

放射線 및 放射性同位元素

— 生産, 利用과 防禦 ③ —



金 載 祿

〈韓國에너지研·同位元素室長〉

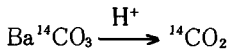
《承 前》

5) 一般的 合成法과 그 特徵

(가) 化學적 合成법

여러 단계의 化學反應을 거쳐서 RI를 도입하는 방법이며, 다단계 미량합성이므로 번잡한 것이 단점이나, 표지위치가 확실한 것이 장점이다.

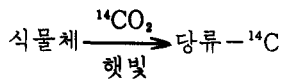
예:



(나) 生合成法

化學적 合成법이 여의치 않은 복잡한 화합물이 생체에서 합성될 경우에 그 생체를 이용하는 방법이며, 부반응이 많아 比放射能이 낮은 화합물이 얻어지는 것이 단점이긴 하나, 생체를 직접 이용하여 합성한다는 장점도 있다.

예:

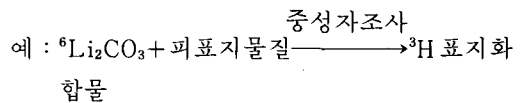


(다) 原子爐를 이용하는 反跳標識法(Recoil labelling)

표지하려는 물질과 RI생성용 표적물질을 잘

混合하여 원자로에서 中性子照射함으로써 핵반응을 일으키게 하고 생성되는 RI의 반조에너지(recoil energy)로 표지반응시키는 방법인데, 中性子照射로 인한 피표지물질의 분해 및 부반응 등으로 낮은 比放射能의 표지화합물을 얻게 되며 분리정제도 困難한 단점이 있지만, 원자로를 이용하여 直接 표지화합물까지 얻는 장점이 있다.

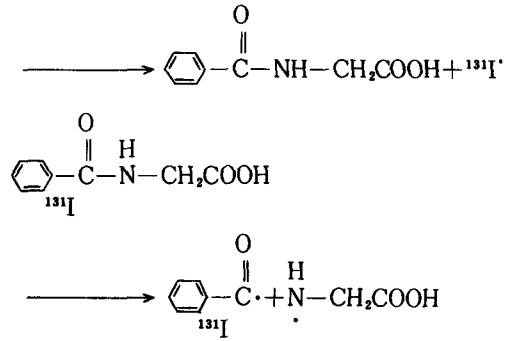
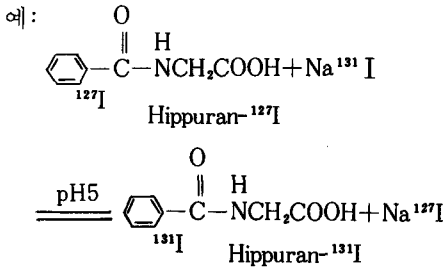
그러나 이와 같은 장점에도 불구하고 이 방법의 실용화는 사실상 困難하다.



(라) 동위원소 交換(Isotope Exchange)

이 방법은 방사化學적 방법이며, 일반적 화학반응에 의한 방법으로 볼 수 없다. 즉, 표지하려는 유기물중의 어느 특정원소의 안정동위원소원자를 방사성원자와 교환하여 표지하는 방법이다. 이 방법에서는 부반응이 없으며 반응물질과 생성물질이 같아서 분리정제가 용이함은 물론 높은 比放射能의 생성물을 얻을 수 있는 장점이 있다.

그러나 모든 화합물에 대해 이 방법을 적용할 수 없는 제한점이 본 방법의 단점이다.



6) 標識化合物의 純度

(가) 放射化學의 純度

목적 화합물에서의 방사능의 전체방사능에 대한 백분률(%)을 말한다. 따라서 非放射性 불순물이 상당량 있어도 그 방사화학적 순도에는 影響이 없다.

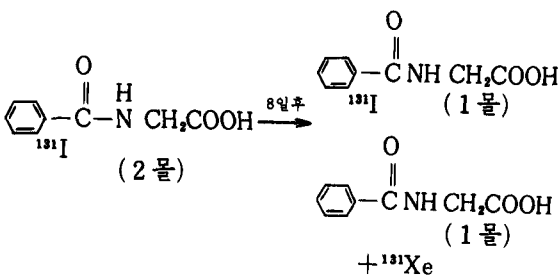
(나) 化學的 純度

목적 화합물의 화학적 양의 전체 양에 대한 백분률(%)을 말한다. 따라서 미량의 방사성물질의 存在는 化學的 純度에 影響을 주지 않는다.

7) 標識化合物 不安定性的 要因

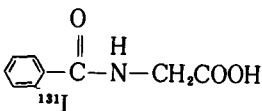
(가) 1次 内部效果

標識化合物中 放射性元素의 放射性崩壞에 의한 不安定 效果. 이 效果는 溫度, 壓力 等 外部條件을 달리하여도 影響을 받지 아니한다.



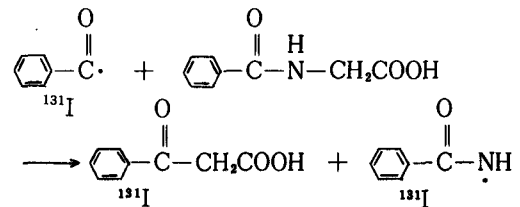
(나) 1次 外部效果

放射性標識化合物의 放射性原子에서 방출하는 방사선에 의한 자기 분자 및 다른 분자의 분해 效果.



(다) 2次 放射線效果

1次 效果에 의해 생긴 自由基(free radical) 등에 의한 2次 效果이며 自由基는 破壞되지 않은 다른 분자를 공격하여 새로운 화합물을 만듦으로 不安定效果를 더욱 크게 한다.



以上과 같은 不安定性 要因때문에 一般의 標識化合物은 冷暗所에 保管해야 하며, G 값이 작은 化合物로 變換시켜 保管하여야 한다. 그밖에도 比放射能 및 放射能濃度를 낮추거나, 물이 아닌 溶媒를 使用하거나, 放射線吸收劑 等을 使用하여 1次 外部效果 및 2次 放射線效果를 낮추어 保管하는 것이 좋다.

3. RI 및 放射線의 利用

1. 理化學的 利用

RI의 理化學 利用形態는 다음의 세가지로 나눈다.

- 元素나 化合物의 量測定
- 元素나 化合物의 舉動追跡
- 物質에 對한 放射線照射效果 利用

(1) 元素 및 化合物의 量測定

가. 試料가 放射性인 경우

시료가 방사성이면 방사능 계측만으로 그 시료의 양을 알 수 있다. 즉,

$$A = \lambda N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \times 6.023 \times 10^{23} \times \frac{W}{M} \dots\dots (27)$$

에서 1mCi의 방사능은 $A = 3.7 \times 10^7$ dps이다. 따라서 1mCi의 무게(W)는

$$W = 8.854 \times 10^{-17} \times T_{1/2} \cdot M \text{ (gram)} \dots\dots (28)$$

이다.

Carrier free RI의 무게는 그 방사능만 알면 계산된다. 단, 방사능계측에서는 그 계측기의 계측효율을 알아야 하며 또 어느 원소 전체의 양을 알려면 그 원소의 동위원소 존재비율, 화합물일 경우에는 그 분자식을 각각 알아야 한다.

$$\text{계측효율 (counting efficiency)} = \frac{\text{cps}}{\text{dps}} \times 100 (\%)$$

dps : disintegration per second

cps : count per second

나. 시료가 非放射性인 경우

1) 同位元素희석분석법 (Isotope Dilution Method)

동위원소 희석분석법은 동위원소가 화학적으로 분리되지 않으며 서로 같게 행동하므로 분리 조작중 동위원소의 존재비가 변화하지 않는 사실을 이용한 것이다. 동위원소 존재비의 측정 은 실질적으로 比放射能測定으로 代用한다.

同位元素희석분석의 特徵은 目的元素(또는 化合物)를 定量的으로 分離하지 않고도 一部分 순수하게 분리하면 된다는 長點을 가지고 있어

서 有機化合物이 混合된 시료에서 어느 한 成分을 定量하는 경우 등에 有効하게 利用되고 있다. 試料全體를 定量的으로 分離해내기는 매우 어렵지만, 그 일부만 순수하게 分離하기는 그리 어렵지 않다. 그런데 이 方法에서는 測定하려는 物質의 化學形態와 같은 追跡子가 必要하며, 그와 같은 追跡子는 흔히 標識化合物이다. 따라서 標識化合物이 없으면 本方法의 活用도 不可能하다.

同位元素희석법에는 다음과 같은 세가지 方法이 있다.

가) 直接희석법 (Direct Isotope Dilution Technique)

목적화합물(또는 單體) X의 xg을 含有하는 試料에 이것과 같은 종류의 標識化合物 X'의 a gram을 첨가한다. 단, 첨가물의 比放射能을 미리 알아두어야 한다. 첨가후 시료에 있어서의 比放射能은 減少하는데, 그 理由는 標識化合物이 非放射性 化合物에 의해 희석되기 때문이다.

첨가전의 전체방사능 aSo는 첨가후의 전체 방사능(a+x)S와 같다. 즉,

$$aSo = (a+x)S$$

$$\text{따라서 } x = a \left(\frac{So}{S} - 1 \right) \dots\dots (29)$$

윗식에서 a, So, S는 모두 실험적으로 알 수 있는 양이므로 x는 구해진다.

表 3
既知量의 디벤질설퍼이드, 디벤질설프록사이드, 디벤질설프로판에 대한 同位元素稀釋分析結果例示

혼합시료	$(C_6H_5CH_2)_2S$		$(C_6H_5CH_2)_2SO$		$(C_6H_5CH_2)SO_2$	
	존재량 (mg)	동위원소희석 법에 의한 실측치 (mg)	존재량 (mg)	실 측 치 (mg)	존재량 (mg)	실 측 치 (mg)
No. 1	400	412 } 395 } 410 } 평균 406	400	403 } 401 } 392 } 평균 399	400	409 } 390 } 397 } 평균 399
No. 2	1,400	1382 } 1415 } 1404 } 평균 1400	200	206 } 193 } 204 } 평균 201	400	405 } 406 } 410 } 평균 407

분석한 예를 表3에 나타내었다.

나) 逆稀釋法 (Reverse Isotope Dilution Technique)

放射性標識化合物 (또는 單位) X'의 양 x를 알고 싶을 때 (단, 이 때에도 標識化合物的 比放射能은 안다) 非放射性 同一化合物的 일정량 a를 첨가해서 회석하고 (a+x)의 일부를 빼내어 재측하여 앞서와 같은 原理에 따라 x를 구할수 있다.

$$xSo = (x+a)S$$

$$x = a \left(\frac{S}{S_0 - S} \right) \dots\dots\dots (30)$$

다) 二重逆稀釋法 (Double Reverse Isotope Dilution Technique)

標識化合物的 전체 양 X를 모를 뿐만아니라 그 比放射能도 모르는 경우에도 二重逆稀釋法에 의해 X를 구할 수 있다. 단, 이때 X를 二等분할 수 있어야 한다. 二等분한 각각의 시료에 대하여 逆稀釋法을 적용하고 두식에서 S₀를 消去해 x'를 구하여 2배한다.

$$x' = a_1 \left(\frac{S_1}{S_0 - S_1} \right) \rightarrow S_0 = \frac{a_1 S_1 - x' S_1}{x'} \dots (31)$$

$$x' = a_2 \left(\frac{S_2}{S_0 - S_2} \right) \rightarrow S_0 = \frac{a_2 S_2 - x' S_2}{x'} \dots (32)$$

$$\text{따라서 } \frac{a_1 S_1 - x' S_1}{x'} = \frac{a_2 S_2 - x' S_2}{x'} \dots\dots\dots (33)$$

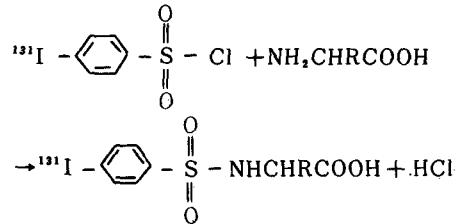
$$x' = \frac{a_2 S_2 - a_1 S_1}{S_1 - S_2} \dots\dots\dots (34)$$

$$2x' = X$$

이상과 같은 회석분석에는 標識化合物이 반드시 必要한데, 경우에 따라서는 標識化合物을 얻기 곤란할 때가 있다. 그와 같은 경우 구하려는 화합물과 정량적으로 반응하는 시약이 있으면 그 유도체로 만들고 그 시약에 방사성동위원소를 표지하여 회석분석법을 적용할 수 있다. 이와 같은 方法을 同位元素誘導體法 (Isotope Derivative Method)이라고 한다.

단백질을 加水分解하여 생긴 글라이신, 알라닌, 이소루이신 등을 定量함에 있어서 그들의

펩실誘導體를 만들고 여기에 同位元素稀釋法을 적용시킨 예가 알려져 있다. 이때 펩실시약 (P-ara iodophenyl sulfonyl chloride)에는 미리 ¹³¹I로 標識해 둔다.



2) 回收率 測定

分析試料中 어느 元素를 分析할 目的으로 分離實驗을 할때에 그 分離方法이 그 元素를 定量的으로 回收하여 定量分析이 되고 있는가를 확인하기 위하여 트레이서量的 목적元素의 동위원소 (또는 目的化合物的 標識化合物)를 試料에 첨가하여 操作한다. 이 경우 가하는 동위원소의 양이 목적원소의 양에 비해 무시할 수 있는 양이라면 방사능측정에 의해서 목적원소의 회수율을 구할 수 있다. 즉 시료중의 목적원소인 존재량을 a라고 하고, A를 첨가한 방사성동위원소의 전체방사능, A'를 정량단계에서 회수한 방사능이라 하면

$$a = a' \frac{A}{A'} \dots\dots\dots (35)$$

에 의해 a를 구할 수 있다.

3) 放射分析

정량하려는 元素 (또는 化合物) A가 있을 때 A+B→AB인 沈澱反應이 定量的으로 일어난다고 하면, 이 沈澱劑 B에 RI로 標識하여 A*B인 沈澱을 만들고 그 放射能을 測定하던가 아니면 A에 *B의 一定量(A에 對해 過量)을 가해서 生成한 沈澱을 거르던가 遠心分離하여 上澄에 남은 *B의 방사능을 측정하면 간접적으로 A의 量을 알 수 있다. 이와 같이 목적원소는 방사성이 아니나 방사성원소와 결합시켜 생성하는 목적원소의 화합물의 방사능을 측정하여

〈表4〉 K의 放射分析

(방법 1)	
$K + Na_2Co(NO_2)_6 \rightarrow$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{침 전 } H_2SO_4, Na_2C_2O_4, CaCl_2 + ThB \\ \text{상징액 } KMnO_4 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{침 전 } Ca(+ThB) C_2O_4 \\ \text{상등액 (방사능측정)} \end{array} \right.$	
(방법 2)	
$K + Na_2Co(NO_2)_6 \rightarrow$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{침 전 } K_2NaCo(NO_2)_6 \xrightarrow{HCl} \text{용액} \xrightarrow{(NH_4)_2S} NH_4OH \\ \text{상징액} \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{침 전 } CoS \quad Pb(+ThB)(AcO)_2 \\ \text{상등액} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{침 전 } Pb(+ThB)S \\ \text{상등액 (방사능측정)} \end{array} \right.$
(방법 3)	
$K + Na_2 *Co(NO_2)_6 \rightarrow$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{침* 전 } K_2Na *Co(NO_2)_6 \text{ (방사능측정)} \\ \text{상징액} \end{array} \right.$

간접적으로 목적원소(또는 화합물)를 정량분석하는 방법을 放射分析(radiometric analysis)이라고 한다. K의 放射分析을 例로 들면, 이 分析을 위해 ThB(반감기 10.6시간) 또는 ^{60}Co 등을 사용하고 각각 表 4에 나타낸 操作으로 放射分析한 報告가 있다. 여기에서 보는 바와 같이 나중 方法에서는 操作이 매우 간단해졌다.

실제로 分析을 할 때에는 一定 比放射能을 갖는 標識試藥 B와 여러가지 다른 量의 目的元素 A를 反應시켜 沈澱의 방사능과 A의 量的關係 또는 上澄液放射能과 A의 量的關係를 나타내는 檢量曲線을 만들고 이를 利用하면 편리하다. 몇 가지 원소들의 방사능측정용 표지試藥들을 表 5에 나타내었다.

放射化分析이란 試料에 荷電粒子 또는 中性子, 加速電子 등을 照射하여 人工放射能을 生成하게 하고, 生成한 放射能의 特性을 調査하여 定性分析하고 放射能의 強度를 測定하여 定量分析하는 方法을 말한다. 放射化는 原子爐에서

의 中性子照射에 의한 中性子放射化가 가장 一般의이며 (n, γ) 반응 등 特定 核反應斷面積에 따라 放射化가 일어난다.

$$A = N\phi\sigma(1 - e^{-\frac{0.693}{T_{1/2}}t}) \cdot e^{-\frac{0.693}{T_{1/2}}d} \dots\dots(36)$$

이 式은 RI생산式과 같은 것이며, 끝의 exponential term은 Cooling time(d)에 의한 방사능減衰를 의미한다. 放射化된 試料의 一定量을 γ 스펙트럼의 최대 強度인 채널(channel)에서 計測하여 다음式에 따라 目的 元素를 定量할 수 있을 것이다.

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{W_1}{W_2} \dots\dots\dots(37)$$

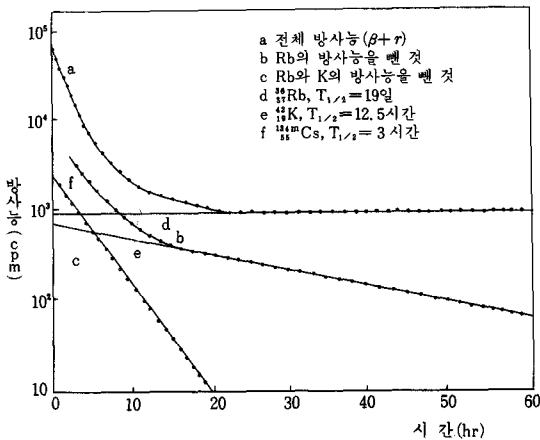
(A_1, A_2 : 標準試料 및 未知試料의 放射能
 W_1, W_2 : 標準試料 및 未知試料의 무게)

放射化된 시료의 방사능계측에 있어서 γ 선 強度 채널領域이 겹치는 두가지 核種이 있되, 한쪽의 半減期가 짧으면(짧은 半減期 核種이 간섭핵종이라 가정) Cooling time을 됴으로써 간섭

〈表 5〉 방사분석용 표지시약의 몇가지 예

정량하려는 금속 및 그량	침전제 및 그 비방사능	침전하는 화합물
K (126~1.6 μg)	Na ₂ *Co(NO ₂) ₆ : 6.7mCi ⁶⁰ Co/g Co(NO ₂) ₂	K ₂ Na *Co(NO ₂) ₆
Tl (3.1~0.03mg)	[*Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ : 0.25mCi ⁶⁰ Co/gCoCl ₂	*Co(NH ₃) ₆ TlCl ₆
Tl (25~0.05 μg)	[*Co(NH ₃) ₆]Cl : 10mCi ⁶⁰ Co/g CoCl ₂	"
In (50~5 μg)	[*Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ : 5mCi ⁶⁰ Co/g	*Co(NH ₃) ₆ InCl ₆
Pb (16~0.1mg)	Cu(CH ₃ COO) ₂ : 1.5mCi ²¹⁰ Tl/g TlNO ₃	*Tl ₂ CuPb(NO ₂) ₆

〈그림 6〉 탄산루비듐의 정성분석(原子爐 중성자로 照射된 시료의 방사능 減衰)



핵종에 의한 방사능을 제거할 수 있다. 半減期 및 에너지가 비슷한 간섭핵종이 있을 경우에는 不得已 化學的方法으로 간섭핵종을 除去하는 destructive method를 사용할 수 밖에 없으며, 이런 경우에는 방사화 분석의 長點이 줄어든다. 放射化分析의 本來의 長點은 간편한 操作과 높은 感度이다(最大感度 10⁻¹⁸g, cf: 분광분석 10⁻⁹g).

탄산루비듐의 정성분석을 위한 데이터를 그림 6에 나타내었다.

(2) 元素나 化合物의 舉動追跡

RI原子는 化學적으로 서로 같게 行動하므로 어느 元素를 追跡하기 위해서 RI를 사용한다는 것은 RI이용의 大宗을 이루는 것이며 또한 가

장 중요한 부분이기도 하다. 追跡자로 投入되는 RI는 그 半減期와 에너지가 적합한 것이어야 함은 勿論 放射化學의 純度가 높아야 하며, 또한 目的元素를 正確히 追跡할 수 있어야 한다. 이를 위하여서는 라디오횰로이드의 存在, 트레이서의 化學形態 및 동위원소交換反應, 同位元素 效果(isotope effect), 放射線效果(radiation effect) 등에 주의해야 한다.

가. Radiocolloid의 존재

極微量의 無擔體 RI를 含有하는 용액에 있어서 RI는 colloid 또는 커다란 입자와 같은 성질을 나타낼 수가 있다. 이와 같은 상태에 있는 RI를 radiocolloid라고 한다. Radiocolloid의 존재여부는 용액에서의 흡착이상성을 조사하거나 투석, 전기영동, 확산, 오토라디오그래피 등으로 확인, 조사할 수 있다. radiocolloid 상태의 RI를 추적자로 사용하면, 추적하려는 원소와 추적자가 균일한 상태가 되어 같은 행동을 한다고 보증할 수가 없기 때문에 착화제(Complexing agent)를 가하여 가용성 진용액상태로 만들어야 한다.

Radiocolloid는 器壁에 흡착되기 쉬우며, 이는 교환수지에 대한 거동도 달라지는 일이 있다. 따라서 이러한 용액의 보전, 이용에는 약간의 착화제 첨가가 有效하다.