

17. M. AGENO - G. CORTELLESA - R. QUERZOLI. — Invecchiamento di scintillatori liquidi.

Riassunto. — Si segnala un processo di alterazione chimica a cui vanno soggette col tempo le soluzioni di naftalina in xilolo, processo che ne altera completamente la curva di fluorescenza in funzione della concentrazione. Tale processo ha interesse anche dal punto di vista tecnico, in relazione ai contatori a scintillazione a liquidi.

Résumé. — On signale un phénomène d'altération chimique auquel sont sujettes en vieillissant les solutions de naphthaline dans le xilol, phénomène qui modifie complètement la courbe de fluorescence en fonction de la concentration.

Ce phénomène présente aussi intérêt du point de vue pratique et technique en ce qui concerne les compteurs à étincellement utilisant les liquides.

Summary. — A process of chemical alteration which takes place during the course of time in solutions of naphthalene in xylol is described, a process which completely changes the fluorescence curve in function of the concentration.

This process is also interesting from the technical point of view in connection with liquid scintillation counters.

Zusammenfassung. — Es wird ein chemischer Veränderungsprozess beleuchtet, dem im Laufe der Zeit die Naphtalin-Xylol-Lösungen unterliegen, und der ihre Fluorenzkurve in Abhängigkeit der Konzentration völlig ändert.

Das besagte Verfahren interessiert auch vom technischen Standpunkt aus im Zusammenhang mit Flüssigkeitsfunkenzählern.

Fin dal 1949 fu studiata nel nostro laboratorio ^(1, 2) la fluorescenza per eccitazione con raggi γ di soluzioni di naftalina in xilolo in funzione della concentrazione. La curva di fluorescenza allora trovata mostra dap-

(1) M. AGENO, M. CHIOZZOTTO, R. QUERZOLI: Rend. Acc. Lincei, VI, 626, 1949.

(2) M. AGENO, M. CHIOZZOTTO, R. QUERZOLI: Phys. Rev., 79, 720, 1950.

prima un rapidissimo aumento della luce emessa fino alla concentrazione di circa 3 gr/l e quindi una crescita assai più lenta e con buona approssimazione lineare fino alle massime concentrazioni considerate, di circa 170 gr/l.

Lo stesso tipo di soluzioni fu successivamente studiato da KALLMANN e FÜRST (³, ⁴) i quali trovarono un andamento della fluorescenza in funzione della concentrazione qualitativamente diverso dal nostro. La loro curva mostra infatti un largo massimo a 12 gr/l e, per quanto nel secondo lavoro tale massimo si sposti verso i 250 gr/l e gli Autori trovino dopotutto abbastanza soddisfacente l'accordo coi nostri risultati, è pur sempre evidente che le differenze residue sono molte al di là degli errori sperimentali.

Subito dopo la pubblicazione dei lavori di KALLMANN, noi ripetemmo le nostre misure, ma non riuscimmo per il momento che a confermare completamente i nostri risultati precedenti, senza trovare una ragione plausibile del disaccordo. D'altra parte, recentemente A. CICCONE (⁵) ha ripetuto le nostre misure del 1949, trovando un risultato intermedio tra il nostro e quello di KALLMANN. La sua curva infatti dopo la rapida crescita iniziale ha un andamento con buona approssimazione costante.

Siamo pertanto ritornati sulla questione, allo scopo di chiarire la origine di questa variabilità di risultati. Ritenendo in un primo tempo possibile che essa fosse da imputarsi alla diversa importanza che il riasorbimento della luce di fluorescenza nella soluzione stessa può avere nelle varie condizioni geometriche, abbiamo ripetuto le misure, variando in molti modi queste condizioni. Il dispositivo adottato, simile a quello del 1949, comprende un fotomoltiplicatore EMI 473, usato alla temperatura ambiente, connesso ad un elettrometro tipo Trabacchi, dotato di resistenza di fuga. La sorgente di raggi γ era una fialetta di MsTh di circa 10 mc. Dopo numerose prove, siamo però giunti alla conclusione che per quanto la pendenza dei due tratti della curva di fluorescenza dipenda un po' dalla geometria, l'andamento generale rimane in ogni caso quello da noi stabilito nelle prime misure. Abbiamo anche potuto verificare che nessuna sensibile differenza si ha facendo uso di naftalina commerciale o di naftalina bicristallizzata da soluzione alcoolica. Nel corso di queste misure, abbiamo tuttavia osservato che in una vecchia serie di soluzioni di naftalina in xilolo rimaste lì per molti mesi, le soluzioni più concentrate avevano assunto una leggera colorazione

(²) H. KALLMANN, M. FÜRST: Phys. Rev., 79, 857, 1950.

(⁴) H. KALLMANN, M. FÜRST: Phys. Rev., 81, 853, 1951.

(⁵) A. CICCONE: Nuovo Cimento, 9, 36, 1956.

giallina e il loro potere fluorescente s'era ridotto praticamente a quello dello xiloxo puro, di modo che la curva di fluorescenza ne risultava ora completamente alterata.

Allo scopo di confermare l'esistenza del fenomeno e studiarne la natura, abbiamo preparato una nuova serie di soluzioni di naftalina in xilolo, facendo uso di naftalina bicristallizzata da soluzione alcoolica e di xilolo puro per analisi della ditta C. Erba di Milano.

La curva di fluorescenza ottenuta subito dopo la preparazione delle soluzioni, nelle condizioni geometriche della figura 1, è rappresentata

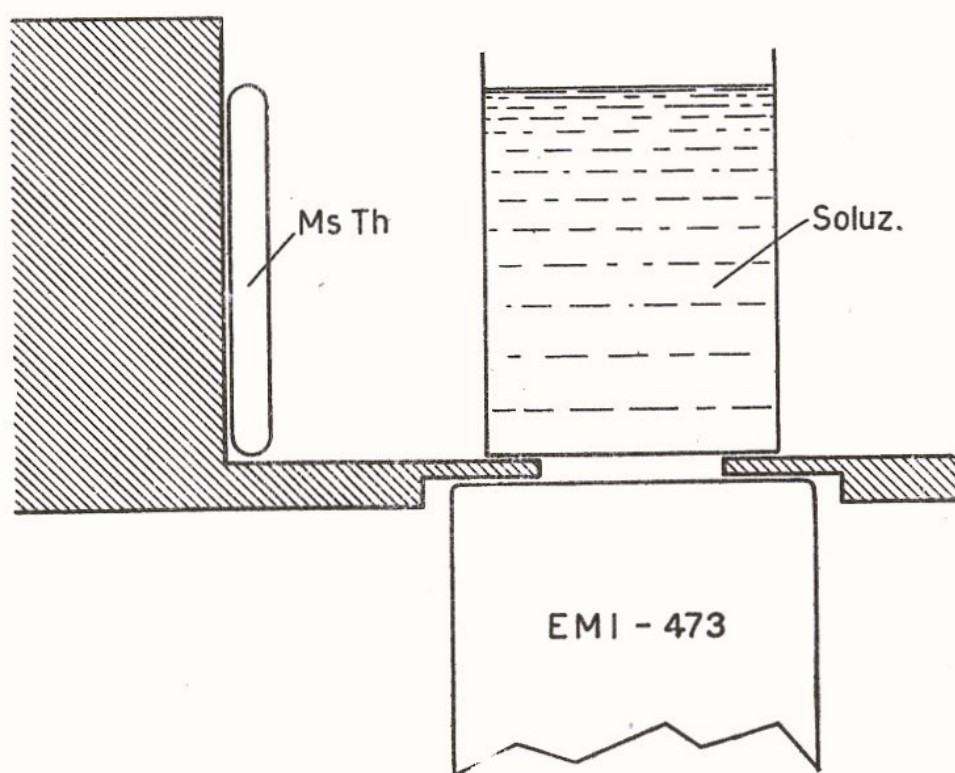


FIG. 1
Dispositivo sperimentale.

nella figura 2 e coincide nel suo andamento generale con la curva trovata nel 1949. Si sono quindi lasciate invecchiare le soluzioni, in ambiente normale di laboratorio, controllandone la fluorescenza a intervalli di tempo dapprima assai brevi (ogni giorno) e poi via via più ampi. Mentre le misure dei primi mesi non hanno messo in evidenza nessuna alterazione della curva di fluorescenza, le misure fatte a quasi un anno di distanza hanno pienamente confermato l'osservazione casuale precedente. La figura 3 mostra la curva di fluorescenza ottenuta con le stesse soluzioni della figura 1, con lo stesso dispositivo sperimentale e nelle identiche condizioni geometriche, dopo circa 10 mesi dalla preparazione. Come si vede, questa curva si avvicina notevolmente agli andamenti osservati da KALLMANN. Siccome nessuna precauzione era stata

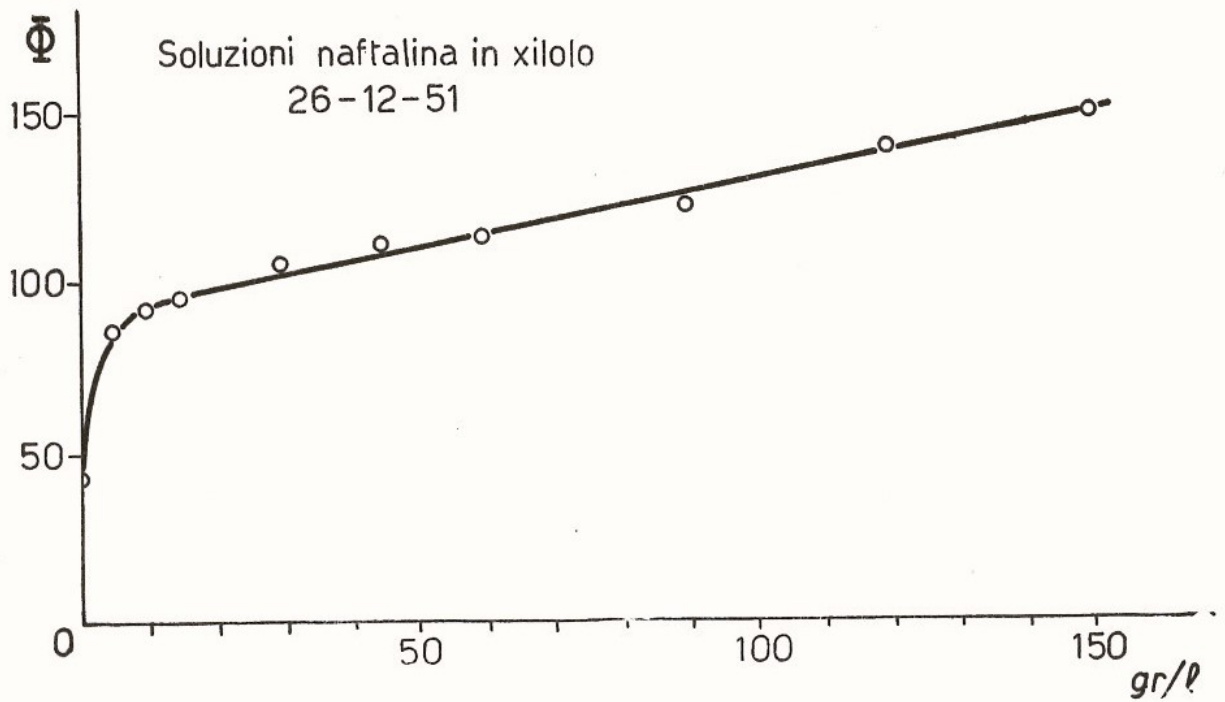


FIG. 2
Fluorescenza di soluzioni fresche di naftalina in xilolo.

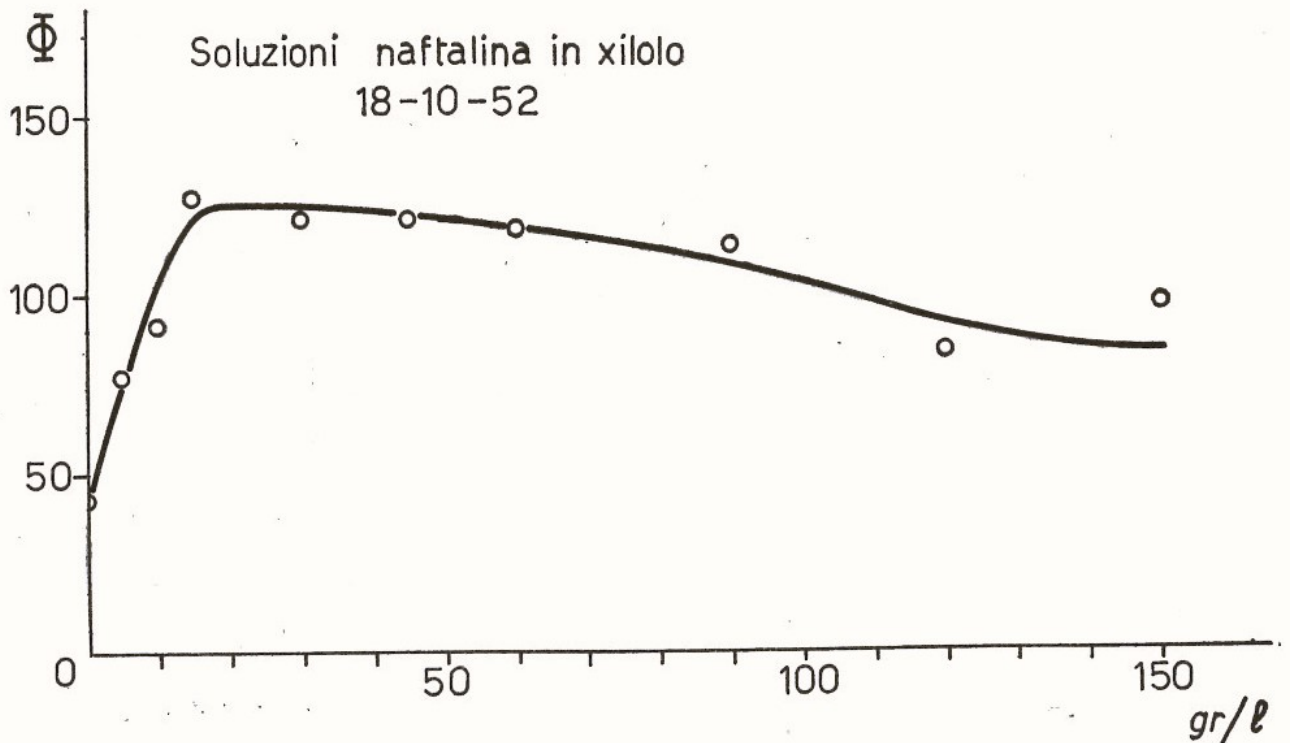


FIG. 3
Fluorescenza di soluzioni invecchiate di naftalina in xilolo.

presa per mantenere costante attraverso un così lungo intervallo di tempo la sensibilità del complesso fotomoltiplicatore-elettrometro, se non quella di stabilizzare rigorosamente le tensioni di alimentazione, tale sensibilità era effettivamente un po' variata e le due curve sono state normalizzate facendo coincidere i punti relativi al valore zero della concentrazione (xilolo puro). Le irregolarità della curva della figura 3 sono reali

e non dovute ad errori nelle misure di fluorescenza. Viceversa, il fluttuare dei punti della figura 2 attorno all'andamento medio può in parte essere dovuto a piccoli errori nella concentrazione.

Un fenomeno del tutto analogo si è riscontrato anche con le soluzioni di naftalina commerciale in xilolo, che si sono pure lasciate invecchiare, nelle stesse condizioni delle precedenti. Anche in questo caso la dispersione dei punti della curva di fluorescenza attorno all'andamento medio è andata molto sensibilmente aumentando col tempo, come se il processo a cui è dovuta la perdita progressiva del potere fluorescente procedesse col tempo in maniera abbastanza irregolare e diversa da soluzione a soluzione.

Abbiamo quindi eseguito alcune prove, allo scopo di farci un'idea della natura del processo di invecchiamento. Siccome la colorazione giallina assunta dalle soluzioni più concentrate fa presumere uno sposta-

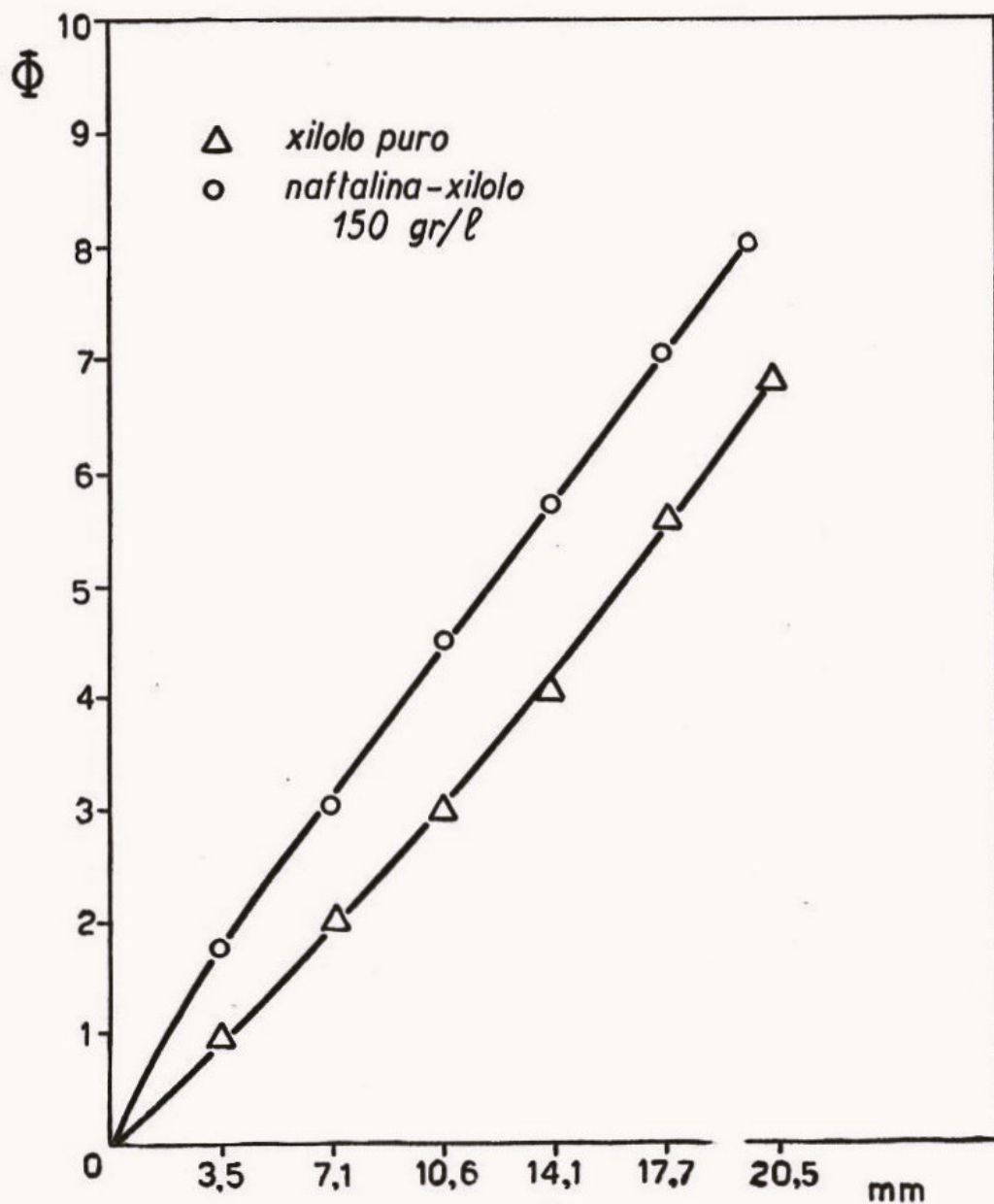


FIG. 4

Fluorescenza in funzione dello spessore della soluzione.

mento della banda di assorbimento verso le lunghezze d'onda maggiori, abbiamo prima di tutto voluto vedere se il fenomeno denunciato dalle figure 2 e 3 non fosse almeno in parte da imputarsi più che a perdita effettiva di potere fluorescente, a riassorbimento nella stessa soluzione della luce di fluorescenza. A questo scopo, abbiamo fatto con la soluzione più alterata in nostro possesso (150 gr/l) una curva di fluorescenza in funzione dello spessore della soluzione, curando che lo strato di soluzione al di sopra del fotomoltiplicatore (fig. 4) risultasse in pratica lateralmente indefinito, onde evitare effetti di bordo. La curva ottenuta è mostrata nella figura 4, assieme alla curva che si ottiene nelle stesse condizioni geometriche, con lo xilolo puro. Come si vede, l'andamento pressochè lineare esclude una sensibile influenza del riassorbimento.

Il confronto tra le due curve delle figure 2 e 3 mostra ora che lo invecchiamento consiste: a) in uno spostamento del massimo della curva di fluorescenza verso le basse concentrazioni; b) in una lieve diminuzione di tale massimo.

Entrambi questi fatti sembrano indicare che si sia andato formando nelle soluzioni un nuovo composto (forse un prodotto di ossidazione) che in piccolissime concentrazioni determina un sensibile aumento della fluorescenza mentre in concentrazioni maggiori la interdice (quenching).

L'esistenza di una tale alterazione di natura chimica è del resto confermata, oltre dalla colorazione assunta dalle soluzioni, anche dal fatto che svaporata parte della soluzione più concentrata 150 gr/l il punto di fusione del residuo è risultato 73°-74° C, mentre la naftalina con cui sono state fatte le soluzioni aveva punto di fusione assai prossimo a 80° C.

Siccome le soluzioni sono state conservate in normali bottiglie di vetro con tappo di sughero, non è improbabile che il fatto sia da attribuirsi all'ossigeno o all'umidità atmosferica, forse per effetto della luce o per azione di impurezze originariamente contenute nello xilolo o nella naftalina.

Inoltre, per quanto nei dieci mesi intercorsi tra la preparazione delle soluzioni e le ultime misure, le soluzioni stesse non siano state di proposito irraggiate con raggi γ , pure nella stessa stanza, a circa 3 metri di distanza da esse, era conservata una fialetta di MsTh, di circa 10 millicurie, schermata con 5 cm. di Pb. Per quanto ciò sembri improbabile non si può del tutto escludere che questa sia una delle cause dell'alterazione.

Sulla natura del prodotto formatosi e sulla eventuale influenza di raggi γ sono tuttora in corso delle prove.