

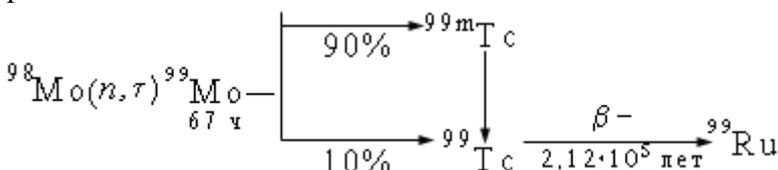
# 1. ТЕХНЕЦИЙ

**Технеций** (от греч. *τεχνηστος* - искусственный), Tc, – химический элемент VII-группы периодической системы. Атомный номер 43. Радиоактивен, стабильных изотопов не имеет. Первый искусственно полученный элемент. Д. И. Менделеев при создании периодической системы оставил в таблице для технеция — тяжелого аналога марганца («экамарганца») пустую клетку. Синтезирован итальянскими учёными Э.Сегре и К.Перье в 1937 бомбардировкой ядер молибдена дейтонами (облучение проводили американские учёные на циклотроне – облучалась молибденовая деталь циклотрона, предназначенная для вывода пучка ускоренных ионов из ускорителя; выделение и анализ проводились в Италии). Ядерные реакции  $^{92}_{42}\text{Mo}(d, n) \text{ } ^{93}_{43}\text{Tc}$  и  $^{92}_{42}\text{Mo}(d, 2n) \text{ } ^{92}_{43}\text{Tc}$ , и назван технецием, поскольку он был первым искусственно синтезированным элементом. Масса технеция, образовавшегося при облучении молибдена составляла  $\sim 10^{-10}$  г. В качестве специфического носителя в опытах по химической идентификации технеция использовались соли рения (перренаты). Доказательством принадлежности образующихся радиоактивных нуклидов элементу 43 являлось количественное соосаждение его окисленной формы с осадком перрената цезия.

Наличие ничтожных количеств технеция в природных минералах связано с активацией соседних элементов (молибдена, ниобия и рутения) при воздействии на них космического излучения, а также с процессом спонтанного деления урана (при делении ядер урана образуется  $5 \cdot 10^{-10}$  г технеция на 1 кг урана). Встречается в рудах урана, но встречается в незначительных количествах —  $10^{-10}$  г на 1 т урановой смолки. Наличие линий ионизированного технеция в спектрах Солнца и других звёзд свидетельствует о продолжающемся синтезе в них технеция.

Периодическая система элементов																	
<a href="#">H</a>																	<a href="#">He</a>
<a href="#">Li</a>	<a href="#">Be</a>											<a href="#">B</a>	<a href="#">C</a>	<a href="#">N</a>	<a href="#">O</a>	<a href="#">F</a>	<a href="#">Ne</a>
<a href="#">Na</a>	<a href="#">Mg</a>											<a href="#">Al</a>	<a href="#">Si</a>	<a href="#">P</a>	<a href="#">S</a>	<a href="#">Cl</a>	<a href="#">Ar</a>
<a href="#">K</a>	<a href="#">Ca</a>	<a href="#">Sc</a>	<a href="#">Ti</a>	<a href="#">V</a>	<a href="#">Cr</a>	<a href="#">Mn</a>	<a href="#">Fe</a>	<a href="#">Co</a>	<a href="#">Ni</a>	<a href="#">Cu</a>	<a href="#">Zn</a>	<a href="#">Ga</a>	<a href="#">Ge</a>	<a href="#">As</a>	<a href="#">Se</a>	<a href="#">Br</a>	<a href="#">Kr</a>
<a href="#">Rb</a>	<a href="#">Sr</a>	<a href="#">Y</a>	<a href="#">Zr</a>	<a href="#">Nb</a>	<a href="#">Mo</a>	<a href="#">Tc</a>	<a href="#">Ru</a>	<a href="#">Rh</a>	<a href="#">Pd</a>	<a href="#">Ag</a>	<a href="#">Cd</a>	<a href="#">In</a>	<a href="#">Sn</a>	<a href="#">Sb</a>	<a href="#">Te</a>	<a href="#">I</a>	<a href="#">Xe</a>
<a href="#">Cs</a>	<a href="#">Ba</a>	*	<a href="#">Hf</a>	<a href="#">Ta</a>	<a href="#">W</a>	<a href="#">Re</a>	<a href="#">Os</a>	<a href="#">Ir</a>	<a href="#">Pt</a>	<a href="#">Au</a>	<a href="#">Hg</a>	<a href="#">Tl</a>	<a href="#">Pb</a>	<a href="#">Bi</a>	<a href="#">Po</a>	<a href="#">At</a>	<a href="#">Rn</a>
<a href="#">Fr</a>	<a href="#">Ra</a>	**	<a href="#">Rf</a>	<a href="#">Db</a>	<a href="#">Sg</a>	<a href="#">Bh</a>	<a href="#">Hs</a>	<a href="#">Mt</a>	<a href="#">Ds</a>	<a href="#">Rg</a>	<a href="#">Uub</a>	<a href="#">Uut</a>	<a href="#">Uuq</a>	<a href="#">Uup</a>	<a href="#">Uuh</a>	<a href="#">Uus</a>	<a href="#">Uuo</a>
<p>* <a href="#">La</a><a href="#">Ce</a> <a href="#">Pr</a> <a href="#">Nd</a> <a href="#">Pm</a><a href="#">Sm</a><a href="#">Eu</a><a href="#">Gd</a> <a href="#">Tb</a> <a href="#">Dy</a> <a href="#">Ho</a> <a href="#">Er</a> <a href="#">Tm</a> <a href="#">Yb</a> <a href="#">Lu</a>  ** <a href="#">Ac</a> <a href="#">Th</a> <a href="#">Pa</a> <a href="#">U</a> <a href="#">Np</a> <a href="#">Pu</a> <a href="#">Am</a> <a href="#">Cm</a> <a href="#">Bk</a> <a href="#">Cf</a> <a href="#">Es</a> <a href="#">Fm</a> <a href="#">Md</a> <a href="#">No</a> <a href="#">Lr</a></p>																	

Единственным методом получения технеция являются ядерные реакции. Основным источником получения  $^{99}\text{Tc}$  является деление ядер урана; выход этого изотопа при делении  $^{235}\text{U}$  на медленных нейтронах составляет 6,2%. В реакторе мощностью порядка 300 МВт ежегодно накапливается около 3 кг технеция. При переработке отработанного ядерного горючего технеций извлекают методами ионного обмена, экстракции и дробного осаждения. Металлический технеций получают восстановлением его оксидов водородом при 500 С. На килограмм продуктов деления урана приходится 10 г элемента №43. В основном это изотоп технеций-99 (Выход  $^{99}\text{Tc}$  при делении  $^{235}\text{U}$  составляет 6,06%). Мировое производство технеция достигает нескольких тонн в год. Источником получения  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  служит *изотопный генератор*, работающий в соответствии со схемой



Электронная конфигурация внешних оболочек  $4s^2p^6d^65s^1$ . Энергия последовательной ионизации 7,28, 15,26, 29,54 эВ. Кристаллохимический радиус атома Tc 0,136 нм, радиусы ионов  $\text{Tc}^{7+}$  0,057 нм,  $\text{Tc}^{4+}$  0,072 нм,  $\text{Tc}^{2+}$  0,095 нм. Значение электроотрицательности 1,9. Работа выхода электронов 4,4 эВ.

Технеций (Tc)	
<a href="#">Атомный номер</a>	43
Внешний вид	Серебристо-коричневый радиоактивный металл.
Свойства атома	
<a href="#">Атомная масса</a> <a href="#">(молярная масса)</a>	97.9072 <a href="#">а.е.м.</a> ( <a href="#">г/моль</a> )

<a href="#">Радиус атома</a>	136 <a href="#">пм</a>
<a href="#">Энергия ионизации</a> (первый электрон)	702.2 (7.28) <a href="#">кДж/моль</a> ( <a href="#">эВ</a> )
<a href="#">Электронная конфигурация</a>	[Kr] 4d <sup>6</sup> 5s <sup>1</sup>
<b>Химические свойства</b>	
<a href="#">Ковалентный радиус</a>	127 <a href="#">пм</a>
Радиус иона	(+7e)56 <a href="#">пм</a>
<a href="#">Электроотрицательность</a> (по Полингу)	1.9
<a href="#">Электродный потенциал</a>	0
<a href="#">Степени окисления</a>	от -1 до +7; наиболее устойчива +7
<b>Термодинамические свойства</b>	
<a href="#">Плотность</a>	11.5 <a href="#">г/см<sup>3</sup></a>
<a href="#">Удельная теплоёмкость</a>	0.243 <a href="#">Дж/(К·моль)</a>
<a href="#">Теплопроводность</a>	50.6 <a href="#">Вт/(м·К)</a>
<a href="#">Температура плавления</a>	2445 <a href="#">К</a>
<a href="#">Теплота плавления</a>	23.8 <a href="#">кДж/моль</a>
<a href="#">Температура кипения</a>	5150 <a href="#">К</a>
<a href="#">Теплота испарения</a>	585 <a href="#">кДж/моль</a>
<a href="#">Молярный объём</a>	8.5 <a href="#">см<sup>3</sup>/моль</a>
<b>Кристаллическая решётка</b>	
<a href="#">Структура решётки</a>	гексагональная
<a href="#">Период решётки</a>	2.740 <a href="#">Å</a>
Отношение c/a	1.604

### 1.1 Ядерно-физические характеристики изотопов

Известно более 20 изотопов технеция с массовыми числами 92 – 107. Основные изотопы: <sup>95m</sup>Tc (T=61 сутки), <sup>97</sup>Tc (T=2,6\*10<sup>6</sup> лет), <sup>97m</sup>Tc (T<sub>1/2</sub> = 90 суток), <sup>99</sup>Tc (T=2,12\*10<sup>5</sup> лет, чисто β<sup>-</sup> - излучатель, энергия 0,293 МэВ и сечением активации тепловых нейтронов 22 барна), <sup>99m</sup>Tc (T=6,02 ч, γ-излучатель, энергия 140 КэВ). Наиболее важными из них являются изотоп <sup>99</sup>Tc и его ядерный изомер <sup>99m</sup>Tc.

Важной ядерно-физической характеристикой технеция является очень низкое сечение активации тепловыми нейтронами (0,2\*10<sup>-28</sup> см<sup>2</sup>).

### 1.2 Физические и химические свойства

Элементарный технеций впервые был получен в невесомых количествах в 1945 электролизом серноокислых растворов технеция. Технеций получают восстановлением водородом сульфида Tc<sub>2</sub>S<sub>7</sub> при 1100°С или пертехната аммония NH<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub> при 500-600°. Металлический технеций может быть выделен также электролитически на меди из 0,2%-ного раствора NH<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub> в 2н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с использованием платинового анода при плотности тока 25 – 30 ма/см<sup>2</sup>. Восстановление технеция на ртутном катоде приводит к образованию амальгамы технеция.

Технеций – тяжёлый, тугоплавкий, химически стойкий металл. Металлический технеций легко подвергается механической обработке. В свободном виде серебристо-коричневый металл, тускнеющий на влажном воздухе. Обладает гексагональной плотноупакованной кристаллической решёткой с параметрами a = 2,473 Å, c = 4,391 Å; элементарная ячейка содержит два атома (в тонких слоях технеция известна модификация с кубической гранцентрированной кристаллической решёткой). Плотность 11,487 кг/дм<sup>3</sup>, атомный радиус 0,136 нм, ионный радиус Tc<sup>7+</sup> 0,056 нм, потенциал ионизации 7,23 эВ, T<sub>пл</sub> = 3200°С, T<sub>кип</sub>=4700°С, теплоёмкость C<sub>p</sub> = 24 Дж/(моль·К), теплота плавления 24 кДж/моль, теплота сублимации 650 кДж/моль. Удельное электрическое сопротивление 69\*10<sup>-6</sup> Ом·см (при 100°С), теплопроводность 49,8 Вт/(м·К) (при 300К). Коэффициент линейного теплового расширения (7,2-8,9)\*10<sup>-6</sup>К<sup>-1</sup>. При низких температурах он обладает сверхпроводимостью, причем критическая температура для него является

наивысшей из всех критических температур металлов и составляет, по различным данным, 11,2 или 8,2 К. Парамагнитен, магнитная восприимчивость  $+2,5 \cdot 10^{-6}$  (при 102К) значительно больше, чем у нелогарифмированного технеция.

Табл.1. Изотопы технеция

Радионуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характеристическое, $\gamma$ - и аннигиляционное излучение	$\beta$ -излучение, конверсионные электроны и электроны Оже	
$^{93m}\text{Tc}$	43,5 мин	ЗЭ; ИП	$7,22 \cdot 10^{-1}$	$7,90 \cdot 10^{-2}$	$^{93}\text{Mo}$ радиоакт. (0,182) $^{96}\text{Tc}$ радиоакт. (0,818)
$^{93}\text{Tc}$	2,75 ч	ЗЭ	1,46	$6,28 \cdot 10^{-3}$	$^{93}\text{Mo}$ радиоакт.
$^{94m}\text{Tc}$	52 мин	ЗЭ; $\beta^+$	1,85	$7,53 \cdot 10^{-1}$	$^{94}\text{Mo}$ стаб.
$^{94}\text{Tc}$	293 мин	ЗЭ; $\beta^+$	2,67	$4,87 \cdot 10^{-2}$	$^{94}\text{Mo}$ стаб.
$^{95m}\text{Tc}$	61 сут	ЗЭ; $\beta^+$ ; ИП	$6,73 \cdot 10^{-1}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$^{95}\text{Tc}$ радиоакт. (0,04)
$^{95}\text{Tc}$	20 ч	ЗЭ	$7,94 \cdot 10^{-1}$	$6,80 \cdot 10^{-3}$	$^{95}\text{Tc}$ стаб.
$^{96m}\text{Tc}$	51,5 мин	ЗЭ; ИП	$5,11 \cdot 10^{-2}$	$2,72 \cdot 10^{-2}$	$^{96}\text{Mo}$ стаб. (0,02) $^{96}\text{Tc}$ радиоакт. (0,98)
$^{96}\text{Tc}$	4,28 сут	ЗЭ	2,49	$8,75 \cdot 10^{-3}$	$^{96}\text{Mo}$ стаб.
$^{97m}\text{Tc}$	87 сут	ИП	$9,59 \cdot 10^{-3}$	$8,68 \cdot 10^{-2}$	$^{97}\text{Tc}$ радиоакт.
$^{97}\text{Tc}$	$2,6 \cdot 10^6$ лет	ЗЭ	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$5,57 \cdot 10^{-3}$	$^{97}\text{Mo}$ стаб.
$^{98}\text{Tc}$	$4,2 \cdot 10^6$ лет	$\beta^-$	1,41	$1,59 \cdot 10^{-1}$	$^{98}\text{Ru}$ стаб.
$^{99m}\text{Tc}$	6,02 ч	ИП	$1,26 \cdot 10^{-1}$	$3,88 \cdot 10^{-5}$	$^{99}\text{Tc}$ радиоакт.
$^{99}\text{Tc}$	$2,13 \cdot 10^5$ лет	$\beta^-$	—	$1,01 \cdot 10^{-1}$	$^{99}\text{Ru}$ стаб.
$^{101}\text{Tc}$	14,2 мин	$\beta^-$	$3,33 \cdot 10^{-1}$	$4,77 \cdot 10^{-1}$	$^{101}\text{Ru}$ стаб.
$^{104}\text{Tc}$	18,2 мин	$\beta^-$	1,95	1,60	$^{104}\text{Ru}$ стаб.

По химическим свойствам технеций похож на рений. Значения стандартных электродных потенциалов: пары Tc (VI)/Tc (IV) 0,83 В, пары Tc (VII)/Tc (VI) 0,65В, пары Tc (VII)/Tc (IV) 0,738В. В электрохимическом отношении технеций лежит между марганцем и рением. Степени окисления от 0 до +7, наиболее устойчивая +7.

Металлический технеций не растворяется в холодной и горячей воде и разбавленной HCl. В отличие от рения, он нерастворим также в смеси H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и раствора NH<sub>4</sub>OH, но легко растворяется в царской водке и азотной кислоте с образованием TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>. При горении технеция в кислороде образуется желтый высший кислотный оксид Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Семиокись технеция образуется также при выпаривании NH<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub> досуха, при добавлении к раствору пертехната концентрированной серной кислоты и последующей дистилляции, или при окислении металлического технеция царской водкой и выпаривании полученного раствора. Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – сильно гигроскопическое твердое вещество желтого цвета; т. пл. 119,5°; т. кип. 311°; обладает очень слабыми парамагнитными свойствами; хорошо растворяется в воде, диоксиде. Раствор Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в воде — технециевая кислота HTcO<sub>4</sub>. При выпаривании её образуются темно-коричневые кристаллы, хорошо растворимые в воде.

Технеций в степени окисления +7 проявляет координационное число 4, образуя тетраэдр TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Этот ион устойчив в водных растворах. HTcO<sub>4</sub> представляет собой темно-красные гигроскопичные кристаллы, хорошо растворимые в воде. По силе технециевая кислота находится в ряду: HClO<sub>4</sub> > HMnO<sub>4</sub> > HTcO<sub>4</sub> > HReO<sub>4</sub>. Соли указанных кислот изоморфны. Растворимость солей каждой из этих кислот уменьшается с увеличением ионного радиуса катиона. Поэтому для них характерно образование трудно растворимых солей с такими катионами, как Cs<sup>+</sup>, Tl<sup>3+</sup>, [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P]<sup>+</sup>, [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>As]<sup>+</sup>.

При растворении Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в концентрированных водных растворах аммиака образует пертехнат аммония NH<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub> – негигроскопичные кристаллы розового цвета.

Важными соединениями технеция (VII) являются Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Tc<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, которые используются в технологии и аналитической химии технеция. Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> образуется при сгорании металлического технеция в кислороде. Tc<sub>2</sub>S<sub>7</sub> осаждается при действии H<sub>2</sub>S на кислые растворы технеция (VII).

Пертехнат-ион устойчив в кислых и щелочных растворах; лишь в 12 н. растворе HCl переходит в TcCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>. Медь, никель, свинец и олово в кислых растворах восстанавливают TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> до металла. Соли технециевой кислоты - пертехнаты (пертехнат натрия NaTcO<sub>4</sub>, пертехнат калия KTcO<sub>4</sub>, пертехнат серебра AgTcO<sub>4</sub>). Пертехнаты щелочных металлов обладают значительной термической устойчивостью. Так, например, KTcO<sub>4</sub> плавится при 540° и разлагается при 1000°. В настоящее время получено большое

количество различных пертехнатов; их растворимость в воде больше растворимости аналогичных соединений рения.

При электролизе раствора технециевой кислоты выделяется диоксид  $TcO_2$ , который при нагревании в кислороде превращается в  $Tc_2O_7$ . Взаимодействуя со фтором, Tc образует золотисто-желтые кристаллы гексафторида технеция  $TcF_6$  в смеси с пентафторидом  $TcF_5$ . Получены оксифториды технеция  $TcOF_4$  и  $TcO_3F$ . Хлорирование технеция дает смесь гексахлорида  $TcCl_6$  и тетрахлорида  $TcCl_4$ . Синтезированы оксихлориды технеция  $TcO_3Cl$  и  $TcOCl_3$ . Известны сульфиды технеция  $Tc_2S_7$  и  $TcS_2$ , карбонил  $Tc_2(CO)_{10}$ . Изучено большое число цианидных комплексов  $Tc(IV)$ . Высокие коэффициенты экстинкции этих комплексов позволяют использовать некоторые из них для спектрофотометрического определения технеция. Получены также комплексные соединения технеция с купферроном, гидроксиламином и др. органическими веществами.

Для других степеней окисления технеция характерны реакции диспропорционирования, гидролиза и комплексобразования, играющие важную роль в химии этого элемента. Среди них наиболее устойчивой степенью окисления является +4, соответствующая электронной конфигурации  $4d^3$ . Характерным соединением технеция в этой степени окисления является  $TcO_2$ , который получается при восстановлении или пиролизе пертехната аммония. Этот оксид более устойчив при нагревании, чем соответствующие оксиды рения и марганца, и возгоняется в вакууме при  $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ . В водных растворах Tc (IV) наиболее устойчив в виде иона  $Tc\Gamma^{2-}_6$ , где  $\Gamma = F, Cl, Br$ . Одним из широко используемых методов получения этих соединений является действие концентрированных галогеноводородных кислот на  $TcO_2 \cdot nH_2O$ . Гексагалогенидтехнаты устойчивы только в растворах концентрированных галогеноводородных кислот; при разбавлении растворов легко гидролизуются (за исключением солей  $TcF^{2-}_6$ ).

Другие степени окисления технеция менее изучены. Существование их установлено в основном в результате полярографических исследований.  $Tc(VI)$  и  $Tc(V)$  могут существовать в катионной и анионной формах, причем наиболее устойчивыми являются фториды и хлориды, например  $TcF_6$ ,  $NaTcF_6$  и др. Соединения  $Tc(VI)$  диспропорционируют по схеме:  $3Tc(VI) \rightarrow 2Tc(VII) + Tc(IV)$ .

Производные технеция, отвечающие низшим степеням окисления, известны только в форме комплексных соединений. Для технеция, так же как и для марганца и рения, характерно образование карбонильных и циклопентадиенильных соединений. Большую роль в получении и изучении химии карбонильных и металлорганических соединений технеция сыграл метод, основанный на химических последствиях  $\beta^-$ -распада. Этим методом впервые были получены карбонил технеция, катион дибензолтехнеция, а также циклопентадиенильные и хелатные производные этого элемента.

### 1.3 Выделение и определение

Как указывалось выше, основным источником получения наиболее важных изотопов технеция являются выдержанные растворы продуктов деления урана и облученные дейтонами молибденовые мишени. Поэтому наибольший интерес представляют методы отделения технеция от продуктов деления и от молибдена, а также от рения — специфического носителя технеция.

По степени эффективности методы выделения технеция можно расположить следующим образом: экстракционные > ионообменные > осадительные > дистилляционные > электрохимические. Экстракционные методы основаны на экстракции технеция в форме  $TcO_4^-$  органическими растворителями: кетонами, аминами, фосфорорганическими экстрагентами из кислых и щелочных сред. Для селективного извлечения технеция часто применяют также растворы солей тетрафениларсония в хлороформе и нитробензоле. При понижении валентности технеция уменьшается коэффициент распределения; наличие в органической фазе окислителей (например,  $H_2O_2$ ) способствует его экстракции. Экстракционное отделение технеция от рения основано на более легком восстановлении пертехната по сравнению с перренатом и осуществляется из солянокислых сред метилэтилкетонам или четвертичными аммониевыми и арсониевыми основаниями. При этом технеций переходит в неэкстрагируемые низшие валентные состояния, рений в этих условиях соляной кислотой не восстанавливается и переходит в органическую фазу.

Из смеси продуктов деления урана, технеций может быть выделен экстракцией  $Tc(VII)$  из кислой среды трибутилфосфатом, хлороформенным раствором тетрафениларсония и некоторыми другими органическими растворителями. Для отделения технеция от молибденовой мишени удобен хроматографический метод, основанный на поглощении технеция анионитом с последующим вымыванием его из колонки раствором  $NH_4CNS$ . В ряде случаев удобны методы выделения технеция, основанные на дистилляции  $Tc_2O_7$  при  $550^\circ$  или  $TcO_4^-$  из сернокислой среды в слабом токе воздуха. В качестве носителя технеция используется рений. Методы разделения технеция и рения основаны на различной летучести их хлоридов, на различной растворимости сульфидов в 9н. HCl, неодинаковой устойчивости фталоцианидных комплексов и т.д.

В медицинской практике нашли применения генераторы изотопов технеция. Так технеций ( $^{99m}Tc$ ),  $T = 6$  часов - дочерний нуклид  $^{99}Mo$ , получается при  $\beta^-$ -распаде последнего в специальном генераторе. Для

получения  $^{99m}\text{Tc}$  в генераторах используют  $^{99}\text{Mo}$  ( $^{99}\text{Mo} (\beta^-) \rightarrow ^{99m}\text{Tc} \rightarrow \gamma \rightarrow ^{99}\text{Tc}$ ), который образуется в ядерных реакторах по реакции  $(n, \gamma)$  или как продукт деления урана. Генератор представляет собой колонку, заполненную сорбентом с прочно фиксированным на нем материнским нуклидом  $^{99}\text{Mo}$ . При распаде  $^{99}\text{Mo}$  образуется  $^{99m}\text{Tc}$  в форме ионов пертехната ( $\text{TcO}_4$ ). При элюировании (промывании) колонки раствором хлорида натрия происходит обмен между ионами хлора и  $\text{TcO}_4$ , в результате которого образуется  $\text{Na}^+(\text{^{99m}TcO}_4)$ . Вымывание  $^{99}\text{Tc}$  в раствор составляют не менее 80%. Срок эксплуатации генератора 14 дней.

Для выделения  $\text{TcO}_4^-$  из смеси продуктов деления и из молибденовых мишеней с успехом используется ионообменный метод с применением сильно основных анионитов. В качестве элюента для технеция могут быть использованы растворы хлорной и азотной кислот концентрацией 3—7 моль/л. Этот метод позволяет также отделить технеций от рения.

Для отделения технеция от продуктов деления могут быть использованы методы его соосаждения с сульфидами тяжелых металлов и трудно растворимыми перренатами и перхлоратами. При наличии в растворе макроколичеств технеция его можно осадить в виде трудно растворимых сульфида ( $\text{Tc}_2\text{S}_7$ ) и пертехната цезия или тетрафениларсония. Методы дистилляции основаны на отгонке  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  —  $\text{HTcO}_4$  из концентрированных растворов хлорной или серной кислот. Электрохимические методы используются для отделения технеция от рения и молибдена. Они основаны на селективном восстановлении семивалентного технеция до четырехвалентного состояния, в котором он осаждается на катоде в виде  $\text{TcO}_2$ . Рений и молибден при этом остаются в растворе.

Для определения технеция используются радиометрический, активационный, масс-спектрометрический, спектрофотометрический, электрохимический и гравиметрический методы.

Значительная удельная бета радиоактивность технеция-99 (массовая активность  $6,3 \cdot 10^2$  Бк/мкг) даёт возможность определения технеция радиометрическим анализом; чувствительность этого метода  $10^{-8}$  г. Удобно также определять технеций нейтронно-активационным анализом, основанном на образовании короткоживущего изотопа  $^{100}\text{Tc}$  ( $T=16$  сек) при облучении медленными нейтронами  $^{99}\text{Tc}$ ; чувствительность метода  $2 \cdot 10^{-11}$  г. ИК-спектроскопия даёт возможность определять миллиграммовые количества технеция в виде пертехната тетрафениларсония. Для аналитического определения технеция могут использоваться также полярографические методы, основанные на ступенчатом восстановлении  $\text{Tc(VII)}$ , и методы осаждения, основанные на осаждении сульфида технеция и некоторых труднорастворимых пертехнатов (таллия, серебра, нитрона, тетрафениларсония). В методе нейтронно-активационного анализа производится облучение  $^{99}\text{Tc}$  нейтронами. Количество технеция определяется по изотопу  $^{100}\text{Tc}$  ( $T=15,3$  с), образующемуся по реакции  $^{99}\text{Tc}(n, \gamma)^{100}\text{Tc}$ . Колориметрически технеций определяется по интенсивности окраски растворов, содержащих  $\text{TcO}_4^-$  в ультрафиолетовой области (289 и 247 нм). Электрохимические методы включают в себя полярографический анализ [потенциал полуволны восстановления  $\text{Tc(VII)}$  до  $\text{Tc(V)}$  в щелочных растворах 0,85 В] и методы кулонометрии при контролируемом потенциале. Весовыми формами технеция является пертехнаты тетрафениларсония и нитрона, а также гептасульфид.

## 1.4 Применение

Применение технеция обусловлено как его уникальными свойствами, так и благоприятными ядерно-физическими характеристиками его основного изотопа  $^{99}\text{Tc}$  (большой период полураспада, мягкое бета-излучение).

Пертехнат-ион в кислородсодержащих средах (в концентрации несколько миллиграммов на литр) является одним из сильнейших ингибиторов коррозии для малоуглеродистой стали. Краски с примесью технеция препятствуют обрастанию днищ кораблей ракушками. Исключительно антикоррозионная устойчивость технеция и малое сечение активации нейтронами позволяет использовать этот элемент как конструкционный материал в реакторостроении и точном приборостроении. Перспективен в качестве катализатора и сверхпроводящего материала. Высокая температура плавления даёт возможность использовать технеций в высокотемпературных термоэлементах. Ввиду отсутствия  $\gamma$ -излучения  $^{99}\text{Tc}$  является  $\beta^-$ - стандартом в радиометрии и дозиметрии. Радионуклид  $^{99}\text{Tc}$  можно использовать как постоянный источник  $\beta^-$ -частиц в различных радионуклидных приборах. Сверхпроводимость технеция и его сплавов позволяет использовать их в качестве конструкционного материала для сверхпроводящих магнитов. Технеций используется также для изготовления высокотемпературных термопар и в качестве катализатора процессов дегидрогенизации спиртов и углеводов.  $^{99}\text{Tc}$  используется для приготовления  $\beta^-$ -источников, применяемых в радиографии и для проверки радиометрических и дозиметрических приборов.  $^{99m}\text{Tc}$  широко применяется в качестве радиоактивного индикатора при изучении химии технеция, а также в медицине для диагностики болезней щитовидной железы и урологических заболеваний.

Изотоп  $^{99m}\text{Tc}$  применяется в медицинской диагностике (в виде различных фармпрепаратов) в частности для визуализации внутренних органов, изучения функционального состояния щитовидной железы, скенирования щитовидной железы, слюнных желез, сердца и крупных сосудов, скелета, опухолей головного

мозга, при урологических заболеваниях и т.п. Макроагрегаты альбумина применяют для диагностики инфарктов легких.

Используются такие препараты, как  $^{99m}\text{Tc}$  – пертехнетат, который проявляет себя в организме подобно йоду. Отличие заключается в том, что  $^{99m}\text{Tc}$  - пертехнетат не включается в синтез гормонов, поэтому его можно использовать для определения функции щитовидной железы на фоне применения с лечебной целью препаратов, блокирующих синтез гормонов. В последние годы в радионуклидной диагностике широко используются стандартные наборы реагентов, содержащие  $^{99m}\text{Tc}$  и поставляющие его после внутривенного введения в определенный орган. Примером является генератор  $^{99m}\text{Tc}$  на основе альбумина крови человека.  $^{99m}\text{Tc}$  - ХИДА (ТСК-15) отличается быстрым проходом и высокой концентрацией в желчевыводящих протоках и желчном пузыре, что обуславливает их хорошую визуализацию при минимальной лучевой нагрузке. Критические органы: печень, желчный пузырь и кишечник. Применяется для динамической сцинтиграфии в диагностике желчнокаменной болезни, холецистита, холангита, желчевыводящих путей.  $^{99m}\text{Tc}$  - фитон избирательно накапливается в клетках печени и селезенки. При внутривенном введении быстро элиминируется из крови с достижением максимального накопления в печени к 10-15-й мин. Критические органы: печень, селезенка и красный костный мозг. Применяется в диагностике очаговых поражений и цирроза печени.  $^{99m}\text{Tc}$  - ДТПА (ТСК) - нефротропный препарат. При внутри венном введении быстро фильтруется клубочками почек и полностью выводится из организма за 24 часа. Максимальная концентрация препарата в почках достигается через 5-6 минут. Критические органы: почки и мочевого пузырь. Применяется для динамической сцинтиграфии почек в изучении клубочковой фильтрации и морфологии почек, мочекаменной болезни, туберкулезе почек, пиелонефрите, сахарном диабете.  $^{99m}\text{Tc}$  - цитон - нефротропный препарат, фиксирующийся в проксимальных и дистальных отделах канальцев почек. Максимальная концентрация препарата в почках наступает через 3 часа. Критические органы - почки и мочевого пузырь. Применяется для статической диагностики опухолей и пороков развития почек.  $^{99m}\text{Tc}$  - пирофосфат (ТСК-8) накапливается в костях, некротических тканях. Максимальная концентрация в костях достигается через 4 часа. Выводится почками. Критические органы: скелет и почки. Применяется в диагностике метастазов в кости, инфаркте миокарда.  $^{99m}\text{Tc}$ -МАО (макроагрегаты альбумина сыворотки человеческой крови) после внутри венного введения задерживаются в капиллярах легких, вызывая их временную эмболию. При внутриартериальном введении МАО фиксируются в капиллярах того органа, который снабжается кровью из данной артерии. Критическим органом являются легкие или исследуемый орган. Применяется для выявления нарушений микроциркуляции артерии, закрытой травме груди.

### **1.5 Санитарно-гигиенические аспекты**

Технеций не играет никакой биологической роли, но обладает радиотоксичностью.

Рассмотрим процессы поступления, распределения и выведения технеция из организма. Величина всасывания технеция из желудочно-кишечного тракта всех соединений равна 0,8. При этом 0,04 технеция задерживается в щитовидной железе, 0,1 в стенках желудка и 0,03 в печени. Остальная часть технеция равномерно распределяется в других органах и тканях. Из органов и тканей (кроме щитовидной железы) 0,75; 0,20 и 0,05 Т. выводятся о  $T_6$ , равным соответственно 1,6; 3,7 и 22 сут. Выводится технеций из организма в основном с мочой. Облучение характеризуется относительной равномерностью. Максимальные дозы формируются в желудке, кишечнике, щитовидной железе и слюнных железах. В других органах дозы на порядок ниже.

Гигиенические нормативы технеция следующие: для  $^{96m}\text{Tc}$ ,  $^{99m}\text{Tc}$  класс радиационной опасности Г (период полувыведения более 100 суток), минимально значимая активность (МЗА) =  $3,7 \cdot 10^6$  Бк; для  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{97m}\text{Tc}$ ,  $^{97}\text{Tc}$ ,  $^{99}\text{Tc}$  группа радиационной опасности В, МЗА =  $3,7 \cdot 10^5$  Бк. Для  $^{90m}\text{Tc}$  в составе нерастворимого соединения критическим органом являются лёгкие, тогда для категории А (персонал) содержание  $4,8 \cdot 10^4$  Бк, а допустимая концентрация радионуклида в рабочей зоне  $1 \cdot 10^3$  Бк/л

В организме заражение радиоактивными изотопами технеция диагностируется по  $\gamma$ -излучению от тела и исследованием биосубстратов (кровь, моча, кал). Дезактивация кожных покровов водой с мылом. Рвотные средства (апоморфин 1 % — 0,5 мл подкожно) или промывание желудка. Внутрь иодид натрия 0,2 г, сайодин 0,5 г, тиреостатические препараты (6-метилтиоурацил 0,25 г, мерказолил 0,01 г, перхлорат калия 0,25 г). Обильное питье. Очистительные клизмы. Мочегонные (гипотиазид 0,2 г, фонурит 0.25 г).