

모의 방사성 용액에서 α -Benzoinoxime 에 의한 ^{99}Mo 의 침전 분리

Precipitation Separation of Molybdenum-99 by α -Benzoinoxime
in simulated radioactive solution

황두성, 정영주, 정원명, 박진호, 박경배, 박소진*

한국원자력연구소, *충남대학교
대전시 유성구 덕진동 150, *대전시 유성구 궁동 220

요 약

본 연구에서는 8성분계 (Mo, I, Ru, Zr, Ce, Cr, Nd, Sr)로 구성된 모의용액에 이들 원소의 trace급 방사성 동위원소를 첨가하여 α -benzoinoxime의 첨가 방법과 생성된 침전물의 용해방법을 달리하여 ^{99}Mo 의 회수율과 기타 핵종들의 제거율을 조사하였다. ^{99}Mo 는 100 % 침전되어 첨가 방법에 관계없이 α -benzoinoxime으로 완전히 분리할 수 있었다. α -Benzoinoxime의 첨가방법 등의 물리적인 방법으로는 ^{131}I , ^{103}Ru , ^{95}Zr 와 같은 핵종들의 공침 거동에 영향을 끼치지 못하였다. α -Benzoinoxime에 의한 ^{99}Mo 의 침전공정은 회분식 조건에서 침전된 침전물을 0.4 N NaOH 용액에서 20분간 용해하는 공정이 가장 적당하였다. 이 조건에서의 Mo-99의 분리 회수율은 97.1 % 이며 기타 핵종들의 제염계수는 ^{131}I 은 4.8, ^{103}Ru 은 45.5, ^{95}Zr 는 27.8이었으며, 다른 핵종들은 100 % 제거되었다.

Abstract

This study investigated separation efficiency of molybdenum-99 and removal percentage of the other nuclides with the adding methods of α -benzoinoxime and the dissolution methods of precipitate formed in a simulated radioactive solution composed of eight elements (Mo, I, Ru, Zr, Ce, Cr, Nd, Sr) that was added tracer level radioactive isotopes. Molybdenum-99 could be separated perfectly by α -benzoinoxime regardless of adding method as molybdenum-99 of 100 % was precipitated. Physical treatment like the adding method of α -benzoinoxime didn't affect the precipitation behavior of the other nuclides such ^{131}I , ^{103}Ru , and ^{95}Zr . Precipitation process of molybdenum-99 by α -benzoinoxime was optimal at the batch type adding and dissolution in 0.4 N sodium hydroxide during 20 minutes. At this condition, molybdenum-99 of 97.1 % was separated and the decontamination factor of ^{131}I , ^{103}Ru , and ^{95}Zr was 4.8, 45.5, and 27.8, respectively.

1. 서 론

방사성동위원소는 세계 각국의 의료산업에서 중요한 역할을 차지하고 있다. ^{99m}Tc , ^{201}Tl , ^{111}In , ^{123}I 와 같은 동위원소는 진단용으로, ^{131}I 와 ^{89}Sr 는 치료용 방사성 동위원소로 이용되고 있다 [1]. 이들 중 ^{99m}Tc 는 짧은 반감기(6 hour)와 낮은 gamma energy (140 KeV)를 갖는 핵적 특성

으로 인해 아주 유용한 진단제로 알려져 있으며, 전 세계 방사성 의료약품 생산량의 80% 이상을 차지하고 있다. ^{99m}Tc 은 66시간의 반감기를 갖고 있는 ^{99}Mo 가 β decay 하여 생성되는 핵종으로서 핵이성체 전이를 하여 ^{99}Tc 로 되고 최종적으로 안정한 Ru으로 변한다. ^{99}Mo 는 ^{98}Mo 로부터 생성되는 중성자 포획(neutron capture)이나 ^{235}U 의 핵분열(fission)에 의해 생성된다. 중성자포획에 의한 제조는 낮은 비방사능(specific activity)으로 인한 generator 제조가 어려워 그 이용이 활발하지 않으며, ^{235}U 의 핵분열에 의한 제조는 방사성폐기물 및 핵분열물질의 취급에 따른 일부 문제점을 가지고 있으나 대량생산이 가능하고 비방사능이 높아 generator 형태로 공급이 가능해서 세계적으로 상업생산에 이용되고 있다[2, 3]. ^{235}U 의 핵분열 방법에 의한 ^{99}Mo 제조공정은 일반적으로 우라늄 표적제조, 원자로 조사, 표적 용해, ^{99}Mo 분리/정제, 폐가스 및 폐액 처리공정 등으로 구성되며, 이 중 ^{99}Mo 의 분리/정제공정은 원자로에서 생성된 ^{99}Mo 을 분리하여 의약품으로서의 규격 순도에 맞도록 정제하는 과정으로 매우 중요한 공정이다. 지금까지 보고된 Mo의 분리/정제공정은 알루미늄 등 무기흡착제를 이용한 흡착공정[4, 5], Chelex-100 등 음이온 교환수지를 이용한 이온교환공정[6, 7], DEPHA 등에 의한 용매추출공정[2, 4, 8, 9], α -benzoinoxime에 의한 침전공정[2, 10, 11, 12], 고온 승화(thermal sublimation)공정[7] 등이 활용되고 있으나 단일공정으로는 제품에 요구되는 규격 순도를 만족시키는 것이 어렵기 때문에 2가지 이상의 공정을 조합하여 구성하는 것이 바람직하다. 이들 공정 중 α -benzoinoxime에 의한 ^{99}Mo 의 침전공정은 U 표적을 용해한 후 1차적으로 Mo을 선택적으로 침전/분리하는 공정이다. α -Benzoinoxime에 의한 침전법은 Mo을 함유하는 금속 합금에서 Mo을 분석하기 위한 방법으로 처음 제시되어 강철(steel)과 선철(pig iron)에 함유된 Mo양을 결정하는데 주로 사용되고 있다[13]. 후속 공정에서 α -benzoinoxime 침전법에 의해 분리된 ^{99}Mo 침전물을 알칼리 분위기에서 재용해 한 후, 은이 함유된 황성탄을 사용하여 용액 내에 잔류하고 있는 유기물과 ^{131}I 을 제거하고 알루미늄을 사용하여 분리된 ^{99}Mo 을 정제한다. 전 연구에서는[14] 모의용액을 일반 시약만으로 제조하였기에 본 연구의 특성상 불순물로 미량 함유되어있는 기타 원소의 분석시 화학분석의 한계로 인해 불순물의 제거특성을 확인하는데 문제가 있었다. 따라서 본 연구에서는 8성분계 (Mo, I, Ru, Zr, Ce, Cr, Nd, Sr)로 구성된 모의용액에 이들 원소의 trace급 방사성 동위원소를 첨가하여 α -benzoinoxime의 첨가 방법을 회분식, 반회분식 등으로 분류하여 Mo-99의 침전 효율 및 기타 핵종들의 공침율을 조사하였고, 생성된 Mo-99 침전물의 용해 시 용해액에 과산화수소를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우로 분류하여 Mo-99의 회수율과 기타 핵종들의 제거율을 조사하였다.

2. 실험

모의용액은 8 성분계(Mo, I, Ru, Zr, Ce, Cr, Nd, Sr)로 구성하였으며, 그 조성을 Table 1에 나타내었다. 이는 ^{99}Mo 생산 시 1 batch당 93%의 농축 U 5.034g을 5일간 조사한 후 1일간 냉각한 표적을 300ml의 질산용액에 용해 시켰을 때를 가정하여 ORIGEN 2 code를 사용하여 추정된 값이다. 실제 농축 U을 5일간 조사한 후의 표적에는 약 30여가지 이상의 원소가 함유된 것으로 추정되나 선정된 원소들은 ^{99}Mo 생산시 의약품의 기준에 적합한 불순물의 사양에 포함된 것(I, Ru, Zr, Sr), 실제 표적의 용해액에 다량 함유된 성분(Ce, Nd)들과 α -benzoinoxime에 의한 침전시 Mo과 공침 가능한 원소(Cr)로 구성하였다. 모의용액에 사용된 시약은 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, HIO_3 를 제외하고는 질산염 형태($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)의 시약을 사용하였으며, 침전제인 α -benzoinoxime은 0.4 N NaOH 용액에 2 wt%의 농도로 제조하여 사용하였다. Tracer급으로 첨가된 방사성 동위원소중 ^{99}Mo 과 ^{131}I 은 원자력연구소에서 중성자 포획법(neutron capture)에 의한 ^{99m}Tc 생산과정에서 제조된 Na_2MoO_4 용액 형태의 ^{99}Mo 및 치료용 방사성 동위원소로 생산된 NaI 용액 형태의 ^{131}I 을 사용하였다. 그 이외의 핵종들은 위에 언급한 시약들을 '하나로'의 PTS#1 조사공에서 24 MW의 출

력, 중성자 플럭스 $2.03 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 에서 1시간동안 조사시킨 후 조사된 시료를 1 N 질산 용액으로 용해하여 사용하였다.

α -Benzoinoxime을 사용하여 ^{99}Mo 를 침전 분리하기 위하여 α -benzoinoxime을 질량비로 ^{99}Mo 의 20배를 첨가하였다. α -Benzoinoxime의 첨가방법으로는 모의용액 20 mL에 α -benzoinoxime 용액을 한번에 필요한 양 모두를 공급해주는 회분식(batch)과 소량씩 일정시간동안 공급해주는 반회분식(semi-batch)으로 분류하였고, 위 방법과 반대로 필요한 α -benzoinoxime을 반응기에 넣은 후 모의용액을 소량씩 일정속도로 공급(back feeding semi-batch)하여 실험하였다. 생성된 침전물은 각각 10 mL의 0.3 N 질산과 증류수로 세정을 한 후 용해 실험을 수행하였다. 생성된 침전물은 $0.45 \mu\text{m}$ cellulose nitrate membrane filter(Whatman)로 여과한 후 침전물을 0.3 N HNO_3 과 증류수 각각 10mL를 사용하여 세정하였고, 세정된 침전물은 0.4 N NaOH 용액 20 mL를 사용하여 5분간 용해한 후 다시 여과하여 불용해물과 분리하였다. 침전물의 용해 실험은 회분식으로 제조한 침전물을 2차의 세정공정을 거친 후 0.4 N NaOH 용액만으로 5, 20, 60 분간 그리고 0.4 N NaOH 용액에 1 wt%의 과산화수소를 첨가하여 20분간 용해한 후 $0.4 \mu\text{m}$ cellulose nitrate membrane filter를 사용하여 용해액을 불용해물로부터 분리하였다. 방사능 계측을 위한 시료는 분리공정에서 나오는 침전물의 여액, 1, 2차 세정액, 용해액에서 각각 1 mL의 시료를 채취하였으며, 용해 후 잔존하는 불용해물 내에 함유된 핵종들의 방사능 계측을 위해 용해액을 여과한 후 잔존하는 불용해물을 전량 수거하였다. 각 시료 내 함유된 핵종들의 방사능은 γ -spectrophotometer(Model TENNELEC GC15180, overall efficiency 15%, HWHM 1.80 KeV)가 장착된 MCA(Model EG & G ORTEC)를 사용하여 계측하였다.

3. 결과 및 고찰

가. α -Benzoinoxime의 첨가방법에 따른 Mo-99의 침전율

Fig. 1은 α -benzoinoxime의 첨가방법에 따라 ^{99}Mo 를 비롯한 각 핵종들의 침전율과 2차에 걸친 세정 후의 각 세정액, 침전물을 용해하여 여과한 후의 용해액 및 용해 후 불용해물 내에 함유된 각 핵종들의 함유율을 나타낸 그림이다. ^{99}Mo 는 100 % 침전되어 첨가방법에 관계없이 α -benzoinoxime으로 완전히 분리할 수 있음을 보여주고 있다. 그 후 침전물의 용해과정에서 회수율의 차이를 보여주고 있으나 이는 0.4 N NaOH 용액에서 5분간 용해한 것으로서 용해시간을 연장할 경우 ^{99}Mo 의 회수율을 높일 수 있을 것으로 추정된다. 그리고 기타 다른 핵종들 중 ^{141}Ce , ^{51}Cr , ^{147}Nd 과 ^{85}Sr 는 일부 공침 되었으나 세정공정을 통하여 모두 ^{99}Mo 침전물로부터 분리되어 침전물의 세정은 필수적임을 확인할 수 있었다. 한편 ^{99}Mo 와 함께 공침되어 최종 용해액에 함유된 원소들로는 ^{131}I , ^{103}Ru 과 ^{95}Zr 이었다. ^{131}I 은 최저 18 % 이상, ^{103}Ru 의 경우는 1.2% 이상, ^{95}Zr 는 침전방법에 따라 ^{99}Mo 침전물의 용해액에 함유되지 않은 경우도 있었지만 반회분식에서 2.2% 함유되어 있었다. 침전물의 형상은 α -benzoinoxime의 첨가방법에 따라 Fig. 2와 같이 다르게 나타났다. 회분식의 경우는 약 $0.2 \mu\text{m}$ 의 입자들이 입자 간 틈도 없이 모여 덩어리를 이루고 있는 반면에 반회분식으로 제조된 침전물은 양단이 둥근 원통형의 형상을 가진 입자들로 나타났고, 역으로 α -benzoinoxime에 반회분식으로 Mo-99 용액을 첨가한 경우에는 입자들이 망사구조를 가지면서 조밀하게 엉겨있는 형상을 보여주고 있어 기타 핵종들의 공침 거동에 영향을 끼치리라 예측되었다. 그러나 기타 핵종들의 공침거동을 보면 반회분식 방법이 기타 핵종들의 공침율이 가장 낮을 것으로 추정되나 첨가방법에 따라 일관성이 없음을 알 수 있다. 따라서 ^{99}Mo 의 침전분리시 α -benzoinoxime의 첨가방법을 달리하는 물리적인 방법으로는 ^{99}Mo 의 침전율이나 기타 핵종들의 공침 거동에 영향을 끼치지 못함을 알 수 있으며, ^{99}Mo 의 정제 회수율을 높이기 위해서는 다른 첨가물을 첨가하는 등의 화학적인 방법이 고려될 수 있으나 의약품이라는 특성상 기타 화합물의 첨가와 같은 방법은 쉽지 않을 것으로 판단된다.

나. α -Benzoinoxime-⁹⁹Mo 침전물의 용해

Fig. 3은 각 용해방법에 따라 ⁹⁹Mo의 회수율과 기타 핵종들의 거동을 나타낸 것이다. ⁹⁹Mo는 0.4 N NaOH에서 5분간 용해한 경우 94% 회수되어 6% 정도가 α -benzoinoxime 불용해물에서 용해되지 않고 남아있었다. 반면에 20분, 60분 용해한 경우에는 97.1 %, 99.0 % 회수되어 용해시간의 증가에 따라 회수율의 증가란 당연한 결과를 보여주고 있다. 또한 과산화수소를 첨가한 경우에는 같은 20분간의 용해조건에서 첨가하지 않은 경우보다 1.6 % 향상된 98.7%의 회수율을 보여주고 있다. 그러나 용해 시 ⁹⁹Mo의 정제 측면에서 불순물로 함께 침전된 ¹³¹I, ¹⁰³Ru, ⁹⁵Zr와 같은 핵종들의 거동 또한 고려해야 할 사항이다. 이들 핵종은 마찬가지로 용해시간 증가에 따라 용해율이 높아졌지만 과산화수소를 첨가한 경우에는 이들 핵종의 용해율이 ¹³¹I을 제외하고는 첨가하지 않고 60 분간 용해한 경우보다 용해율이 높았으며, 특히 ⁹⁵Zr는 침전된 양의 100 %가 모두 용해되었다. 따라서 ⁹⁹Mo의 정제율 측면에서 후속공정에 영향을 끼치는 과산화수소의 첨가는 지양해야 하며, α -benzoinoxime에 의한 ⁹⁹Mo의 침전공정은 회분식 조건에서 침전된 침전물을 0.4 N NaOH 용액에서 20분간 용해하는 공정이 적당할 것으로 판단된다. 이 조건에서의 ⁹⁹Mo의 분리 회수율은 97.1 % 이며 기타 핵종들의 제염계수는 Table 1에 나타낸 바와 같다.

4. 결론

⁹⁹Mo는 100 % 침전되어 첨가방법에 관계없이 α -benzoinoxime으로 완전히 분리할 수 있었다. 그리고 기타 다른 핵종들 중 ¹⁴¹Ce, ⁵¹Cr, ¹⁴⁷Nd과 ⁸⁵Sr는 일부 공침 되었으나 세정공정을 통하여 모두 ⁹⁹Mo 침전물로부터 분리되어 침전물의 세정은 필수적이었으며, 생성된 침전물의 형상으로 예측된 바와 달리 α -benzoinoxime의 첨가방법 등의 물리적인 방법으로는 ¹³¹I, ¹⁰³Ru, ⁹⁵Zr와 같은 핵종들의 공침 거동에 영향을 끼치지 못하였다. ⁹⁹Mo는 0.4 N NaOH에서 5분간 용해한 경우 94%, 20분, 60분 용해한 경우에는 97.1 %, 99.0 % 회수되어 용해시간의 증가에 따라 회수율이 증가하였고, 과산화수소를 첨가한 경우에는 98.7%가 회수되었다. 용해 시 불순물로 함께 침전된 ¹³¹I, ¹⁰³Ru, ⁹⁵Zr와 같은 핵종들도 용해시간 증가에 따라 용해율이 높아졌지만 과산화수소를 첨가한 경우에는 이들 핵종의 용해율이 ¹³¹I을 제외하고는 첨가하지 않고 60 분간 용해한 경우보다 용해율이 높았으며, 특히 ⁹⁵Zr는 침전된 양의 100 %가 모두 용해되었다. 따라서 Mo-99의 정제율 측면에서 후속공정에 영향을 끼치는 과산화수소의 첨가는 지양해야 하며, α -benzoinoxime에 의한 ⁹⁹Mo의 침전공정은 회분식 조건에서 침전된 침전물을 0.4 N NaOH 용액에서 20분간 용해하는 공정이 적당할 것으로 판단된다. 이 조건에서의 ⁹⁹Mo의 분리 회수율은 97.1 % 이며 기타 핵종들의 제염계수는 ¹³¹I은 4.8, ¹⁰³Ru은 45.5, ⁹⁵Zr는 27.8이었으며, 다른 핵종들은 100 % 제거되었다.

감사

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행된 연구결과입니다.

참고문헌

1. M.A. Langton, *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **72**, 134 (1995).
2. IAEA, Fission Molybdenum for Medical Use, IAEA-TECDOC-515 (1989).
3. A. Ali. Sameh and Ache. Hans. J., *Radiochimica Acta*, **41**, 65 (1987).
4. W. L. Cheng, C. S. Lee, C. C. Chen, and G. Ting, *Radischim. Acta.*, **47**, 69 (1989).
5. J. L. Iturbe, *Appl. Radiat. Isot.*, **41**, 7, 693 (1990).
6. A. K. Gupta, E. S. Williams, and A. A. Aguwa, *Adsorption and Ion Exchange*, **78**, 103

(1979).

7. A. A. Sameh and J. A. Hans, *Radiochim. Acta.*, **42**, 65 (1987).
8. E. Ejaz, A. M. Mamoon, and M. A. Qureshi, *Appl. Radiat. Isto.*, **39**, 1 (1988).
9. T. Wei, W. L. Cheng, and G. Ting, *Solvent Extract. And Ion Exchange*, **2**, 3, 435 (1984).
10. C. K. Sivaramakrihan, Rep. BARC-84 (1976).
11. H. Arino, F. J. Cosolito, K. D. George, and A. K. Thrnton, USP 3940318.
12. W. L. Cheng, C. S. Lee, C. C. Chen, Y. M. Wang, and G. Ting, *Appl. Radiat. Isto.*, **40**, 4, 315 (1989).
13. H. Knowles, Bur. Stds. J. Research, **9**, 1 (1932).
14. D. S. Hwang, W. M. Choung, Y. K. Kim, K. I. Lee, J. H. Park, K. B. Park, and S. J. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 6, 632 (2000).

Table 1. Chemical compositions and compounds

Element	Composition			Compound
	Estimated, g/L	Simulated, g/L	Tracer, Bq	
⁹⁹ Mo	0.0477	0.0477	1500	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O
¹³¹ I	0.0114	0.0114	1200	HIO ₃
¹⁰³ Ru	0.0353	0.0353	800	Ru(NO)(NO ₃) ₃
⁹⁰ Zr	0.0707	0.0707	600	ZrOCl ₂ .8H ₂ O
¹⁴¹ Ce	0.0630	0.0630	2600	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O
⁵¹ Cr	0.0033	0.0033	1300	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O
¹⁴⁷ Nd	0.0403	0.0403	1200	Nd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O
⁸⁸ Sr	0.0299	0.0299	800	Sr(NO ₃) ₂

Table 2. Decontamination factor of some nuclides in α -benzoinoxime precipitation

Nuclide	DF value	Nuclide	DF value
¹³¹ I	4.8	⁵¹ Cr	> 10 ⁰
¹⁰³ Ru	45.5	¹⁴⁷ Nd	> 10 ⁰
⁹⁰ Zr	27.8	⁸⁸ Sr	> 10 ⁰
¹⁴¹ Ce	> 10 ⁰		

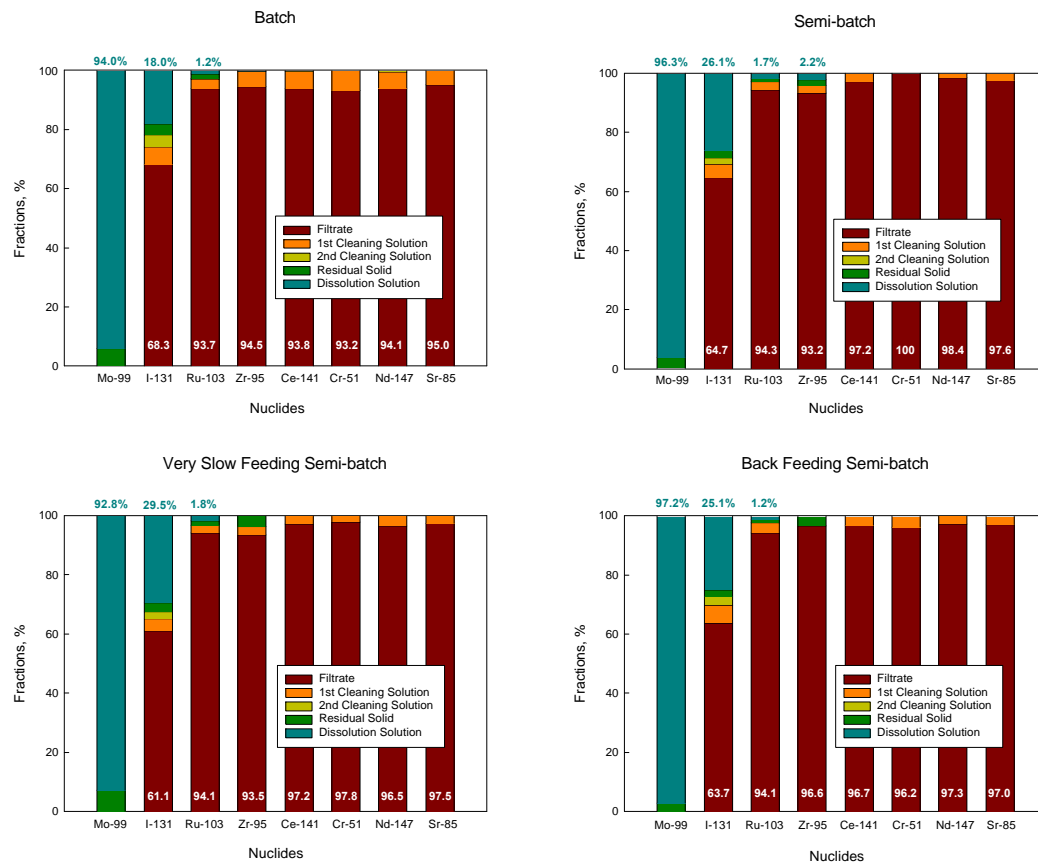


Fig. 1. Precipitation Fractions of ^{99}Mo and some nuclides with adding method of α -benzoinoxime

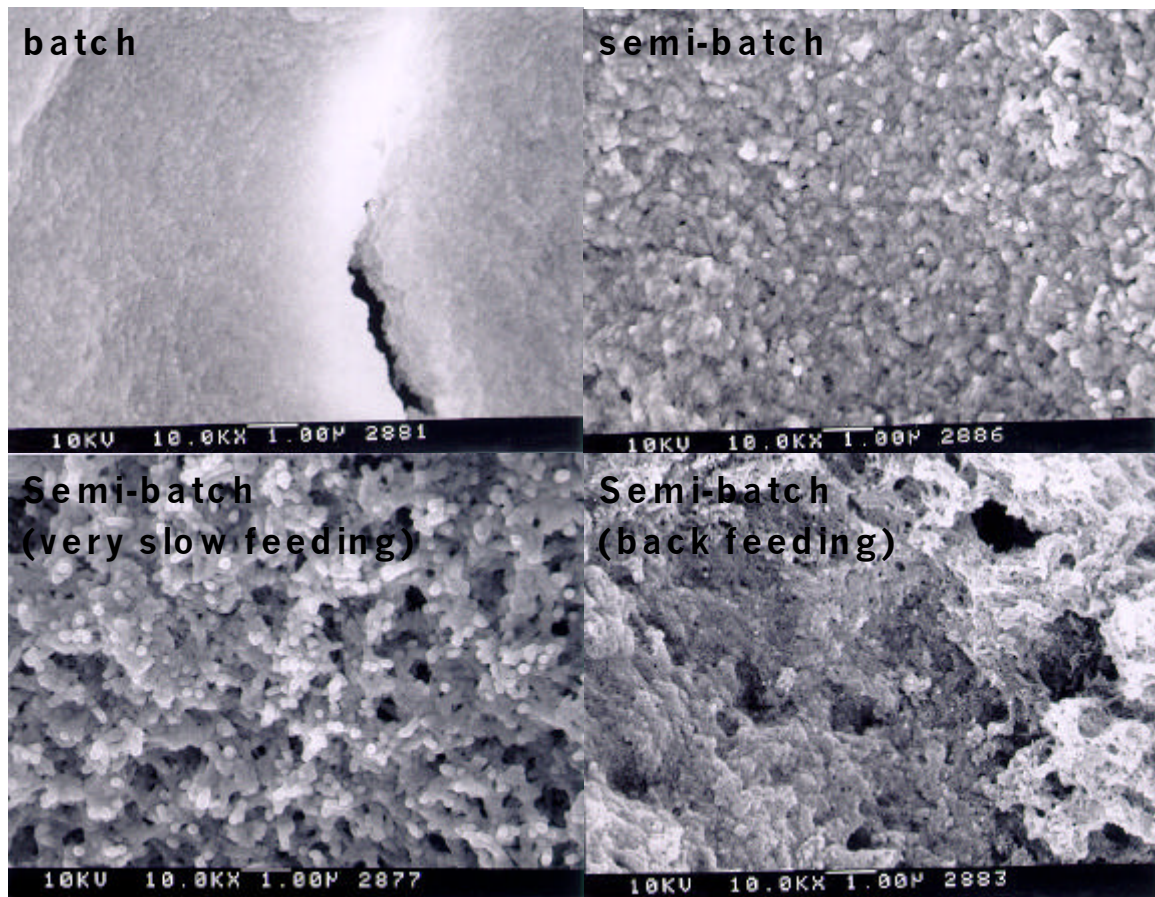


Fig. 2. SEM photography of α -benzoinoxime-⁹⁹Mo precipitate with the adding method of α -benzoinoxime

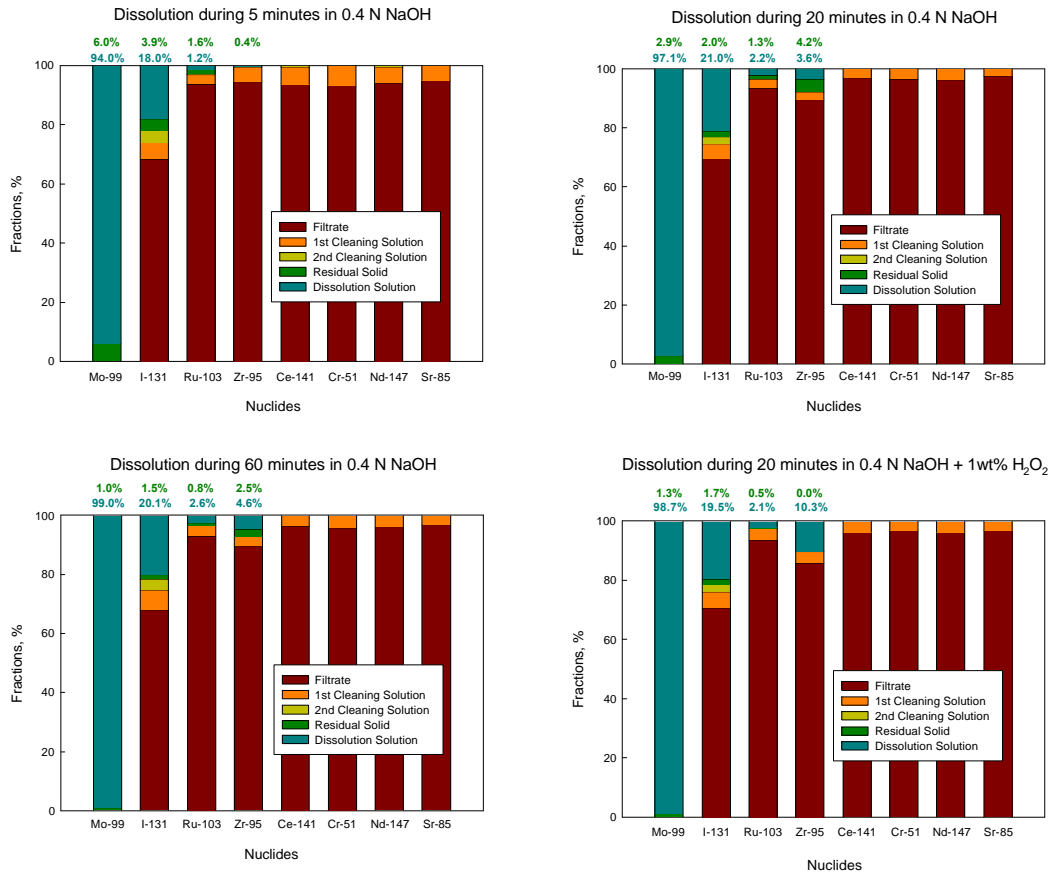


Fig. 3. Fractions of ⁹⁹Mo and some nuclides in the each solution and residue with dissolution method