JOURNAL OF RADIATION INDUSTRY

Original article

17(1) : 69-73 (2023)
https://doi.org/10.23042/radin.2023.17.1.69

7-Diethylamino-4-methylcoumarin 기반 섬광체 제작 및 방사능 검출특성평가

민수정[1], 노창현[1], 서범경[1], 홍상범[1,*]

[1]한국원자력연구원 해체기술개발부

Fabrication of 7-Diethylamino-4-methylcoumarin-based Scintillator for Gamma Radiation Detection

Sujung Min[1], Changhyun Roh[1], Bumkyoung Seo[1] and Sangbum Hong[1,*]

[1]Decommissioning Technology Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-daero, 989beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon 34057, Republic of Korea

Abstract Commercially used organic scintillation materials (1,4 di[2-(5phenyloxazolyl)] benzene) have low solubility in solvents and a wide emission energy range, which causes a decrease in detection efficiency. In this study, an organic liquid scintillator with improved detection efficiency was developed using 7-Diethylamino-4-methylcoumarin material to compensate for the disadvantages of existing organic scintillation detectors. And to evaluate the applicability of radiation measurement, the performance of a commercial plastic detector was compared. As a result of analyzing the ^{60}Co detection characteristics by applying 7-Diethylamino-4-methylcoumarin as an alternative to 1,4 di[2-(5phenyloxazolyl)] benzene, the detection efficiency was improved around 2% compared with commercial scintillator when the 7-Diethylamino-4-methylcoumarin content was 0.04 wt%. Based on the results of this study, the possibility of improving detection efficiency through scintillator material modification was confirmed. In addition, since it is possible to discriminate nuclide through the spectrum correction algorithm, it will be possible to inspect and classify various decommissioning wastes generated during the decommissioning process.

Key words: ^{60}Co, Decommissioning, 7-Diethylamino-4-methylcoumarin, Liquid scintillator, Energy weighted algorithm

1. 서 론

원자력 발전소 해체를 앞두고 있는 국내에서는 안전한 해체를 위한 연구뿐만 아니라 폐기물 처리/처분 등에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 원자력시설에서 발생되는 해체폐기물은 금속, 토양, 콘크리트, 기타 폐기물 등이며, 원자력시설 해체 시 제염, 절단, 폐기물처리 및 환경복원의 모든 해체단계에서 발생된다. 고리 1호기의 해체폐기물 발생량 예비평가에서 저준위와 극저준위 방사성 콘크리트 폐기물의 발생량은 약 1,600톤으로 예상되며, 이 양은 전체 폐기물 중 80%를 차지한다[1].

방사성 콘크리트 폐기물은 크게 표면 오염 콘크리트와 방사화 콘크리트로 나눌 수 있다. 표면 오염 콘크리트는 원전 건물 자체 콘크리트에서 주로 나타나고, 방사화 콘크리

http://www.ksri.kr/

Copyright © 2023 by
Korean Society of Radiation Industry

***Corresponding author.** Sangbum Hong
Tel. +82-42-868-2745 Fax. +82-42-868-2432 E-mail. sbhong@kaeri.re.kr

Received 19 February 2023 **Revised** 14 March 2023 **Accepted** 17 March 2023

트는 차폐체로 사용된 콘크리트가 중성자에 조사되어 방사화된다. 일반적으로 방사화 콘크리트의 경우, 콘크리트 내 미량의 불순물이 방사화되어 Co, Eu 등의 방사성물질이 검출되며, 오염된 콘크리트의 경우 자갈과 모래와 같은 구성 성분보다 시멘트 페이스트에 대부분의 오염이 잔류하는 것으로 알려져 있다. 콘크리트 폐기물을 처리하기 위해서는 첫째로, 철재와 골재를 시멘트로부터 분리하기 위한 작업이 필요하다. 따로 분리된 철재와 골재에서는 방사성 오염이 나타나지 않고 남은 시멘트 계 미분말에서 방사능 오염이 주로 나타난다는 사실이 보고되어 있다. ^{60}Co은 방사성동위원소로 오염 및 방사화된 콘크리트에서 주로 검출되는 감마선 방출 핵종으로, 중성자가 원자로 구조물과 상호작용해서 생성되며, 콘크리트뿐만 아니라 방사화된 스테인리스 스틸, 알루미늄 등에서도 검출된다. 또한, 원자력시설 운영과정에서 토양이나 지하수에서 ^{60}Co이 검출되기 때문에 이에 대한 효율적인 방사능 분석기술이 필요하다.

일반적으로 사용되는 감마 분광분석기로는 HPGe (High Purity Germanium) 검출기, 무기섬광검출기 (NaI (Tl), $LaBr_3$ 등) 등이 많이 사용된다. 하지만 무기섬광체의 경우 고가이며, 대면적으로 제작하기에 한계가 있다. 하지만 유기섬광체인 플라스틱 검출기는 낮은 원자번호 물질로 구성되어 있어서 핵종 판별이 어렵지만, 저렴하고 가공성이 좋아 측정 대상에 따라 검출기의 구조를 달리할 수 있다. 기존에 많이 활용되고 있는 플라스틱 섬광체는 기본 용매에 1차 섬광물질 2,5-diphenyloxazole과 2차 섬광물질 1,4 di[2-(5phenyloxazolyl)] benzene이 혼합되어 제작된다. 1차 섬광물질은 에너지 흡수, 2차 섬광물질은 에너지 전이 (Shifter) 역할을 한다. 섬광체에서 발생되는 섬광의 파장은 선정된 Photomultiplier (PMT)의 파장과 적합해야 하기 때문에 2차 섬광물질이 필요하며 2개 이상의 섬광물질이 포함될 수 있다. 하지만 상용으로 사용되는 2차 섬광물질인 1,4 di[2-(5phenyloxazolyl)] benzene은 용매에 대한 용해성이 나쁘고 발생되는 발광피크의 폭이 넓기 때문에 효율 저하를 발생시킨다[2,3]. 따라서, 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하기 위해 2차 섬광물질을 변형하여 유기섬광체를 제작하였으며, 변형된 2차 섬광물질로서 7-Diethylamino-4-methylcoumarin이 활용되었다[4-8]. 7-Diethylamino-4-methylcoumarin은 무색 결정 형태의 benzopyrone 유도체이다. 7-Diethylamino-4-methylcoumarin은 가시광선 영역에서 형광정도가 높고 양자수율이 높으며, 광안정성이 우수한 물질이다. 또한, 흡수 파장과 방출 파장의 차이가 커서 자기흡수에 의한 광손실을 최소화할 수 있다는 장점이 있다. 본 연구에서는 일반적으로 2차 섬광물질로 사용되는 1,4 di[2-(5phenyloxazolyl)] benzene의 대안으로 7-Diethylamino-4-methylcoumarin을 선정하여 적용성 평가를 수행하였으며, 빠른 제작을 위해 액체섬광체로 제작하여 성능을 평가하였다.

유기섬광검출기는 낮은 원자번호의 물질로 구성되어 있어 감마분광분석 과정에서 광전효과에 의한 전에너지 흡수가 나타나지 않아 핵종 판별이 어렵다. 컴프턴 산란이 입사광자의 일부 에너지를 전자에게 주고 광자는 산란되는 현상이다. 입사광자의 파장은 광자의 산란각도에 의존하고 산란각도가 180°일 때 후방 산란되면서 전자의 운동에너지는 최대가 된다. 이것을 컴프턴 엣지 (Compton Edge)라고 한다. 본 연구에서는 컴프턴 엣지 영역을 이용하여 감마분광분석의 핵종 판별 분석을 수행하였으며, 감마선 방출 핵종 판별 가능성 및 용이성을 확보하기 위해 채널별 에너지 계수를 적용한 에너지 가중 알고리즘 (Energy Weighted Algorithm, EWA)을 활용하였다. 이전 연구[9,10]에서 제안한 에너지 가중 알고리즘은 에너지 스펙트럼의 각 채널에 대한 카운트에 해당 에너지 계수를 곱하여 컴프턴 엣지 영역을 강조한다. 본 연구에서는 변형된 2차 섬광물질이 로딩된 액체섬광체를 제작하였고, ^{60}Co 선원을 활용하여 성능평가를 수행하였다. 이를 기반으로 기존 검출기 대안으로의 활용 가능성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에서는 7-Diethylamino-4-methyl coumarin의 특성분석을 위해 여러 함량의 액체섬광체를 제작하였으며, 액체섬광체는 톨루엔 (Toluene) 용매에 1차 섬광물질과 2차 섬광물질을 6시간 이상의 혼합과정을 통해 용해시켜 제작하였다. 1차 섬광물질인 2,5-diphenyloxazole는 0.1 wt%로 동일한 함량을 첨가하였고, 2차 섬광물질인 7-Diethylamino-4-methyl coumarin은 각각 0.02 wt%, 0.04 wt%, 0.06 wt%, 0.08 wt%, 0.1 wt%를 첨가하여 총 5개의 샘플을 제작하였다. 또한, 비교 샘플은 기존 상용 물질로 사용 중인 1,4 di[2-(5phenyloxazolyl)] benzene을 이전 연구[11]를 통해 최적화된 함량인 0.04 wt% 첨가하여 제작하

였다. 액체섬광체는 지름 50 mm, 길이 50 mm, 부피 86 mL인 쿼츠셀을 이용하여 제작되었으며, 빛의 반사와 빛의 차단을 위해 테프론과 검정색 테이프로 활용하였다.

이와 같이 제작된 액체섬광체의 분광특성분석을 위해 흡수/투과 분석을 수행하였다. TECAN Microplate Reader (Infinite 200 PRO, Switzerland)를 사용하여 흡수 및 방출 스펙트럼을 분석하였다. 또한, 제작된 액체섬광체는 계측 성능을 분석하기 위해 PMT와 MCA (Multi-Channel Analyzer)에 연결하여 계측실험을 수행하였다. 본 실험에서는 236.95 kBq의 ^{60}Co 점선원을 활용하였다. 액체섬광체는 검출특성에 따라 연속 스펙트럼의 특성을 보여 컴프턴 엣지 영역을 기준으로 분석하였다. ^{60}Co의 컴프턴 엣지 에너지는 1040.79 keV로 식 (1)을 통해 산출되었다.

$$E_{\text{compton edge}} = \frac{2E^2}{2E + mc^2} \quad (1)$$

여기에서, E는 입사된 광자에너지를 의미하며, m은 전자질량, c는 광속을 의미한다.

액체섬광 검출시스템은 PMT (ET-9266KB, ET-Enterprise Ltd), Preamplifier (Amcrys 544, Amcrys), Amplifier 및 MCA (DT5781, CAEN)로 구성하였으며, 액체섬광체 교체 과정에서 발생된 PMT의 잔광은 암실에서 6시간 이상 보관하여 제거한 후, 계측실험을 수행하였다. 또한, 방사선원과 액체섬광체와의 거리는 150 mm로 하였고, 600초 동안 데이터를 수집하였다.

측정된 결과값은 EW 알고리즘을 적용하여 스펙트럼 내 노이즈를 줄이고 컴프턴 엣지의 영향을 강조하였다. EWA 수식은 식 (2)와 같다.

$$C_{EW,i} = C_i \times E_i \quad (2)$$

여기에서, $C_{EW,i}$는 에너지 스펙트럼의 i 채널의 에너지 가중 카운트이고 C_i 및 E_i는 각 i 채널의 카운트 및 에너지를 의미한다. EWA 알고리즘을 적용하면 측정된 에너지 스펙트럼의 컴프턴 엣지와 같이 식별 가능한 피크로 변환된다.

3. 결과 및 논의

본 연구에서 제작된 액체섬광체를 PMT와 신호처리 장치들을 연결하여 검출시스템을 구성하기 전에 액체섬광체의 광학특성평가를 수행하였다. 먼저, 365 nm의 UV를 조사하였을 때 액체섬광체의 발광 색을 관찰한 결과, 1,4 di[2-(5phenyloxazolyl)] benzene과 7-Diethylamino-4-methylcoumarin 결과 모두 380~495 nm 구간의 푸른색 계열의 빛을 방출하는 것으로 관찰되었다. 그리고 본 연구에서 사용된 1차 섬광물질과 2차 섬광물질에 대한 흡수 및 방출 스펙트럼을 각각 분석하였다. 2,5-diphenyloxazole의 경우, 약 300 nm에서 흡수 피크를 보였으며, 약 360 nm에서 방출 피크를 보였다. 1,4 di[2-(5phenyloxazolyl)] benzene과 7-Diethylamino-4-methylcoumarin는 약 360 nm에서 흡수 피크, 약 425 nm에서 방출 피크를 보였다. 에너지 전달 및 발광은 1차 섬광물질에서 방출된 에너지를 2차 섬광물질이 흡수하여 빛을 방출하는 원리로 이를 FRET (Fluorescence Resonance Energy Transfer) 현상이라고 한다. 2,5-diphenyloxazole의 방출 스펙트럼과 1,4 di[2-(5phenyloxazolyl)] benzene과 7-Diethylamino-4-methylcoumarin의 흡수 스펙트럼이 잘 일치하는 것으로 분석되었다. 하지만 각 물질 내에서 흡수와 방출 스펙트럼의 차이가 작을수록 자기흡수 (Self-absorption)가 일어날 확률이 증가하기 때문에 흡수 피크와 방출 피크의 사이는 클수록 좋으며, 방출 피크의 분해능이 작을수록 검출효율이 향상된다. 1,4 di[2-(5phenyloxazolyl)] benzene과 7-Diethylamino-4-methylcoumarin의 흡수/방출 스펙트럼을 분석한 결과 1,4 di[2-(5phenyloxazolyl)] benzene은 10.4%의 자기흡수율, 7-Diethylamino-4-methylcoumarin은 5.3%의 자기흡수율을 보이는 것으로 분석되었다. 또한, 7-Diethylamino-4-methylcoumarin의 방출 피크 분해능이 1,4 di[2-(5phenyloxazolyl)] benzene보다 좋아 검출효율이 향상됨을 보여준다. 뿐만 아니라 제작된 액체섬광체의 분해시간 (decay time)을 분석한 결과, 7-Diethylamino-4-methylcoumarin 샘플은 1.08 ns로 분석되어, 1,4di[2-(5phenyloxazolyl)] benzene 샘플의 분해시간 (1.79 ns)보다 짧고 상용 플라스틱 섬광체 (EJ-200)의 분해시간 (2.10 ns)보다도 짧은 것으로 분석되었다.

Figs. 1~3은 액체섬광체의 ^{60}Co 검출성능 결과이다. Fig. 1은 ^{60}Co 에너지 스펙트럼이며, Fig. 2는 EWA를 적용한 스펙트럼이다. 노이즈를 줄이고 컴프턴 엣지 (약 1,050 keV)를 강조한 EWA-스펙트럼을 정규화한 후, Fig. 3과 같이 최대 피크의 80% 영역을 ^{60}Co의 에너지 영역으로 설정하여 Total count를 산출하였다. 산출된 Total count로 검출효율을 분석한 결과, Fig. 4와 같다. Figs. 1~4에서 DMC는 2차 섬광물질인 7-Diethylamino-4-methylcoumarin을

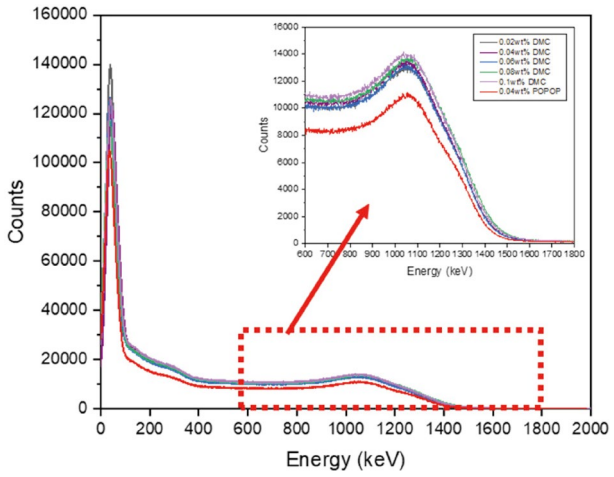

Fig. 1. ^{60}Co measurement results by 7-Diethylamino-4-methylcoumarin concentration.

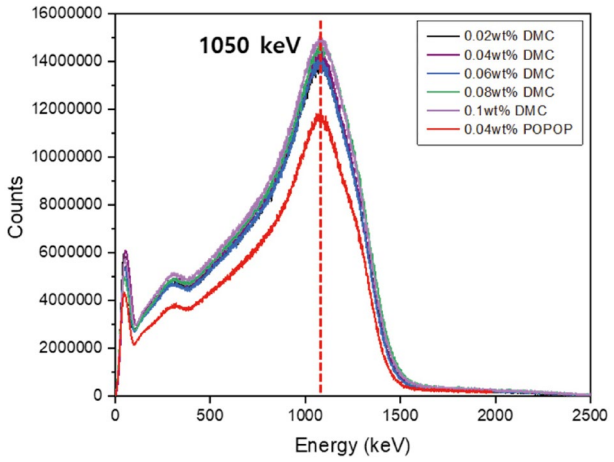

Fig. 2. Energy spectrum applied with energy weighted algorithm (EWA).

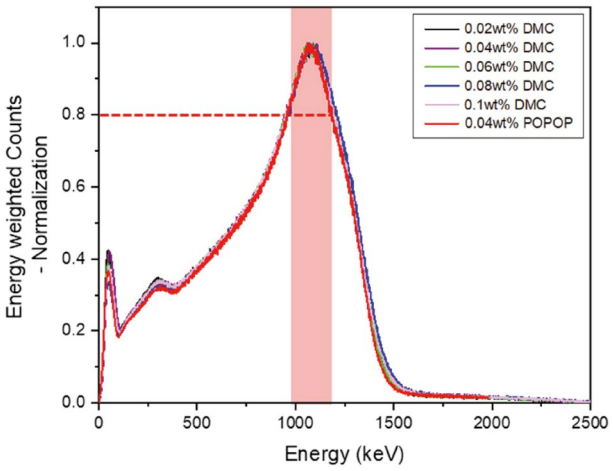

Fig. 3. Normalized EWA-based energy spectrum.

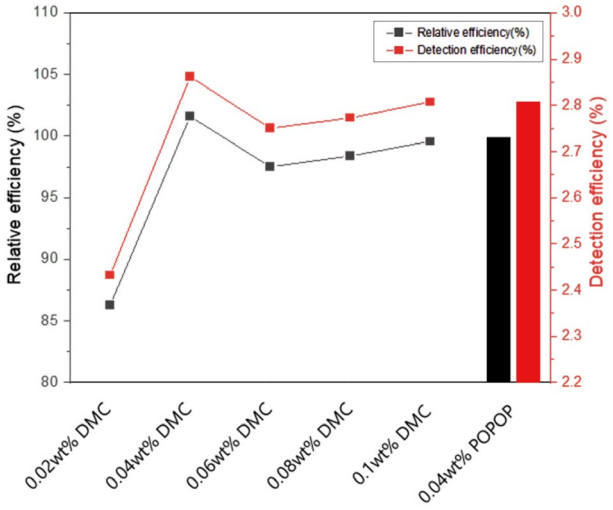

Fig. 4. Relative efficiency and detection efficiency calculation results using EWA-based energy spectrum.

의미하며, POPOP는 1,4-Bis(5-phenyl-2-oxazolyl) benzene을 의미한다. 본 실험은 600초씩 5번 측정되었으며, 상용으로 사용되어지는 1,4 di[2-(5phenyloxazolyl)] benzene 물질과 7-Diethylamino-4-methylcoumarin 물질을 첨가한 액체섬광체 샘플을 비교한 결과, 0.04 wt%의 7-Diethylamino-4-methylcoumarin가 함유된 경우 1,4 di[2-(5phenyloxazolyl)] benzene보다 2% 검출효율이 향상된 것으로 분석되었다.

4. 결 론

원자력시설 해체 과정에서 많은 양의 콘크리트 폐기물이 단시간에 대량으로 발생된다. 오염 및 방사화된 콘크리트 폐기물은 원자력시설 해체과정에서 발생되는 폐기물 중 80% 이상을 차지한다. 방사화된 콘크리트의 검출되는 대표적인 감마선 방출 핵종은 ^{60}Co이다. 또한, 오염 및 방사화된 콘크리트 폐기물뿐만 아니라 스테인리스 스틸 및 오염된 토양이나 지하수에도 검출된다. 본 연구에서는 상용으로 사용되고 있는 섬광물질의 대안 물질을 선정하여 검출효율 향상 연구를 진행하였으며, 다양한 형태로 빠르게 제작 가능한 액체섬광체로 제작하였다. 그리고 다양한 함량의 7-Diethylamino-4-methylcoumarin 물질과 1,4 di[2-(5phenyloxazolyl)] benzene 기반 액체섬광체를 이용하여 스펙트럼을 얻었으며, 측정 데이터에 에너

지 가중 알고리즘을 적용하여 ^{60}Co 검출 및 핵종 판별 성능을 평가하였다. 섬광체 내에는 에너지를 흡수하는 1차 섬광물질과 파장 전이(shifter) 역할을 하는 2차 섬광물질이 포함되어 있다. 필요에 따라 2개 이상의 섬광물질이 포함될 수 있다. 섬광물질들 간의 에너지는 FRET 현상을 통해 전달되며, 1차 물질의 방출 파장과 2차 물질의 흡수 파장이 일치할수록 전달률이 향상된다. 상용으로 사용되는 2차 섬광물질인 1,4 di[2-(5phenyloxazolyl)] benzene은 용매에 대한 용해도가 낮고 방출 스펙트럼 영역이 넓어 효율이 떨어진다는 단점이 있다. 따라서, 이를 보완하고자 2차 섬광물질로 7-Diethylamino-4-methylcoumarin을 사용하였다. 그 결과 1,4 di[2-(5phenyloxazolyl)] benzene보다 ^{60}Co에 대한 검출효율이 향상되었으며, 7-Diethylamino-4-methylcoumarin의 활용 타당성을 입증하였다. 이는 자기흡수율이 1,4 di[2-(5phenyloxazolyl)] benzene의 1/2이라는 점과 7-Diethylamino-4-methylcoumarin의 좁은 에너지 방출 영역으로 인해 검출효율이 향상된 것으로 판단된다. 또한, 0.04 wt%의 7-Diethylamino-4-methylcoumarin 함량이 최적인 것으로 확인되었다. 추후 개발된 검출시스템을 이용하여 해체과정에서 발생하는 폐기물 오염도에 따른 분석 및 분류에 적용 가능할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단(NRF)의 지원을 받아 수행(2022M2E9A2063396와 RS-2022-00154985)되었습니다.

참고문헌

1. Lee BS. 2015. Management of decommissioning waste from nuclear power plant. Autumn Workshop of korean radioactive waste society. Pusan, Korea.
2. El-Daly SA, El-Azim SA, Elmekawey FM, Elbaradei BY, Shama SA and Asiri AM. 2012. Photophysical parameters, excitation energy transfer, and photoreactivity of 1,4-Bis(5-phenyl-2-oxazolyl)benzene (POPOP) laser dye. *Int. J. Photoenergy* **2012**(458126):1-10. https://doi.org/10.1155/2012/458126
3. Skorotetcky M, Borshchev OV, Surin NM, Odarchenko Y, Pisarev SA, Peregudova SM, Tornroos KW, Chernyshov D, Ivanov DA and Ponomarenko SA. 2017. Synthesis and photostability of 1,4-bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzene (POPOP) structural isomers and their trimethylsilyl derivatives. *Dyes Pigm*. **141**:128-136. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017. 02.006
4. May B, Poteau X, Yuan D and Brown RG. 1999. A Study of a highly efficiency resonance energy transfer between 7-N, N-diethylamino-4-methylcoumarin and 9-butyl-4-butylamino-1,8-naphthalimide. *Dyes Pigm*. **42**(1):79-84. https://doi.org/10.1016/S0143-7208(99)00011-X
5. Yip RW and Wen YX. 1990. Photophysics of 7-diethylamino-4-methylcoumarin: picosecond time-resolved absorption and amplified emission study. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*. **54**(2):263-270. https://doi.org/10.1016/1010-6030(90)85039-Y
6. Tolba MS, Abdil-Malik MA, Kamal El-Dean AM, Geies AA, Radwan SM, Zaki RM, Sayed M, Mohanmed SK and Abdel-Raheen SAA. 2022. An overview on synthesis and reactions of coumarin based compound. *Curr. Chem. Lett*. **11**(1):29-42. https://doi.org/10.5267/j.ccl.2021.9. 007
7. Ramanlingam A, Sivaram BM, Palanisamy PK and Masilamani V. 2000. Photophysics of TICT states of 7-diethylamino-4-methylcoumarin dye by energy transfer techniques. *Spectrochim. Acta-A: Mol. Biomol. Spectrosc*. **56**(6):1205-1210. https://doi.org/10.1016/S1386-1425(99)00222-X
8. Sastikumar D and Masilamani V. 1997. Influence of solvents on amplified spontaneous emission characteristics of 7-diethylamino-4-methylcoumarin. *Proc. Indian. Acad. Sci.* **109**:325-331. https://doi.org/10.1007/BF02875974
9. Shin WG, Lee HC, Choi CI, Park CS, Kim HS and Min CH. 2015. A Monte Carlo study of an energy weighted algorithm for radionuclide analysis with a plastic scintillation detector. *Appl. Radiat. Isot*. **101**:53-59. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.03.014
10. Lee HC, Shin WG, Park HJ, Yoo DH, Choi CI, Park CS, Kim HS and Min CH. 2016. Validation of energy-weighted algorithm for radiation portal monitor using plastic scintillator. *Appl. Radiat. Isot*. **107**:160-164. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.10.019
11. Hamada MM, Rela PR, Costa FE and Mesquita CH. 1999. Radiation damage studies on the optical and mechanical properties of plastic scintillators. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. **422**(1-3):148-154. https://doi.org/10.1016/S0168-9002(98)01091-2