

LE COIN DU LABORATOIRE



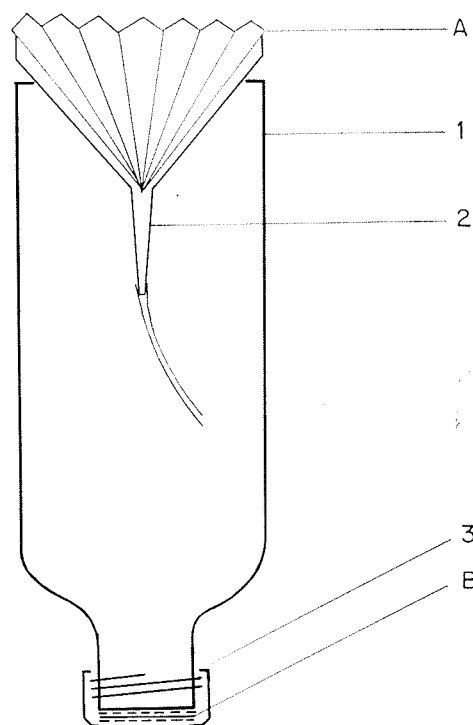
LA DÉTERMINATION DE LA FLUORESCÉINE DANS L'EAU DES RIVIÈRES A PERTE KARSTIQUE AU MOYEN DE LA CONCENTRATION DES SOLUTIONS DE FLUORESCÉINE SUR DU CHARBON ACTIF

PAR F. BIDOVEC, F. HRIBAR, J. PERKAVAC ET A. POLLAK *

Introduction

Dans les recherches ayant trait aux rivières à perte karstique, c'est toujours un grand problème que celui de disposer d'une substance marqueuse pas trop chère, qui soit biologiquement inoffensive et que l'on puisse encore détecter dans des solutions très étendues. Comme le marquage à l'aide de matières radioactives revient assez cher et que les procédés d'analyse des solutions radioactives sont aussi assez onéreux et qu'ils demandent des cadres qualifiés et des appareils compteurs compliqués, de nos jours le marquage à l'aide de la fluorescéine est encore le plus approprié dans la pratique. Toutefois, cette substance détectrice présentait jusqu'ici l'inconvénient d'être difficilement décelée dans des concentrations très basses. La teneur limite jusqu'à laquelle on peut encore déterminer la fluorescéine dans des solutions à l'aide du fluoroscope était de 10^{-9} kg/l, ce qui, dans la majorité des cas, est insuffisant. C'est donc pour cette raison que nous avons étudié un procédé permettant de détecter la fluorescéine dans de l'eau avec des résultats sûrs jusqu'à la teneur de 10^{-11} kg/l. Le principe de ce procédé est le suivant : en premier lieu, on filtre 5 l de l'échantillon de solution de fluorescéine à travers un grand filtre à plis (A), dans lequel restent les grosses impuretés mécaniques de l'eau qui sont d'origine inorganique ou organique, puis l'eau ainsi épurée est filtrée une

deuxième fois à travers un autre filtre adsorbant à charbon actif (B). L'appareil est en polyéthylène (fig. 1).



1/ 1 : Récipient; 2 : Entonnoir; 3 : Tête filtrante; A : Filtre à plis; B : Filtre adsorbant.

1: Container; 2: Funnel; 3: Filter head; A: Paper filter; B: Adsorbing filter.

* Institut d'Hydrométéorologie, à Ljubljana, et Laboratoire de chimie organique près l'Université de Ljubljana (Yougoslavie).

La fluorescéine adsorbée est ensuite éluée du charbon actif à l'aide de 5 à 10 ml d'un mélange à parties égales d'une solution aqueuse à 15 % de KOH et d'éthanol; c'est-à-dire que le filtre adsorbant est trempé pendant 5 à 15 mn dans l'éluant. Puis l'éluat contenant la fluorescéine est éliminé du filtre adsorbant trempé et des particules de charbon par filtration à travers un ruban blanc filtrant quantitatif.

Ce procédé de concentration, sans frais d'énergie, avec un facteur allant de 500 à 1 000, donne d'excellents résultats. Nous l'avons essayé pour la première fois dans le marquage de la Velika Karlovica (Yougoslavie) le 20 avril 1964, et ensuite encore trois fois. Toutefois, nous avons constaté que les filtres adsorbants employés étaient trop embarrassants et insuffisamment sûrs, ce qui nous a incités à chercher une meilleure technique.

Filtres adsorbants et tête filtrante

Nous avons perfectionné les filtres adsorbants et la forme des têtes filtrantes en trois étapes :

1° Nous avons exécuté le premier essai pratique au printemps 1964, de telle sorte que les observateurs préparèrent eux-mêmes les filtres adsorbants. Dans la tête filtrante, ils posèrent sur le disque perforé en polyéthylène du papier filtrant S. et S. 1117, sur lequel ils versèrent une couche de 1 mm de charbon actif qu'ils recouvrirent de papier filtrant de la même qualité.

Les mauvais côtés de ce procédé étaient les suivants :

- a) les observateurs n'étaient pas des experts et l'exécution de tels filtres leur était difficile;
- b) si la couche de charbon était plus épaisse que 1 mm, la filtration allait trop lentement. Au laboratoire, nous avons constaté que la vitesse de filtration la plus avantageuse se situait à raison de 5 l de solution en 3 h.

2° Pour les marquages suivants, nous avons préparé les filtres adsorbants au laboratoire. Entre deux papiers filtrants S. et S. 1117, nous avons versé une couche de 1 mm de charbon actif, puis nous avons collé ensemble les papiers filtrants sur leurs bords à l'aide d'une colle insoluble dans l'eau; finalement nous avons comprimé avec une presse les filtres ainsi préparés, de sorte que la surface des filtres s'est plissée.

Les inconvénients de ces filtres étaient les suivants :

- a) pendant le transport, le charbon entre les papiers avait bougé, en dépit du fait que les filtres eussent été pressés;
- b) les filtres trop encollés filtraient lentement;
- c) par le pressage, les deux papiers filtrants S. et S. 1117 étaient parfois endommagés. De tels filtres devenaient inutilisables;
- d) les solvants de la colle désactivaient partiellement le charbon actif.

3° Avec la collaboration de l'Institut pour la cel-



2/ Tête filtrante. 1 : Filtre adsorbant; 2, 3 : Plaques perforées en polyéthylène; 4 : Boîte de la tête filtrante.
Filter head. 1: Adsorbing filter; 2, 3: Perforated polythene plates; 4: Casing.

lulose et le papier à Ljubljana (*), nous avons préparé un papier filtrant possédant comme matière de charge du charbon actif. Ce papier-filtre adsorbant a été fait à partir de cellulose d'épicéa blanche réduite à 48 °SR. Le rapport entre la cellulose et le charbon actif avant la fabrication du papier était de 1 : 1. La quantité (grammature) du papier fabriqué correspondait à 90 g/m².

Les avantages d'un tel filtre adsorbant sont les suivants :

- a) homogénéité maximale possible du filtre;
- b) la rapidité de la filtration peut être modifiée à volonté, étant donné qu'elle dépend de la grammature du papier;
- c) les papiers filtrants S. et S. 1117 ne sont plus nécessaires;
- d) le transport des filtres adsorbants n'est plus un problème;
- e) les filtres enfermés dans des sachets en polyéthylène ne perdent pratiquement pas leur activité.

La tête filtrante est montrée par la figure 2.

Charbon actif

La qualité du charbon actif dans l'adsorption de la fluorescéine des solutions est d'une importance primordiale. Les exigences auxquelles doit satisfaire le charbon sont les suivantes :

- 1. Granulation appropriée, qui doit être homogène. Les particules très fines se perdent au cours de la production du papier adsorbant, tandis que les particules grossières se détachent du papier déjà préparé. La perte moyenne de charbon actif pendant la fabrication du papier adsorbant est de 4 à 5 %;
- 2. Le charbon doit avoir une très grande capacité d'adsorption;
- 3. Pendant le traitement du charbon avec l'éluant alcalin, il ne doit pas se produire de solution brune, ce qui signifierait que le charbon ne serait pas suffisamment purifié du point de vue chimique.

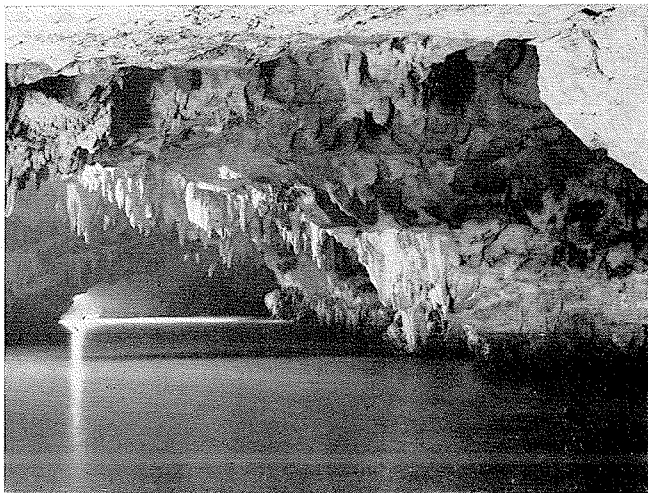
Nous avons fait des essais avec le charbon de tous les producteurs européens importants, mais,

(*) Nous tenons à remercier pour leur souci et la production des échantillons de papier adsorbant MM. D. Masi-
revic et Z. Gasperic, ingénieurs diplômés de l'Institut pour
la cellulose et le papier, à Ljubljana.

dans la plupart des cas, nous n'avons pas obtenu le succès désiré. Seul, le charbon actif de la maison B.D.H., England, portant la marque « Activated charcoal powder for decolorising purposes washed with acid » correspond à toutes les exigences et nous l'avons aussi utilisé jusqu'ici dans tous nos essais. Les filtres adsorbants, de grammature 90 g/m², préparés à l'aide de ce charbon, adsorbent 90 à 95 % de fluorescéine dans un domaine de concentration de 10⁻⁶ à 10⁻¹¹ kg/l au moyen de l'appareil décrit dans l'introduction de cet article.

Essai en laboratoire du papier adsorbant et discussion sur les résultats

L'œil humain perçoit encore suffisamment bien la fluorescéine se trouvant dans de l'eau à une concentration de 10⁻⁸ kg/l, et à l'aide du fluoroscope et de la lampe UV ou de la lumière du soleil, il la perçoit encore à la concentration de 10⁻⁹ kg/l. C'est pour cette raison que nous avons choisi la concentration de 10⁻⁹ kg/l comme concentration de départ pour tous les essais du papier en laboratoire, étant donné que des solutions plus concentrées sont difficiles à comparer entre elles à cause de leur forte intensité. Dans ce cas, la seule méthode faisant ses preuves est celle de la dilution. Pour les solutions ayant une teneur inférieure à 10⁻¹¹ kg/l, il faudrait concentrer plus de 5 l d'échantillon pour qu'il soit possible d'examiner l'éluat au fluoroscope. Dans un cas pareil, les mesures deviennent peu sûres. Nous avons mesuré la force d'adsorption du papier en filtrant 5 l de solution de fluorescéine à la teneur de 10⁻⁹ à 10⁻¹¹ et en éluant le filtre adsorbant avec 10 ml d'éluant. Parallèlement, nous avons dosé dans une autre quantité de 10 ml d'éluant une quantité égale de fluorescéine se trouvant dans la solution de 5 l. Puis nous avons comparé les deux solutions à l'aide du fluoroscope. L'adsorption atteignait 95 % ± 5 %.



3/ Les grottes de Postojna. *Postojna caves.*

D'après le résultat obtenu, on peut voir que le procédé employant la concentration des solutions de fluorescéine est aussi convenable pour le travail quantitatif que les mesures elles-mêmes des échantillons non concentrés, car les pertes de la fluorescéine dans la nature sont bien plus grandes que les pertes pendant la concentration et elles n'ont aucune influence sur la valeur des résultats. La limite théorique de teneur jusqu'à laquelle nous pouvons encore déceler la fluorescéine dans un échantillon de 5 l, avec un taux de concentration de 500, est de 10⁻¹¹ kg/l, car les éluats ayant une teneur inférieure à 5.10⁻⁹ kg/l donnent au fluoroscope des résultats de mesure peu sûrs.

Comme certaines eaux sont très riches en matériaux organiques et inorganiques fins, que le grand filtre à plis (A, fig. 1) ne peut pas retenir, les éluats ont souvent une coloration brune ou même bleu-verte. Dans de rares cas, la couleur brune couvre la fluorescence verte de la fluorescéine. La coloration bleu-verte des solutions (fluorescence naturelle) découle probablement du matériau organique colloïdal (effet de Tyndall). D'après les essais effectués jusqu'ici, la cause de la coloration brune des éluats proviendrait de l'acide humique. Pour éliminer ces effets, il faudrait utiliser un filtre adsorbant supplémentaire, qui serait placé au-dessus du filtre à charbon et qui aurait la propriété de retenir tout ce matériau sans adsorber la fluorescéine. Des essais dans ce sens sont en cours.

Récapitulation

La fluorescéine peut être déterminée jusqu'à la teneur de 10⁻¹¹ kg/l dans un appareil de concentration dans lequel le taux de concentration est de 500 à 1 000. L'adsorption de la fluorescéine a lieu avec du papier adsorbant de 90 g/m² possédant environ 30 % de charbon actif. La fluorescéine adsorbée est éluee à l'aide d'un éluant alcalin de KOH-éthanol.

Littérature

1. MAURIN (V.) und ZÖTL (J.). — Die Untersuchung der Zusammenhänge unterirdischer Wässer mit besonderer Berücksichtigung der Karstverhältnisse. *Steirische Beiträge zur Hydrologie*, N. F. 1959/1-2, Graz (1959).
2. DUNN (J. R.). — v. *Mid-Appalachian Bulletin*, No. 2, MAR Region, NSS. (november 1957), p. 7.
3. LALLEMAND (A.) et PALOC (H.). — La méthode de détection au charbon actif pour les opérations de traçage à la fluorescéine. Quelques exemples d'application. *Bureau de recherches géologiques et minières*, France. Paris (1964).
4. PERKAVAC (J.) et POLLAK (A.). — Ultramikro-določivte fluoresceina pri raziskovanju kraskih ponikalnic, *Nase Jame*, VI (1964), p. 1-5, Ljubljana.
5. PERKAVAC (J.) et POLLAK (A.). — Dolocanje fluoresceina v zelo razredcenih razstopinah, *Arhiv Hidrometeoroloskega zavoda SRS*, Ljubljana (1964).

CENTRE DE DOCUMENTATION DU C.N.R.S.

15, quai Anatole-France, PARIS-VII^e — Tél. : 705-93-39 +

TARIF DES ABONNEMENTS AU BULLETIN SIGNALÉTIQUE

ANNÉE 1965

SECTIONS		P R I X	
		FRANCE	ÉTRANGER
MENSUELLES	1. MATHÉMATIQUES.	30	35
	2. ASTRONOMIE, ASTROPHYSIQUE, PHYSIQUE DU GLOBE.	40	45
	3. PHYSIQUE I. - Généralités. Physique mathématique. Mécanique. Acoustique. Optique. Chaleur. Thermodynamique.	50	55
	4. PHYSIQUE II. - Electricité.	40	45
	5. PHYSIQUE NUCLÉAIRE. - Noyaux. Particules. Energie atomique. .	40	45
	6. STRUCTURE DE LA MATIÈRE. - Cristallographie. Solides. Fluides. Atomes. Ions. Molécules.	40	45
	7. CHIMIE I. - Chimie générale. Chimie physique. Chimie minérale. Chimie analytique. Chimie organique.	100	105
	8. CHIMIE II. - Chimie appliquée. Métallurgie.	80	85
	9. SCIENCES DE L'INGÉNIEUR.	60	65
	10. SCIENCES DE LA TERRE I. - Minéralogie. Géochimie. Pétro- graphie.	25	30
	11. SCIENCES DE LA TERRE II. - Physique du Globe. Géologie. Palé- ontologie.	40	45
	12. BIOPHYSIQUE. BIOCHIMIE. - Chimie analytique biologique.	40	45
	13. SCIENCES PHARMACOLOGIQUES. TOXICOLOGIE.	40	45
	14. MICROBIOLOGIE. VIRUS. BACTÉRIOPHAGES. IMMUNOLOGIE. GÉNÉTIQUE.	40	45
	15. PATHOLOGIE GÉNÉRALE ET EXPÉRIMENTALE.	60	65
	16. BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE ANIMALES.	100	105
	17. BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE VÉGÉTALES.	50	55
	18. SCIENCES AGRICOLES. ZOOTECHNIE, PHYTIATRIE ET PHYTO- PHARMACIE, ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES.	60	65
Abonnement pour les Sections groupées 1 à 11.		250	290
Abonnement pour les Sections groupées 12 à 18.		250	290

- Dans ces prix sont compris les index « auteurs » et « matières » correspondant à chacune des rubriques.
- Une réduction de 25 % sera accordée sur le montant des abonnements à 2 sections et plus.
- La même remise sera consentie aux abonnés qui désirent plusieurs exemplaires d'une même section.
- Une remise de 50 % sur le tarif des abonnements est accordée aux personnels du C.N.R.S. et des Établissements universitaires français. Pour en bénéficier, les abonnés doivent adresser leur commande directement à nos bureaux. Cependant cette réduction ne peut être cumulée avec la remise de 25 % indiquée ci-dessus.