

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 539.26:(546.718+546.799.4)

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА СУЛЬФИДОВ ТЕХНЕЦИЯ-99 И РЕНИЯ ПО ДАННЫМ
МЕТОДОВ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ
И УЛЬТРАМИКРОЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ

© 2016 г. К. Э. Герман^{*,**}, Я. А. Обручникова^{*,**}, А. В. Сафонов^{*,**}, В. Е. Трегубова^{*,**},
А. В. Афанасьев^{*,**}, А. В. Копытин^{***}, О. С. Крыжовец^{**,***}, Ф. Пуано^{****,*****},
Е. В. Абхалимов^{*}, А. А. Ширяев^{*}

^{*}Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

^{**}Медицинский университет РЕАВИЗ, Московский филиал

^{***}Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

^{****}Университет Невады, Лас-Вегас, США

^{*****}Лаборатория SUBATEC, CNRS, Нант, Франция

E-mail: guerman_k@mail.ru

Поступила в редакцию 23.12.2015 г.

Взаимодействие технеция и рения с сульфидами в водных растворах изучено методами малоуглового рассеяния и ультрамикрочентрифугирования. Показано, что хотя стехиометрия сульфида технеция соответствует формуле Tc_2S_{7-x} , степень окисления технеция в нем составляет +4, а избыточная сера связана в дисульфидную группу, и его формула правильно может быть записана как $[Tc_3(\mu^3-S)(\mu^2-S_2)_3(S_2)_{(3n-1)/n}]_n$. Определение величины растворимости сульфида технеция осложнено его склонностью к образованию коллоидов, что обусловило применение названных методов для выяснения особенностей образования сульфида технеция и описания его растворимости в растворах.

DOI: 10.7868/S0044457X16110064

Изучение взаимодействия Tc с сульфид-ионами непосредственно связано с использованием сульфида технеция-99м в качестве радиофармпрепарата, а также с техногенным (радиоизотопным) загрязнением окружающей среды технецием-99g (важным продуктом деления урана).

Медико-диагностическое использование системы технеций–сульфид основано на применении технециевых радиофармпрепаратов 1-го поколения для диагностики рака печени, начиная с конца 1960-х гг., вскоре после создания генератора Mo-99–Tc-99m [1]. Постулируется, что химической формой Tc в этом препарате является сульфид технеция $^{99m}Tc_2S_7$, образующийся по реакции дитионата натрия с пертехнетатом в кислой среде и связанный с коллоидной серой. 80–85% этого препарата аккумулируется печенью за счет фагоцитоза в клетках Купфера [2]. Несмотря на успешное использование данного препарата, настоящее понимание химизма протекающих процессов, по мнению специалистов, пока отсутствует [3].

Сложной проблемой является учет сульфидных форм технеция при прогнозировании его экологического поведения в природе. Понима-

ние состава и свойств этих сульфидных форм определяет также возможности разработки физико-химических и биотехнологических методов очистки низкоактивных отходов.

Эль-Ваер и др. [4] провели оценку растворимости Tc_2S_7 , однако полученное значение не может рассматриваться как термодинамическое, поскольку при его определении не было возможности проконтролировать обратное окисление технеция до пертехнетата ввиду отсутствия избытка сульфид-ионов в растворе.

Кюнце с соавторами [5] изучили осадки, образующиеся по реакции растворов 10^{-5} моль/л NH_4TcO_4 с $(3.2-51.0) \times 10^{-4}$ моль/л Na_2S . Авторам не удалось получить осадки сульфида технеция в воде ввиду образования фильтрующихся коллоидов; получить их удалось лишь из растворов с $pH < 3$. Основываясь на величине растворимости сульфида технеция в солевых растворах, авторы полагают, что имело место его восстановление до гидроксида технеция(IV).

В ряде последних работ подвергалась сомнению возможность существования сульфида технеция состава $Tc_2S_{7(ТВ)}$ и предлагалось интерпретировать данные по поведению технеция в экоси-

стемах, используя исключительно формулы TcO_2 и TcS_2 . Однако, поскольку все определения химического состава давали для выделяющегося из растворов сульфида технеция стехиометрию Tc_3S_7 (тв), по нашему мнению, данный переход был необоснован. Лишь недавно благодаря проведению серии экспериментов методом EXAFS удалось установить причину данного явления, связанного с протеканием реакции внутреннего восстановления комплекса за счет перераспределения системы связей, образования связей между атомами серы и с полимеризацией $[Tc_3(\mu^3-S)(\mu^2-S_2)_3(S_2)_{(3n-1)/n}]_n$ [6, 7]. Было также показано, что структура сульфида технеция $[Tc_3(\mu^3-S)(\mu^2-S_2)_3(S_2)_{(3n-1)/n}]_n$ является близким аналогом известной структуры сульфида молибдена.

В последние годы активно изучались химические свойства сульфидов и оксосульфидов технеция [8–13], а также целого ряда сульфидов рения [13]. В результате были получены данные по кинетике их образования и структуре, однако достоверные комплексные данные по размеру частиц и растворимости этих соединений получены только в наших работах.

В экспериментах для приготовления растворов использовали пертехнетат калия и сульфид натрия марки “х. ч.”, растворенные при комнатной температуре в дистиллированной воде до концентраций 0.4 г/л (10^{-3} моль/л) по пертехнетат-иону и 64 г/л (2 моль/л) по сульфид-иону. Во всех опытах к раствору пертехнетата калия добавляли раствор сульфида натрия при комнатной температуре.

Коллоидные системы технеция $[Tc_3(\mu^3-S)(\mu^2-S_2)_3(S_2)_{(3n-1)/n}]_n$ в настоящей работе изучали методом ультрамикрочентрифугирования (ультрамикрофилтратационные пробирки с мембранными вкладышами Sartorius с размером пор 5 кД, центрифуга MPW-50 (15000 об/мин), Польша). Технеций определяли методом жидкостной сцинтилляционной спектроскопии на Beckman 2500, рений и сульфид-ионы – методом ион-селективной потенциометрии на приборе ИОНИКС-2000 с селективными электродами [14, 15].

Исследование эволюции растворов рения на наноразмерном уровне проведено методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУР) с использованием специализированного малоуглового дифрактометра SAXSess производства фирмы Anton Paar (Австрия). Из соображений техники безопасности провести исследования растворов технеция методом МУР не представлялось возможным.

Для исследования методом МУР использовали монохроматическое медное излучение (1.54 Å). Образцы изучали в геометрии на прохождение в запаянных тонкостенных стеклянных капиллярах.

Измерения проводили в вакуумируемой камере при комнатной температуре. Регистрацию рассеянного излучения осуществляли на ImagingPlate. Перед анализом экспериментальных кривых рассеяния вводили коллимационные поправки. Первое измерение проводили на следующий день после приготовления растворов; в течение первой недели измерения проводили каждый день, затем через 15 и 30 сут после синтеза. Кривые малоуглового рассеяния были записаны для двух образцов растворов с одинаковыми концентрациями компонентов (0.05 моль/л $KReO_4$, 0.1 моль/л Na_2S) для синтеза сульфида рения, приготовленных с разным порядком смешения реагентов. В образце А проводили добавление сульфида к раствору перрената калия, в образце Б – добавление перрената калия к раствору сульфида. При этом даже визуально наблюдали значительные различия в кинетике протекания реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система Re–S. По данным МУР, в образце А рассеяние в свежих образцах было очень слабым, что свидетельствовало об отсутствии заметной концентрации наноразмерных неоднородностей (рис. 1а). На 6-й день появлялся сигнал, который заметно усиливался на 15 и 30-е сутки. Через месяц в капилляре наблюдалось выпадение осадка, но и в растворе отмечалось рассеяние на неоднородностях.

В образце Б рассеяние наблюдалось сразу, и его интенсивность увеличивалась в течение первых двух недель (рис. 1б). В период между 2-й и 4-й неделями интенсивность рассеяния начинала падать, что связано (по крайней мере, частично) с выпадением осадка.

В обоих состаренных образцах наблюдаются две подсистемы рассеивателей: большие и малые. Фракция малых частиц близка к монодисперсной (т.е. они одинаковые по размеру и форме и довольно изометричны – близки к сфере). Их радиус инерции близок к 0.3–0.4 нм, что в предположении сферической формы дает диаметр порядка 0.9 нм. Отметим, что в образце 1 вклад малых частиц малозаметен. Большие частицы рассеивают сильнее, что может быть связано с несколькими факторами, среди которых основными являются: 1) размер, 2) концентрация и 3) большой контраст с растворителем (например, много рения). Могут работать и все три фактора. Однозначные выводы о форме больших частиц сделать сложно, однако из предположения об их малой полидисперсности и расчета функции распределения расстояний внутри частиц следует, что они близки к дискам диаметром порядка 40 нм и толщиной около 17 нм. Эти данные в значительной степени подтверждают выводы Шварца и др. [14] о конденсированном двухмерном характере полимер-

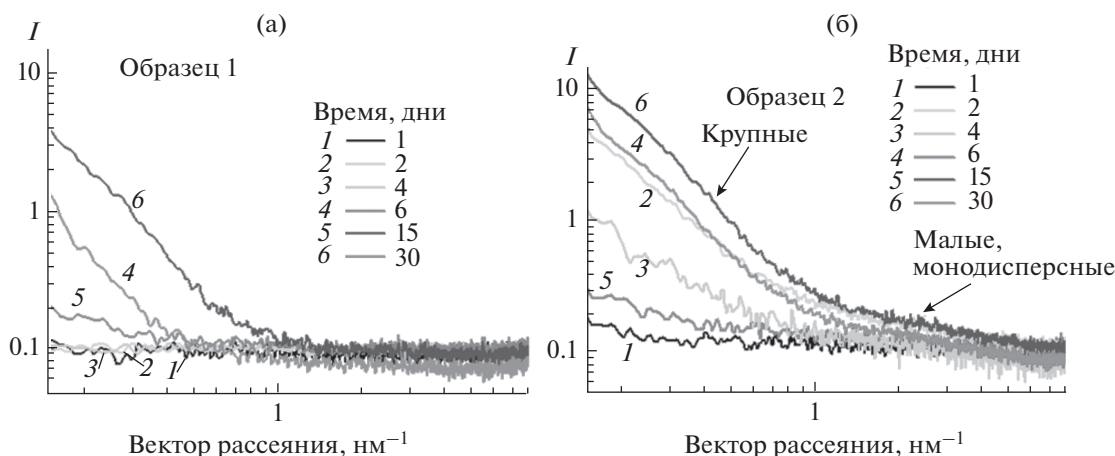


Рис. 1. Кривые малоуглового рассеяния растворов с одинаковыми концентрациями компонентов (0.05 моль/л KReO_4 , 0.1 моль/л Na_2S) для образцов сульфида рения, приготовленных различным способом. Образец 1 – добавление сульфида к раствору перрената калия (а); образец 2 – добавление перрената калия к раствору сульфида (б).

ных частиц сульфидов рения, сделанные ими по результатам исследования XAS.

Система Тс–S. Изучено влияние концентрации сульфид-ионов в диапазоне (0.02–0.46) моль/л на образование сульфида технеция, его растворимость и устойчивость в данных растворах.

Ранее было показано, что собственно процесс формирования сульфида технеция $[\text{Tc}_3(\mu^3\text{-S})(\mu^2\text{-S}_2)_3(\text{S}_2)_{(3n-1)/n}]_n$ при взаимодействии пертехнетат-ионов с сульфидом завершается в данных условиях уже через 30–50 мин [7]. Контроль степени завершения химической реакции в данной работе также проводили спектрофотометрически, аналогично описанному в [7]. Исследование изменения размера частиц в данном опыте было проведено путем анализа изменения распределения образовавшихся частиц сульфида технеция по размерам на основании данных фотонно-корреляционной спектроскопии. Было установлено, что размер образующихся частиц может варьировать в широком диапазоне значений – от 0.02 до 12 мкм. Увеличение размеров частиц (рис. 2, 3) активно продолжается сразу после их образования ($r_{\text{cp}} = 0.0543$ мкм/мин), причем скорость роста имеющихся зародышей превышает скорость образования новых центров кристаллизации ($r_{\text{cp}} = 0.0179$ мкм/мин). При температуре 20°C рост частиц прекращается по достижении частицами размера приблизительно 270 нм, после этого, вероятно, начинается стадия коагуляции и выпадения осадка.

Увеличение температуры приводило к росту размеров образующихся частиц и одновременно к увеличению полидисперсности образующейся твердой фазы (рис. 4).

Самопроизвольное осаждение (седиментация) сульфида технеция $[\text{Tc}_3(\mu^3\text{-S})(\mu^2\text{-S}_2)_3(\text{S}_2)_{(3n-1)/n}]_n$

протекает только из растворов с концентрацией $\text{Na}_2\text{S} > 0.15\text{--}0.2$ моль/л (рис. 5). В растворах с меньшей концентрацией сульфида натрия образовавшийся сульфид остается в растворе и не седиментирует даже спустя 500 ч с момента начала реакции.

В растворах, содержащих 0.1 моль/л Na_2S и менее, размер образующихся частиц составляет 0.05–2 мкм.

При применении центрифугирования к тем же растворам осадок отделяется только из раствора с концентрацией сульфид-ионов 0.1 моль/л и выше (рис. 6). Такие высокие концентрации сульфид-ионов редко встречаются в природных условиях, поэтому именно для разбавленных растворов было желательно определить величину растворимости сульфида технеция. Таким образом, ни седиментация, ни центрифугирование (рис. 5, 6) не обеспечивают получения значений равновесной концентрации Тс в растворе над осадком сульфида технеция $[\text{Tc}_3(\mu^3\text{-S})(\mu^2\text{-S}_2)_3(\text{S}_2)_{(3n-1)/n}]_n$, корректно описывающих его поведение, поскольку образующиеся частицы отличаются малым размером и не отделяются этими методами.

Дополнительно отметим, что при концентрации сульфид-ионов 0.02–0.05 моль/л образующийся сульфид технеция оказывается неустойчивым в присутствии растворенного в растворе кислорода воздуха и спустя 150 ч разлагается (вследствие гидролиза, сопровождающегося удалением газообразного сероводорода из реакционного объема, и обратного окисления сульфида технеция до пертехнетата в случае, если осаждение ведется в воздушной атмосфере).

Лишь применение ультрамикрочентрифужных пробирок, укомплектованных мембранными вкладышами с размером пор 5 кД, позволяет эф-

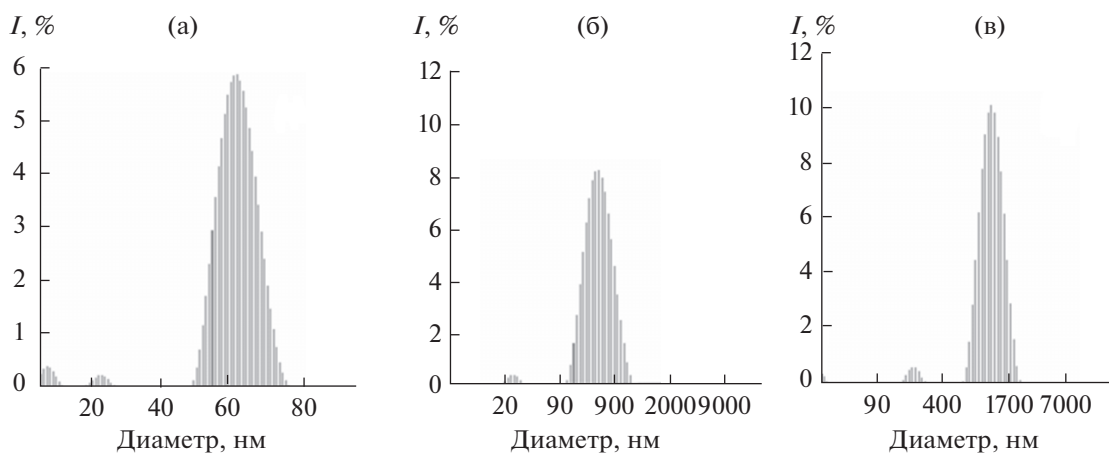


Рис. 2. Спектры распределения размера частиц сульфида технеция при динамическом рассеянии света в процессе образования через: а – 0, б – 45, в – 72 мин. $c(\text{Tc}) = 3 \times 10^{-4}$ моль/л, $c(\text{S}^{2-}) = 0.1$ моль/л в среде 3 моль/л NaCl, $t = 20^\circ\text{C}$, pH 12.5.

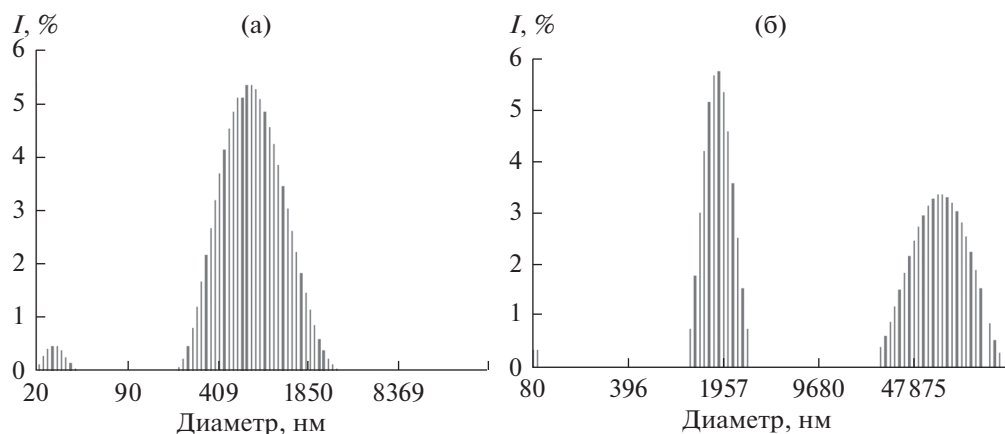


Рис. 3. Спектры распределения размера частиц сульфида технеция при динамическом рассеянии света в растворах: а – Na_2S в дистиллированной воде; б – в буферном растворе 0.5 M NH_4Cl ; в – после протекания процесса коллоидообразования. $c(\text{Tc}) = 1 \times 10^{-4}$ моль/л, $c(\text{S}^{2-}) = 0.1$ моль/л, $t = 25^\circ\text{C}$, pH 12.5.

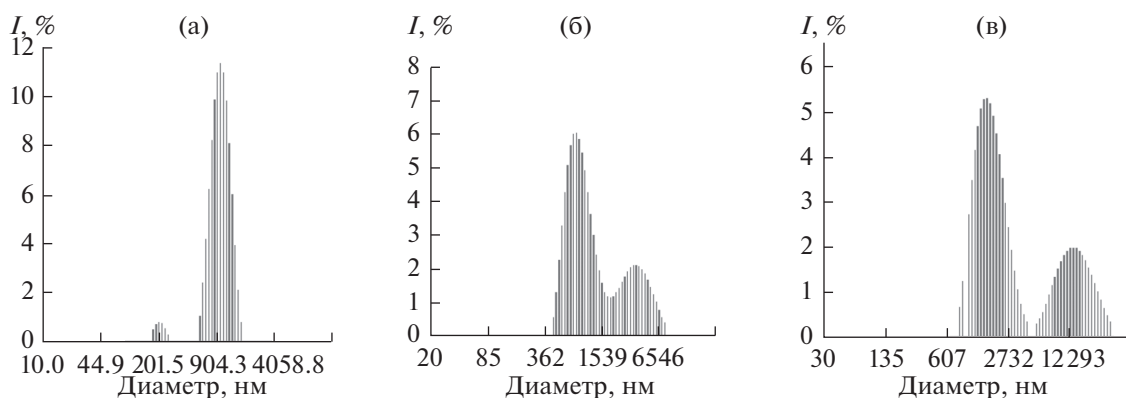


Рис. 4. Спектры распределения размера частиц сульфида технеция при динамическом рассеянии света в растворах по окончании процесса в зависимости от температуры, $^\circ\text{C}$: а – 50, б – 60, в – 70. $c(\text{Tc}) = 3 \times 10^{-4}$ моль/л, $c(\text{S}^{2-}) = 0.1$ моль/л, pH 9.5, буферный раствор – 0.5 моль/л NH_4Cl . Время от начала опыта – 80 мин.

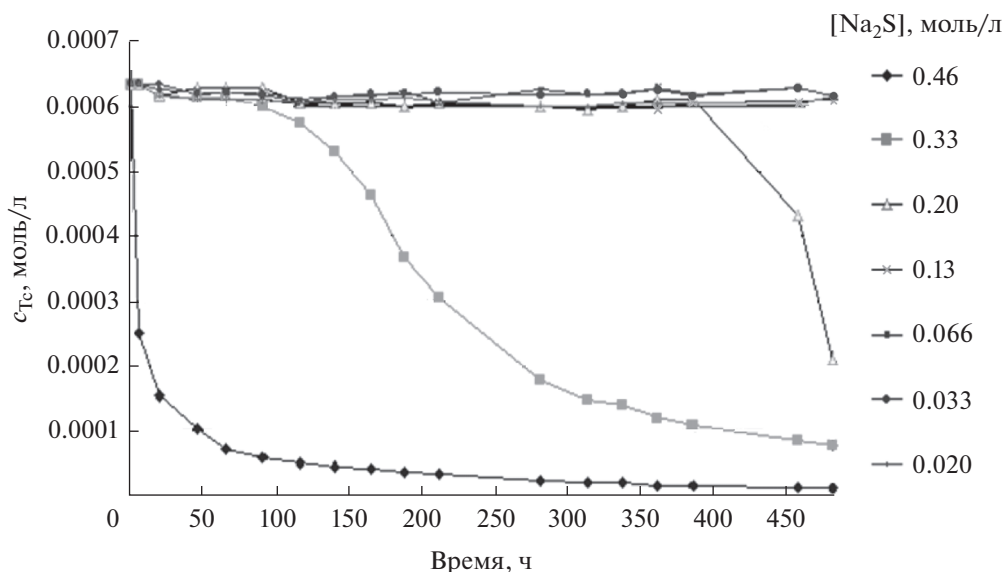


Рис. 5. Простое осаждение (седиментация) сульфида технеция из растворов с концентрацией сульфида натрия 0.02–0.46 моль/л.

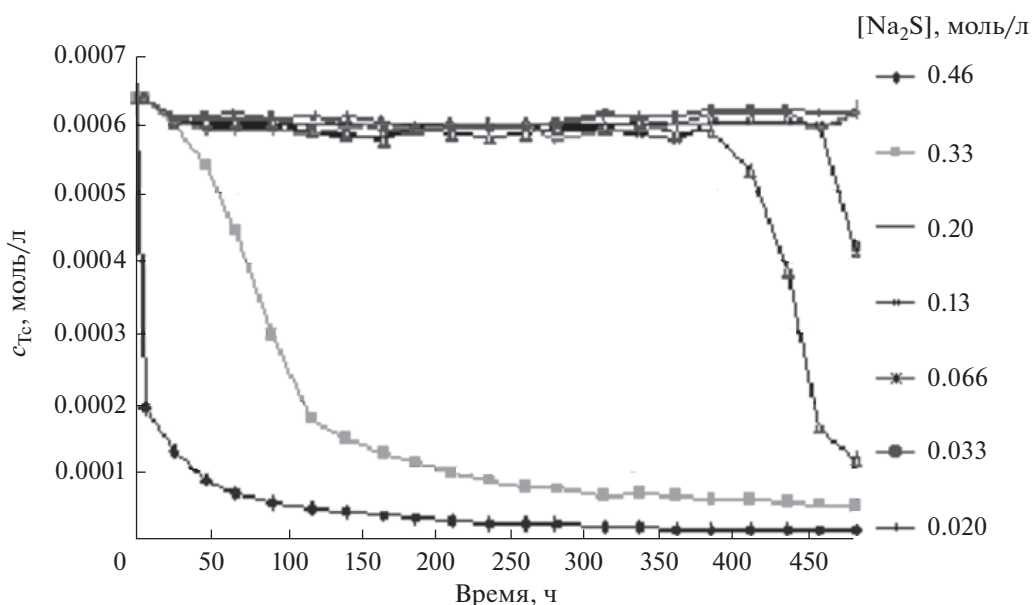


Рис. 6. Осаждение при центрифугировании сульфида технеция из растворов с различной концентрацией сульфида натрия (0.02–0.46 моль/л) при 8000 об./мин.

эффективно отделить даже субмикрочастицы сульфида технеция и корректно описать изменение его растворимости в зависимости от содержания ионов сульфида в растворе и рассчитать истинную величину его растворимости (рис. 7).

Согласно полученным данным, увеличение концентрации сульфид-иона в растворе приводит к стабилизации образующегося сульфида технеция $[Tc_3(\mu^3-S)(\mu^2-S_2)_3(S_2)_{(3n-1)/n}]_n$, а также к снижению его растворимости, что показано на рис. 8.

Таким образом, корректно описать изменение растворимости сульфида технеция в зависимости от содержания ионов сульфида в растворе и рассчитать истинную величину его растворимости можно лишь с применением ультрамикрофльтрации. При концентрации сульфид-ионов 0.02–0.05 моль/л образующийся сульфид технеция оказывается неустойчивым и разлагается, о чем свидетельствует увеличение концентрации технеция в растворе. При этом увеличение концентра-

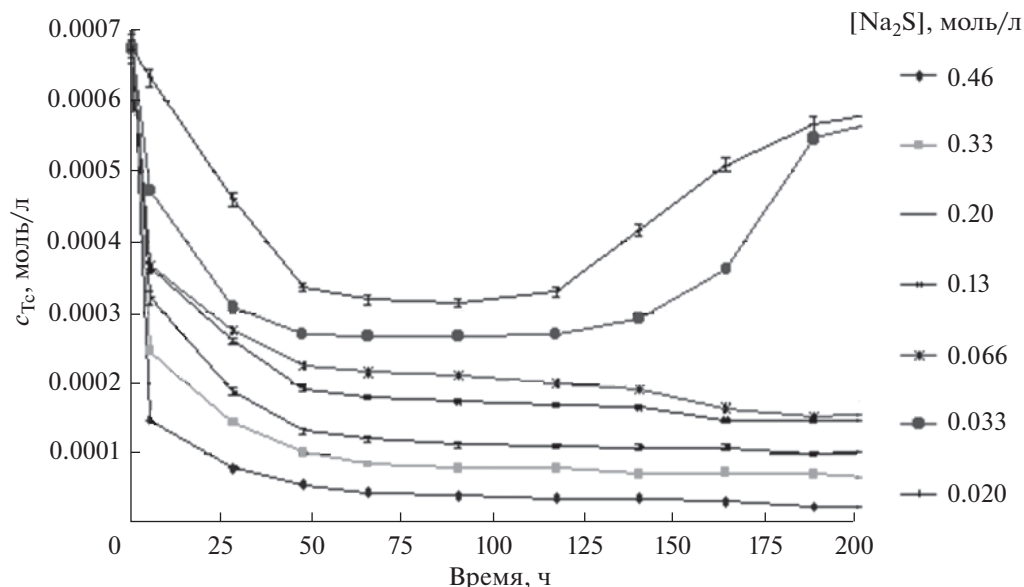


Рис. 7. Осаждение при ультрафильтрации сульфида технеция через мембраны с порами 5 кД из растворов с различной концентрацией сульфида натрия.

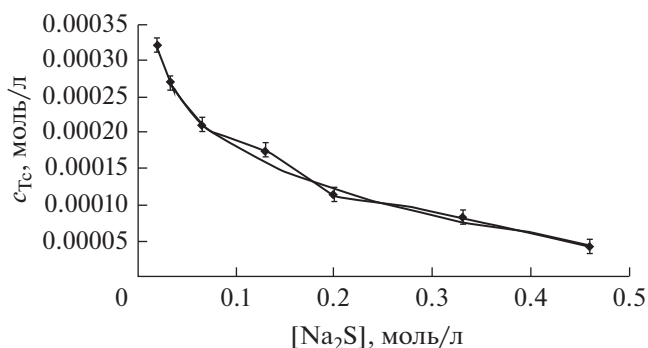


Рис. 8. Влияние концентрации сульфид-ионов (0.02–0.46 моль/л) на растворимость сульфида технеция.

ции сульфида натрия в растворе приводит к снижению растворимости сульфида технеция $[Tc_3(\mu^3-S)(\mu^2-S_2)_3(S_2)_{(3n-1)/n}]_n$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00067). Рентгеновские измерения проведены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harper P.V., Lathrop K.A., Richards P. // Nucl. Med. 1964. V. 5. P. 382.
2. Rard J.A., Rand M.H., Andregg G. et al. Chemical thermodynamics. Vol. 3. Chemical Thermodynamics of Technetium / Eds. Sandino M.C., Osthols E. Issy-les-Moulineaux, France: OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, 1999. 567 p.
3. European directorate for the quality of medicines, Technetium (^{99m}Tc) colloidal sulphur injection // European Pharmacopoeia. 5th edn. Strasbourg, France: EDQM, Council of Europe, 2005. P. 852.
4. El-Wear S., German K.E., Peretruxhin V.F. // J. Radioanalyt. Nucl. Chem. 1992. V. 157. P. 3.
5. Kunze S., Neck V., Gompper K. et al. // Radiochim. Acta. 1996. V. 74. P. 159.
6. Lukens W.W., Bucher J.J., Shuh D.K. et al. // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 8064.
7. German K.E., Shiryaev A.A., Safonov A.V. et al. // Radiochim. Acta. 2015. V. 103. № 3. P. 199.
8. Перетрухин В.Ф., Хиженяк Т.В., Ляликowa Н.Н. и др. // Радиохимия. 1996. Т. 38. № 5. С. 440.
9. Герман К.Э., Фирсова Е.В., Перетрухин В.Ф. и др. // Радиохимия. 2003. Т. 45 № 3. С. 250.
10. Poineau F., German K.E., Burton-Pye B.P. et al. // Radioanalyt. Nucl. Chem. 2015. V. 303. № 2. P. 1163.
11. Ferrier M., Roques J., Poineau F. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. V. 12. P. 2046.
12. Ferrier M., Weck P.F., Poineau F. // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 20. P. 6291.
13. Ferrier M., Kerlin W.M., Poineau F. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 3. P. 44.
14. Schwarz D.E., Frenkel A.I., Nuzzo R.G. et al. // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 151.
15. Свидетельство об утверждении типа средств измерений. RU.C.31.001.A № 26389.
16. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир, 1980. С. 178.