

감압증류법에 의한 ^{32}P 제조

한현수 · 김재록 · 박춘득 · 윤병목 · 조운갑 · 박을재
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

^{32}P 는 순수한 β^- 방출핵종(방출에너지 = 1.71 MeV, 반감기 = 14.3일)이며 의료용, 표지화합물 합성용, 유전공학 실험용 등으로 널리 사용되므로 고품질의 ^{32}P 의 수요에 부응하기 위해 감압증류법을 개발하였는 바 그 방법과 결과는 다음과 같다. 연구로 2호에서 중성자 조사된 황 표적을 감압 증류용기내에서 5~10 mmHg의 감압하에 200~300°C로 가열하여 황을 증류해 낸 다음 묽은 염산을 역류시켜 넣고 ^{32}P 를 옮겼다. 이 용액을 이온교환 수지로 정제하여 약 60 mCi/batch의 정제 ^{32}P 를 얻었다. 이온교환수지에 흡착되는 ^{32}P 의 방사능은 전체의 3% 미만이었고 여기에 흡착되는 불순 핵종은 ^{131}Ba , ^{85}Sr , ^{59}Fe , ^{65}Zn , ^{60}Co 이었다. 이 방법으로 얻은 ^{32}P 최종제품은 핵종순도 >99%, 방사화학적 순도 >98%, 고형성분 함량 <1.2 mg/mL 이어서 그 품질이 우수함을 알 수 있었다.

1. 서 론

^{32}P 는 순수한 β^- 방출핵종으로 방출 최대에너지는 1.71 MeV이고 반감기는 14.3일이며 의료용, 표지화합물 합성용, 유전공학 실험용 등으로 널리 사용된다.

^{32}P 를 제조하는 방법에는 $^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$ 핵반응과 $^{31}\text{P}(n,\gamma)^{32}\text{P}$ 핵반응에 의한 방법등 크게 두 가지가 알려져 있다. (n, γ)반응에 의한 ^{32}P 제조는 쉬운 방법이지만 비방사능이 낮기 때문에 특별한 경우를 제외하고는 이 방법이 사용되지 않는다. 의약용 및 연구용으로 사용되는 ^{32}P 생산방법은 일반적으로 $^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$ 핵반응을 일으킨 후 중성자조사된 황 표적으로부터 생성한 ^{32}P 를 분리하여 얻는 것이다.

^{32}S 로부터의 ^{32}P 분리방법은 황의 물리적, 화학적 형태에 따라 달라지나 습식 추출방법¹⁾은 고온 입자상으로 조사된 황을 산이 첨가된 끓는 물에서 ^{32}P 를 추출하는 방법이며 2-octanol을 추출보조시약(wetting agent)으로 사용한다. 이 방법은 조사 표적인 황의 입자크기에 따라 추출율이 달라지고 조사중에 발열로 인하여 표적이 녹거나 굳어 지면 수율이 현저하게 줄어들며 산을 사용하여 추출하기 때문에 불순물이 유입되어 추가정제를 필요로 하는 등 단점이 있다. 증류법에는 높은 온도에서 불활성가스를 운반체로 사용하는 법과 감압하여 표적인 황의 발화점보다 낮은 온도에서 증류하는 법이 있다. 이 방법에서는 시약을 첨가하지 않기 때문에 순도가 좋은 제품을 얻을 수 있다.

근래에 생명공학, 의료, 연구 부문에서의 고품질 표지용 ^{32}P 의 요구에 따라 고 순도, 고 비방사능의 ^{32}P 를 높은 수율로 대량생산이 가능한 감압증류법을 개발하였다.

2. 실험

2.1. 표적 준비

증류정제된 고순도 황을 $^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$ 핵반응 표적으로 사용하였다. 황 표적을 승화시켜 생성된 인을 남겨 회수하는 경우 표적에 존재하는 비승화성 불순물은 모두 ^{32}P 와 같이 행동하게 되므로 표적으로 사용하는 황은 승화법으로 2~3회 정제하여 사용하였으며, ^{32}P 를 생산과정에서 포집한 황은 추가로 정제하지 않고 사용하였다.

표적정제 : 시약용 황 분말(Merck Art 7892)을 승화용기에 넣고 120~150°C로 가열하여 용융시켰다. 녹은 황이 들어 있는 용기를 진공장치에 연결하여 5~10 mmHg로 감압한 다음 200~300°C에서 승화시켜 실온에서 또는 냉각하여 포집하였다. 2~3회 정제하여 고순도 황을 얻었다.

표적 제작 : 정제된 분말황을 내경 24 mm, 길이 110 mm, 두께 0.5 mm의 알루미늄 용기에 넣은 후 밀봉하였다. 알루미늄 표적용기의 최대 장전 공간은 45 cm³이었고 25~30g의 황을 장전하여 냉간용접으로 밀봉한 후 기포누설시험을 수행하여 기밀도를 확인하였다.

2.2. 증성자 조사

표적은 연구로 2호의 노심외 조사공에서 3주 이상 조사하였다. 원자로의 가동시간은 평균 50시간/주 이었고 1.5 MW로 운전할 경우 조사공의 속 증성자속은 약 5×10^{11} n/cm².sec 이며 실제 조사시간은 120시간 이상이었다.

2.3. 화학처리

원자로를 이용하여 ^{32}P 를 생산하는 과정을 요약하면 Fig. 1과 같다.

황 표적의 증류장치 제작 : 초자기구로는 황 증류용기, 황 포집기, 증류-포집 용기 연결관, 냉각트랩, 완충용 트랩, 3 way cock, 냉각기, 이온교환 컬럼, 용액 이송용기 등이 있다. 황 증류용기와 연결관은 650°C 까지 가열 가능한 180, 120 cm의 beaded heater로 감압 0~115 V로 전압을 변화시킬 수 있는 온도 조절기를 부착하여 증류온도를 조절토록 하였으며, 초자체의 황 증류용기의 접합부위는 진공을 유지하도록 ground joint를 사용하거나 12 mm 이상의 접합 가공면을 유지하도록 제작하였다 (Fig. 2).

감압하기 위하여 로타리 진공펌프를 사용하였으며 진공도는 수은 마노미터로 측정하고 3 way cock로 감압상태 또는 대기압을 선택할 수 있게 하였다. 조립하여 진공도를 측정하고 5~10 mmHg이하가 유지되도록 하였다. 증류되는 황이 포집기에 잡히지 않을 경우에 대비하여 시스템 중간에 트랩을 설치하여 포집되지 않고 나올수 있는 소량의 황까지도 포집토록 하였다.

^{32}P 를 옮기내기 위한 reflux용 냉각기는 loop형으로 오염확산을 방지하고 냉각성능도 쉽게 조절할 수 있도록 하였다. 환류가 끝난 용액은 수동식 감압펌프로 저장용기에 옮겨 이온교환 컬럼에 흘려 넣을 수 있도록 추가장치를 제작하였다 (Fig. 3).

증류과정 : 조사된 30 g의 황 분말을 증류용기로 옮기고 Beaded heater의 온도조절기로 서서히 온도를 올려 황이 연노랑의 용융상태로 되면 증류관을 연결하고 증류관의 Beaded heater에 전원을 연결하여 유리관을 가열하면서 진공펌프로 감압하여 5~10 mmHg 압력을 유지하였다. 증류용기의 온도를 서서히 올려(200~300°C 사이) 수집용기에 붉은색 황이 증류되기 시작하면 온도를 고정하고 황이 포집용기 이외의 부위에서 잡히지 않는지를 확인하

었다. 특히 트랩에 잡히지 않은 황이 진공 콕크를 막아 압력을 높이지 않도록 유의하였다. 30~50분간 증류하여 용기에 있는 모든 황이 증류되면 heater의 전원을 끄고 실온이 되면 펌프를 끄고 실험장치가 상압을 유지하도록 cock를 열어 놓았다. 증류용기의 유리벽에 남아 있는 ^{32}P 는 추가의 화학처리 과정을 거치도록 하였다.

화학처리 및 정제 : 조사된 표적에서 황을 증류하고 증류용기에 남은 ^{32}P 는 유리용기 벽에 흡착되어 있으므로 산을 첨가하여 울귀내기 위하여 증류용기에 있는 잔유물에 70 mL 0.1 N HCl을 가하고 loop형 condenser를 부착하여 냉각수를 순환시켰다. 증류용기에 감긴 beaded heater를 가열하여 1시간 동안 환류시킨 후 다시 10 mL 35% H_2O_2 를 넣고 30분 동안 환류시키고 하루 동안 방치하여 ^{32}P 를 울귀냈다. 울귀낸 용액은 방사화된 양이온을 제거하기 위하여 양이온교환수지(Bio Rad AG50W-X8H⁺, 100~200 mesh)를 증류수로 충분히 부풀린 다음 내경 10 mm인 컬럼에 충전시켜 50 mm의 높이가 되도록 만들어 0.05 M HCl 용액 5 mL로 씻고 ^{32}P 를 증류용기로 부터 울귀낸 용액을 컬럼에 흘려 정제하여 비이커에 받았다. 컬럼에 남아 있는 ^{32}P 를 추가로 용출하기 위하여 0.05 M HCl 용액 5 mL로 2회 씻어 원액과 합하였다. 컬럼에 잡힌 양이온을 확인하기 위하여 HPGe 검출기를 부착한 감마선 다중과고분석기로 스펙트럼을 얻었다

2.4. 방사능 측정

적외선 램프를 사용하여 비이커의 용액을 모두 증발시켜 ^{32}P 의 방사능을 측정하고 컬럼에 흡착된 ^{32}P 의 방사능도 구하여 ^{32}P 의 컬럼 잔류 비율을 측정하였다. ^{32}P 용액에서 물을 모두 증발시킨 후 이온전리함(CAPINTEC 10-R)에 넣고 ^{32}P 에 해당하는 다이알(750)에 고정된 다음 지시값을 읽고 이를 보정함으로써 방사능을 측정하였다.

2.5. 품질 관리

핵종 순도검정 : ^{32}P 는 순수한 베타 방출체 이므로 반감기 측정을 통하여 핵종을 확인하였다. 감마선을 방출하는 불순 핵종을 검출하기 위하여 비이커에 ^{32}P 용액을 취하여 증발시킨 후 HPGe 검출기를 장착한 다중과고분석기로 감마스펙트럼을 얻었다.

방사화학적 순도 검정²⁾ : 최종제품은 0.1 N 염산에 녹아 있는 상태이며 주로 H_3PO_4 형태로 존재하게 된다. 순도는 종이 크로마토그래피로 검정하였으며 고정상으로 Whatman Paper No.1을 묶은 염산으로 세척하여 말린 것을 사용하고 전개액으로 isopropanol : isobutanol : H_2O : NH_4OH = 40 : 20 : 39 : 1 혼합액을 사용하였다. 원점에 시험액을 점적하여 말린후 전개액에서 2~3시간 가량 전개하여 감마, 베타 크로마토그램 스캐너로 크로마토그램을 얻었다.

고형물질 측정 : 용액에 녹아 있는 고형 물질을 검출하기 위하여 1 mL(약 4 mCi)를 미리 칭량한 소형 유리용기에 붓고 IR 램프로 증발시킨 다음 재 칭량하여 고형 물질의 양을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

연구로 2호 노심의 조사공 (속중성자속 약 5×10^{11} n/cm².sec)에서 황표적 25~30 g을 120시간 조사한 후 5~10 mmHg로 유지되는 감압 증류장치로 200~300°C로 증류하였을 때 30~50분 내에 황표적이 완전히 증류되었다. 증류용기에 남아 있는 ^{32}P 를 0.1 N HCl 70 mL

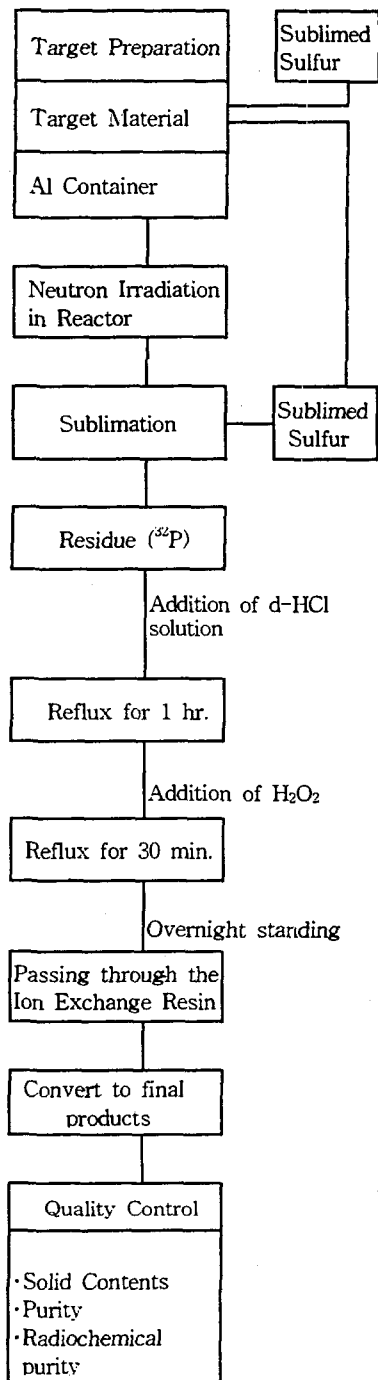


Fig.1. Flow diagram of ^{32}P production

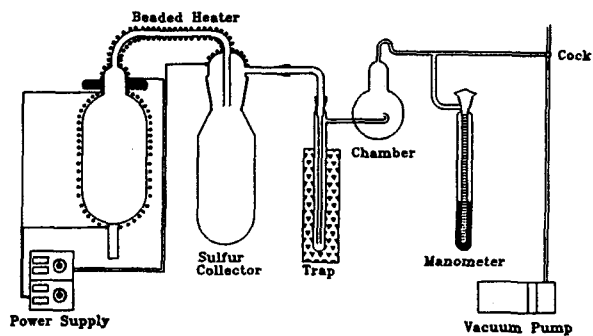


Fig.2. Apparatus for ^{32}P production by means of a reduced distillation method

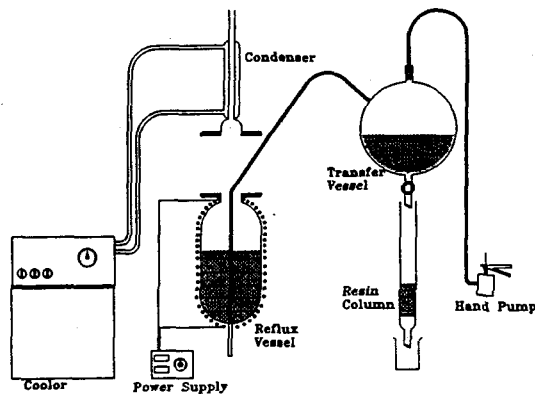


Fig.3. Apparatus for leaching-out and refinement of ^{32}P

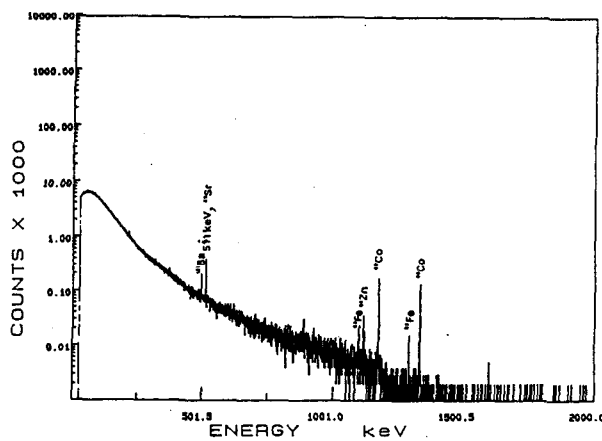


Fig.4. Gamma spectrum of impurity nuclides absorbed on ion exchange resin[Bio Rad AG50W-X8(H⁺)]

Table 1. Experimental Results of ^{32}P Production by Means of a Reduced Pressure Distillation Method

No.	Target	Irradiation Time ^r	Activity Absorbed on Resin	Activity in Eluate
1	25 g S	~ 120 hr	0.55 mCi	57 mCi
2	30 g S	~ 120 hr	1.23 mCi	58.2 mCi
3	30 g S	> 120 hr	1.4 mCi	55.7 mCi

Fast Neutron Flux ~ 5×10^{11} n/cm².sec (TRIGA Mark III)

•Distillation Conditions : Pressure 5~10 mmHg, Processing time 50 min.

•Leaching Out Conditions : 60 min Reflux in 0.1 N HCl + 30 min Reflux in H₂O₂ solution

Table 2. Results of ^{32}P Quality Control

Items	Method	Results
Radionuclidic Impurity	Gamma-ray Spectrometry (MCA with HPGe Detector)	None
Radiochemical Purity	Paper Chromatography Stationary Phase; Whatman No.1 Mobile Phase; isopropanol : isobutanol : H ₂ O : NH ₄ OH = 40 : 20 : 39 : 1 (v/v)	H ₃ PO ₄ form >98% Rf ≈ 0.37
Solid Contents	Evaporation of Final Product (1 mL)	<1.2 mg/mL

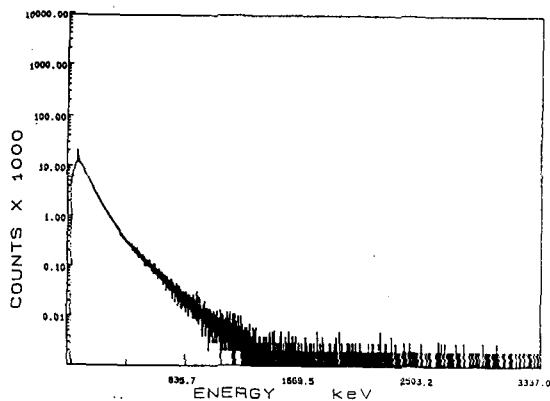


Fig.5. Gamma spectrum of the final H₃³²PO₄ product

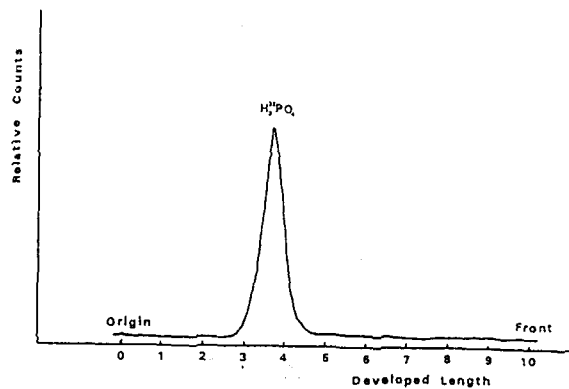


Fig.6. Paper chromatogram of H₃³²PO₄ solution
(Support: Whatman No.1. Developing solvent:
isopropanol:isobutanol:H₂O:NH₄OH = 40:20:39:1 v/v)

로 1시간 환류하고 35% H₂O₂ 10 mL를 넣어 추가로 30분간 환류한 다음 12시간 이상 방치하였다. 방치후 용액을 양이온교환수지에 통과시켜 최종제품을 얻었으며 실험결과를 Table 1, 2에 요약하였다.

이 결과로부터 연구로 2호 시설규모에서 > 60 mCi/batch의 고순도 ³²P를 생산할 수 있음이 확인되었다. 표적에서 생성된 ³²P는 H₃³²PO₄의 화학형으로 거의 정량적으로 회수되었으며 정제할 때 이온교환수지에 흡착되는 ³²P는 총량의 <3% 이고 제거되는 핵종은 ¹³¹Ba, ⁸⁵Sr, ⁵⁹Fe, ⁶⁵Zn, ⁶⁰Co 이었다 (Fig. 4). 최종제품의 불순핵종측정 결과는 Fig. 5와 같으며 불순핵종이 없는 것으로 나타났다. 방사화학적 순도 검정결과 H₃³²PO₄에 해당하는 R_f 값은 0.37 이며 이 피크에서 98% 이상의 방사능을 나타내었고 문헌값²⁾과 일치하였다(Fig. 6). 제품에 포함된 고형 물질의 양은 < 1.2 mg/mL 이었다.

³²S(n,p)³²P 핵반응에 의한 ³²P 제조 방법에는 습식추출법^{1,3)}과 증류법⁴⁾이 있다. 본 실험은 5-10 mmHg 감압하에서 200-300°C 온도로 증류하였기 때문에 이 때 ³²P는 phosphorus sulfides⁵⁾로 존재할 것으로 사료되고 최종제품의 핵종 및 방사화학적 순도는 기존의 습식추출법과 같거나 우수하게 나타났다. 특히 고형물질의 양은 <1.2 mg/mL로 습식추출법보다 작았는데 그 원인은 분리과정에서 SO₄²⁻ 이온의 혼입이 없기 때문이라고 생각된다. 감압증류법을 사용하면 일반증류법보다 낮은 온도에서 증류하기 때문에 정제과정에서 화재위험성을 줄일 수 있으며 습식추출법보다 화학처리가 용이하고 회수율이 높아 방사성폐기물의 양도 줄며 제품의 품질도 향상시킬 수 있어 대량생산에 적합함을 알 수 있었다.

4. 결 론

³²P 생산을 위한 감압 증류법을 개발하여 고순도의 ³²P를 제조하였다. 중성자 조사된 황 표적을 감압 증류용기내에서 5-10 mmHg로 감압하에 200-300°C로 가열하면 표적인 황은 30-50분 안에 증류되고 ³²P만 남았다. 여기에 묽은 염산을 넣고 역류시켜 ³²P를 울켜낸 후 이온교환 수지로 정제하여 약 60 mCi/batch의 ³²P를 얻었으며 이온교환수지에 흡착되는 ³²P의 방사능은 전체의 3% 미만이고 여기에 흡착되는 불순 핵종은 ¹³¹Ba, ⁸⁵Sr, ⁵⁹Fe, ⁶⁵Zn, ⁶⁰Co이었다.

최종제품의 품질관리 결과 핵종순도 99% 이상, 방사화학적 순도 98% 이상, 고형 성분 함량 1.2 mg/mL 이하로 확인되었다.

이 방법을 고순도 ³²P의 대량 제조에 적용하면 고품질의 ³²P를 생산할 수 있고 제조시간도 단축할 수 있을 뿐 아니라 조사표적량을 늘려 생산증대 효과를 얻을 수 있다.

참 고 문 헌

1. Samsahl, K., Atompraxis 4, 14 (1958)
2. Vasaros, L., Acta Chim. Hung. 42, 181 (1964)
3. Razbash, A.A. et al., Atomnaya Ehnergiya 70(4), 260 (1991)
4. Gharemani, A.R. et al., Radiochemical and Radioanalytical Letters Hungary 58(1), 49 (1983)
5. Mani, R.S. and Majali, A.B., Indian J. Chem. 4, 391 (1966)