

^{32}P 제조를 위한 새로운 황 증류법 개발
Development of the New Distillation Method for ^{32}P Production

박을재, 한현수, 조운갑, 류권모, 박소진*
한국원자력연구소,
대전광역시 유성구 덕진동 150
*충남대학교

대전광역시 유성구 궁동 220

요 약

^{32}P 는 순수한 β^- 방출핵종으로 의료용, 유전공학 및 연구용 등으로 널리 사용되며 주로 천연 황 표적을 이용한 $^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$ 핵반응을 통해 생산된다. 본 연구에서는 진공 배기된 황 표적용기를 이용한 새로운 황 증류법을 개발하고 천연 황 표적을 이용하여 ^{32}P 제조 실험을 수행하였다. 내부 압력이 0.1 torr인 용기의 경우 180°C 부근에서 황의 증류 및 응축이 이루어지고 증류 속도는 증류영역의 온도에 좌우되었다. 1 g의 황을 증류하는데 1.5 - 2 시간이 소요되었으며 황의 회수율은 거의 100%이었다. 진공 배기된 황 표적을 하나로의 속 중성자속이 2.38×10^{12} n/cm²·sec인 조사공에서 72시간 동안 조사하였다. 조사된 표적을 220°C에서 증류한 후 용기 표면에 남아있는 ^{32}P 를 침출하였다. ^{32}P 의 생산량은 천연 황 1 g 당 8 mCi 이었으며 핵종순도, 방사화학적 순도, 고형물 함량에 대한 품질관리 시험을 수행하였다. 이 방법은 백 mCi의 ^{32}P 제조와 농축 ^{33}S 을 이용한 ^{33}P 의 제조에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract

^{32}P as a pure β^- -ray emitter is widely used in nuclear medicine, genetic engineering, biological research, etc. The production process of ^{32}P is mainly based on sulfur distillation after natural $^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$ reaction. In this study, a new distillation process for ^{32}P production has been developed and applied for production of ^{32}P . Distillation and condensation of sulfur in the capsule occurred at about 180°C under 0.1 torr pressure and the distillation rate of sulfur depended on the temperature of distillation zone. In the typical case, it took 1.5 - 2 hours for the complete distillation of 1 g of sulfur under 0.1 torr pressure and the recovery yield of sulfur was near 100%. Sulfur target in the evacuated capsule was irradiated for 72 hours in HANARO reactor and the fast neutron flux of irradiation hole was 2.8×10^{14} n/cm²·sec. The irradiated target was distilled at 220°C and then leached out ^{32}P residue on the capsule surface. The yield of ^{32}P was 8 mCi per 1g of natural sulfur and the quality analysis of the final product was carried out for radionuclidic purity, radiochemical purity and solid residue. It is expected that the developed process can be useful for production of around 100 mCi ^{32}P and also can be applied to produce ^{33}P using enriched ^{33}S targets.

1. 서 론

^{32}P 는 순수한 β 방출핵종으로 방출에너지는 최대 1.71 MeV이고 반감기는 14.3일이며 의료용, 유전공학 및 생물학적 실험용 등으로 널리 사용된다.

^{32}P 를 제조하는 방법은 $^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$ 핵반응과 $^{31}\text{P}(n,\gamma)^{32}\text{P}$ 핵반응에 의한 방법 등 크게 두 가지가 알려져 있다. (n,γ) 반응에 의한 ^{32}P 제조는 중성자 조사 후 화학처리시 매우 간단하지만 비방사능이 낮기 때문에 이용하는데 제약이 많아서 특별한 경우를 제외하고는 이 방법이 사용되지 않는다. 의약용 및 연구용으로 사용되는 ^{32}P 생산방법은 일반적으로 $^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$ 핵반응에서 생성된 ^{32}P 를 황 표적으로부터 분리하여 얻는 방법이 사용된다.

^{32}P 의 분리방법은 황의 물리적, 화학적 형태에 따라 달라지며 습식 추출법, 증류법 등이 있다. 습식 추출방법^{1,2)}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 조사중 발열로 인하여 표적이 녹거나 굳어지면 수율이 현저히 줄어들며 불순물 유입 및 고형 잔유물이 많아 지므로 추가의 정제가 필요하다. 증류법^{3,4)}에는 황을 질소분위기에서 500°C 정도의 높은 온도로 증류하는 상압증류법과, 1-10 torr로 감압하여 180 - 200°C의 낮은 온도로 증류하는 감압증류법이 있다. 전자의 경우 증류할 때 화재의 위험을 줄이기 위하여 불활성 가스를 운반체로 사용하며, 후자의 경우 감압하여 황의 발화점보다 낮은 온도에서 증류한다. 이 방법은 황과 인 핵종 분리시 시약을 첨가하지 않기 때문에 순도가 좋은 제품을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 하지만 핫셀(hot cell)이나 밀폐용기(glove box)안에 중성자로 조사된 황을 증류하기 위한 복잡한 증류장치, 진공시스템, 냉각장치 등이 필요하고, 상대적으로 좁은 범위에서 압력과 온도를 조절해야 하는 어려움이 있다. 또한 고가의 농축 황을 사용하여 제조할 경우 증류 후 황의 전량 회수가 어려워 경제적인 손실이 발생한다.

본 연구에서는 진공 배기된 표적용기를 이용하여 기존의 증류법이 갖고 있는 문제점을 개선하고 황 표적 전량을 회수할 수 있는 증류법을 개발하여 고순도의 ^{32}P 를 제조하는 실험을 수행하였다.

2. 실 험

2.1 증류조건 측정

2.1.1 황 표적용기 제작

황 표적을 승화시킨 후 생성된 인을 남겨 회수하는 경우 표적에 존재하는 비 승화성 물질은 대부분 인과 같이 행동하게 되므로 표적으로 사용되는 황은 고순도이어야 한다. 고 순도의 황을 제조하기 위해서 시약용 황 분말(Merck Art 7892)을 증류용기에 넣고 120~150°C로 가열하여 용융상태로 녹인 후 진공장치에 연결하여 1~5

torr로 감압한 다음 200~250°C 에서 승화시켰다. 승화된 황은 빈 용기에 냉각상태로 포집하였고, 포집된 황 덩어리를 분말 상태로 분쇄하여 Figure 1의 a, b, c처럼 제작한 석영 용기에 0.5, 1, 3 g의 황 분말을 넣고 0.1 torr 정도로 진공 배기 시킨 후 밀봉하였다. 표적용기의 크기는 방사성동위원소 생산용 표적의 내부 용기에 장전될 수 있을 정도로 제작하였으며, 최대 4 g까지의 황을 장전할 수 있다.

2.1.2 증류장치 제작 및 증류조건 설정

황 표적용기의 최적 증류조건을 찾기 위하여 Figure 2와 같이 증류장치를 제작하였다. 표적용기의 외경보다 2 mm 큰 내경을 갖는 석영 튜브에 열선을 일정간격으로 감고 0 - 115 V로 전압을 변화시킬 수 있는 온도조절기를 부착하여 증류온도를 조절토록 하였다. 증류 히터 내부의 온도분포는 표적용기와 동일한 크기의 유리 봉에 온도측정기를 삽입한 후 1 cm 간격으로 측정하였다. 측정된 온도분포를 토대로 제작한 황 표적용기를 히터 튜브 내의 최대 온도 지점에 삽입한 후 황의 이송시간과 응축이 시작되는 부분의 위치 및 온도를 파악하고, 튜브 내에서의 용기 위치를 변화시키면서 최적 증류 조건을 결정하였다.

2.2 천연 황 표적을 이용한 ^{32}P 제조

원자로를 이용하여 ^{32}P 를 제조하는 과정을 요약하면 Figure 3과 같다.

2.2.1 중성자 조사

정제된 0.5 g의 천연 황을 0.1 torr에서 석영용기에 밀봉한 후 방사성동위원소 생산용 내·외부 조사용기에 장전하여 하나로의 속 중성자속이 $2.38 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 인 IP 15번 조사공에서 72시간 동안 조사하였다.

2.2.2 증류 및 화학처리

중성자 조사된 황 표적을 증류용 튜브 히터에 옮긴 후 용기 목을 포함한 부분의 온도가 180°C 이상이 유지되도록 히터의 전압을 조정하였다. 1 시간 동안 증류하여 용기의 하부에 있는 황이 상부로 모두 이송되면 실온으로 자연 냉각시켰다. 증류용기의 하부에 남은 ^{32}P 는 용기 벽에 흡착되어 있으므로 산을 첨가하여 침출하였다. 용기의 목 부분을 자른 후 하부의 표적용기만 0.1 N HCl 용액 20 ml와 30 % H_2O_2 0.1 ml가 혼합된 용액에 넣어 70°C에서 2시간 동안 ^{32}P 를 침출하였다. 침출액의 방사화된 양이온을 제거하기 위하여 양이온 교환수지(Bio Rad AG50W-X8H⁺, 100 - 200 mesh)를 증류수로 충분히 부풀린 다음 칼럼(Bio Rad chromatography column, 0.8x4 cm)에 2 ml가 되도록 충전하고 0.05 M HCl 용액 2 ml로 씻은 후 증류용기로부터 침출된 ^{32}P 용액을 통과시켜 비이커에 받았다. 칼럼에 남아있는 ^{32}P 를 추가로 용출시키기 위하여 0.05 M HCl 2ml로 2회 씻어 원액과 합하였다. 용출이 끝난 칼럼은 HPGe 검출기가 부착된 감마선 다중과고분석기로 불순 핵종의 존재여부를 확인하였다.

^{32}P 용액의 방사능은 두께가 0.6 mm인 10 ml 앰플에 5 ml의 ^{32}P 용액을 취해 미리 보정된 이온전리함(CAPINTEC 127-R)과 β counter(CAPINTEC β eta C)를 이용하여 측정하였다.

2.2.3 품질관리

핵종순도검증 : ^{32}P 는 순수한 베타 방출체이므로 반감기 측정을 통하여 핵종을 확인하였다. 감마선을 방출하는 불순핵종을 검출하기 위하여 10 ml 바이알에 미량의 ^{32}P 용액을 취하고 ^{32}P 에서 방출되는 제동복사선(Bremsstrahlung Radiation)의 차폐를 위한 3 cm 두께의 플라스틱 용기에 넣은 후 HPGe 검출기가 부착된 감마선 다중과고분석기로 스펙트럼을 얻었다.

방사화학적순도^{5,6)} : 최종 제품은 0.1 N HCl 용액에 녹아있는 상태이므로 주로 $\text{H}_3^{32}\text{PO}_4$ 형태로 존재하게 된다. 순도는 종이 크로마토그래피로 검정하였으며 고정상으로 Whatman Paper No. 1을 묶은 HCl로 세척하여 말린 것을 사용하고 전개액으로 Isopropanol 75 ml, water 25 ml, trichloroacetic acid 5 g, ammonia 0.3 ml 혼합액을 사용하였다. 원점에 시험액을 점적하여 말린 후 전개액에서 2시간 동안 전개하여 ITLC 크로마토그램 스캐너로 크로마토그램을 얻었다.

고형물질 측정 : 용액에 녹아있는 고형물질을 검출하기 위하여 1 ml(약 0.15 mCi)를 미리 칭량한 소형 유리용기에 붓고 적외선 램프로 증발시킨 다음 재 칭량하여 고형물질의 양을 측정하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1 증류조건 측정

증류 히터 내에서의 측정위치 및 공급되는 전압에 따른 온도 분포는 Figure 4, 와 같으며, 이 조건 하에서 황 표적을 증류한 결과는 Figure 5와 같다.

진공 배기되지 않은 표적용기는 증류영역의 온도를 240°C 까지 상승시켜도 용기의 응축 부위로 황의 이동이 이루어지지 않았으며, 단지 용융된 상태로 증류영역에 남았다.(Figure 5 a) 0.1 torr로 진공 배기된 황 용기의 경우 180°C 전후로 해서 증류 및 응축이 이루어 졌고 이때 황의 증류 속도는 증류영역의 온도에 좌우되었으며 210-220 °C에서 1 g의 황을 증류하는데 1.5 - 2 시간 정도 소요되었다. Figure 5의 b, c의 경우 증류 히터 내의 삽입 위치에 따른 증류 실험 결과이다. c의 경우 b 보다 더 삽입(2번 7 cm, 3번 8 cm)된 상태로 180°C 영역이 이송됨에 따라 황의 응축 부위가 오른쪽으로 이동한 결과를 보여준다. 이 결과로부터 튜브 히터 내부의 온도 분포가 위치에 따라 일정치 않고 증류 영역에서 180°C 보다 높게, 응축영역에서 180°C 보다 낮게 제공되면 증류영역으로부터 쉽게 황이 이동이 일어난다는 것을 알 수 있었다. 또한 증류 영역과 응축 영역 사이에 석영 용기의 목 부분처럼 물리적인 장벽(분리영역)이 존재해야 하며, 이것은 냉각 영역에서 황의 응축시 중요한 역할을

한다. 160°C 아래로 냉각된 후 황의 점도는 증가되어 액체 상태로 전환된 후 다시 증류 영역으로 넘어올 가능성이 있다. Figure 5의 c에서 보듯이 냉각영역의 시작점에서 왼쪽으로 황이 이동된 것을 볼 수 있지만 용기의 목이 존재함으로써 증류 영역 쪽으로 역류되지 않았다.

진공 배기된 표적용기를 이용하여 황을 증류할 때 증류 영역 및 응축영역이 존재하고, 용기 목 부분을 포함한 증류 영역의 온도가 180°C 이상이 될 경우 황을 쉽게 분리할 수 있었다. 이 방법은 기존의 증류법에 비해 매우 간단하여 복잡한 증류 장치나 진공 및 냉각 시스템이 필요 없고 증류 후 황의 전량을 회수할 수 있는 효율적인 방법임을 알 수 있었다.

3.2 천연 황 표적을 이용한 ^{32}P 제조

하나로의 IP 15 조사공(속 중성자속 $2.38 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$)을 이용하여 0.5 g의 천연 황을 72시간 동안 중성자 조사한 후 표적용기를 220°C로 증류하였을 때 1시간 내에 황이 완전히 증류되었다. 표적용기의 목 부분을 자른 후 ^{32}P 가 남아있는 부분을 20 ml의 0.1 N HCl 과 30% H_2O_2 가 0.1 ml가 혼합된 용액서 70 °C로 2시간 동안 환류시킨 후 2시간 동안 방치한 다음 양이온 교환 수지에 통과시켜 최종제품을 얻었으며 실험결과를 Table 1, 2에 요약하였다. 생산 수율은 계산 치의 95 %를 상회하였고 불순 핵종은 검출되지 않았다.(Figure 6) 방사화학적 순도 검정결과 99% 이상이 orthophosphoric acid로 존재하였으며(Figure 7), 고형물질은 0.2 mg/ml 이었다.

4. 결 론

^{32}P , ^{33}P 과 같은 인 핵종 제조방법으로 진공배기된 황 표적용기를 이용한 증류법 개발하였다. 0.1 torr로 진공 배기된 황 표적용기의 경우 180°C 전후로 해서 황의 증류 및 응축이 이루어 졌고, 증류 속도는 증류영역의 온도에 좌우되었으며 210-220 °C에서 1 g의 황에 대해 1.5 - 2 시간이 소요되었다. 개발된 증류법은 별도의 진공 장치 및 냉각장치가 필요 없고 증류장치도 간단하여 쉽게 제작할 수 있으며 증류 후 황의 전량을 회수 할 수 있다.

이 방법을 이용하여 속 중성자속이 $2.38 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 인 조사공에서 72시간 동안 중성자 조사된 천연 황 표적을 분리지점의 온도가 180 - 190°C로 유지되는 증류장치에서 1시간 동안 증류한 후 묽은 염산을 넣고 역류시켜 ^{32}P 를 침출하였다. 이 용액을 양이온교환 수지로 정제하여 황 표적 1g 당 약 8 mCi의 ^{32}P 를 얻었으며 불순 핵종은 검출되지 않았다. 최종제품의 품질관리 결과 핵종순도 99% 이상, 방사화학적 순도 99% 이상, 고형 성분 함량 0.2 mg/ml 이하로 고순도의 ^{32}P 를 제조할 수 있는 것으로 확인되었다.

이 방법은 백 mCi 내외의 ^{32}P 생산과 고가의 농축 황(^{33}S) 표적을 사용한 ^{33}P 을 생

산할 때 적합한 방법으로 평가되었다. ^{33}P 의 경우 하나로의 노심 조사공에서 2-3 g 조사한 후 화학처리 하였을 경우 1-2 Ci 내외를 생산할 수 있을 것으로 추정된다.

* 이 논문은 국가 원자력연구개발사업의 중장기과제 수행결과 생산된 연구논문입니다.

참고문헌

1. Samsahl, K., Atompraxis 4, 14 (1958)
2. Razbash, A.A. et al., Atomnaya Ehnergiya 70(4), 260 (1991)
3. Gharemani, A.r. et al., Radiochemical and Radioanalytical Letters Hungary 58(1), 49 (1983)
4. Ye. A. Karelin et al., Applied Radiation Isotopes 53, pp. 825-827 (2000)
5. Radioisotope Production and Quality Control, Technical Report Series No.128, IAEA, Vienna, pp. 367-370 (1971)
6. Mani, R.S. and Majali, a.b., Indian J. Chem., 4, 391 (1966)
7. Bormann, M., Neuert, H. and Scobel, W., "Handbook on Nuclear Activation Cross-section", IAEA, Vienna, pp. 87-272 (1974)

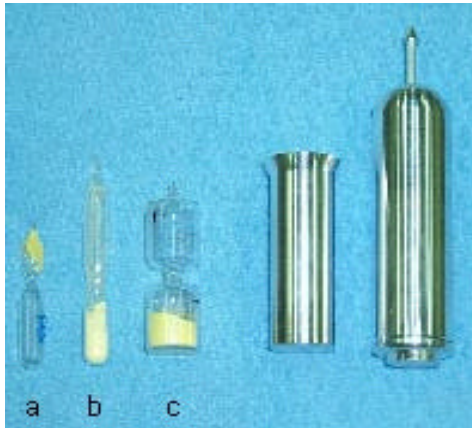


Figure 1. Evacuated sulfur capsules and Al target for neutron irradiation

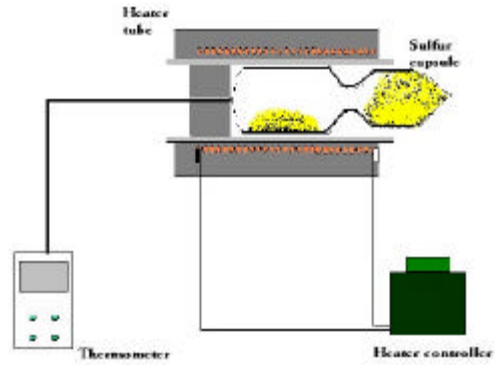


Figure 2. Apparatus for sulfur distillation of capsule type

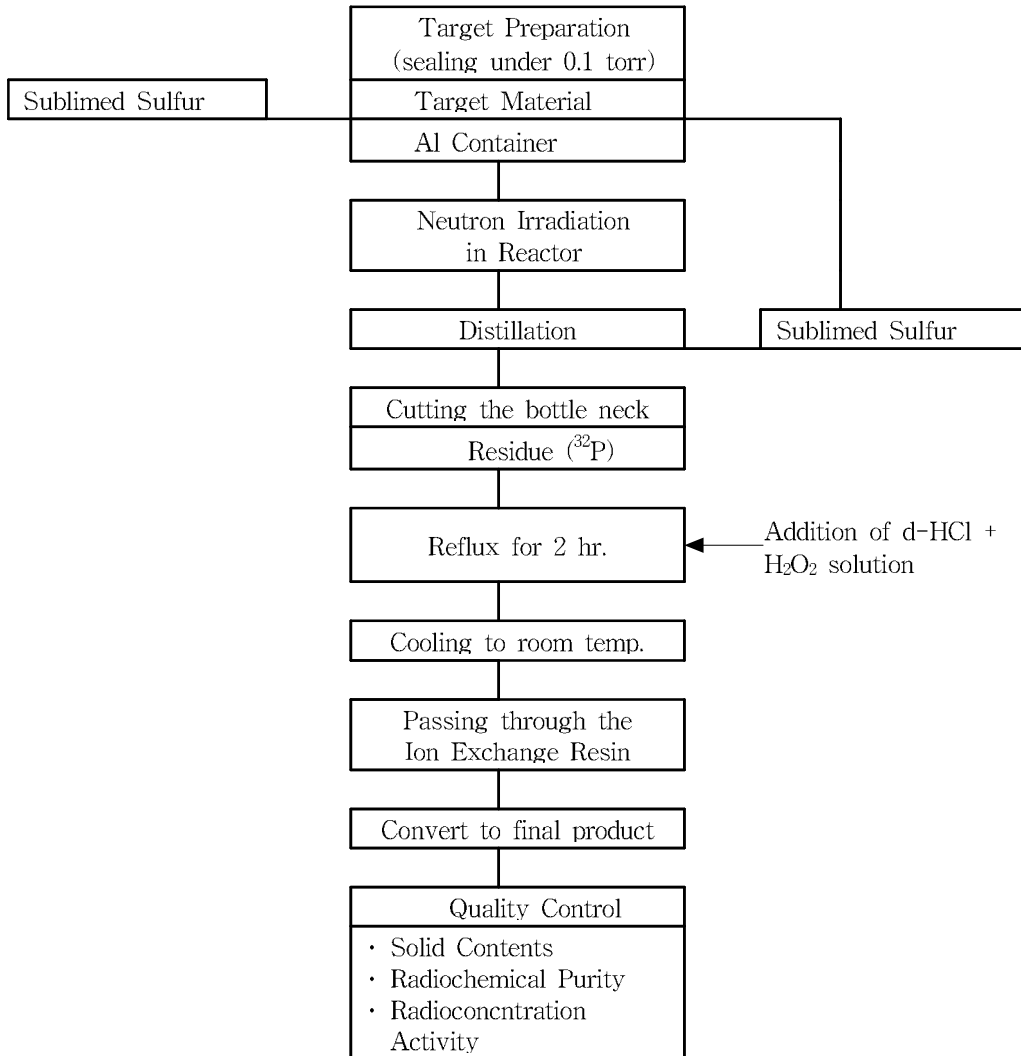


Figure 3. Flow diagram of ^{32}P production

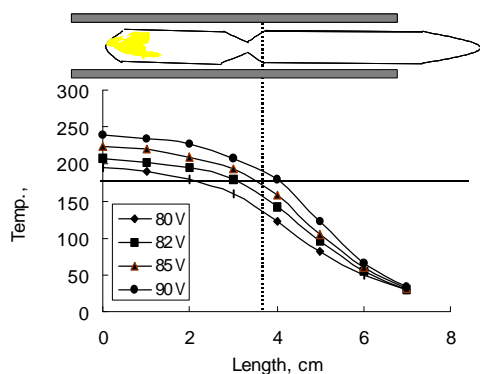


Figure 4. Temperature distribution inside the 1.3 cm heater tube



Figure 5. Sulfur capsules after distillation

Table 1. Experimental Results of ^{32}P Production

No.	Target	Irradiation Time [#]	Cooling Time	Final Activity	Calculating Activity [†]	Production Yield
1	0.5 g S	~ 72 hr	25.7 d	1.42 mCi	1.45 mCi	97.9 %
2	0.5 g S	~ 72 hr	5.7 d	3.65 mCi	3.83 mCi	95.3 %

Fast Neutron Flux $\sim 2.38 \times 10^{12}$ n/cm² · sec

† Cross section⁷⁾: 0.065 b

• Distillation Conditions : Pressure \sim 0.1 torr, Processing time 60 min.

• Leaching Out Conditions : 120 min Reflux in 0.1 N HCl + 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 Support; Whatman No.1 Developing solvent; isopropanol : H ₂ O : trichloroacetic acid : ammonia = 75 ml : 25 ml : 5 g : 0.3 ml	Orthophosphoric acid > 99%, cf) R _f Orthophosphate : 0.76 R _f Metaphosphate : 0.00 R _f Pyrophosphate : 0.40
Solid Contents	Evaporation of Final Product (1 ml)	\sim 0.2 mg/ml

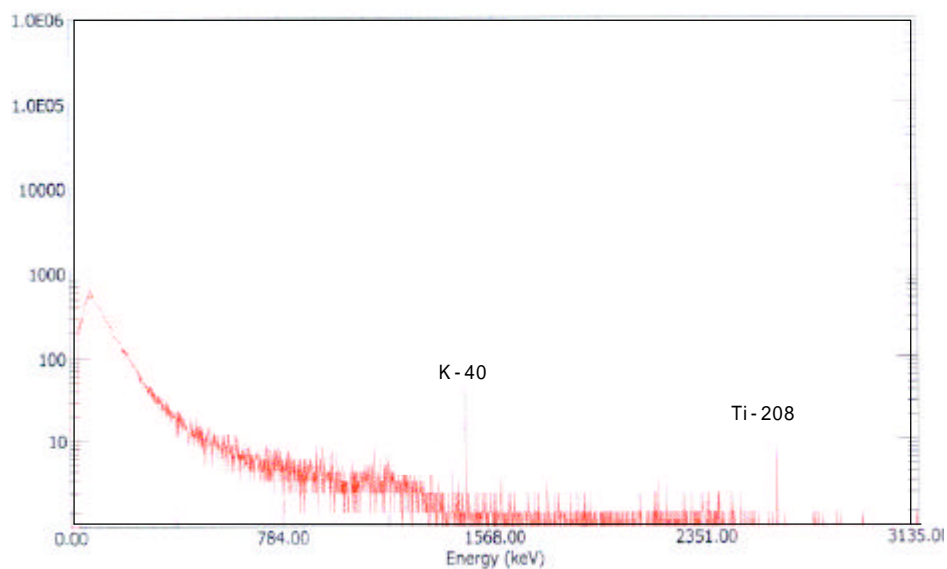


Figure 6. Gamma spectrum of final $\text{H}_3^{32}\text{PO}_4$ product

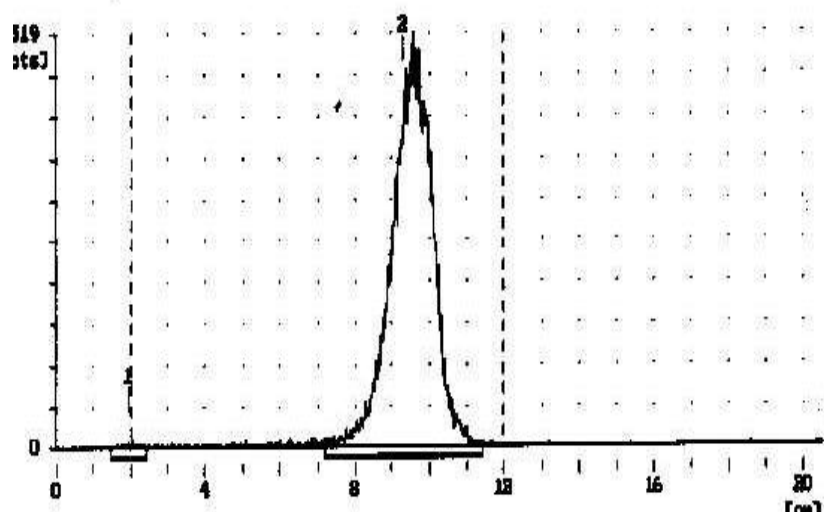


Figure 7. Paper chromatogram of final $\text{H}_3^{32}\text{PO}_4$ product

(Support; Whatman No.1, Developing solvent; isopropanol : H_2O : trichloroacetic acid: ammonia = 75 ml : 25 ml : 5 g : 0.3 ml)