

Utilisation de la Dimerisation de l'Anthracène sous L'Action du Rayonnement dans le Proche Ultraviolet pour une Mesure de l'énergie Lumineuse. Application a des Mesures sous Couverts Vegetaux

MICHEL ELDIN

*Laboratoire de Bioclimatologie Centre O.R.S.T.O.M. d'Adiopodoumé
B.P. 20, Abidjan, Côte d'Ivoire*

Resume: Prenant comme point de départ les résultats de Dore et de Friend, l'auteur a mis au point une méthode simple adaptée aux mesures sous climat équatorial. Il montre qu'il n'est pas indispensable de posséder un spectrophotomètre, et que l'on peut très bien opérer par pesée. La méthode est décrite et les résultats analysés. Ces derniers sont comparés aux valeurs correspondantes de rayonnements solaires obtenues avec des pyranomètres Kipp et Zonen, afin de tracer les courbes d'étalonnage.

On montre également que, moyennant quelques modifications, la méthode est applicable à des mesures d'énergie lumineuse sous couverts végétaux; c'est-à-dire qu'elle convient à l'étude de rayonnements de faibles intensités et de compositions spectrales bien particulières.

C'EST Dore qui le premier, semble-t-il, a proposé en 1958 une méthode de mesure de la lumière basée sur la dimérisation de l'anthracène¹.

Ensuite, la méthode a été reprise par Friend², par David, Marquis et Yelenosky³, puis par Sloover et Marynen⁴.

Tous ces auteurs ont montré empiriquement que, si l'on exposait à la lumière solaire des récipients en verre contenant une solution benzénique d'anthracène, il se formait dans les récipients exposés des cristaux de dianthracène insolubles dans le benzène, et qu'il existait une relation linéaire entre la quantité d'énergie lumineuse reçue par les récipients et le logarithme de la concentration résiduelle en anthracène après exposition.

Nous proposons ici une hypothèse explicative de ce résultat.

PRINCIPE DE LA METHODE

L'anthracène $C_{14}H_{10}$ est un carbure polycyclique non saturé, très soluble dans le benzène (6 à 7 g/l aux environs de 25° C), qui se dimérise sous l'influence des radiations lumineuses dans le proche ultra-violet. Le dianthracène se présente sous forme de cristaux blancs très peu solubles dans le benzène.

Le spectre d'absorption d'une solution benzénique d'anthracène (fig. I) montre des pics pour les longueurs d'onde suivantes: 343, 360 et 380m μ .

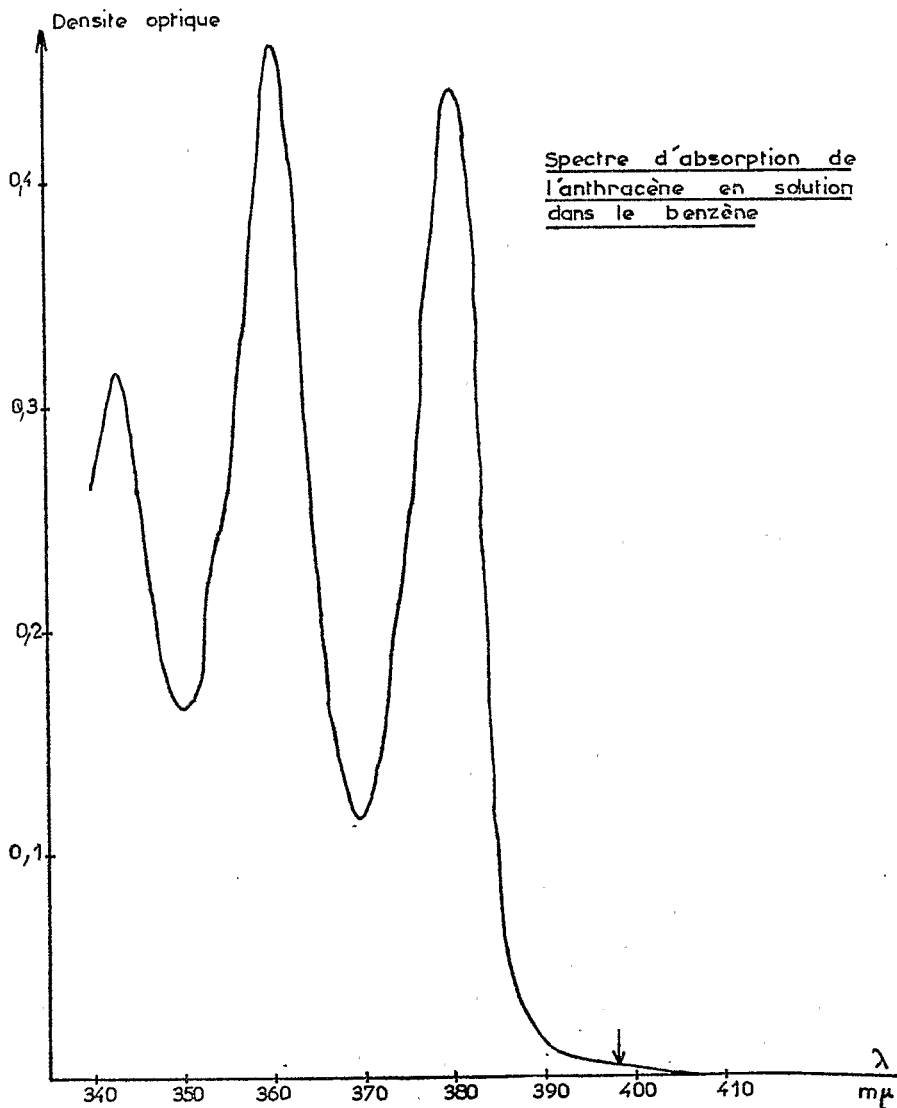


Fig. I.

De son côté, le benzène C_6H_6 n'absorbe pas en dessus de 300μ . C'est donc essentiellement les radiations ultra-violettes comprises entre 320 et 400μ qui sont responsables de la dimérisation de l'anthracène.

Considérons une solution benzénique d'anthracène de concentration initiale c_0 , contenue dans un récipient en verre (le verre ordinaire laisse passer l'ultra-violet à partir d'environ 300μ), et exposée à une lumière monochromatique de longueur d'onde active sur la dimérisation de l'anthracène λ . Après avoir

reçu une énergie $E\lambda$, la concentration résiduelle d'anthracène en solution est $c < c_0$.

En admettant que le nombre de molécules de dianthracène formées est proportionnel à la probabilité de rencontre des photons traversant la solution avec les molécules d'anthracène non encore dimérisées, on peut écrire qu'une petite augmentation d'énergie $dE\lambda$ se traduit par une petite diminution dc de la concentration en anthracène proportionnelle à c (nombre de molécules d'anthracène) et à $dE\lambda$ (nombre de photons):

$dc = -K\lambda \cdot c \cdot dE\lambda$ (1) avec $K\lambda > 0$. $K\lambda$ dépend de λ , mais aussi de la forme, des dimensions, et de la nature du récepteur utilisé.

L'influence de la température de la solution sur la valeur de $K\lambda$ n'a pas été mise en évidence. Cette influence est sans doute minime pour les variations de température obtenues en Côte d'Ivoire au cours des mesures, et nous n'en avons pas tenu compte.

En intégrant (1), il vient:

$$\text{Log } \frac{c}{\gamma} = -K\lambda E\lambda$$

La constante d'intégration — est déterminée par les conditions initiales:

$$c = c_0 \quad \text{pour} \quad E\lambda = 0 \quad \text{d'où} \quad \gamma = c_0$$

$$\text{Log } \frac{c}{c_0} = -K\lambda E\lambda$$

On retrouve bien par la théorie une relation linéaire entre $E\lambda$ et $\log c$. Mais, nous avons considéré ici l'énergie $E\lambda$ d'une radiation U.V., or la relation de proportionnalité mise en évidence par les auteurs que nous avons nommés en introduction, intéresse $\log c$ et l'énergie E des radiations de l'ensemble du spectre solaire de 0,3 à 5μ environ, telle qu'on peut la mesurer avec un pyranomètre.

Il faut donc admettre (l'analyse du spectre solaire permettra sans doute de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse) que l'énergie de chacune des radiations ultra-violettes actives représente toujours une part à peu près constante de l'énergie totale du spectre solaire. Autrement dit, on peut écrire:

$$\text{Log } \frac{c}{c_0} = -KE \quad (3) \quad \text{avec } K \text{ indépendant de } \lambda.$$

Cette hypothèse est confirmée aux résultats de Sloover et Marynen (4) qui, expérimentant systématiquement, soit par temps très unageux, soit par temps très ensoleillé, ont déterminé deux valeurs de K légèrement différentes, mais non "significativement" différentes.

On peut donc admettre que: $\text{Log } \frac{c}{c_0} = -KE$

$$\text{soit: } E = \frac{1}{K} \text{Log } \frac{c_0}{c} \quad (4)$$

METHODES DE MESURE

Les solutions benzéniques d'anthracène suivent parfaitement la loi de Beer pour des concentrations comprises entre 0 et 6 g/l (fig. II): $D = k c$ avec $k = Cte$

On a donc: $\frac{c^0}{c} = \frac{d_0}{d}$ d_0 et d étant les densités optiques correspondant aux concentrations c_0 et c , pour une longueur d'onde déterminée

$$(4) \text{ devient: } E = \frac{I}{K} \text{ Log } \frac{d_0}{d} \quad (5).$$

Une première méthode de mesure de E consiste donc à déterminer, pour une longueur d'onde choisie une fois pour toutes, les densités optiques d_0 et d

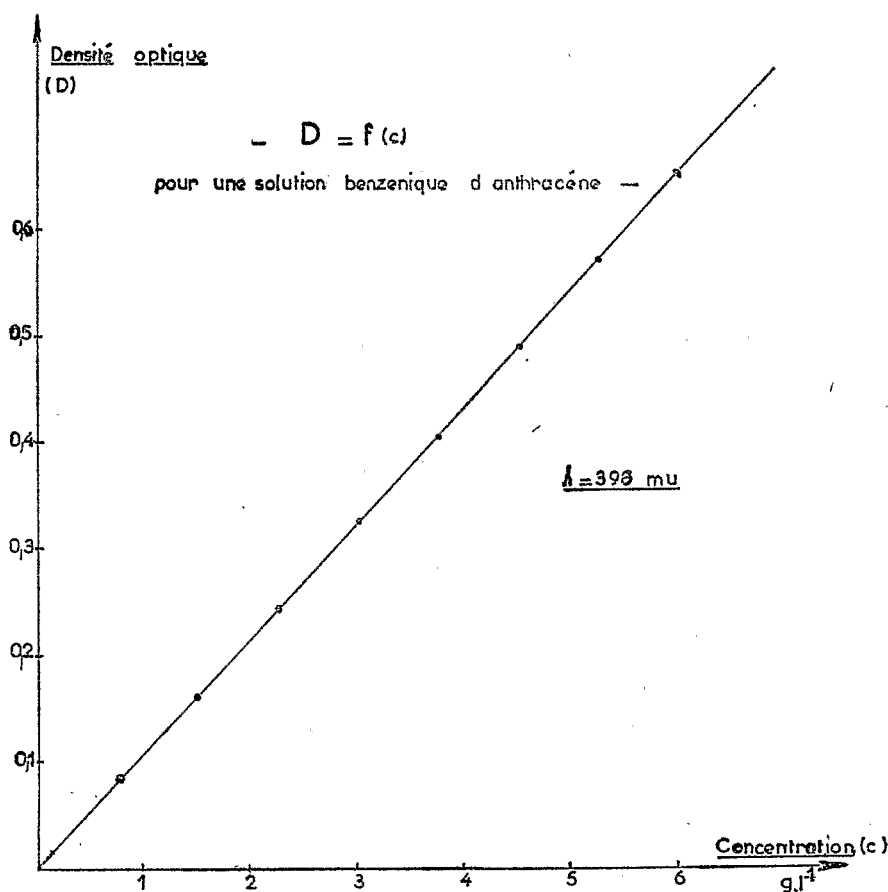


Fig. II.

d'une solution benzénique d'anthracène avant et après exposition à la lumière. Cette méthode suppose l'utilisation d'un bon spectrophotomètre, susceptible de travailler dans le proche ultra-violet.

N'ayant pas de spectrophotomètre lorsque nous avons abordé l'étude de cette méthode photochimique, nous avons pensé qu'il était possible d'opérer par pesée:

En effet: soinet p_0 le poids initial d'anthracène en solution et p le poids de dianthracène formé après exposition.

On a: $p_0 = v c_0$ v étant le volume de la solution contenue
et $p = v (c_0 - c)$ dans le récipient utilisé.

$$\frac{p_0}{p} = \frac{c_0}{c_0 - c} \quad \text{d'où:} \quad \frac{c_0}{c} = \frac{p_0}{p_0 - p}$$

en portant dans (4), il vient: $E = \frac{I}{K} \text{Log} \frac{p_0}{p_0 - p}$ (5)

Il existe donc également une relation linéaire entre E et $\text{Log} (p_0 - p)$ et il est possible de calculer E à partir de la détermination de p par pesée.

Méthode pondérale

Une solution à 6g d'anthracène par litre de benzène est mise dans des ballons à fond rond en verre et exposée à la lumière. Il s'agit ensuite de recueillir le plus complètement possible les précipités de dianthracène formés, de les sécher à l'étuve à 110° C, et de les peser au mg près.

Pour éviter que le dianthracène vienne se déposer sur le bouchon du ballon ou sur des parties difficilement accessibles de celui-ci, nous remplissons les ballons à moitié avec la solution et complétons avec de l'eau. Lorsque le ballon est exposé à la lumière, col en bas, la solution (de densité inférieure à l'eau) occupe la demi-sphère supérieure du ballon. Le précipité de dianthracène vient se déposer à la surface de séparation des deux liquides. On le recupère alors facilement par filtration sur un creuset filtrant de porosité 4 et sous léger vide obtenu à la trompe à eau. Il est lavé au benzène pur, séché, et pesé. La méthode suppose bien entendu un étalonnage, c'est à dire la mesure simultanée de E et de p afin de déterminer le coefficient $\frac{I}{K}$ correspondant au type de récepteur utilisé.

La fig. III, montre les résultats obtenu au cours de deux étalonnages effectués en utilisant des ballons de 100 cm³. Néanmoins, cette méthode demande des manipulations longues et soigneuses. Ayant maintenant la possibilité d'utiliser un spectrophotomètre Beckmann D.U, nous avons abandonné la méthode pondérale.

Méthode par spectrophotométrie

Nous avons déjà vu (5) que: $E = \frac{I}{K} \log \frac{d_0}{d}$, La méthode consiste à déterminer d to d_0 par spectrophotométrie. On peut distinguer trois façons

Méthode pondérale

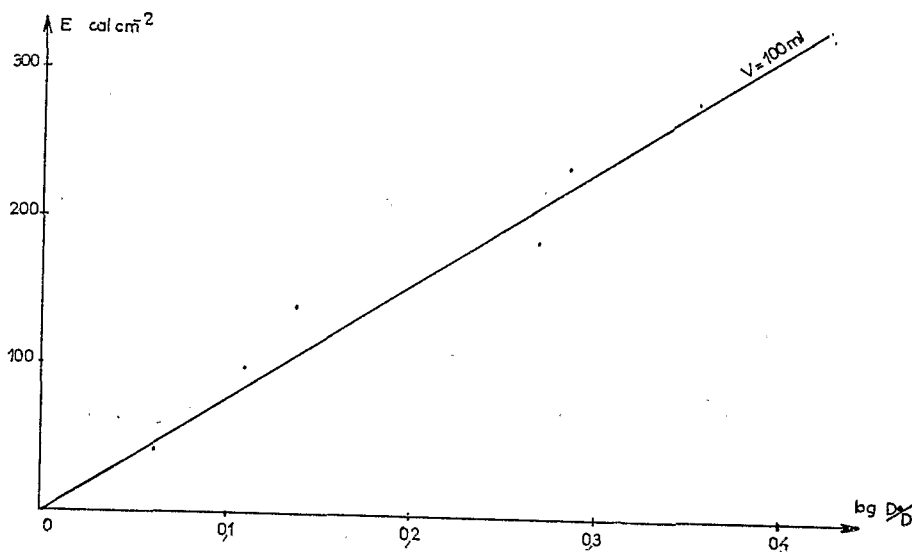


Fig. III.

de procéder suivant la longueur d'onde λ adoptée pour la mesure des densités optiques:

1. On peut régler λ sur un maximum d'absorption de l'anthracène: 343, 360 ou 380 $m\mu$. L'inconvénient de cette méthode est d'exiger des dilutions extrêmement grandes, sources d'erreurs importantes.
Dore (1) opérant à 345 $m\mu$ devait diluer 1,000 fois ses solutions avant de les passer au spectrophotomètre.
2. On peut régler λ sur un minimum d'absorption de l'anthracène : 350 ou 370 $m\mu$
David et al. (3) opéraient à 350 $m\mu$ et devaient encore diluer leurs solutions de 10 à 100 fois suivant la concentration résiduelle obtenue.
3. On peut régler λ sur le palier de très faible absorption de l'anthracène entre 390 et 400 $m\mu$
Friend (2) et Sloover et Marynen (4) opèrent à 400 $m\mu$, sans dilution.

Nous avons choisi $\lambda = 398 m\mu$, qui semble correspondre au milieu de la partie la plus plate du spectre d'absorption.

Après exposition de la solution à la lumière, nous laissons décanter le précipité de dianthracène pendant environ 24 heures. Quand la solution est parfaitement claire nous prélevons un échantillon de solution dont nous déterminons

la densité optique d' au spectrophotomètre réglé sur 398 $m\mu$. La densité d_0 de la solution initiale, dont on conserve toujours une partie, est déterminée en même temps.

La figure IV montre les résultats obtenus par cette méthode lors d'un étalonnage de ballons de 100 cm^3 à fond rond, remplis de solution jusqu'au bas du col et complétés avec de l'eau.

Les traits horizontaux de part et d'autre des points de mesure correspondent à l'amplitude des variations de $\log \frac{d_0}{d}$ correspondant à 4 répétitions d'une même mesure.

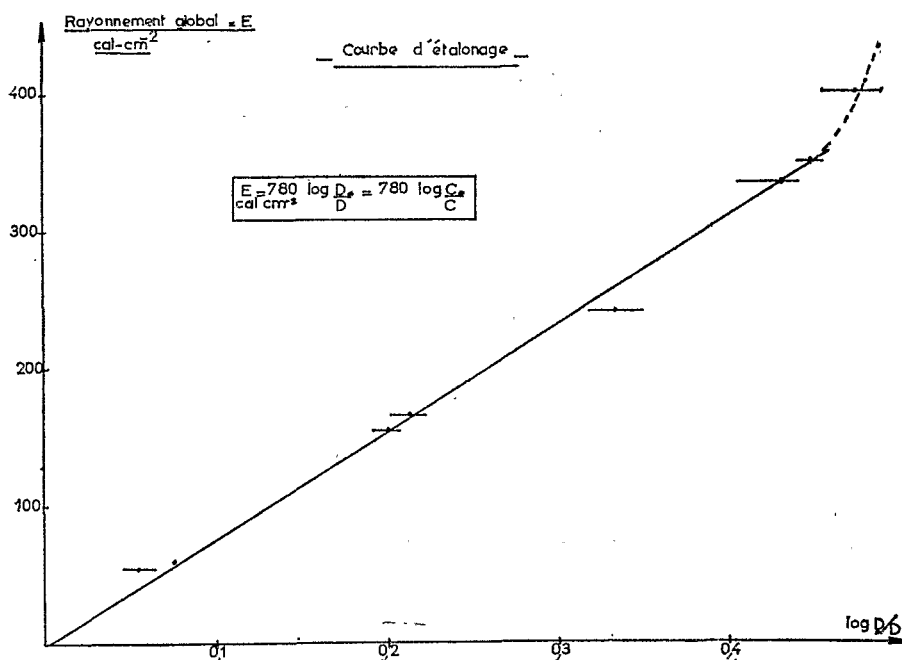


Fig. IV.

Jusqu'à 360 cal/cm^2 la courbe d'étalonnage est une droite de pente 780. Ensuite, la quantité de dianthracène formée est telle qu'une partie des cristaux restent en suspension dans la solution. Il est vraisemblable qu'une partie de la lumière incidente est alors réfléchiée ou diffusée avant d'atteindre des molécules d'anthracène. Cette hypothèse expliquerait que l'augmentation de $\log \frac{d_0}{d}$ (c'est à dire la diminution de $\log c$) devienne moins que proportionnelle à E .

REMARQUES

Influence de la forme des récepteurs utilisés

On a comparé des récepteurs sphériques (ballons d'anthracène, actinomètre

Gunn-Bellani) et des récepteurs plans (Pyranomètres Kipp et Zonen. Comme on pouvait s'y attendre les récepteurs sphériques ont une sensibilité supérieure, particulièrement pour les faibles hauteurs du soleil au-dessus de l'horizon, c'est à dire au lever et au coucher du soleil.

L'intensité du rayonnement solaire étant faible durant ces périodes, on n'observe finalement, pour l'ensemble de la journée, qu'une faible différence de sensibilité entre les deux types de récepteurs utilisés.

Influence du rayon des ballons à fond rond

Nous avons comparé des ballons de 100, 250 et 500 cm³. La sensibilité ($\frac{I}{R}$) de ces récepteurs décroît lorsque le rayon augmente (Fig. V). On a donc intérêt à utiliser de gros ballons pour des mesures longues, et de petits ballons pour des mesures nécessitant une grande sensibilité (mesures sous ombrage, mesures de courte durée...)

Influence du volume des ballons
sur la sensibilité

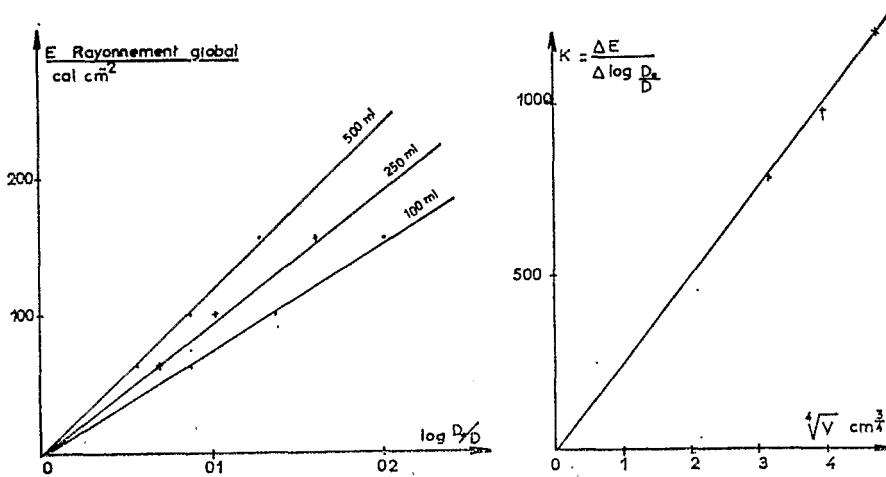


Fig. V.

Mesures sous ombrage

La grandeur à mesurer (E) étant particulièrement variable dans le plan horizontal sous ombrage, nous avons fait appel à des récepteurs constitués par des tube cylindriques de 2 cm de diamètre et 150 cm de long disposés horizontalement à 20 cm au-dessus du sol. On intègre ainsi partiellement les variations de E dans une direction. Suivant l'hétérogénéité du couvert nous disposons au hasard entre 3 et 10 tubes sur une superficie d'environ 10 m²

L'étalonnage a montré que la méthode est applicable sous couverts végétaux avec un coefficient $\frac{I}{K}$ différent.

Sous couverts très denses, nous avons dû laisser les tubes pendant au moins cinq jours pour avoir une réponse mesurable. Ceci laisse à penser qu'une grande partie du proche U.V. est absorbée par le feuillage et que la dimérisation de l'anthracène sous ombrage moins dense est surtout le fait des taches de soleil.

INTERET ECOLOGIQUE DE LA METHODE

Outre le fait qu'elle est peu couteuse, ce qui permet de multiplier considérablement les points de mesures, la méthode présente le grand avantage d'intégrer dans le temps les valeurs instantanées de E, ce qui permet de calculer des valeurs moyennes sur des périodes de durée variable, depuis 1 heure jusqu'à plusieurs jours. Ce sont ces valeurs moyennes qui le plus souvent intéressent l'écologiste.

Par ailleurs, l'intégration dans l'espace est également possible en disposant des tubes longs puis en mélangeant les solutions des divers tubes exposés pendant la même période. Cette façon de procéder a en outre l'avantage de n'exiger qu'une mesure au spectrophotomètre pour un lieu et une période donnés.

Au passif de la méthode, il faut porter la manipulation un peu dangereuse du benzène et le temps assez long nécessaire à la préparation de la solution initiale, aux mesures au spectrophotomètre, et surtout au nettoyage des récepteurs après utilisation.

Summary: Starting from Dore and Friend's results the author has worked out an easy method adapted to measurements under equatorial climate. He points out that a spectrophotometer is not necessary and that weighing is quite a suitable procedure. The method is described and results are analysed. They are compared to corresponding sun radiation values obtained with Kipp and Zonen solarimeters, in order to draw calibration curves.

It was found out that after some modifications the method can be used for measurement of light energy under plant canopy; thus, it is adapted to the study of radiations of small intensities and of special spectral compositions.

REFERENCES

- DORE "A simple chemical light-meter". *Ecology*, No 39 (1958), p. 151.
FRIEND, "Shade measurement by a chemical radiation meter", *East Afric. Agric. For. Research Org. Kikuyu, Kenya*, XXV, No 2 (1959), pp. 110-112.
DAVID-MARQUIS, YELENOSKY (1962) "A chemical light meter" (for forest research).
— "Northeastern forest experiment station", *Station paper*, No 165.
SLOOVER et MARYMEN, "Une mesure écologique de la quantité d'éclairement et de l'irradiation", *C. R. Acad. Sci. T.* 257-18 (1963), 2707-2710.

Utilisation de la Dimérisation de l'Anthracène sous
L'Action du Rayonnement dans le Proche Ultraviolet
pour une Mesure de l'énergie Lumineuse. Application
à des Mesures sous Couverts Vegetaux

by

MICHEL ELDIN



*Reprinted from the Journal of the West African Science Association,
Vol. 14, Nos 1 & 2, 1969*

15 FEV. 1974

O. R. S. T. O. M.

Collection de Référence

n° 6655 Agr.