

$^{89}\text{Y}(n, p)^{89}\text{Sr}$ 을 이용한 ^{89}Sr 제조의 용매추출법 연구

A Study on the Solvent Extraction System for ^{89}Sr Production Using $^{89}\text{Y}(n, p)^{89}\text{Sr}$

박물재, 한현수, 조문갑, 신현영, 박응수*

한국원자력연구소,

대전광역시 유성구 덕진동 150

*배재대학교

요 약

^{89}Sr 는 베타선 방출 핵종으로 골격 암의 통증완화에 탁월한 효과를 가진 방사성핵종이다. ^{89}Sr 제조에는 농축 스트론튬을 이용한 $^{88}\text{Sr}(n, \gamma)^{89}\text{Sr}$ 과 천연 이트륨을 이용한 $^{89}\text{Y}(n, p)^{89}\text{Sr}$ 핵반응이 주로 이용되고 있다. 본 연구에서는 중성자 조사된 Y_2O_3 표적으로부터 ^{89}Sr 제조를 위하여 n-옥탄올에 용해된 DCH18C6을 사용하여 질산 매개체로부터 스트론튬을 추출하였다. 스트론튬의 분배계수를 결정하기 위하여 추적자로 ^{86}Sr 를 이용하였고 용질의 농도는 방사선 분석법에 의해 측정하였다. 대량의 이트륨이 존재하더라도 고농도의 질산용액에서는 이트륨이 스트론튬의 추출에 영향을 주지 않았다. 실험결과로부터 ^{89}Sr 의 생성수율은 하나로의 IR 조사공(속 중성자속이 10^{14} n/cm²·sec)에서 3 개월 이상 조사할 경우 Y_2O_3 표적 1 g 당 1.5 mCi 정도가 생성되는 것으로 계산되었다. 이 결과로부터 하나로를 이용하여 상용가능한 양의 무담체 ^{89}Sr 생산이 가능함을 알 수 있었다. 이트륨 표적으로부터 분리된 스트론튬에는 ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn 등의 불순핵종이 존재하므로 의료용으로 사용하기 위해서는 추가의 정제가 필요하다.

Abstract

^{89}Sr is a β -ray emitting nuclide, which is highly effective radionuclide for palliative treatment of bone cancers. The procedure of this nuclide production is mainly based on $^{88}\text{Sr}(n, \gamma)^{89}\text{Sr}$ reaction using enriched ^{88}Sr and $^{89}\text{Y}(n, p)^{89}\text{Sr}$ using natural yttrium. In this study, the extraction of strontium from nitric acid media using dicyclohexano-18-Crown-6 dissolved in n-octanol, have been evaluated for production of ^{89}Sr from the neutron irradiated Y_2O_3 target. For the determination of Sr distribution ratio, ^{86}Sr as a tracer was used and concentration of solute was measured by radiometric method. At the presence of macro-amounts of yttrium, yttrium was found not to be effecting strontium extraction at high concentration of nitric acid. From the experimental results, the yields of ^{89}Sr was calculated to be 1.5 mCi per 1g yttrium oxide, if the target is irradiated in IR irradiation hole at fast neutron flux density of 10^{14} n/cm²·sec for three months. This fact confirms it is possible to produce commercially valuable quantities of carrier free ^{89}Sr utilizing HANARO. The separated strontium from yttrium target is needed further purification for the medical use because there are some impurities, such as ^{59}Fe , ^{60}Co and ^{65}Zn .

1. 서론

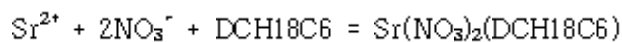
^{89}Sr 는 베타선 방출핵종으로 최대 방출에너지는 1,489 MeV(99.99%) 이고 반감기가 50.5 일이며 주로 골격에 전이된 암에서 발생하는 통증완화에 널리 쓰이고 있다.¹⁾ 의료용 ^{89}Sr 제조에는 농축 스트론튬을 이용한 $^{89}\text{Sr}(n, \gamma)^{89}\text{Sr}$ 핵반응과 천연 이트륨을 사용한 $^{89}\text{Y}(n, p)^{89}\text{Sr}$ 핵반응이 이용되고 있다. (n, γ) 반응에 의한 ^{89}Sr 제조는 중성자 조사된 표적을 열산으로 용해시키는 간단한 화학처리로 최종제품을 생산할 수 있는 장점이 있으나, $5 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 이상의 중성자속을 갖는 원자로와 값비싼 농축 표적 사용으로 인하여 생산 시설과 생산단가에 있어서 제한 요소가 많고 그밖에도 조사표적으로 사용하는 SrCO_3 는 열에 의해 CO_2 가스가 발생하므로 내압에 견딜 수 있는 조사용기를 제작해야 하는 등의 단점도 내포하고 있다. 반면에 (n, p) 반응으로부터의 ^{89}Sr 의 제조는 천연 Y_2O_3 표적을 사용하며 열에 안정하기 때문에 중성자 조사가 쉽고 고품질의 무담체 ^{89}Sr 용액을 생산할 수 있으나 생성수율을 높이기 위해 높은 속 중성자속을 가진 원자로를 필요하고 표적으로 사용한 다량의 이트륨과 불순핵종을 제거하기 위해 복잡한 화학처리 과정과 대용량의 처리장치가 요구되며 수율이 낮은 단점이 있다.²⁾

본 실험에서는 의료용 ^{89}Sr 생산을 위해 천연 Y_2O_3 표적을 하나로에서 조사한 후 대량의 이트륨 표적으로부터 소량의 스트론튬을 분리하기 위해서 질산에 표적을 녹인 후 n-옥탄올에 추출 보조시약으로 crown ether를 첨가하여 용매 추출하는 방법을 개발하기 위한 실험을 수행하였다.

2. 실험

Crown ether는 산소 리간드들의 주머니 속에 알칼리금속의 양이온, 특히 스트론튬에 대해 추출능력이 우수하여 이온반지름이 200 pm 이하인 원소로부터 스트론튬만을 쉽게 분리해 낼 수 있다. 분리방법으로는 crown ether가 흡착된 이온교환수지(Sr,SpecTM)를 이용하는 크로마토그래피법과 용매추출법이 있으며 토양이나 환경시료중 스트론튬의 분리나 소변에 포함되어 있는 스트론튬의 분리에 실제적으로 응용되고 있다.³⁾ Crown ether 하에서 스트론튬을 추출하기 위한 매개체로 질산이 사용되며, 특히 3 M 이상에서 D_{Sr} 이 10 이상으로 알려져 있다.⁴⁾ 그러나 K, Mg 같은 다량의 방해원소가 존재하면 D_{Sr} 이 급격히 감소한다.⁵⁾

질산용액 하에서 crown ether를 사용한 스트론튬의 추출은 다음과 같이 표시된다.



이트륨을 중성자 조사하면 (n, p) 반응에 의한 ^{89}Sr 이 생성되는 동시에 (n, γ) 반응에 의한 ^{90}Y 이 대량으로 생성되므로 순수한 ^{89}Sr 만을 얻기 위해서는 대량의 ^{90}Y 을 제거해야 한다. 이를 위하여 공극이 크기가 270-290 pm 인 DCH18C6[Cis-Dicyclohexano-18-Crown-6]과 1-옥탄올을 사용하여 용매추출을 하였을 경우 이트륨이 어떠한 영향을 미치는지를 실험하였고, 그 결과를 적용하여 (n, p) 반응에서 생성된 ^{89}Sr 의 추출실험을 수행하였다.

2.1 대량의 이트륨 존재 하에서 스트론튬의 분배계수 및 추출율 측정

2.1.1 ^{85}Sr 추적자 용액 제조

용매추출에 의한 스트론튬의 거동을 측정하기 위하여 513 keV에서 감마선을 방출하는 ^{85}Sr 를 추적자로 사용하였다. SrCO_3 100 mg을 하나로의 1.1×10^{14} n/cm².sec의 중성자속을 가진 IP 15번 조사공에서 3일 동안 조사한 후 1 M 질산용액으로 녹여 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 용액을 만들었다. 이 용액을 적외선 램프로 건조시켜 잔유물을 5 ml의 증류수로 녹여 추적자 용액을 만들고 일부만 취하여 감마선 다중과고분석기로 생성량과 핵종을 확인하였다.

2.1.2 스트론튬 분배계수 측정

0.25 M DCH18C6(in 1-옥탄올)를 사용하여 3, 5, 7, 9 M의 질산용액에 0.1 - 1 M의 이트륨이 포함되는 용액을 만들어 스트론튬의 분배계수를 측정하였다.

이트륨 농도가 각기 다른 질산용액 5 ml에 ^{85}Sr 추적자 용액을 0.1 ml씩 가한 후 1시간 동안 교반하였다. 이 용액에서 0.1 ml를 취해 초기 방사능(A_{ini})을 측정하고 나머지 용액에 0.25M DCH18C6 2 ml를 가하여 1시간 동안 교반하였다. 층분리를 위하여 2500 rpm에서 1시간 원심분리한 후 유기층을 완전히 제거한 다음 2회에 걸쳐 1-옥탄올 2.5 ml로 수층을 씻어 주었다. 수층에서 일정량을 취하여 방사능(A_{eq})을 측정하고 초기 방사능(A_{ini}) 값과 함께 다음 식을 이용하여 스트론튬의 분배계수(D_{Sr})를 계산하였다.

$$D_{Sr} = \left(\frac{A_{ini}}{A_{eq}} - 1 \right) \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad \text{-----식 (1)}$$

A_{ini} , A_{eq} 는 추출 전, 후의 수용액의 방사능

V_{aq} , V_{org} 는 추출에 사용된 수용액과 유기상의 전체 부피

2.1.3 Crown ether에 첨가량 따른 추출을 측정

최적의 추출조건을 찾기 위하여 DCH18C6의 농도 및 V_{org}/V_{aq} 의 변화에 따른 분배계수 및 추출율을 측정하였다. 1 M의 이트륨이 녹아 있는 3 M 질산용액에 DCH18C6의 농도를 0.01 M에서 0.5 M까지 변화시키면서 2.1.2 에 기술한 방법과 동일한 절차로 추출하였다. 또한 DCH18C6 용액의 농도를 0.25 M 고정하고 V_{org}/V_{aq} 를 0.1 에서 1 까지 변화시키면서 1 회 추출한 후 분배계수를 측정하고 다음 식을 이용하여 추출율을 계산하였다.

$$\%_{Sr} = \frac{D_{Sr}}{\left(D_{Sr} + \frac{V_{org}}{V_{aq}} \right)} \times 100 \quad \text{----- 식 (2)}$$

2.2 $^{89}\text{Y}(n, p)^{89}\text{Sr}$ 반응에서 생성된 ^{89}Sr 추출실험

조사용 이트륨 표적은 천연 Y_2O_3 를 115°C 정도에서 3시간 동안 건조시킨 후 2 g 씩 분할하여 4.5 ton/cm²의 압력으로 5분 동안 압착하여 ϕ 16 mm이고 두께가 3.35 mm인 펠렛으로 만들었으며 펠렛의 밀도는 2.926 g/cm³ 이었다. 표적 10 g을 Al-1050으로 제작한 내·외부

표적용기 넣고 밀봉한 후 기포누설시험 및 He 누출시험을 실시하여 밀봉기준⁶⁾을 만족하는 지 확인한 다음 속 중성자속이 $1.8 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 인 조사공 IP 11에서 7일 동안 조사한 후 12일 동안 냉각시켜 ⁸⁹Sr 추출을 위해 화학처리 하였다.

화학처리는 조사된 Y₂O₃ 18 g을 3 M 질산에 녹여 1 M 이트륨 용액이 되도록 100 mL를 만든 후 0.25 M DCH18C6 용액 40 mL를 사용하여 추출하였으며 식(2)를 사용하여 추출율을 계산하였다. 분리된 ⁸⁹Sr 용액을 감마선 다중과고 분석기를 이용해 생성 방사능과 불순핵종을 측정하였다. 생성 방사능은 909 keV 에서 0.001 % 방출하는 감마선을 이용하여 계산하였다. 자세한 화학처리 절차는 Fig. 1에 나타내었으며 사용된 화학처리 장치는 Fig. 2와 같다.

3. 실험결과 및 고찰

DCH18C6 - HNO₃ 계를 이용하여 대량의 이트륨 하에서 스트론튬의 분리정도를 측정하였다. 1-옥탄올에 녹인 DCH18C6 의 농도에 따른 D_{Sr}을 측정한 결과는 Fig. 3와 같고 농도가 증가함에 따라 서서히 증가하다가 0.25 M 이상에서는 15 정도로 일정함을 알 수 있었다. 3, 5, 7, 9 M 질산용액을 사용하여 이트륨의 농도를 0 - 1 M로 변화시키면서 분배계수를 측정한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 이트륨의 농도는 D_{Sr}의 감소에 영향을 주지 않았으며 3 M 질산용액의 경우 이트륨 농도가 증가함에 따라 D_{Sr}이 현저하게 증가하였고, 1 M의 이트륨 농도에서는 고농도(5 M 이상)의 D_{Sr}과 $\pm 5 \%$ 이내로 일치하였다. 따라서 DCH18C6 - HNO₃ 계를 이용하여 대량의 이트륨 표적으로부터 스트론튬의 분리가 가능하다는 것을 확인하였다.

최적의 추출조건을 찾기 위하여 이트륨 농도를 1 M로 고정시키고 0.25 M DCH18C6 용액과 수층의 부피 비를 0.1 - 1로 변화시키면서 분배계수를 측정하고 추출율을 구한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 추출율을 최대 92 % 였고 V_{org}/V_{aq}가 0.6 정도부터는 추출율이 90 % 정도로 일정하였다. 이것은 추출 도중에 DCH18C6 의 일부가 1-옥탄올에서 수용액층으로 이동하기 때문에 발생하는 현상이므로 수용액을 1-옥탄올로 역추출하면 95 % 이상 회수할 수 있을 것으로 판단된다.

하나로의 IP-11 조사공에 조사한 후 ⁸⁹Sr의 생성량은 0.1 $\mu\text{Ci/g Y}_2\text{O}_3$ 였으며 조사된 표적은 1 M 의 이트륨을 포함한 질산용액으로 만들고 0.25 M DCH18C6가 포함된 1-옥탄올 용액을 수층의 40 %에 해당하는 부피를 첨가하여 추출하였을 때 ⁸⁹Sr 이 85 % 정도 추출되었다. 추출된 ⁸⁹Sr 용액의 감마스펙트럼은 Fig. 6과 같고, ⁵⁵Fe, ⁶⁰Co, ⁶⁵Zn 등의 불순핵종이 존재하여 최종제품화를 위해서는 추가의 정제가 필요하다.

4. 결론

본 실험을 통하여 대량의 이트륨 존재 하에서 질산용액으로부터 crown ether를 이용하여 스트론튬의 분리가능성을 평가하고, 표적물질로서 Y₂O₃ 표적을 이용하여 하나로에서 ⁸⁹Sr 제조 가능성을 제시하였다.

1-옥탄올에 DCH18C6 녹인 유기층과 이트륨을 질산용액에 녹인 수용액층을 이용한 스트

론튬의 용매추출 실험으로부터 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 1 M의 이트륨 용액을 사용하였을 때 유기층의 부피가 60% 이상이면 스트론튬의 추출율은 90 % 정도로 일정하였다.
2. 1.8×10^{11} n/cm²·sec인 속 중성자속에서 7일 동안 조사하였으며 ⁸⁹Sr의 생성량은 0.1 μCi/g Y₂O₃ 이었다.
3. 조사표적을 사용한 DCH18C6 - HNO₃ 계의 최적 추출조건에서 추출율은 85 % 이었고 ⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, ⁶⁵Zn 등의 불순핵종이 발견되었다.

이상의 실험 결과로부터 속 중성자속이 10^{14} n/cm²·s 인 하나로의 IR(Irradiation Hole in the inner core) 조사공에서 3 개월 이상 조사할 경우 Y₂O₃ 표적 1 g 당 1.5 mCi의 ⁸⁹Sr 을 얻을 수 있음을 확인하였고, 이트륨 표적으로부터 스트론튬을 분리할 경우 수백 mCi/batch의 상용생산도 가능하나 의료용으로 사용하기 위해서는 추가의 정제과정이 필요한 것으로 나타났다.

* 이 논문은 국가 원자력연구개발사업의 중장기과제 수행결과 생산된 연구논문입니다.

참고문헌

1. 小林昌海 外 2인, "방사선분석 데이터", 地人書館, p. 73
2. V.T. Filimonov et al., "Production of carrier-free ⁸⁹Sr using BOR-60 fast reactor", Proc. of the 2nd Russia Conference on Radiochemistry(1997)
3. 홍광희, "Crown Ether를 이용한 환경시료중 방사성 스트론튬 분석", KAERI/선임-136/95(1995)
4. E.Ph. Horwitz et al., "Extraction of strontium from nitric acid solutions using DCH18C6 and its derivatives", Solvent extraction and ion-exchange, V. 8, No. 4&5, p. 557-572(1990)
5. E.Ph. Horwitz et al., "A novel strontium-selective extraction chromatographic resin", Solvent extraction and ion-exchange, V,10, No. 2, p. 313-336(1992)
6. 박을재 외 4인 "원자로 RI 생산용 조사용기 제작 및 시험", 한국원자력학회 98춘계학술발표회 논문집(1998)

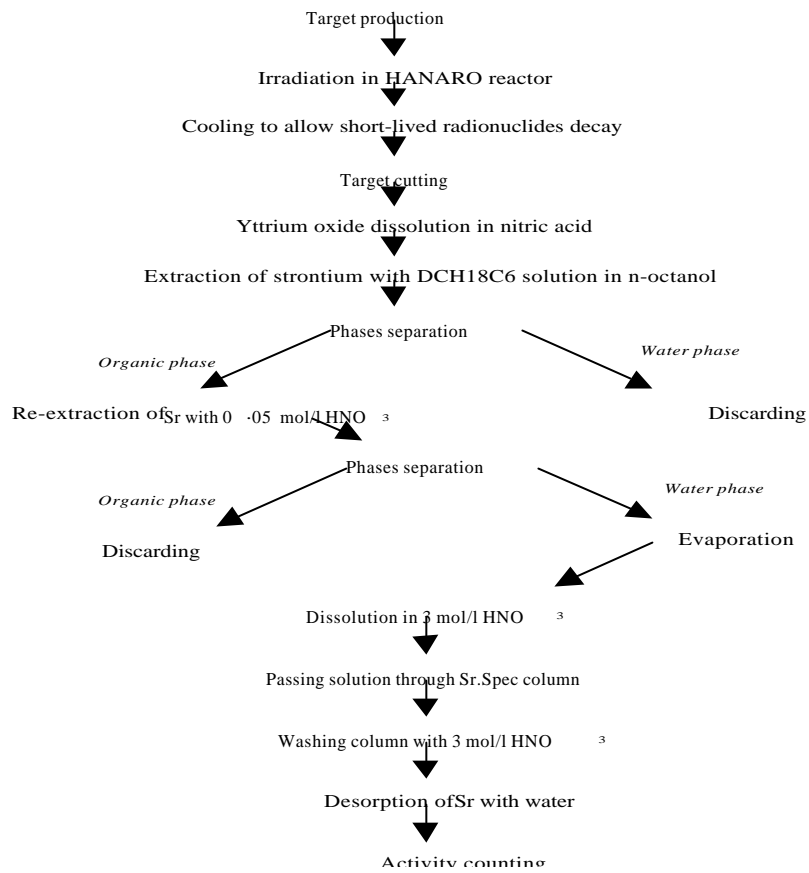


Fig. 1. The flow-sheet of extraction - based process for yttrium targets reprocessing

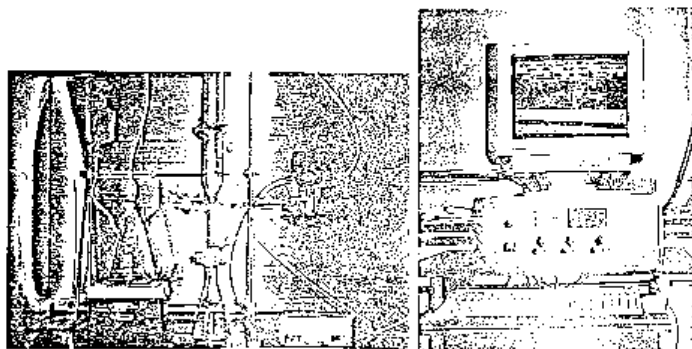


Fig. 2. Extraction apparatus for ⁸⁹Sr isolation

