализа.

В качестве примера рассмотрим электрохимическое восстановление Тс(V) в растворах 0,1 – 4,0 моль/л NaOH. Здесь определяющую роль играют реакции диспропорционирования Тс(VII) и Тс(V) в электродной реакции восстановления Тс(VII) Технеций с помощью ДИП можно количественно определить с точностью 5-7% в растворах NaOH. Предел обнаружения составляет $1,0 \cdot 10^{-7}$ в присутствии анионов NO_3^- , NO_2^- , VO_3^{2-} , F^- и AlO_2^- . Метод ДИП используют для совместного количественного определения U(VI), Тс(VII) и Cr(VI) в щелочных растворах РАО. С целью разработки недорогого экспресс-метода потенциометрического определения Тс в растворах был изготовлен ионоселективный электрод (ИСЭ) с платифицированной поливинилхлоридной мембраной на основе пертехнетата додецилтриметиламмония (ДДТМАП), селективный к пертехнетат ионам. Нижний предел обнаружения $2,0 \cdot 10^{-6}$ моль Тс/л.

2.2.5 Весовые методы

Весовые методы определения технеция основаны на осаждении семивалентного технеция в виде гептасульфида Tc_2S_7 , пертехнетата тетрафениларсония $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{TcO}_4$ и пертехнетата нитрона $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{TcO}_4$ и взвешивании полученных осадков. Наиболее распространено осаждение пертехнетата тетрафениларсония. Метод дает хорошо воспроизводимые результаты и прост в исполнении. Чувствительность определения составляет 5 мкг/мл. Для определения еще меньших количеств технеция методом осаждения $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{TcO}_4$ разработан метод с применением ультрамикровесов и другой специальной аппаратуры. Для пересчета на металл вес осадка умножают на фактор 0,1811. С помощью ультрамикротехники удаётся определять 2 мкг Тс с относительной ошибкой +4%.

Осаждение в виде пертехнетата нитрона $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{TcO}_4$ проводят из горячих (80°) сернокислых или уксуснокислых растворов избытком 5%-ного раствора нитрона в 3%-ной уксусной кислоте. Осадок тщательно промывают холодной водой, высушивают при 100° и взвешивают. В обоих методах - с применением хлорида тетрафениларсония и нитрона - определению мешают ионы, которые осаждаются этими реагентами: MnO_4^- , ReO_4^- , ClO_4^- и т. п. Определению мешают также восстановители и окислители.

Определение технеция проводят осаждением его сульфида. Сульфид технеция является часто конечным продуктом в схеме очистки технеция от примесей, поэтому по весу образующегося Tc_2S_7 судят о количестве технеция. Необходимым условием полного осаждения технеция является отсутствие в растворе восстановителей, переводящих $Tc(VII)$ в более низкое валентное состояние. Осаждение проводят из солянокислых или сернокислых горячих растворов (2-4 N) пропусканием сероводорода. Для удаления образующейся серы осадок промывают несколько раз сероуглеродом. Определению мешают элементы, образующие нерастворимые сульфиды. Метод позволяет определять технеций в растворах, содержащих до 3 мкг/мл Tc.

В Табл. 3 приведены данные по чувствительности всех описанных методов определения.

Табл. 3. Чувствительность методов количественного определения технеция.

Метод	Определяемые изотопы	Чувствительность, г
Весовой	Tc^{99}	$(3 \div 5) \cdot 10^{-6}$
Спектрофотометрический	Tc^{99}	$3 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-6}$
Радиометрический	Tc^{99}	$\sim 10^{-7}$
	Tc^{99m}	$\sim 10^{-16}$
Спектральный	Tc^{99}	10^{-7}
Полярографический	Tc^{99}	$5 \cdot 10^{-8}$
Масс-спектрометрический (с использованием метода изотопного разбавления)	Tc^{99} , Tc^{99a} , Tc^{97}	$5 \cdot 10^{-9}$
Нейтронно-активационный	Tc^{99}	$2 \cdot 10^{-11}$
	Tc^{98}	$3 \cdot 10^{-10}$

2.2.6 Другие методы

Для определения технеция в различных технологических растворах применяют рентгенофлуоресцентный метод (РФ). Серийные РФ-приборы имеют порог чувствительности по Tc 2 мг-л⁻¹. При использовании бумажной подложки порог чувствительности определения технеция увеличивается до 90 мкг-л⁻¹, однако при этом требуется большее время на проведение анализа. Вариант бескристалльного РФ анализа определения технеция имеет значительно меньший порог чувствительности из-за рассеянности возбуждающего излучения в пробе. Объем анализируемой пробы составляет 3,5 см³. Определение технеция невозможно в присутствии большого количества плутония из-за наложения пиков возбуждаемого излучения этих элементов. В смесях с ураном Tc уверенно определяется до соотношения концентраций U/Tc ~100.

Содержание технеция на уровне нескольких мкБк-л⁻¹ определяют методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Концентрация стабильного рутения в анализируемых пробах обычно намного превышает концентрацию Tc, что мешает его определению. Перспективным методом определения содержания Tc в пробах является плазменная масс-спектрометрия с применением электротермального индуктивного испарения образцов. Преимущество метода состоит в использовании для определения Tc ультрамалых объемов проб (10- 100 мкл), что важно при анализе биологических объектов или образцов с высокой радиоактивностью. Определение технеция этим методом возможно без отделения ⁹⁹Ru. При введении в анализируемую пробу модификаторов, таких как водные растворы HNO₃ (1%-ный) и NaClO (0.7%-ный), предел обнаружения Tc составляет 1.4 пг-мл⁻¹ (0.9 мБк-мл⁻¹) в присутствии более чем тысячекратного избытка Ru.

Для исследования in situ поведения технеция в радиоактивных отходах используют абсорбционную γ-спектроскопию. Метод не только позволяет определять состояние окисления Tc в твердой фазе, но и дает возможность идентифицировать состав и структуру образующихся соединений, содержащих атомы технеция. Он позволяет прямого определять элемент без его предварительного выделения из матрицы вне зависимости от ее кристаллического строения.

Проведено исследование свойств комплексного соединения $Zn[Tc(OH)Cl_5]$ методами ИК-спектроскопии, ПМР, РФА, ЭПР и термического анализа и показано, что соединение парамагнитно и содержит Tc(IV).

Для изучения устойчивости степени окисления технеция в $K^{99}Tc^{VII}O_4$ в растворах, моделирующих грунтовые воды, под действием внутреннего γ-радиолиза был разработан метод капиллярного электрофореза. Установка Waters Quanta 4000 состояла из двух электролитических ячеек, связанных с капиллярной колонкой длиной 60 см и диаметром 75 μm, с разницей потенциалов 30 кВ. Метод позволяет провести количественное разделение Tc(VII) и (IV) в растворе.

При изучении кристаллической структуры пертехнетатов различного состава используют метод ЯМР на ядрах ^{99}Tc путем определения зависимости констант квадрупольной связи от температуры.

Для исследования «in-situ» поведения технеция в радиоактивных отходах используют абсорбционную γ -спектроскопию. Этот метод применен также для установления корреляций между наблюдаемыми химическими сдвигами технеция в соединениях и его степенями окисления. Отмечена строгая зависимость между величинами химического сдвига технеция и его формальным окислительным состоянием.

Для исследования состояния технеция в цементной матрице, используемой для изоляции радиоактивных отходов от окружающей среды, был применен метод XAFS- γ -абсорбционной спектроскопии. Этот метод не только позволяет определять состояние окисления Tc в твердой фазе, но и дает возможность идентифицировать состав и структуру образующихся соединений с технециевыми атомами. Достоинством метода является возможность прямого определения элемента без его предварительного выделения из матрицы вне зависимости от ее кристаллического строения.

Для оценки содержания Tc в природных образцах в некоторых случаях можно использовать данные по содержанию ^{137}Cs в тех же материалах, так как эти продукты деления имеют близкий выход (~6%) при делении урана. Таким образом, удалось оценить уровни загрязнения технецием в зоне Чернобыльского реактора по содержанию Cs^{137} .