

УДК 546.718

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ ТЕХНЕЦИЯ

А. А. Поздняков

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	300
II. Методы выделения и концентрирования технеция	301
III. Методы отделения технеция от рения, молибдена и рутения	308
IV. Методы определения технеция	314
V. Задачи и перспективы	319

## I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы были открыты интересные свойства технеция. В отличие от своего ближайшего аналога перренат-иона, пертехнетат-ион обладает исключительными антикоррозионными свойствами<sup>1</sup>, намного превышающими антикоррозионные свойства ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Например, железо, опущенное в раствор пертехнетата аммония с концентрацией технеция всего лишь 5  $\mu\text{г/мл}$ , совершенно не ржавеет в течение нескольких лет. Это создает благоприятные возможности для применения соединений технеция в качестве эффективных ингибиторов коррозии железа и стали. Особенно перспективными они могут оказаться для защиты от коррозии гомогенных кипящих реакторов<sup>2</sup>, некоторых частей подводных кораблей и т. д.

Металлический технеций и его сплавы (например, сплав, содержащий 50% Тс и 50% Мо) при низкой температуре являются сверхпроводниками<sup>3, 4</sup>, что позволяет использовать их для замены сверхчистого ниобия в инерциальных системах наведения в ракетной технике<sup>2</sup>, применять в качестве элемента памяти в электронных машинах<sup>5, 6</sup>, а также использовать в установках по термоядерному синтезу для получения магнитного поля высокой напряженности<sup>6</sup>. Следует отметить, что многие основные свойства этого элемента еще не изучены из-за отсутствия его больших количеств. Можно ожидать, что с получением значительных количеств будут открыты как новые свойства технеция, так и широкие возможности его использования в промышленной практике.

В связи с изложенным большую актуальность в настоящее время приобретают вопросы получения больших (килограммовых) количеств технеция, а также его определения и отделения от соседних элементов: рения, молибдена, рутения. Поэтому представляется целесообразным осветить последние достижения в области аналитической химии технеция, поскольку в опубликованных за последние годы обзорных статьях по химии технеция<sup>6-12</sup> этому вопросу отводится мало места, а специальных обзоров на эту тему нет.

## II. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ТЕХНЕЦИЯ

В настоящее время известно большое число изотопов технеция с массовыми числами от 92 до 107 и периодом полураспада от нескольких секунд до  $2 \cdot 10^6$  лет. Наиболее важные изотопы технеция, их радиоактивные характеристики и методы получения приведены в табл. 1<sup>13</sup>.

ТАБЛИЦА 1

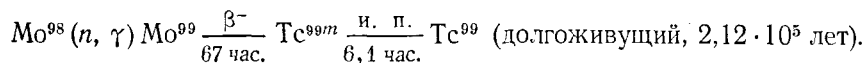
Наиболее важные изотопы технеция

Изотоп	Период полураспада	Тип распада	Энергия излучения, MeV	Метод получения
Tc <sup>95m</sup>	60 дней	э. з. ~ 96% и. п. ~ 3% $\beta^+ \sim 0,4\%$	$\beta^+$ 0,4 $\gamma$ 0,201	Mo <sup>95</sup> (p, n) Tc <sup>95m</sup>
Tc <sup>96</sup>	4,2 дня	э. з.	$\gamma$ 0,77 — 0,84	Mo <sup>96</sup> (p, n) Tc <sup>96</sup>
Tc <sup>97m</sup>	91 день	и. п.	$\gamma$ 0,096	Mo <sup>97</sup> (p, n) Tc <sup>97m</sup>
Tc <sup>97</sup>	$2,6 \cdot 10^6$ лет	э. з.	$\gamma$	Mo <sup>97</sup> (d, 2n) Tc <sup>97</sup> Tc <sup>97m</sup> → Tc <sup>97</sup>
Tc <sup>98</sup>	$1,5 \cdot 10^6$ лет	$\beta^-$	0,30 $\gamma$ 0,66; 0,75	Mo <sup>98</sup> (p, n) Tc <sup>98</sup>
Tc <sup>99m</sup>	6,04 час.	и. п.	$\gamma$ 0,14	Mo <sup>98</sup> (n, $\gamma$ ) Mo <sup>99</sup> $\xrightarrow{\beta^-}$ Tc <sup>99m</sup>
Tc <sup>99</sup>	$2,12 \cdot 10^5$ лет	$\beta^-$ , нет $\gamma$	$\beta^-$ 0,296	Продукты деления урана, плутония; дочерний Tc <sup>99m</sup>

Четыре из приведенных в табл. 1 изотопы: Tc<sup>95m</sup>, Tc<sup>96</sup>, Tc<sup>97m</sup> и Tc<sup>99m</sup> используются в качестве меченых атомов при изучении химических свойств технеция. Наиболее доступен для этой цели ядерный изотоп Tc<sup>99m</sup>, образующийся с высокой удельной активностью из облученного нейтронами молибдена. Три других изотопы: Tc<sup>97</sup>, Tc<sup>98</sup> и Tc<sup>99</sup> являются долгоживущими с периодом полураспада  $> 10^5$  лет и могут быть использованы для изучения химии технеция в весовых количествах. Последний из этих изотопов наиболее доступен, так как образуется при делении ядер урана и плутония или при длительном облучении молибдена в реакторе.

## 1. Выделение технеция из облученного молибдена

Лучшим способом получения относительно больших количеств технеция является выделение его из смеси продуктов деления урана или производственных растворов — отходов атомной промышленности. Однако, вследствие высокого уровня радиации, все операции по выделению технеция из таких объектов следует проводить в специальных радиохимических лабораториях с использованием дистанционно управляемых технических средств. Наряду с этим способом, когда требуются небольшие (миллиграммовые) его количества, можно получать технеций путем продолжительного нейтронного облучения очень чистого молибдена в ядерном реакторе по реакции



После того, как Mo<sup>99</sup> распадется, можно производить выделение технеция в обычной радиохимической лаборатории.

Первые весовые количества технеция были получены облучением в ядерном реакторе в течение 130 часов 5,7 кг чистого металлического порошкообразного молибдена потоком нейтронов в  $5 \cdot 10^{11}$  н/см<sup>2</sup> · сек<sup>14, 15</sup>. В этом случае, согласно расчетам, образуется 2,8 мг технеция, т. е. всего лишь  $5 \cdot 10^{-5}\%$ .

В литературе описаны различные методы извлечения небольших количеств технеция из молибдена, облученного нейтронами, протонами, дейтронами. После растворения молибдена основная масса его удалялась путем осаждения молибдата серебра<sup>16</sup> или свинца<sup>17</sup>, а из аммиачно-ацетатной среды — осаждением 8-оксихинолином<sup>18</sup>. Технеций можно извлекать из аммиачного раствора молибдена соосаждением пертехнетат-иона с труднорастворимыми кристаллическими осадками  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  и  $\text{MgHPO}_4$ <sup>19</sup>. После растворения осадка в 6М  $\text{HCl}$  технеций восстанавливался до более низкого валентного состояния пропусканием  $\text{H}_2\text{S}$ , и из аммиачного раствора вновь осаждались  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  или  $\text{MgHPO}_4$ . В этих условиях технеций оставался в растворе. Дальнейшее концентрирование и очистка осуществлялись соосаждением с некоторыми сульфидами ( $\text{Re}_2\text{S}_7$ ,  $\text{PtS}_2$ ,  $\text{CuS}$  и др.<sup>15</sup>), ионообменным<sup>15, 20</sup> или электрохимическим способами<sup>15, 16, 21, 22</sup>. Разработан также хроматографический метод выделения технеция с применением сильноосновных анионообменных смол (Дауэкс-IX8, IRA-400 и др.)<sup>23</sup>. Облученный нейтронами металлический молибден растворяли в смеси 10%  $\text{NaOH}$  + 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , раствор кипятили для удаления  $\text{H}_2\text{O}_2$  и пропускали через хроматографическую колонку со смолкой. Молибден слабо поглощался смолкой и вымывался 3 М раствором  $\text{NaOH}$ , после чего технеций вымывался 1 М растворами  $\text{HClO}_4$  или  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ . Однако в случае выделения технеция из килограммовых количеств молибдена методы осаждения становятся мало пригодными из-за больших объемов растворов и осадков. Неприемлемыми оказываются также методы ионообменной хроматографии. Поэтому были разработаны методы выделения при помощи экстракции и дистилляции.

Экстракционные методы основывались на извлечении пертехнетат-ионов из щелочных сред хлороформом в присутствии хлорида тетрафениларсония<sup>24, 25</sup> или пиридином и метилпроизводными пиридина<sup>26–28</sup>. Эффективен также метод экстракции технеция кетонами из 3–5  $N$  растворов щелочей или карбонатов щелочных металлов<sup>28–32</sup>. Последний метод довольно часто используют для выделения из облученного нейтронами молибденового ангидрида ядерного изомера  $\text{Tc}^{99m}$  в аналитических целях. Молибденовый ангидрид  $\text{MoO}_3$  растворяют при нагревании в 3–4  $N$  растворе  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$  в присутствии небольших количеств перекиси водорода и из раствора проводят экстракцию технеция метилэтилкетонем в течение 5–10 минут. Органическую фазу 2–3 раза промывают небольшими объемами 3–4 М раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$  для удаления примесей молибдена и радиоактивных примесей. Затем технеций реэкстрагируют в водную фазу хлороформом или другими неполярными растворителями.

Для выделения короткоживущего изомера  $\text{Tc}^{99m}$  используют, кроме упомянутого экстракционного метода, хроматографические методы с применением как анионообменных синтетических смол<sup>33</sup>, так и неорганических сорбентов — окиси алюминия<sup>34, 35</sup> и оксигидрата циркония<sup>36</sup>. По мере накопления  $\text{Tc}^{99m}$  из молибдена, поглощенного на неорганических сорбентах, производят периодически вымывание технеция 0,1 М  $\text{HNO}_3$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с окиси алюминия и 2 М  $\text{HNO}_3$  с оксигидрата циркония. Предложены также методы, основанные на электрохимическом выделении  $\text{Tc}^{99m}$  из неводных сред<sup>37, 38</sup>, и на облучении некоторых карбонильных соединений молибдена<sup>39–41</sup>. Однако эти методы не получили широкого применения в аналитической химии из-за сравнительно высокой продолжительности электрохимического выделения, сложности приготовления и малой устойчивости к облучению карбонильных соединений молибдена.

Наиболее эффективны для выделения технеция в случае присутствия очень больших количеств молибдена дистилляционные методы. В работе<sup>22</sup> описан способ, основанный на содистилляции технеция с хлорной кислотой. Для того, чтобы не происходила дистилляция молибдена, при его растворении в  $\text{HClO}_4$  добавляли фосфорную кислоту, которая связывала молибден в нелетучий фосфорно-молибденовый комплекс.

Бойд с сотрудниками<sup>15</sup> показали, что для отделения технеция от молибдена довольно эффективен метод дистилляции технеция с концентрированной серной кислотой. Так, при наличии 6 мл кислоты на 1 г металлического молибдена в дистиллат переходит 75% технеция, а при увеличении количества добавленной кислоты вдвое — 90%. После двух дистилляций извлекается свыше 98% технеция. Этот метод был использован для выделения миллиграммовых количеств технеция из 5,7 кг молибдена. В качестве примера приведем разработанную авторами<sup>15</sup> методику выделения и концентрирования технеция из молибдена. Облученный нейтронами молибден после 6-недельной выдержки для распада  $\text{Mo}^{99}$  растворяли в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и из растворов, содержащих приблизительно по 190 г металла, производили дистилляцию серной кислоты. Полученный дистиллат разбавляли до концентрации 4 М по серной кислоте, нагревали до кипения и обрабатывали бромной водой. Затем в раствор добавляли платину (1 мг на 200 мл) и осаждали сульфиды платины. После фильтрования осадок растворяли в смеси  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ , раствор выпаривали досуха, остаток обрабатывали концентрированными  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HClO}_4$  и технеций дистиллировали в охлаждаемую льдом колбу. После 4-кратного разбавления из раствора осаждались сульфиды. Спектральный анализ полученного концентрата показал наличие технеция вместе с довольно значительными количествами молибдена. Методы очистки технеция от молибдена, а также от рения, который содержится в молибдене в виде ничтожных примесей и концентрируется вместе с технецием, будут описаны ниже.

Выделенные из облученного нейтронами молибдена миллиграммовые количества технеция сыграли важную роль в изучении химических и физических свойств этого элемента. Однако для дальнейшего развития исследовательских работ и практического применения технеция необходимы большие (десятки килограмм) его количества, которые не могут быть получены из молибдена. Поэтому в настоящее время все большее внимание уделяется выделению технеция из продуктов деления урана.

## 2. Выделение технеция из продуктов деления урана

В результате работы ядерного реактора, наряду с другими продуктами деления, образуется один из наиболее долгоживущих изотопов технеция —  $\text{Tc}^{99}$ . Выход этого изотопа при делении  $\text{U}^{235}$  на тепловых нейтронах составляет ~6,2%. Однако при длительной работе реактора в нем накапливаются значительные количества  $\text{Pu}^{239}$  и  $\text{Pu}^{241}$ , деление которых является дополнительным источником образования технеция. Согласно расчетам<sup>42</sup>, в тепловыделяющих элементах (ТВЭлах) Первой атомной электростанции накапливаются значительные количества  $\text{Tc}^{99}$ . Так, уже при 50%-ном выгорании  $\text{U}^{235}$  образуется 600 мг  $\text{Tc}^{99}$  на каждый килограмм  $\text{U}^{235}$ . Согласно другим данным<sup>43</sup>, получение в ядерном реакторе 10 кг  $\text{Pu}$  приводит к накоплению 150 г  $\text{Tc}^{99}$ . Таким образом, развитие атомной энергетики предоставляет широкие возможности для

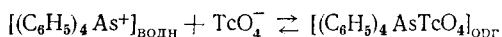
получения технеция в больших количествах. Особенно пригодны для этой цели различные производственные растворы — отходы атомных заводов, переработка которых позволяет, например, получать в месяц по 400 г технеция<sup>3</sup>.

Весомые (миллиграммовые) количества технеция впервые выделили из продуктов деления урана Паркер, Рид и Рауч<sup>44</sup>. Облученный в ядерном реакторе стержень металлического урана растворяли в 37%-ной HCl и образовавшийся в результате растворения UCl<sub>4</sub> окисляли H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и бромной водой до UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Затем технеций соосаждали с PtS<sub>2</sub> сероводородом, осадок растворяли в смеси H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NH<sub>4</sub>OH и раствор выпаривали досуха. Дальнейшую очистку технеция осуществляли дистилляцией Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> из 18 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Первый грамм технеция был получен в 1952 г. из отходов от производства плутония<sup>45</sup>. Вследствие высокой концентрации в производственном растворе нитрат-иона сконцентрировать технеций в виде сульфидов не представлялось возможным. Поэтому было использовано органическое основание — хлорид тетрафениларсония, который образует малорастворимые осадки с перхлорат-ионами, добавленными к отходам, и осаждает структурно сходный пертехнетат-ион. Осадок растворяли в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и технеций электролитически осаждали на платиновых электродах. Полученный черный осадок TcO<sub>2</sub> растворяли в 18 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, производили отгонку технеция и затем из дистиллата осаждали сульфид технеция. Следует отметить, что применение электролиза в этой методике не позволяет регенерировать дорогостоящий хлорид тетрафениларсония. Поэтому был разработан способ<sup>46</sup>, предохраняющий этот реагент от разрушения. Смесь осадков перхлората и пертехнетата тетрафениларсония растворяли в спирте, и раствор пропускали через колонку с анионообменной смолой в Cl<sup>-</sup>-форме. Пертехнетат- и перхлорат-ионы адсорбировались на смоле, а катион тетрафениларсония проходил через колонку. Затем технеций вымывали 2N раствором NaOH.

Методы соосаждения и осаждения технеция для концентрирования и выделения его из отходов от переработки атомного горючего широко использовали также в работах<sup>47, 48</sup>. Технеций и рутений соосаждались в присутствии гидразингидрата на гидроокиси железа при контрольном pH 2—3, осадок растворяли в HNO<sub>3</sub> и осаждали пертехнетат тетрафениларсония, который несколько раз переосаждали. Затем из 2 N HCl осаждали Tc<sub>2</sub>S<sub>7</sub>. Осадок растворяли в смеси NH<sub>4</sub>OH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и выделяли чистый KTcO<sub>4</sub>. Из щелочных растворов продуктов деления урана технеций можно выделять соосаждением Tc<sup>IV</sup> с магнитным железняком<sup>49</sup>.

Экстракционные и хроматографические методы выделения и концентрирования технеция из продуктов деления, по-видимому, наиболее эффективны. Одна из первых экстракционных работ в этом направлении — работа Трибала и Бейдона<sup>24, 50</sup>, которые экстрагировали технеций раствором хлорида тетрафениларсония в хлороформе. Константа равновесия реакции экстракции:



составляет  $\sim 3 \cdot 10^6$ . Методика выделения заключалась в следующем. Облученную окись урана UO<sub>3</sub> растворяли в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и раствор обрабатывали персульфатом аммония для окисления ионов I<sup>-</sup> до элементарного иода, который экстрагировали толуолом. Водный раствор кипятили для удаления следов иода, нейтрализовали (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и повторно

обрабатывали персульфатом аммония. Затем  $\text{TcO}_4^-$  экстрагировали раствором хлорида тетрафениларсония в хлороформе.

В последнее время для выделения технеция из производственных растворов широкое применение получили такие экстрагенты, как амины и кетоны, дающие высокие коэффициенты распределения для  $\text{TcO}_4^-$  <sup>28, 51–55</sup>. Например, экстракция технеция пиридином из щелочных сред позволяет не только практически количественно, но и селективно извлекать технеций из нитратных и других растворов. Это следует из таблиц 2 и 3 <sup>28</sup>, в которых приведены коэффициенты распределения

ТАБЛИЦА 2

Коэффициенты распределения ( $E$ ) технеция при экстракции пиридином из щелочных растворов  $\text{NaNO}_3$  различной концентрации

Концентрация $\text{NaNO}_3$ , $M$	$E$	
	2 <i>N</i> NaOH	0,25 <i>N</i> NaOH– 2,0 <i>M</i> $\text{Na}_2\text{CO}_3$
0	54	740
0,25	—	110
0,50	19	89
0,75	—	71
1,0	16	58
1,5	12	52
2,0	—	42

ТАБЛИЦА 3

Коэффициенты распределения ( $E$ ) различных продуктов деления урана при экстракции пиридином из 0,25 *N* NaOH—2,0 *M*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  раствора

Продукты деления	$E$
$\text{Tc}^{99}$	740
$\text{Cs}^{137}$	$2,87 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ru}^{106}$	$1,27 \cdot 10^{-1}$
$\text{Zr}^{95}, \text{Nb}^{95}$	$6 \cdot 10^{-4}$
$\text{Eu}^{152-155}$	$6 \cdot 10^{-3}$
$\text{Sr}^{90}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$

технеция и некоторых других элементов — продуктов деления урана при экстракции пиридином из щелочных растворов  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Высокие коэффициенты распределения для технеция показывают метилпроизводные пиридина. Например, коэффициенты распределения технеция при экстракции из 2 *M* раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  пиридином и 2-метилпиридином соответственно равны 7,5 и 242. 3-Метил- и 4-метилпиридин показывают еще большие  $E$ , чем 2-метилпиридин. Для выделения технеция из растворов с высокой концентрацией нитрат-иона особенно эффективным оказался 2,4-диметилпиридин ( $E$  при экстракции из 4 *N*  $\text{NaNO}_3$ —0,5 *N* NaOH равен 50). Для реэкстракции технеция обычно используют дистилляцию пиридина и метилпроизводных пиридина, которые могут быть повторно применены. Удобен также метод реэкстракции технеция неполярными растворителями: хлороформом, гексаном, керосином, бензином, которые, кроме того, очищают раствор технеция от органических примесей.

С применением аминов недавно <sup>3</sup> были выделены килограммовые количества технеция из заводских отходов, остающихся после фторирования облученного в реакторах урана. Извлечение технеция производили многократной экстракцией 2,4-диметилпиридином с последующей очисткой путем экстракции триоктиламином в бензине и многократной кристаллизацией в виде пертехнетата аммония из раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Эффективен в этом случае также метод <sup>52, 54</sup> выделения технеция экстракцией 0,3 *M* раствором трилауриламины в органическом растворителе. После удаления урана 0,5 *N*  $\text{HNO}_3$  и нептуния 0,1 *N*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  технеций реэкстрагировали 1 *N*  $\text{NH}_4\text{OH}$  или 4 *N* NaOH.

Для извлечения технеция из сернокислых растворов продуктов деления разработан метод <sup>56</sup> экстракционного выделения с применением трибутилфосфата в керосине. Однако трибутилфосфат не нашел широкого использования вследствие плохого извлечения технеция из ни-

тратных растворов (коэффициенты распределения при экстракции из 0,5 и 4 М  $\text{HNO}_3$  равны 1,36 и 0,04 соответственно).

Хроматографические методы основаны на высокой сорбции пертехнетат-иона из слабокислых, нейтральных и щелочных сред сильно-основными анионообменными смолами, в то время как большинство осколочных элементов ( $\text{Cs}^{137}$ ,  $\text{Sr}^{90}$ ,  $\text{Eu}^{152-155}$  и другие) не поглощаются анионитами. Значительная сорбция  $\text{TcO}_4^-$  происходит даже из сильно концентрированных растворов по нитрат-иону, содержащемуся обычно

ТАБЛИЦА 4  
Коэффициенты распределения ( $K_D$ ) технеция между анионообменной смолой Дауэкс-1 и щелочными (0,25N NaOH) растворами  $\text{NaNO}_3$  различной концентрации

Концентрация $\text{NaNO}_3$ , М	E
0	4500
0,5	575
1,0	340
2,0	190
3,0	142
4,0	125
5,0	121
6,0	122

в производственных растворах — отходах атомной промышленности. В табл. 4<sup>28</sup> представлены данные по коэффициентам распределения технеция между смолой Дауэкс-1 и растворами  $\text{NaNO}_3$  различной концентрации.

Согласно данным других исследователей<sup>57</sup>, которые проводили опыты в лабораторных условиях и на заводских установках,  $\text{TcO}_4^-$  хорошо поглощается сильноосновными анионообменными смолами из растворов с концентрацией нитрат-иона вплоть до 7,5 N. Это позволило авторам<sup>57</sup> разработать эффективный и экономически выгодный хроматографический метод выделения технеция из нейтральных производных растворов («Purex wastes»). Раствор пропускали через хроматографическую

колонку с 5 л анионообменной смолы и после десорбции технеция отделяли его от примесей рутения окислением последнего до  $\text{RuO}_4$  и сорбцией на катионообменной смоле. Затем технеций осаждали в виде сульфидов. Метод позволяет в одну стадию извлекать технеций с высоким выходом (>80%) и с химической и радиохимической чистотой >99%.

В одном из последних усовершенствованных хроматографических методов<sup>58</sup> кислые нитратные растворы продуктов деления урана обрабатывали NaOH, и щелочные растворы пропускали через колонку с сильноосновной анионообменной смолой. Технеций затем вымывали  $\text{HNO}_3$ , в раствор прибавляли щелочь и технеций экстрагировали метилэтилкетонем.

В последнее время в США разработан новый метод<sup>2,59</sup> получения технеция. При переработке атомного горючего на газодиффузионных заводах технеций отделяют от гексафторида урана пропусканием нагретой их смеси через колонку с насадкой из фторида магния, в которой задерживается технеций. Механизм поглощения технеция детально не изучен, однако полученные данные позволяют предположить, что в основе этого явления лежит физическая адсорбция.

### 3. Методы выделения технеция из минералов с целью поисков его в природе

Подробное исследование химических и физико-химических свойств технеция и получение его в весовых количествах позволили заняться интенсивными поисками технеция в природе, которые привели к обнаружению технеция в атмосфере солнца и в молодых звездах<sup>60</sup>.

Проблема возможного нахождения технеция в земных объектах оставалась одной из актуальных в геохимии этого элемента<sup>61-66</sup>. Про-

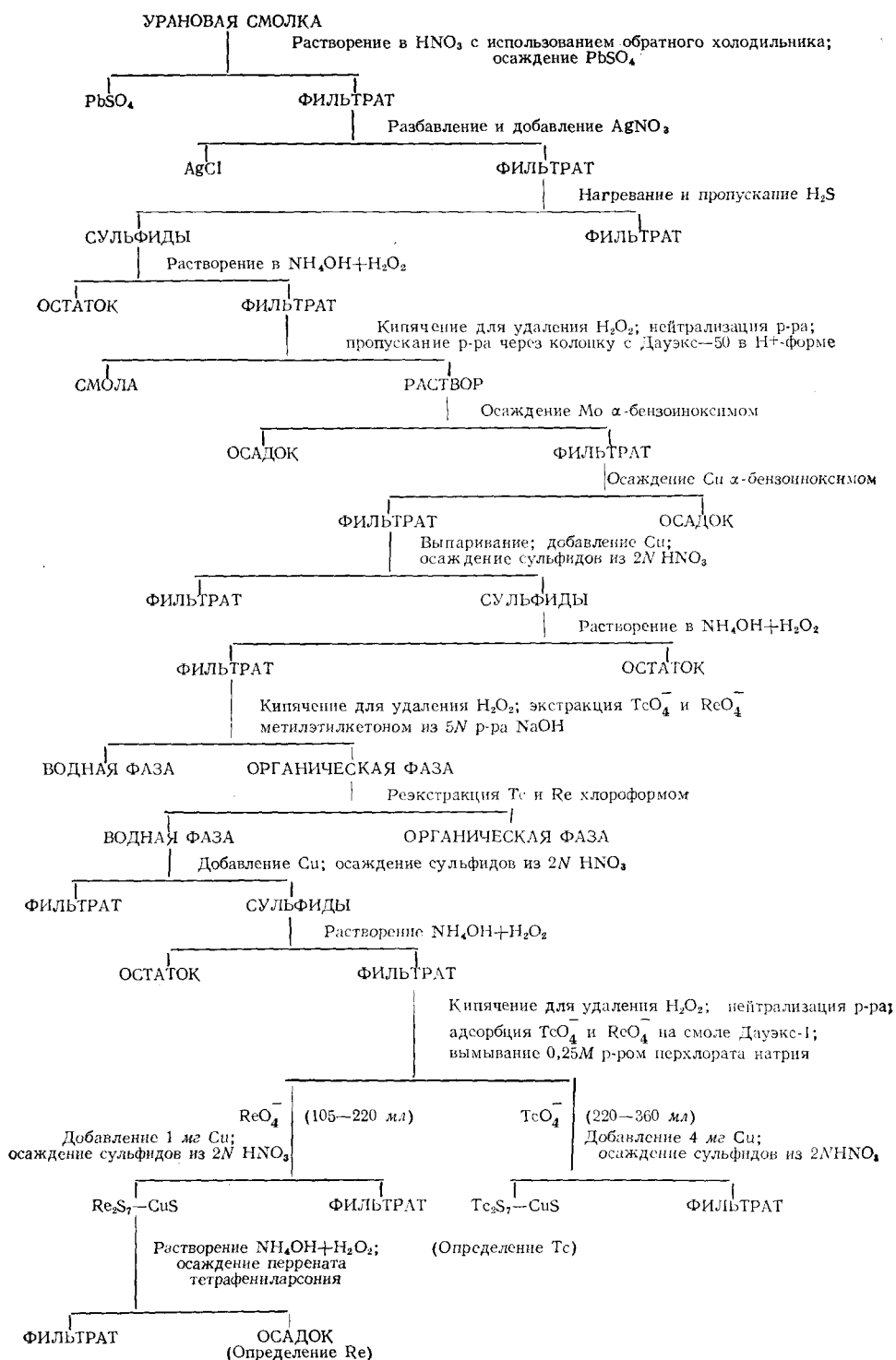


Рис. 1. Схема выделения технеция из урановой смолки



веденные Бойдом с сотрудниками <sup>62</sup> поиски технеция в различных минералах показали, что в некоторых минералах технеций присутствует в ничтожно малых количествах.

Недавно Кенна и Курода <sup>64-66</sup> выделили заметные количества технеция ( $10^{-9}$  г) из урановой смолки, добытой в Конго. Так же как и Бойд, эти авторы считают, что наличие технеция в минералах является результатом спонтанного деления урана или активации молибдена, рутения и ниобия жестким космическим излучением.

Для выделения и определения технеция из природных объектов существуют различные способы в зависимости от исследуемого минерала. При анализе таких минералов, как  $\text{MoS}_2$ , иттриантин, использовали <sup>62</sup> методы хроматографии, дистилляции, соосаждения. Минерал сплавляли с пятикратным количеством  $\text{Na}_2\text{O}_2$  в циркониевом или железном тиглях. Для контролирования химического процесса на каждой стадии к исследуемому материалу добавляли радиоактивный технеций (обычно  $\text{Tc}^{96} + \text{Tc}^{95m}$ ). Сплав растворяли в воде, раствор кипятили, и после охлаждения осаждали железо в виде гидроокиси. Фильтрат в количестве 1—45 л пропускали через колонку размером  $22 \times 9,6$  см, заполненную сильноосновной анионообменной смолой (Дауэкс-2 или Амберлит IRA-410). Анионит адсорбировал весь технеций, рений, а также незначительную часть молибдена, рутения, сульфат-ионов и т. д. Катионы натрия, меди, никеля и др. проходили через колонку. Затем молибдаты и другие анионы вымывались 1 М  $\text{NaNO}_3$  при pH 10 или 2 N  $\text{NaOH}$  после промывания колонки дистиллированной водой. Технеций и рений вымывались 2 N  $\text{HClO}_4$  или  $\text{NaClO}_4$ . Раствор подкисляли, нагревали, обрабатывали бромной водой и затем из него осаждали сульфиды рения и технеция. После растворения осадка в смеси  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$  и выпаривания раствора досуха, остаток растворяли в 10 М  $\text{HCl}$ . Осаждением сульфида рения сероводородом в этой среде производили отделение основной массы рения от технеция. Дальнейшее отделение технеция от рения достигалось при помощи методов ионообменной хроматографии, описанных ниже. Наконец, технеций соосаждался с сульфидом меди (1—1,5 мг  $\text{Cu}$ ), и этот «концентрат технеция» подвергался обработке для количественного определения технеция тем или иным методом.

В работе <sup>66</sup> при анализе урановой смолки было использовано, кроме упомянутых методов, также экстракционное извлечение технеция. На рис. 1 представлена схема аналитических операций по выделению и очистке технеция из этого минерала.

### III. МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ ОТ РЕНИЯ, МОЛИБДЕНА И РУТЕНИЯ

Наиболее трудная задача в методах извлечения технеция из облученных продуктов — его отделение от соседних элементов — рения, рутения и молибдена. При выделении технеция из облученного молибдена необходимо количественно отделить его не только от молибдена, но также и от рения, который обычно присутствует в молибдене в виде ничтожных примесей и концентрируется вместе с технецием. При извлечении технеция из продуктов деления возникает проблема отделения его от изотопов рутения, которые, образуясь с почти такими же выходами, как и  $\text{Tc}^{99}$ , обладают, однако, несравненно большей удельной активностью.

Отделение технеция от этих элементов производят методами дистилляции, экстракции, осаждения и кристаллизации, анионообменной хроматографии и др.

### 1. Дистилляционные методы

Семивалентный технеций, вследствие летучести окисла  $Tc_2O_7$ , можно содистиллировать с некоторыми сильными кислотами. По степени содистилляции с технецием кислоты можно разделить на три группы (рис. 2<sup>15</sup>): 1) с такими кислотами, как  $HClO_4$ , содистилляция происходит количественно, причем до 75% технеция содистиллируется с первыми 20% дистиллата; 2) с  $HNO_3$ , царской водкой,  $H_2SO_4$  и дымящей  $H_2SO_4$  содистилляция происходит неполно, причем заметные количества технеция начинают содистиллироваться лишь тогда, когда более половины кислоты перейдет в дистиллат; 3) с такими кислотами, как  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ , технеций не содистиллируется, так как эти кислоты восстанавливаются до нелетучего соединения.

На степень содистилляции технеция влияют главным образом окислительная способность кислоты, температура и устойчивость летучего окисла. Добавление к таким кислотам, как  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$ , окисляющих агентов существенно увеличивает степень содистилляции технеция, что видно из кривых рис. 2. Уменьшение содистилляции этого элемента с  $H_2SO_4$  объясняется возможным наличием в ней восстанавливающих примесей.

Способность технеция легко восстанавливаться в растворах соляной кислоты использована для разработки дистилляционного метода отделения технеция от рения<sup>9, 15, 67</sup>. Дистилляцию проводят при 180—200° из смеси серной и соляной кислот. В этом случае значительная часть рения (~95%) переходит в дистиллат, в то время как почти весь технеций, восстановленный до четырехвалентного состояния соляной кислотой, остается в растворе. Фактор разделения равен 50. Недавно<sup>68</sup> на этой основе был разработан другой метод, заключающийся в восстановлении пертехнетат-иона гидроксиламином (перренат-ион при этом не восстанавливается). Дистилляцию рения проводят из сернокислой среды, содержащей гидроксилламин. Метод позволил отделить 10 мг рения от микроколичеств технеция.

В работе<sup>69</sup> описан метод разделения технеция и рения, основанный на дистилляции элементов в виде их хлоридов. Дистилляцию производят из смеси металлических технеция и рения или их сульфидов в токе хлора. Затем из дистиллата отгоняют рений при 300° в вакууме; при этом хлорид технеция разлагается и выделяется в виде металла.

Частичное разделение этих двух элементов можно достигнуть содистилляцией с хлорной кислотой<sup>9</sup>, однако в этом случае вместе с технецием дистиллируется рутений.

Для разделения технеция и рутения используют содистилляцию технеция с серной кислотой<sup>9</sup>. В этом случае получают факторы разделения порядка  $10^5$  или больше. Однако в отсутствие окислителей степень содистилляции технеция оказывается зачастую очень низкой вследствие

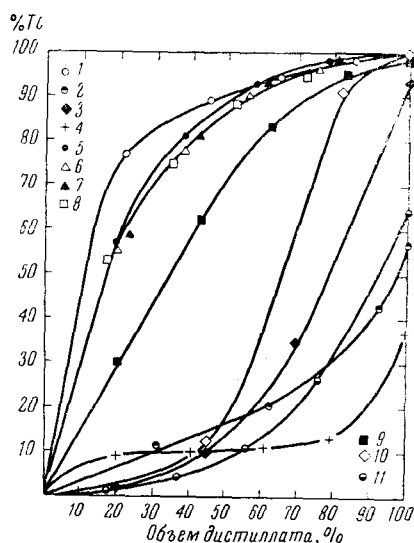


Рис. 2. Содистилляция технеция с различными кислотами. 1— $HClO_4$ ; 2— $H_2SO_4$ ; 3—дымящая  $H_2SO_4$ ; 4— $HNO_3$ ; 5— $H_2SO_4 + KIO_4$ ; 6— $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ ; 7— $H_2SO_4 + Na_2S_2O_8 + AgNO_3$ ; 8— $H_2SO_4 + KBrO_3$ ; 9— $H_2SO_4 + Na_2S_2O_8$ ; 10— $H_3PO_4 + KMnO_4$ ; 11—царская водка

восстановления его примесями, присутствующими в кислоте<sup>9, 15</sup>. (Детальное изучение дистилляции технеция с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , проведенное в работе<sup>70</sup>, показало, что технеций количественно может быть дистиллирован с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при условии высокой чистоты кислоты и дистилляционного аппарата.) Поэтому на практике для полноты дистилляции технеция целесообразно добавлять окислители, причем такие, которые были бы нелетучими, устойчивыми в кипящей серной кислоте, достаточно сильными для удерживания технеция в семивалентном состоянии, но неспособными окислять низшие состояния рутения до летучего  $\text{RuO}_4$ . Подбор таких окислителей очень затруднителен, и в практике обычно используют  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  и  $\text{CrO}_3$ . При дистилляции технеция в присутствии окислителей в некоторой степени возгоняется и рутений в виде  $\text{RuO}_4$ . Поэтому для количественного отделения рутения от технеция  $\text{RuO}_4$  восстанавливают до нерастворимого  $\text{RuO}_2$  кипячением дистиллата со спиртом в течение 1—2 минут.

Из щелочных растворов технеций и рутений можно разделять дистилляцией  $\text{RuO}_4$  в токе хлора<sup>71</sup>.

## 2. Методы разделения, основанные на осаждении и кристаллизации

Для отделения больших количеств рения от технеция удобен метод фракционного осаждения сульфида рения из концентрированных солянокислых растворов. В этих условиях технеций не осаждается и остается в растворе. На рис. 3 представлены кривые соосаждения микроко-

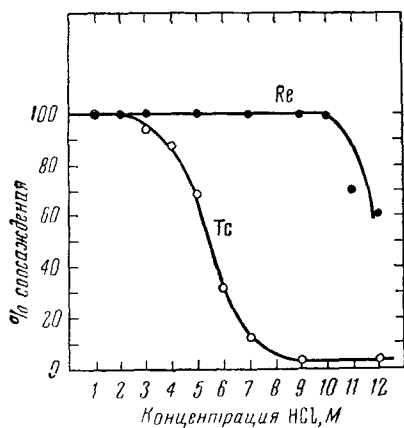


Рис. 3. Соосаждение технеция и рения с  $\text{PtS}_2$  в зависимости от концентрации  $\text{HCl}$  ( $90^\circ$ ).

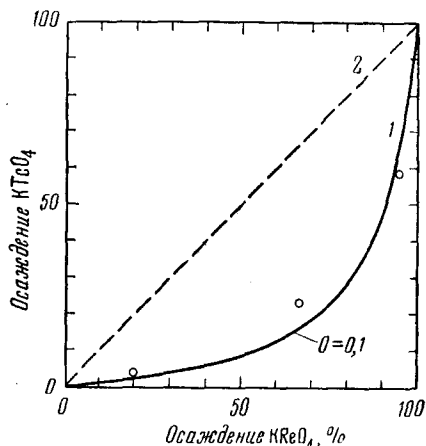


Рис. 4. Отделение  $\text{K}_2\text{TeO}_4$  от  $\text{K}_2\text{ReO}_4$  путем дробной кристаллизации: 1 — экспериментальные данные, 2 — расчетные данные

личеств технеция и рения с сульфидом платины в зависимости от концентрации соляной кислоты при  $90^\circ$ <sup>15</sup>. Как видно из рисунка, при концентрации  $\text{HCl}$  9 М и выше технеций практически не соосаждается, в то время как рений вплоть до 10 М  $\text{HCl}$  соосаждается количественно. Такое различие в соосаждении объясняется восстановлением пертехнетат-ионов концентрированной соляной кислотой до более низкого валентного состояния, в котором технеций не соосаждается с сульфидами металлов. Интересно отметить, что из других кислых сред (например, 24 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), не обладающих восстановительными свойствами, наблюдается полное соосаждение технеция с сульфидами. Однако разделение

описанным способом не является количественным ( $\text{Re}^{4+}$  в растворе), и для полной очистки  $\text{Tc}$  от  $\text{Re}$  требует других более тонких методов (например, хроматографичес

Неплохое разделение  $\text{Tc}$  от  $\text{Re}$  может быть получено прилении  $\text{Tc}^{\text{VII}}$  концентрированной  $\text{HCl}$  и соосаждения  $\text{Tc}^{\text{IV}}$  с  $\text{Fe}$ . Технеций затем можно окислить до семивалентного состояния осадком в концентрированной  $\text{HNO}_3$  или в разбавленной с добавлением  $\text{H}_2\text{O}_2$  и из раствора осадить железо аммиаком.

Разделение весовых количеств  $\text{Tc}$  и  $\text{Re}$  можно проводить путем ной кристаллизации пертехнетата и перрената калия (рис. 4)<sup>15</sup>, а ление небольших количеств рутения — перекристаллизацией  $\text{KTcO}_4$ .

Методы разделения технеция и молибдена, основанные на осаждении, описаны выше. Это — осаждение молибдена 8-оксихинолином и  $\alpha$ -бензоиноксимом, а также в виде молибдата серебра или свинца. Напротив, пертехнетат-ион может быть выделен из щелочного раствора, содержащего молибден или рутений, соосаждением с перренатом или перхлоратом тетрафениларсония. Соосаждение удобнее проводить с перхлоратом тетрафениларсония, от которого  $\text{Tc}$  можно легко отделить.

### 3. Экстракционные методы

Экстракционные методы очень эффективны для извлечения технеция из различных объектов и отделения его от большинства элементов Периодической системы, но они, как правило, не позволяют количественно отделить этот элемент от его аналога — рутения. Однако для отделения технеция от молибдена и рутения некоторые экстракционные методы довольно эффективны. Как уже упоминалось выше, экстрагированием пиридином<sup>26–28</sup> из щелочных сред и кетонами<sup>28–32</sup> из 3–5  $N$  растворов щелочей или карбонатов щелочных металлов можно в значительной степени отделить технеций от молибдена и рутения. В этом случае технеций можно реэкстрагировать в водную фазу хлороформом или другими неполярными растворителями. Эффективен также метод разделения технеция и молибдена, основанный на экстракции пертехнетата тетрафениларсония хлороформом<sup>24, 25, 50</sup>. Перед экстракцией целесообразно добавить небольшое количество окислителя, например  $\text{H}_2\text{O}_2$ , во избежание восстановления  $\text{TcO}_4^-$  примесями в органических реагентах. При промывке растворы должны содержать достаточную концентрацию иона тетрафениларсония ( $\sim 5 \cdot 10^{-5} M$ ), чтобы помешать преждевременной реэкстракции  $\text{TcO}_4^-$  в водную фазу. Для реэкстракции технеция используют 0,2  $N$   $\text{HClO}_4$  или 12  $N$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наконец, можно разделять технеций и молибден экстракцией молибдена эфиром из солянокислых растворов<sup>8, 67, 73</sup>. В этом случае наилучшие результаты получены<sup>73</sup> при экстракции молибдена диэтиловым эфиром из 1  $M$   $\text{HCl}$  — 1  $M$   $\text{NH}_4\text{NCS}$  раствора. В водной фазе остается радиохимически чистый технеций с выходом  $\sim 80\%$ .

Эффективный экстракционный метод разделения технеция и рутения разработан в ГЕОХИ АН СССР<sup>74</sup>. Он основан на экстракции технеция в виде пертехнетата трифенилгуанидиния хлорексом ( $\beta, \beta$ -дихлордиэтиловый эфир) из сернокислых сред. Для реэкстракции технеция можно использовать 3  $N$  раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Для разделения смеси технеция и рутения в продуктах деления урана авторы работы<sup>75</sup> предложили проводить вначале экстракцию пиридином из 4  $M$   $\text{NaOH}$  в отсутствие окислителей. При этом экстрагируется только технеций, находящийся в растворе в виде  $\text{TcO}_4^-$ . Затем к водной

312

после окисления Ru до  $RuO_4^{2-}$  экстрагируют

оната технеция, восстановленного до более низ-  
яния, можно частично отделять этот элемент от  
язи следует отметить целесообразность проведения  
экстракционному отделению технеция и рения с при-  
кор.этилкетона из щелочных растворов, содержащих вос-  
редней реagent (например, гидразин, гидроксиламин).  
ис.Экстракции широко используются в аналитической химии  
для целей разделения, выделения, определения. В табл. 5  
ы сведения по экстракции соединений технеция различными  
ескими растворителями и области ее применения.

ТАБЛИЦА 5

Экстракция соединений технеция различными органическими растворителями

Соединения технеция	Экстрагенты	Применение	Ссылки на литературу
Соли с органическими катионами или основаниями: тетрафениларсонием трифенилгуанидинием метилтрикаприлом хинолином трилауриламином нитроном Технециевая кислота и ее соли:	Бензол, хлороформ, нитробензол, хлорекс (β, β-дихлордиэтиловый эфир)	Извлечение Tc из продуктов деления и облученного молибдена Отделение от Ru, Mo и других элементов	24, 25, 46 74 77 78 52 29
HTcO <sub>4</sub>	Изоамиловый спирт, метил-изобутилкетон, трибутилфосфосфат в керосине	Извлечение Tc для определения в продуктах деления	6, 56, 78
Пертехнетат-ион: из кислых сред из щелочных сред	Спирты, кетоны, триоктил-амин в хлороформе, гексане, эфире Кетоны, циклические амины	Извлечение из сбросных растворов атомной промышленности и облученного Mo. Отделение от изотопов Mo, Ru, Cs, Sr, Nb и других элементов.	7, 26—32, 51—56, 75, 80, 81
Комплексные соединения технеция, восстановленного до более низкого валентного состояния: роданиды	Спирты, эфиры, кетоны, раствор триоктилфосфин-оксида и триоктиламина хлорида в циклогексане и дихлорэтано	Экстракционно-спектрофотометрическое определение, отделение от Mo и др. элементов	8, 29, 73, 82, 83
p-Тиокрезолат	Хлороформ, эфир, бензол, CCl <sub>4</sub> , толуол	То же	84
1,5-Дифенилкарбогидразид	CCl <sub>4</sub>	»	85
Гексахлоротехнетат	Триоктиламин в циклогексане и тетрафениларсоний в хлороформе	»	7, 11
Ксантогенат	Хлороформ, CCl <sub>4</sub>	»	86
Толуол-3,4-дитиол	CCl <sub>4</sub>	»	87
Соединения с α-пиколиновой и сульфосалициловой кислотами	Хлороформ	»	89
Купферонат	Эфир, хлороформ	Частичное отделение от Re	76

#### 4. Хроматографические методы разделения

Наиболее эффективным методом количественного отделения технеция от рения и молибдена является ионообменная хроматография. В процессе выделения технеция этот метод, как правило, применяется на последней стадии очистки технеция от упомянутых элементов, когда основные их количества были удалены при помощи других методов (дистилляции, экстракции, осаждения и др.). Как уже подчеркивалось, в основе хроматографического метода лежит чрезвычайно высокая сорбция пертехнетат-иона сильноосновными анионообменными смолами, с которых он может быть элюирован лишь ионами с высоким сродством к смоле. Поэтому природа вымывающего раствора играет значительную роль в методах хроматографического разделения технеция, рения и молибдена. В аналитической практике в качестве элюентов

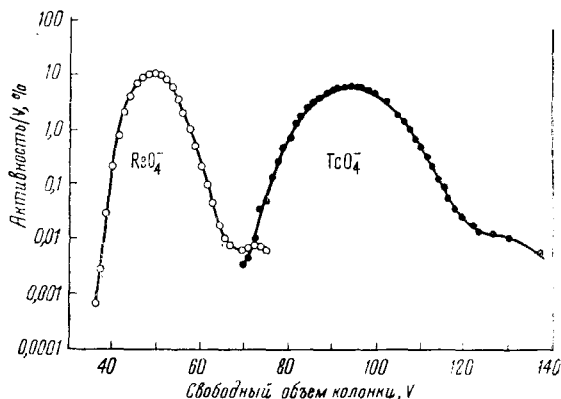


Рис. 5. Хроматограмма разделения технеция и рения на анионите Дауэкс-1Х4. Скорость 0,75 см/мин

используют растворы, содержащие анионы  $SCN^-$ <sup>90, 91</sup>,  $NO_3^-$ <sup>91</sup> и  $ClO_4^-$ <sup>62, 92</sup>.

Эттебери и Бойд<sup>90</sup> разделяли  $TcO_4^-$  и  $ReO_4^-$  на смоле Дауэкс-2 в  $SO_4^{2-}$ -форме, используя в качестве элюента смесь растворов сульфата и роданида аммония при pH 8,3—8,5. Вначале вымывался рений 0,1М раствором указанных солей, а затем при увеличении в вымывающем растворе концентрации солей до 1 М извлекался технеций. В работе<sup>91</sup> разделение технеция и рения осуществляли последовательным промыванием колонки со смолой Амберлит IRA-400 (в  $Cl^-$ -форме) раствором  $NH_4CNS$  и  $HNO_3$ . Так, рений вымывался 5%-ным раствором  $NH_4CNS$ , а технеций 4 М  $HNO_3$ .

Более эффективное разделение  $TcO_4^-$  и  $ReO_4^-$  достигалось при использовании в качестве вымывающего раствора хлорной кислоты или перхлората аммония<sup>62, 92</sup>. Разделение проводили<sup>92</sup> на колонке размером  $23 \cdot 0,204 \text{ см}^2$ , заполненной анионитом Дауэкс-1-Х4 в  $ClO_4^-$ -форме (200—400 меш). В качестве вымывающего раствора служила 0,2 М  $HClO_4$ , причем на вымывание рения ее потребовалось 23,6 свободных объемов колонки, а на вымывание технеция — 47,7 (рис. 5). Такие же количества вымывающего раствора расходуются и при использовании в качестве элюента раствора перхлората аммония. Было найдено, что объемы вымывающих растворов, израсходованных на извлечение рения и технеция, обратно пропорциональны концентрациям перхлорат-ионов в первой степени.

При разработке методики хроматографического разделения  $TcO_4^-$  и  $ReO_4^-$  было обнаружено<sup>92</sup>, что на эффективность разделения анионов большое влияние оказывают такие эффекты, как возможность частичного восстановления технеция ионообменной смолой или образование радиоколлоидов, что нередко приводит к размытию пиков и ухудшению разделения. С целью устранения этих эффектов представляется целесообразным провести изучение анионообменного разделения технеция и рения при помощи концентрированных растворов соляной кислоты, [селективно восстанавливающей  $Tc^{VII}$

до  $\text{Tc}^{\text{IV}}$  с образованием комплексных анионов  $\text{TcCl}_6^{2-}$ . Следует отметить, что некоторые анионообменные смолы, в особенности отечественная смола АВ-17, обладают высокой поглотительной способностью по отношению к комплексным анионам из кислых сред<sup>93</sup>. Это, по-видимому, может быть использовано для эффективного разделения технеция и рения.

Хроматографические методы разделения Тс и Мо основаны на последовательном вымывании адсорбированного на анионитах  $\text{MoO}_4^{2-}$  1 М  $\text{HCl}$ <sup>94</sup> или 3 М  $\text{NaOH}$ <sup>23</sup>, а  $\text{TcO}_4^-$  4 М  $\text{HNO}_3$  или 1 М  $\text{HClO}_4$  соответственно.

Ледерер с сотрудниками<sup>95-97</sup> разработали методы разделения технеция и молибдена хроматографией на бумаге, а Гарвало<sup>98</sup> — при помощи электрофореза. Разделение Тс и Re этими методами не было эффективным, однако в случае селективного восстановления  $\text{TcO}_4^-$   $\text{HCl}$ <sup>99</sup>,  $\text{HI}$  или  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ <sup>98</sup> достигалось более эффективное разделение.

### 5. Электрохимические и другие методы

Электрохимические методы основаны на селективном электролитическом восстановлении при определенных условиях Тс до  $\text{TcO}_2$  и осаждении его на электродах, в то время как Re и Мо остаются в растворе. Рогерс<sup>21</sup> разработал метод электролитического выделения Тс на Pt-катоде из 2 М раствора  $\text{NaOH}$  при контролируемом катодном потенциале в 1,1 В.

Бойд с сотрудниками<sup>15</sup> исследовали электроосаждение технеция при различных условиях. Они показали, что оптимальное осаждение технеция наблюдается из нейтральных сред, содержащих  $10^{-3}$  М ионов  $\text{F}^-$ . Небольшое количество ионов  $\text{F}^-$  повышает, по-видимому, перенапряжение водорода и улучшает электроосаждение Тс. Осаждение улучшалось и при замене Pt-катодов полированными Ni или Cu электродами.

Для разделения небольших количеств технеция и рения разработан также метод<sup>61</sup>, основанный на комплексообразовании технеция с фталоцианином. Рений подобных комплексов не образует. При разделении целесообразно использовать фталоцианин меди в качестве носителя.

## IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ

### 1. Весовые методы

Большие количества технеция легко и удобно определять с применением весовых методов. Известны два метода определения технеция: 1) осаждение сульфида семивалентного технеция и взвешивание в виде  $\text{Tc}_2\text{S}_7$ <sup>15, 100</sup>; 2) осаждение пертехнетата тетрафениларсония или нитрона и взвешивание полученных осадков<sup>46</sup>.

Сульфид технеция часто является конечным продуктом в общей схеме очистки технеция от примесей. Обычно процесс концентрирования и заканчивается выделением  $\text{Tc}_2\text{S}_7$ . Осаждение проводят из 2—4 М  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  пропусканием сероводорода. Для удаления образующейся серы осадок осторожно промывают несколько раз сероуглеродом. Необходимым условием наиболее полного осаждения технеция является его нахождение в семивалентном состоянии. Этим методом можно определять технеций вплоть до 3  $\mu\text{г}/\text{мл}$ .

При осаждении пертехнетата тетрафениларсония чувствительность определения понижается до 5  $\mu\text{г}/\text{мл}$ . Обычно осаждение проводят из горячего щелочного раствора с pH 8—9 при добавлении 0,05 М раствора  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ . Образующийся осадок несколько раз промывают холодной дистиллированной водой, высушивают при 110° и взвешивают в виде пертехнетата тетрафениларсония  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsTcO}_4$ . Определению мешают перманганат-, перренат-, перхлорат-, иодид-, бромид-ионы.

## 2. Спектрофотометрические методы

Водные растворы пертехнетат-иона обнаруживают сильное поглощение света в ультрафиолетовой области спектра (рис. 6). Точные измерения спектров поглощения показывают наличие характерных пиков максимумами при 247 и 285  $m\mu$ <sup>8, 101-104</sup>. Было также найдено, что для длин волн закон Бера выполняется до концентрации пертехнетат-иона  $10^{-3}$  М. Это позволяет определять технеций спектрофотометрическим методом вплоть до  $10^{-6}$  г/л<sup>62, 108</sup>. Особенно пригоден этот метод при одновременном определении технеция и рения (см. рис. 6).

Более чувствительными спектрофотометрическими методами являются методы, основанные на явлении поглощения комплексных соединений технеция. В методике Крсутхамеля<sup>82</sup> красное комплексное соединение пятивалентного технеция с роданид-ионами измерялось при 510  $m\mu$ . Метод очень чувствителен, однако некоторые элементы, например уран и железо, мешают определению. Кроме того, для полного развития роданид-иона требуется сравнительно много времени (~3 часа), что является недостатком метода.

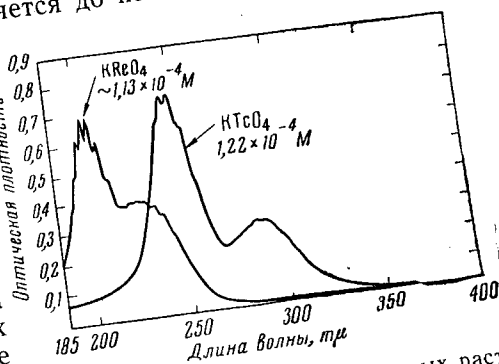


Рис. 6. Спектры поглощения водных растворов  $KTcO_4$  и  $KReO_4$

Поэтому в работе Ховарда и Вебера<sup>83</sup>, посвященной разработке быстрого метода определения технеция в урановых материалах, уделено большое внимание ускорению процесса восстановления  $Tc^{VII}$  до  $Tc^V$  аскорбиновой кислоты авторы предложили восстанавливать  $Tc^{VII}$  до  $Tc^V$  более глубокому восстановлению, а именно до  $Tc^{IV}$ , в раствор добавляли трехвалентное железо. Красное комплексное соединение роданида пятивалентного технеция экстрагировали из 3 N HCl бутилацетатом и экстракт дважды промывали 30%-ным раствором  $NaH_2PO_4$  для удаления железа. Затем производили спектрофотометрическое определение при 585  $m\mu$  ( $\epsilon = 16\,500$ ) в присутствии молибдена или при 510  $m\mu$  ( $\epsilon = 50\,000$ ) в случае его отсутствия. Этим методом можно определять до 0,3  $\mu g$  технеция в 5 г урана. Точность метода  $\pm 0,07 \mu g$  при определении 0,5  $\mu g$  и  $\pm 0,2 \mu g$  при определении 30  $\mu g$  технеция. Продолжительность определения составляет 15 минут.

Миллер и Томсон<sup>105</sup> разработали метод спектрофотометрического определения технеция, используя в качестве комплексообразующего агента тиогликолевую кислоту. Окрашенный раствор измеряли при 655  $m\mu$ . Метод быстр, однако недостаточно чувствителен. Кроме того, многие элементы (уран, железо и др.) мешают определению. Позже эти авторы разработали другой метод<sup>87</sup>, в котором комплексное соединение технеция с толуол-3,4-дитиолом экстрагировали четыреххлористым углеродом и измеряли при 450  $m\mu$ . Этот метод более чувствителен, чем при применении тиогликолевой кислоты. Однако многие элементы также мешают определению, кроме того, при экстракции равновесие устанавливается медленно.

Недавно Миллер и Циттель<sup>85</sup> предложили новый метод спектрофотомет-



рического определения микрограммовых количеств технеция с использованием дифенилкарбазида (1,5-дифенилкарбогидразид). Определение проводится в 1,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в которой дифенилкарбазид восстанавливает  $\text{Tc}^{\text{VII}}$  до  $\text{Tc}^{\text{IV}}$  и образует с последним устойчивое комплексное соединение. Молярный коэффициент экстинкции растворов этого соединения равен 48 600. Для полного развития окраски требуется 35—40 мин., после чего производят измерение раствора при 520  $\text{m}\mu$ . Ионы  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{ReO}_4^-$  и  $\text{Hg}^{2+}$  мало мешают определению, однако  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  должны быть удалены из раствора. Так, для определения технеция в присутствии  $\text{Cr}^{\text{VII}}$  авторы проводили экстракцию дифенилкарбазида технеция хлороформом (соответствующее соединение  $\text{Cr}^{\text{VII}}$  не экстрагируется) и экстракт измеряли.

Удобный метод определения микрограммовых количеств технеция в присутствии рения с использованием *p*-тиокрезол описан в работе <sup>84</sup>. *p*-Тиокрезол не реагирует с  $\text{Tc}^{\text{VII}}$  и  $\text{Re}^{\text{VII}}$ , но образует с этими элементами в более низших валентных состояниях окрашенные комплексы, хорошо растворимые в хлороформе,  $\text{CCl}_4$ , бензоле и эфире. В уксуснокислых растворах *p*-тиокрезол восстанавливает технеций до четырехвалентного состояния с образованием комплексного соединения с максимумами поглощения при 320—325  $\text{m}\mu$  и 410  $\text{m}\mu$ . Максимум при 410  $\text{m}\mu$  используется для определения технеция. Молярный коэффициент экстинкции растворов соединения при этой длине волны равен 7350.  $\text{Re}^{\text{VII}}$  в этих условиях не восстанавливается и не мешает определению. Ионы  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  также не мешают определению, однако ионы элементов платиновой группы образуют с реагентом окрашенные комплексы, которые хорошо извлекаются хлороформом.

Свойство технеция сравнительно легко восстанавливаться концентрированной  $\text{HCl}$  при нагревании и образовывать анионные хлорокомплексы  $\text{TcCl}_6^{2-}$  использовано автором настоящей статьи для разработки нового метода спектрофотометрического определения технеция в присутствии микрограммовых количеств молибдена и рения <sup>106</sup>. Молярный коэффициент экстинкции растворов хлорокомплекса четырехвалентного технеция равен 32 000. Метод прост в применении, обладает высокой чувствительностью (0,2  $\mu\text{g}$ ) и малой погрешностью определения (~2%).

Для спектрофотометрического определения технеция можно применять  $\alpha$ -фурилдиоксим <sup>88, 107</sup>. Определение проводят в присутствии  $\text{SnCl}_2$  в 1 М  $\text{HCl}$ . Светопоглощение измеряют при 520  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 13\,181$ ). Присутствие десятикратных количеств молибдена ( $10^{-4}$  М) по отношению к технецию ( $10^{-5}$  М) не мешает определению. Однако чувствительность определения не очень высока (~1  $\mu\text{g}$ ), а время достаточно продолжительное (~2 часа). Предложены также методы определения технеция с тиомочевинной и диметилглиоксимом <sup>86</sup>, ферроцианидом калия и сульфосалициловой и  $\alpha$ -пикотиновой кислотами <sup>89</sup>.

### 3. Радиометрический метод

Наиболее простым и самым ранним методом определения  $\text{Tc}^{99}$  является радиометрический метод, основанный на измерении  $\beta$ -активности этого изотопа на  $\beta$ -пропорциональном счетчике <sup>108</sup>. Удельная активность технеция достаточно высока и составляет 37 800 расп/мин ·  $\mu\text{g}$ , так что этим методом можно определить технеций вплоть до 0,1  $\mu\text{g}$ . Однако вследствие низкой энергии  $\beta$ -частиц  $\text{Tc}^{99}$  (~0,3 MeV) при измерении его излучения возникает ряд затруднений, связанных с самопоглощением в образце, обратным  $\beta$ -рассеянием и т. д. Несмотря на эти недостатки,

радиометрический метод позволяет в некоторых случаях более точно определять содержание технеция, чем химические методы.

Для идентификации и определения активности ядерного изомера, испускающего мягкие  $\gamma$ -кванты ( $\sim 0,3$  MeV), нередко используют счетчики Гейгера — Мюллера, однако целесообразнее проводить измерение на  $\gamma$ -сцинтилляционном счетчике или спектрометре<sup>9, 109</sup>.

#### 4. Спектральный метод

Чувствительным методом определения технеция является метод спектрохимического анализа. Он основан на использовании резонансных линий в технеции при 4297,06; 4262,26; 4238,19 Å и Tc-1 при 4031,63 Å. Метод позволяет определять до 0,1 мкг технеция<sup>62</sup>.

Определение миллиграммовых количеств технеция и рения можно проводить с применением ИК спектроскопии<sup>110</sup>. Пертехнетат тетрафениларсония прессуют с бромидом натрия в виде диска и измеряют поглощение ИК света при 11,09 мкм. Определению не мешают ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  и органических кислот. Однако ионы  $\text{ReO}_4^-$  и  $\text{MnO}_4^-$  поглощают ИК свет в близкой области и поэтому должны быть удалены перед определением технеция.

#### 5. Полярографический метод

Следовые количества технеция можно определять и полярографическим методом<sup>111–113</sup>, основанным на образовании волн при полярографическом восстановлении Tc (VII) на капельном ртутном электроде (рис. 7)<sup>113</sup>. Первая волна при pH 2, соответствующая четырехэлектронному восстановлению технеция, а также первая и вторая волны при pH 13, обусловленные соответственно трех- и одноэлектронным восстановлением, могут быть использованы для определения технеция в присутствии рения. Измерение третьей каталитической волны дает максимальную чувствительность и использовано авторами работы<sup>113</sup> для определения очень малых количеств технеция.

В нейтральных растворах на фоне 1 M  $\text{NaClO}_4$  наблюдается<sup>114</sup> четкая диффузионная волна с потенциалом полуволны  $E_{1/2} = -0,8\text{V}$ , соответствующая трехэлектронному восстановлению. Это позволило довольно точно определять технеций, концентрация которого в интервале  $5 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-2}$  M прямо пропорциональна величине предельного тока.

Миллер, Келли и Томсон<sup>111</sup> разработали методы определения технеция в буферном растворе при pH 7, а Вайт и Томсон<sup>115</sup> определяли миллиграммовые количества этого элемента путем потенциометрического титрования сульфатом хрома.

В недавно опубликованной работе<sup>112</sup> описан простой и быстрый метод определения технеция путем кулонометрического титрования при контро-

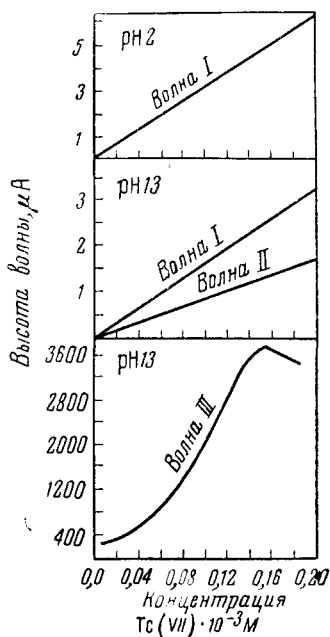


Рис. 7. Изменение высоты полярографической волны в зависимости от концентрации Tc<sup>VII</sup>

лируемом потенциале ( $-0,70V$ ) в ацетатном буферном растворе триполифосфата. Относительная ошибка метода при определении  $0,5-5$  мг технеция составляет  $\pm 1\%$ . Определению практически не мешают многие ионы:  $ReO_4^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , однако такие ионы, как  $Fe^{3+}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $Ru^{4+}$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $F^-$  и  $NO_3^-$  сильно мешают определению. Для отделения технеция от мешающих элементов можно использовать содистилляцию технеция с серной кислотой.

Для быстрого определения  $Tc^{99m}$  в смеси продуктов деления урана Лав и Гриндель  $^{116}$  использовали метод амальгамной полярографии. Технеций концентрировали в ртутной капле и затем измеряли его активность. Коэффициент очистки от примесей составлял при этом  $10^5$ , а точность определения  $\sim 1\%$ .

### 6. Масс-спектрометрический метод

Масс-спектрометрический метод использован для идентификации технеция при выделении последнего из тепловыделяющих элементов реактора Первой атомной электростанции  $^{117}$ , а в сочетании с методами изотопного разбавления также и для количественного определения  $^{62}$ .

Определения проводили на масс-спектрометрах с  $60^\circ$ -ным магнитным полем и камерой радиусом  $15-20$  см. Нанесение технеция на иридиевый эмиттер производили либо микропипеткой в виде водного раствора пертехнетата аммония  $^{117}$ , либо электролитическим путем  $^{62}$ . После нагревания эмиттера при  $400^\circ$  в токе водорода для восстановления технеция до металла ионный источник с пробой помещали в масс-спектрометр, где при  $1600-1800^\circ$  возникали ионы  $Tc^+$ .

Для количественного определения этим методом  $Tc^{97}$  и  $Tc^{98}$  в минералах  $^{69}$  в раствор с определяемым технецием вносили перед нанесением на эмиттер определенное количество  $Tc^{99}$ , который служил в качестве изотопного разбавителя. С использованием метода изотопного разбавления производили количественное определение по изменению изотопного состава при смешении  $^{118}$ . Чувствительность определения составляет  $5 \cdot 10^{-9}$  г, т. е. значительно выше описанных ранее методов.

### 7. Нейтронно-активационный метод

Самым чувствительным методом определения следовых количеств технеция является метод нейтронно-активационного анализа, успешно примененный Бойдом и Ларсеном  $^{62}$  при поиске технеция в природных объектах. Определение содержания  $Tc^{99}$  методом нейтронной активации основано на облучении образца медленными нейтронами и образовании в результате ( $n, \gamma$ )-реакции радиоактивного  $Tc^{100}$  с периодом полураспада  $15,8$  сек.  $Tc^{99}$  обладает достаточно большой величиной сечения захвата тепловых нейтронов ( $20$  барн), что позволяет определять этим методом вплоть до  $10^{-11}$  г технеция. Однако вследствие довольно короткого периода полураспада  $Tc^{100}$  этот метод не получил широкого применения.

В табл. 6 сопоставлены данные по чувствительности всех описанных методов определения.

ТАБЛИЦА 6

Чувствительность методов определения микрограммовых количеств технеция

Методы	Чувствительность, г
Весовой	$(3 \div 5) \cdot 10^{-6}$
Спектрофотометрический	$3 \cdot 10^{-7} \div 10^{-8}$
Радиометрический	$10^{-7}$
Спектральный	$10^{-7}$
Полярографический	$5 \cdot 10^{-8}$
Масс-спектрометрический	
(с использованием метода изотопного разбавления)	$5 \cdot 10^{-9}$
Нейтронно-активационный	$2 \cdot 10^{-11}$

## V. ЗАДАЧИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Одной из главных задач в аналитической химии технеция является разработка новых эффективных и экономически выгодных методов концентрирования технеция из чрезвычайно разбавленных его растворов с высокой концентрацией различных солей. Перспективен в этом отношении метод ионообменной хроматографии с применением сильно-основных анионообменных смол, которые позволяют, например, извлекать и очищать технеций из концентрированных нитратных растворов. Поэтому представляют интерес исследования, посвященные выяснению сорбционной способности и избирательности разнообразных синтетических анионитов и неорганических сорбентов по отношению к ионам технеция в различных средах.

Развитие экстракционных методов концентрирования технеция из различных объектов весьма желательно. Особенно перспективны экстракционные методы для выделения и очистки технеция из более или менее концентрированных растворов технеция, а также для предварительного концентрирования элемента с целью последующего спектрофотометрического, спектрального или полярографического определения.

Крайне необходимы исследования, посвященные изучению низших (ниже VII) валентных состояний технеция с целью их использования в аналитической химии. Технеций в этих валентных состояниях образует разнообразные комплексные соединения, которые могут быть использованы для избирательного концентрирования, разделения и определения технеция в экстракционных, хроматографических, спектрофотометрических и других методах анализа. Представляется интересным и необходимым изучение разнообразных аналитических свойств этого элемента, проявляющего как металлоидный, так и металлический характер, а также выяснение новых возможностей его использования в науке и технике.

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. Cartledge, J. Phys. Chem., **64**, 1882 (1960); Corrosion, **15**, 469 (1959); J. Phys. Chem., **61**, 979 (1957).
2. Sci. News Letters, **83**, 264 (1963).
3. Chem. Engng. News, **39**, № 9, 52 (1961).
4. W. L. Buckel, Metallurgy, **13**, 814 (1959).
5. Chem. Engng. News, **39**, № 13, 37 (1961).
6. S. Tribalat, Chim. Analyt., **44**, 523 (1962).
7. E. Anders, Ann. Rev. Nucl. Sci., **9**, 203 (1959).
8. G. E. Boyd, J. Chem. Educ., **36**, 3 (1959).
9. E. Anders, The Radiochemistry of Technetium, Washington, 1960.
10. А. Н. Муриц, В. Д. Нефедов, Ю. А. Рюхин, М. А. Торопова, Усп. химии, **30**, 274 (1961).
11. R. Colton, R. D. Peacock, Quart. Rev., **16**, 299 (1962).
12. K. Schwochau, Angew. Chem., **76**, 9 (1964).
13. D. Strominger, J. Hollander, G. Seaborg, Revs. Mod. Phys., **30**, 585 (1958).
14. E. E. Motta, G. E. Boyd, Q. V. Larson, Phys. Rev., **72**, 1270 (1947).
15. G. E. Boyd, Q. V. Larson, E. E. Motta, J. Am. Chem. Soc., **82**, 809 (1960).
16. J. F. Flagg, W. E. Bleidner, J. Chem. Phys., **13**, 269 (1945).
17. W. Maurer, W. Ramm, Ztschr. Phys., **119**, 334 (1942).
18. E. Jacobi, Helv. Chim. Acta, **31**, 2118 (1948).
19. В. И. Спицын, А. Ф. Кузина, Атомн. энергия, **5**, 141 (1958).
20. А. Ф. Кузина, В. И. Спицын, Ж. неорг. химии, **5**, 1006 (1960).
21. L. B. Rogers, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1507 (1948).
22. N. Bainbridge, M. Goldhaber, E. Wilson, Phys. Rev., **90**, 430 (1953).
23. N. F. Hall, D. H. Johe, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5787 (1953).
24. S. Tribalat, H. Beydon, Anal. Chim. acta, **8**, 22 (1953).
25. Усено Каоту, Chang Chauting, Нухон гэншреку кэнкюсе. Кэнкю хококу, Japan Atomic Energy Res. Inst. Res. Repts, 1962, № 1036, 3.

26. W. Goishii, W. E. Libby, J. Am. Chem., Soc., **74**, 6109 (1952).
27. M. Ishibashi, T. Fujinaga, M. Kogama, Nippon Kagaku Zasshi, **81**, 1260 (1960); Nucl. Sci. Abstr., **15**, 1395 (1961).
28. S. I. Rimshaw, G. F. Mallig, Analyt. Chem., **33**, 751 (1961).
29. Ю. Б. Герлит, Материалы Первой международной конференции по мирному использованию атомной энергии, М., 1958, т. 7, стр. 183.
30. М. С. Фадеева, О. Н. Павлов, В. В. Бакунина, Ж. неорг. химии, **3**, 165 (1958).
31. В. В. Бочкарев, Е. Е. Кулиш, И. Ф. Тупицын, Получение и применение изотопов. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Доклады советских ученых. М., 1959, стр. 25.
32. А. Ф. Кузипа, В. И. Спицын, Т. С. Тагиль, Н. Н. Замошникова. ДАН, **145**, 106 (1962).
33. Д. И. Рябчиков, Л. В. Борисова, Ж. анал. химии, **13**, 155 (1958).
34. W. D. Tucker, M. W. Green, A. P. Murrehoff, Atompraxie, **8**, 163 (1962).
35. K. E. Scheer, W. Maier-Borst, Nucl. Med., **3**, 214 (1963).
36. F. Nelson, H. O. Philips, K. A. Kraus, Radioisotopes Phys., Sci. Ind. Proc. Conf. Use Copenhagen, **3**, 387 (1960).
37. P. Barret, Proc. Roy. Soc. (London), **218**, 104, 1132 (1953).
38. Н. П. Руденко, З. В. Пастухова, Радиохимия, **1**, 277 (1959).
39. В. Д. Нефедов, М. А. Торопов, Ж. неорг. химии, **3**, 178 (1958).
40. P. Kienle, B. Weckerman, F. Baumgärther, U. Zahn, Naturwiss., **49**, 294 (1962).
41. F. Baumgärtner, E. O. Fischer, U. Zahn, Там же, **49**, 156 (1962).
42. Б. С. Кирьянов, А. П. Смирнов-Аверин, В. И. Галков, Атомн. энергия, **13**, 595 (1962).
43. O. Hahn, Helv. chim. acta, **36**, 608 (1953).
44. G. W. Parker, J. Reed, J. W. Rauch, U. S. Atomic Energy Commission Document, 2043 (1949).
45. J. W. Cobble, G. E. Boyd, W. T. Smith, C. M. Nelson, G. W. Parker, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1852 (1952).
46. G. W. Parker, W. J. Martin, U. S. Atomic Energy Commission Document, ORNL—1116, 26 (1952).
47. A. F. Rupp, International confer. on the peaceful of atomic energy, Geneva, 1955, Vol. 14, стр. 68 (1956).
48. Е. Лэмб, Х. Сигрен, Е. Бошан, Получение и применение изотопов. Труды второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Доклады иностранных ученых, М., 1959, стр. 115.
49. S. J. Rimshaw, Ам. пат. 3005683 (1961); Nucl. Sci. Abstr., **15**, 23 (1961).
50. S. Tribalat, Rhenium et Technetium, Paris, 1957.
51. G. E. Boyd, Q. W. Larson, J. Phys. Chem., **64**, 988 (1960).
52. C. Coleman, F. Kappelman, B. Weaker, Nucl. Sci. and Eng., **8**, 507 (1960).
53. C. Coleman, K. Brown, J. Moore, K. Allen, Proc. Second Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Paper P/510 U. S. A., 1958.
54. F. L. Moore, Liquid—Liquid Extraction with High—molecular—weight Amines, Washington, 1960, стр. 22.
55. J. C. White, W. J. Ross, Separations by Solvent Extraction with Tri-*n*-octylphosphine Oxide, Washington, 1961, стр. 31.
56. M. H. Campbell, Anal. Chem., **35**, 2052 (1963).
57. F. P. Roberts, F. M. Smith, E. J. Wheelwright (General Electric Co. Hanford Atomic Products Operation, Richand, Wash.) 1962. Contract At (45—1)—1350; Nucl. Sci. Abstr., **16**, 31345 (1962).
58. G. M. Phillips, J. J. Hillary, Англ. пат. 896758 (1962). Nucl. Sci. Abstr., **16**, 2473 (1962).
59. S. Katz (Oak Ridge National Lab., Tenn.) Jan. 31, 1964. Contract W-7405-eng 26; Nucl. Sci. Abstr., **18**, 84 (1964).
60. P. W. Merrill, Science, **115**, 484 (1952); Astrophys. J., **116**, 2166 (1952).
61. W. Herr, Naturforsch., **9-a**, 907 (1954).
62. G. E. Boyd, Q. V. Larson, J. Phys. Chem., **60**, 707 (1956).
63. B. T. Kenna, Dissertation Abstr., **23**, 427 (1962) (Univ. of Arkansas Fayetteville).
64. B. T. Kenna, P. K. Kuroda, J. Inorg. Nucl. Chem., **23**, 142 (1961).
65. B. T. Kenna, J. Chem. Educ., **39**, 436 (1962).
66. B. T. Kenna, P. K. Kuroda, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 493 (1964).
67. C. Perrier, E. Segre, J. Chem. Phys., **5**, 712 (1937); **7**, 155 (1939).
68. M. Koyama, Bull. Chem. Soc., Japan, **34**, 1766 (1961).
69. J. Beydon, L. Papineau, C. r., **238**, 791 (1954).
70. R. J. Meyer, R. D. Oldham, R. P. Larsen, Anal. Chem., **36**, 1975 (1964).
71. J. D. Gile, W. M. Garrison, J. G. Hamilton, U. S. Atomic Energy Commission Document UCRL-1419 (1951).

72. F. Jasim, R. J. Magee, C. L. Wilson, *Talanta*, **4**, 17 (1960).  
73. Yoshinaga Oka, Toyooka Kato, *J. Chem. Soc. Japan (Nippon Kagaku Zasshi)*, **85**, 128 (1964).  
74. А. А. Поздняков, Н. Н. Басаргин, Ю. Б. Герлит, ДАН, **144**, 861 (1962).  
75. Toshiyasu Kiba, Akiko Miura, Yasuyuki Sugioka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36** (6), 663 (1963).  
76. G. B. S. Salaria, C. L. Rulfs, P. J. Elving, *Anal. Chem.*, **36**, 146 (1964).  
77. G. B. S. Salaria, C. L. Rulfs, P. J. Elving, Там же, **35**, 983 (1963).  
78. В. И. Спицын, А. Ф. Кузина, Т. С. Тагиль, Н. Н. Замошникова, ДАН, **144**, 1066 (1961).  
79. F. Morgan, M. Sizeland, Tracer experiments on technetium, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berkshire, 1957.  
80. M. Attrep, *Anal. Chem.*, **34**, 1349 (1962).  
81. Kimura Kan, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 63 (1961).  
82. C. E. Crouthamel, *Anal. Chem.*, **29**, 1756 (1957).  
83. O. H. Howard, C. W. Weber, Там же, **34**, 530 (1962).  
84. M. Al-Kayssi, R. J. Magee, *Talanta*, **10**, 1047 (1963).  
85. F. J. Miller, H. E. Zittel, *Anal. Chem.*, **35**, 299 (1963).  
86. F. Jasim, R. J. Magee, C. L. Wilson, *Talanta*, **2**, 93 (1959).  
87. F. J. Miller, P. F. Thomason, *Anal. Chem.*, **33** (3), 404 (1961).  
88. А. Ф. Кузина, Ж. анал. химии, **17**, 489 (1962).  
89. M. Al-Kayssi, R. J. Magee, C. L. Wilson, *Talanta*, **9**, 125 (1962).  
90. R. W. Atteberry, G. E. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4805 (1950).  
91. M. Pirs, R. J. Magee, *Talanta*, **8**, 395 (1961).  
92. R. N. Sarma, E. Anders, J. M. Miller, *J. Phys. Chem.*, **63**, 559 (1959).  
93. К. М. Салдадзе, А. В. Пашков, В. С. Титов, Ионнообменные высокомолекулярные соединения, М., Госхимиздат, 1960.  
94. E. H. Huffman, R. L. Oswalt, L. A. Williams, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 49 (1956).  
95. M. Lederer, *Anal. Chim. Acta*, **12**, 146 (1955).  
96. T. J. Beckman, M. Lederer, *J. Chromatogr.*, **5**, 341 (1961).  
97. S. K. Shukla, M. Lederer, Там же, **9**, 255 (1962).  
98. R. A. G. Garvalho, Proc. Second Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Paper 1810, 1958.  
99. M. Levi, M. Lederer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 381 (1957).  
100. C. L. Pulfs, W. W. Meinke, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 235 (1952).  
101. G. H. Gartledge, *Corrosion*, **11**, 335t (1955).  
102. Д. И. Рябчиков, А. А. Поздняков, ДАН, **150**, 129 (1964).  
103. R. J. Wagee, Spectrophotometric determination of Tc and Re. Queen's University, Belfast, N. Ireland, 1961.  
104. G. E. Boyd, J. W. Cobble, G. M. Nelson, W. T. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 556 (1952).  
105. F. J. Miller, P. F. Thomason, *Analyt. Chem.*, **32**, 1429 (1960).  
106. А. А. Поздняков, Ж. анал. химии, **20**, № 4 (1965).  
107. R. C. Colton, F. Morley, U. K. A. E. A. Report, 1961. AERE R 3746; см.<sup>11</sup>.  
108. S. Fried, A. H. Jaffey, N. F. Hall, L. E. Glendenin, *Phys. Rev.*, **81**, 741 (1951).  
109. R. Münze, *Kernenergie*, **4**, 808 (1961).  
110. R. J. Magee, M. Al-Kayssi, *Analyt. chim. acta*, **27**, 469 (1962).  
111. F. J. Miller, M. T. Kelley, P. F. Thomason, Advances in Polarography. Proceedings the Second Intern. Congr., London, 1960, т. 2, стр. 716.  
112. A. A. Terry, H. E. Zittel, *Analyt. Chem.*, **35**, 614 (1963).  
113. G. B. S. Salaria, C. L. Rulfs, P. J. Elving, Там же, **35**, 979 (1963).  
114. А. Ф. Кузина, С. И. Жданов, В. И. Спицын, ДАН, **144**, 836 (1962).  
115. J. C. White, P. F. Thomason, Analytical Development, ORNL — 3537, 1963, 111—18 (Oak Ridge National Lab., Tenn.); *Nucl. Sci. Abstr.*, **18**, 1841 (1964).  
116. D. L. Love, A. E. Greendale, *Analyt. Chem.*, **32**, 780 (1960).  
117. Г. М. Кукавадзе, Р. Н. Иванов, В. П. Мещеряков и др., Атомн. энергия, **8**, 365 (1960).  
118. M. G. Inghram, *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **4**, 81 (1954).

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
АН СССР