

Essai d'une systématique de caractérisation de la Matière Organique Naturelle

Modélisation de la complexation de la MON par
les métaux et le proton

Caractérisation de la Matière Organique Naturelle (MON):

On peut définir la MON de manière:

- Quantitative:
 - composition atomique (% C, H, N, O, S...),
 - concentration massique (ex: COD, COT),
 - proportion A. Fulvique – A.Humique (insoluble à pH acide).
- Structurale:
 - composition moléculaire (% aromatiques, % alcools...),
 - présence de groupements spécifiques (-COOH, -NH₂, -OH...).
- Qualitative:
 - sites acides,
 - interactions avec les métaux (Cu, Cd, Pb, Zn...),
 - propriétés d'adsorption sur des particules, des colloïdes...,
 - sites fluorophores.



Interactions MON-Métaux:

Dans le milieu naturel, les métaux existent principalement sous formes:

- ioniques (ou « libres »), par ex. Cd^{2+}
- hydroxydes: $\text{Cu}(\text{OH})_2$,
- « inorganiques », i.e. complexés avec des ligands inorganiques (Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , ...)
- « organiques », i.e. complexés avec des ligands organiques (MON, cystéine, EDTA ...)

On parle alors de la **SPECIATION** d'un métal.

Suivant la forme et la concentration du métal dans le milieu naturel, il peut être:

- nécessaire à la croissance d'organismes, on parle de Biodisponibilité (ex. du Fer dans l'antarctique),
- neutre (Cuivre complexé par des ligands « forts »),
- toxique (Mercure sous forme ionique).

Il est donc nécessaire de déterminer la spéciation des métaux, notamment vis-à-vis de la **matière organique**, et non de mesurer « simplement » la $[M]_T$.

La complexation entre un métal M et un ligand L peut être définie par:

- la constante de complexation K_{ML} , i.e. la force de la liaison M-L:

$$K_{ML} = [ML] / ([M].[L])$$

- la capacité complexante CL , i.e. la quantité de métal qui peut se lier avec le ligand (exprimée, le plus souvent pour la MON, en μM ou nM de métal / g. de COD).

Pour définir la spéciation d'un métal il faut donc déterminer K et CL pour l'ensemble des ligands du milieu.

Modélisations des propriétés complexantes d'une MON:

But: prévision de la spéciation des espèces dans le milieu naturel

Il existe deux catégories de modélisation concernant la complexation:

- Distribution continue de ligands (Dzombak et al., 1986)
définition d'une fonction: $\log(K_{ML}) = f(CL)$
- Modèles discrets:
 - panel de molécules modèles simples représentant les principaux groupements complexants (-COOH, -SH, ϕ -OH ...)
ex: EDTA, cystéine, acide salicylique, acétique...
 - définition de « **quasi-particules** » auxquelles on attribue des propriétés (complexation, acidité...) (Sposito, 1981)



Techniques d'analyse utilisées:

- Complexations entre la MON et les métaux (Cd, Pb et Cu):

mesure par **DPASV** (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry)
de $[M]_{\text{labile}} = M^{i+} + M_{\text{inorganique}}$

⇒ propriétés de complexation des « quasi-particules »
(i.e. K vis-à-vis des métaux fortes)

- Interactions entre la MON et le proton:

dosage acido-basique de la MON à partir d'un **stand de microtitration**

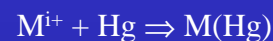
⇒ propriétés acido-basiques de « quasi-particules » spécifiques
(i.e. K vis-à-vis des métaux faibles)

Mesure de la complexation MON-métal par voltampérométrie:



Technique utilisée: DPASV

- mesure de la concentration en métal labile:
 - Étape n°1: formation d'un amalgame du métal sur une goutte d'Hg:



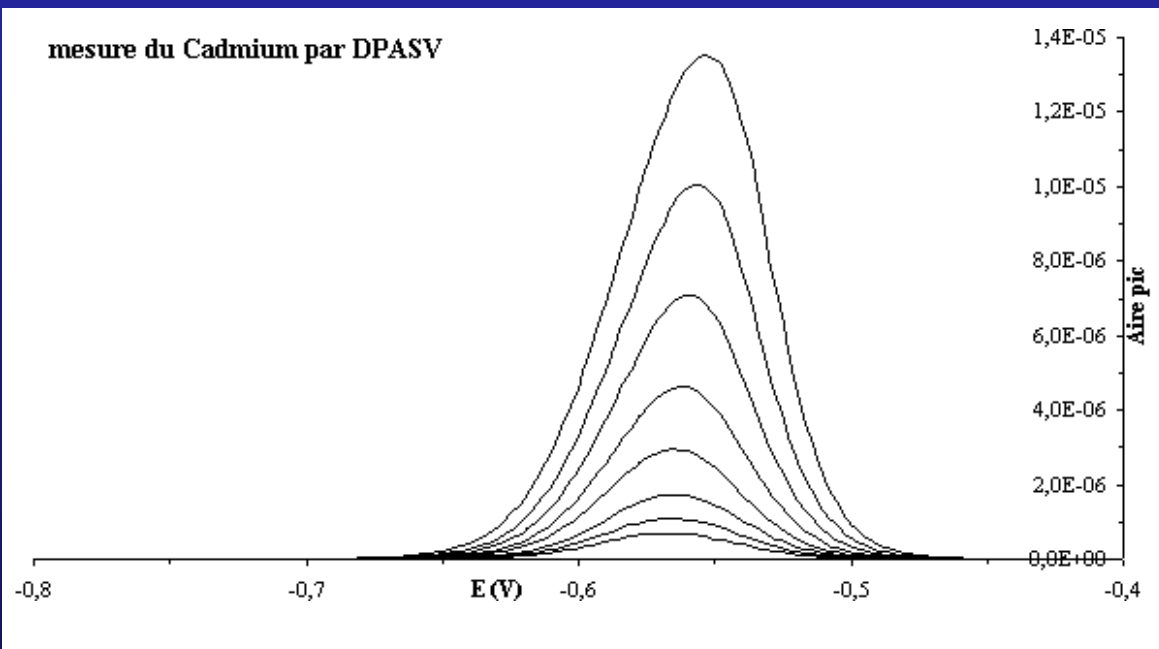
- Étape n°2: oxydation de l'amalgame et mesure du courant produit:

$$I_{mes} = K_{app} \cdot [M]_{labile}$$

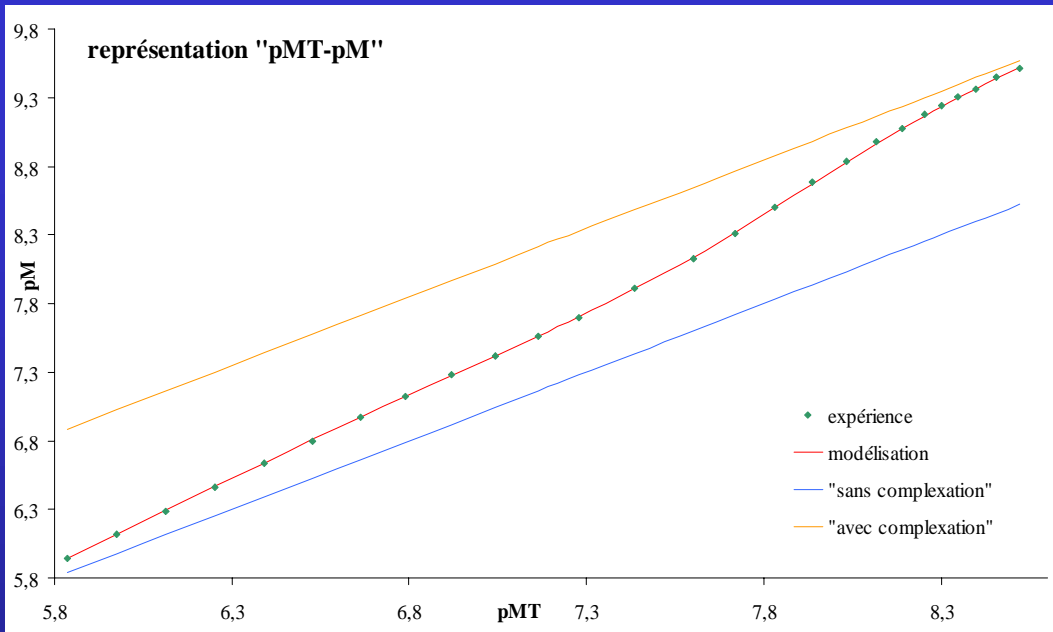
- détection limite: $[M]_{labile} < 75 \text{ppt} (\sim 0.65 \text{nM})$

Conditions expérimentales:

- Stand Metrohm 663VA, Autolab EcoChemie
- 20mL de solution (pH tamponné, I constant)
- cellule thermostatée à 25°C
- t repos/purge: 1H, t dépôt: 10mn à -1V
- goutte: 0.52mm², vitesse agitation: 2000rpm
- mesure $[M]_{ini}$ après UV + HNO₃



Intérêt des graphiques « pM_T - pM » / « M_T - M »



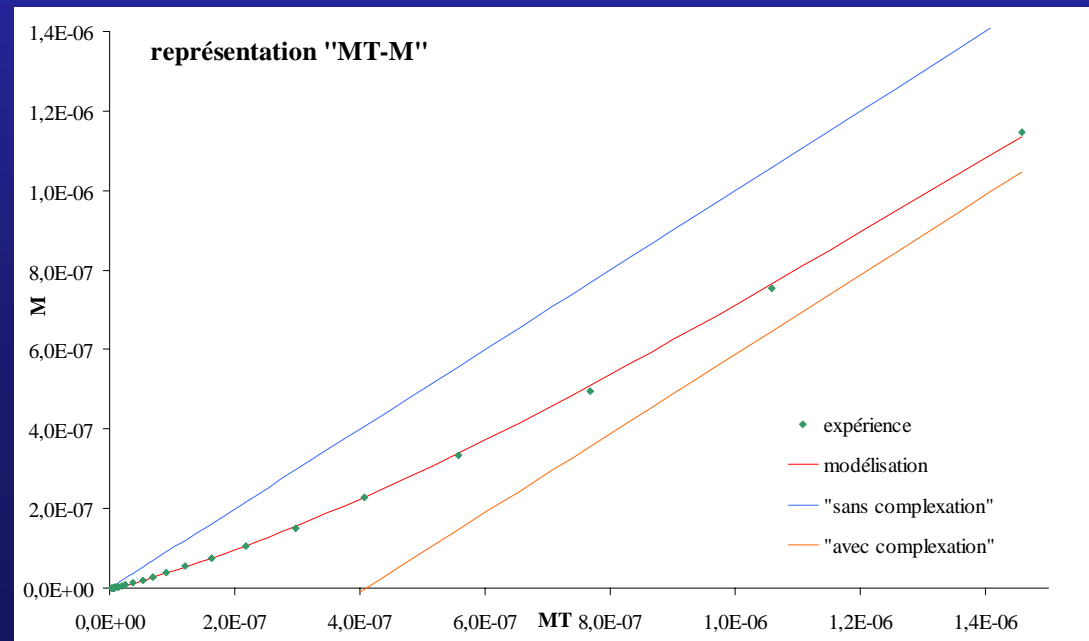
Représentation de type « pM_T - pM »

i.e. $-\log([M])=f(-\log([M_T]))$

- même précision sur toute la gamme de $[M]$, du nM au μM
- comparaison **expérience** / **modélisation** facile

Représentation de type « M_T - M »:

- privilégie les ligands à CL de l'ordre du μM
- difficulté d'apprécier la modélisation pour les $[M]$ faibles

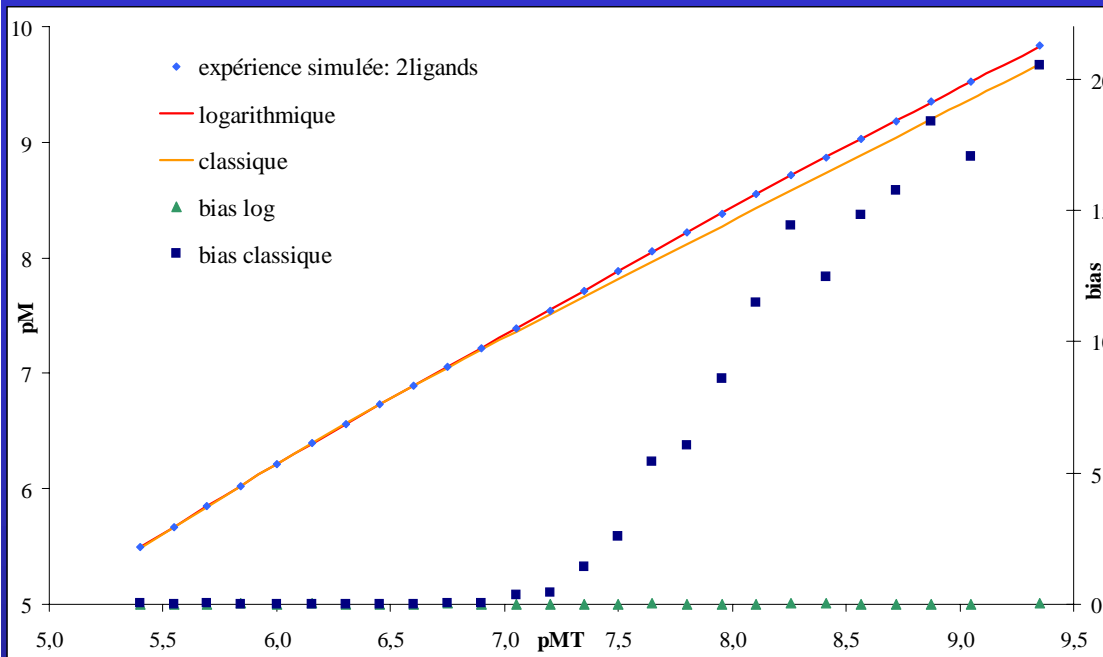


Principe des ajouts logarithmiques

ajouts	incrément
« classiques »	$[M]_T$
« logarithmiques »	$p[M]_T$

- Précision identique sur toute la gamme de concentration en métaux (i.e. Cd, Pb, Cu)
- Associée à la DPASV: intervalle de concentration en métaux analysable important ($pM_T=9-5.5$)

=> Détermination des ligands de capacités complexantes (CL) comprises entre la **nM** et la **μM**



Analyse des voltammogrammes

- Définition de la ligne de base par un polynôme du 3ème degré: (Pizeta et al., 1999)

$$I_{\text{baseline}} = A.E^3 + B.E^2 + C.E + D$$

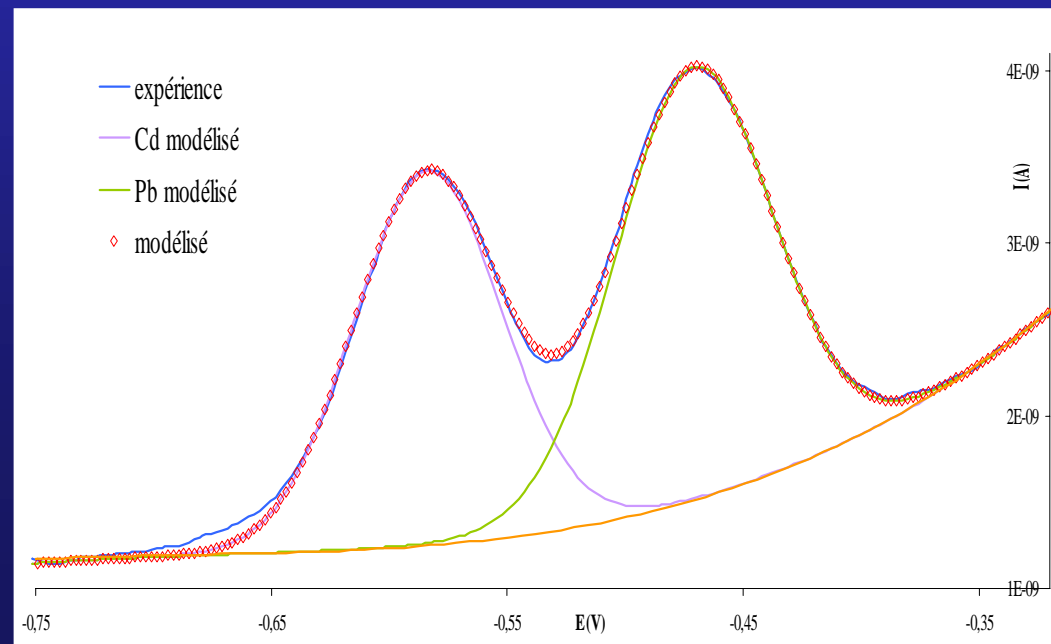
- Modélisation des pics de Cd et Pb par des gaussiennes d'équations:

$$I_M = I_M^{\text{max}} \cdot e^{-(\Delta E_M/\sigma)} + I_{\text{baseline}}$$

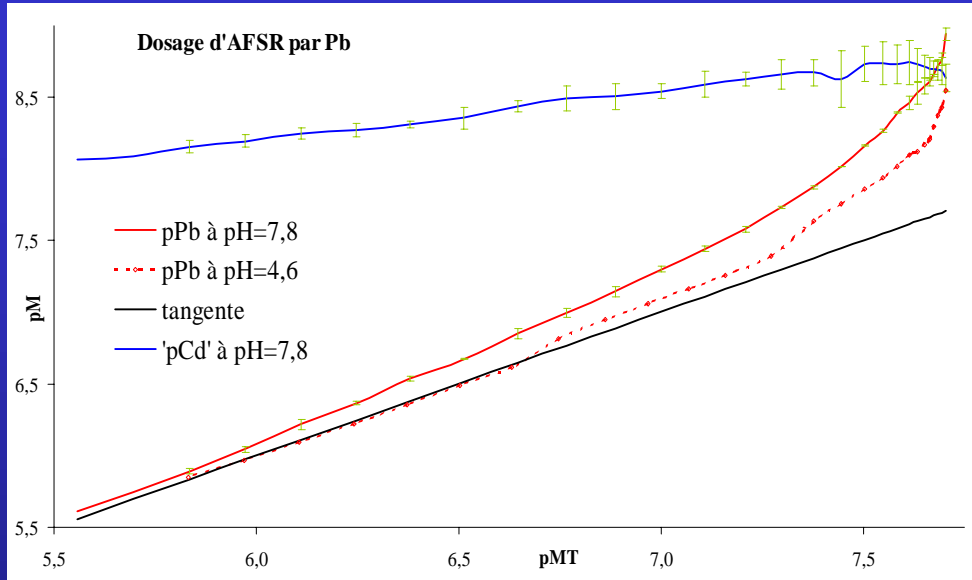
en minimisant: $\text{bias} = \text{abs}(I_{\text{exp}} - I_{\text{mod}}) / I_{\text{exp}}$

- Intégration des pics modélisés ou de $(I_{\text{exp}}^T - I_M)$

=> Comme on a $I_M = k_{\text{app}} \cdot [M]$, on peut représenter le dosage par $p[M] = f(p[M]_T)$



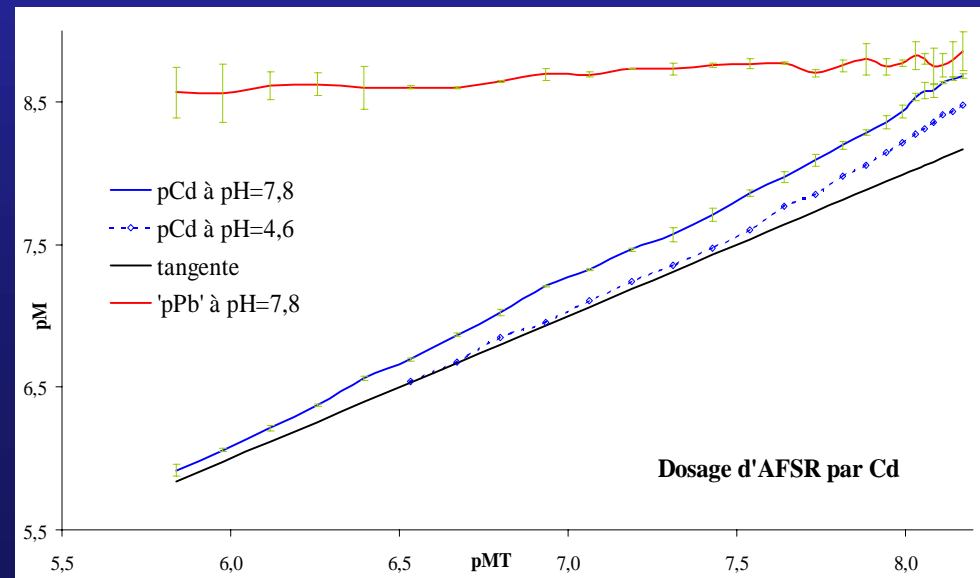
Dosage de l'Acide Fulvique Suwannee River par ajouts logarithmiques de Cd et Pb à pH 7.8 et 4.6



- Solution analysée: 20mL d'AFSR (20.3ppm), $I \sim 0.1$, pH tamponné (borax / acétique)
- 28 ajouts: standards de Pb à 1, 10, 100 et 1000 μ M ($I \sim 0.1$, pH=3.5)
- Mesure par DPASV après 1h de repos de M_{labile}
- Analyse des voltamogrammes, intégration des pics
- Tracé de $pM=f(pM_T)$
(une expérience à pH=4.6, deux à pH=7.8)

⇒ Temps moyen d'une expérience: **36h**

- Solution analysée: 20mL d'AFSR (20.3ppm), $I \sim 0.1$, pH tamponné (borax / acétique)
- 28 ajouts: standards de Cd à 1, 10, 100 et 1000 μ M ($I \sim 0.1$, pH=3.5)
- Mesure par DPASV, après 1h de repos, de M_{labile}
- Analyse des voltamogrammes, intégration des pics
- Tracé de $pM=f(pM_T)$
(une expérience à pH=4.6, deux à pH=7.8)



Modélisation: calcul couplé MINEQL-MultiSimplex

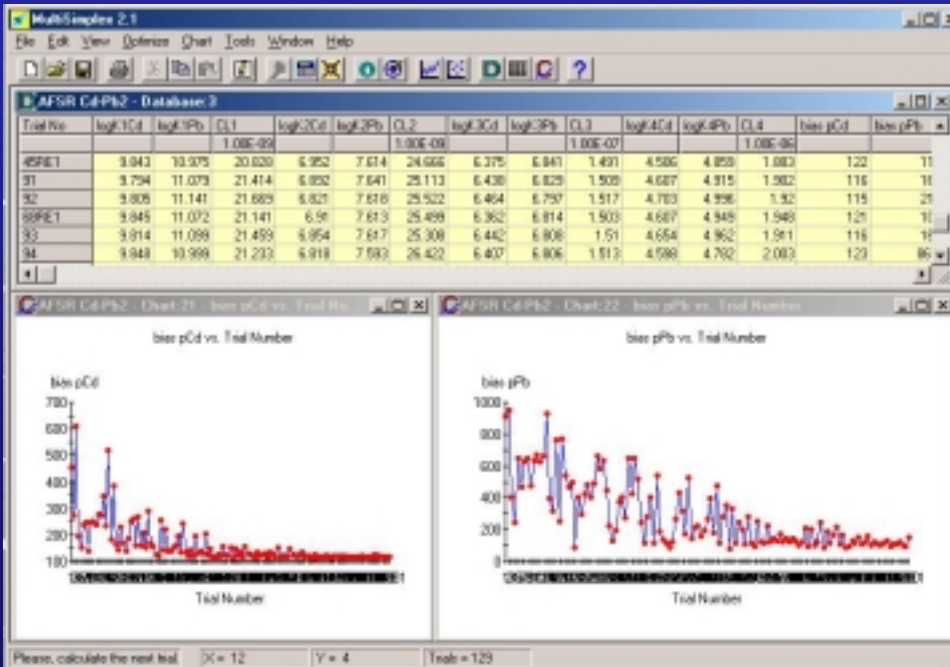
But: optimiser les paramètres de complexation de 4 « quasi-particules » (i.e. K_{Cd}^i , K_{Pb}^i et CL^i) permettant de modéliser les interactions AFSR-métaux.

MINEQL:

- logiciel basé sur les bilans de masses et les équilibres thermodynamiques (Morel, 1983)
- calcul de la spéciation des éléments présents dans l'échantillon i.e. Pb, Cd, H, Na, NO_3^- et les « quasi-particules »
- comparaison des courbes $pM=f(pM_T)$ expérimentales et modélisées
- calcul d'un bias = $\sum \text{abs}(M_{\text{exp}} - M_{\text{mod}}) / M_{\text{exp}}$

MINEQL+ Ver 3.01b
Files: AFSRCDB.MIF
Edit aqueous complexes (Type II).

Name	H2O	H(+)	Cd(2+)	Na(+)	Log K	Delta H
OH-	(-1)	1	-1	0	-14.00	13.746
Cd(OH)2	(-2)	1	-1	0	-23.70	0.000
Cd(OH)4	(-2)	1	-1	0	-47.35	0.000
COOH+	(-1)	1	0	0	-10.08	13.100
Cd(OH)2 AQ	(-2)	1	-1	0	-20.35	0.000
Cd2OH+3	(-1)	1	-2	0	-9.39	10.899
Pb(OH)2 AQ	(-2)	1	-1	0	-17.12	0.000
PbOH+	(-1)	1	-1	0	-7.71	0.000
Pb2OH+3	(-1)	1	-3	0	-6.36	0.000
Pb(OH)4	(-2)	1	-1	0	-28.06	0.000
Pb(OH)4-2	(-2)	1	-4	0	-39.70	0.000
Pb3(OH)4-2	(-2)	1	-4	0	-23.88	26.500
CdNO3+	(-1)	0	0	1	0.40	-5.200
Total Conc. (M)	55.5	1e-18	1e-18	0.1		



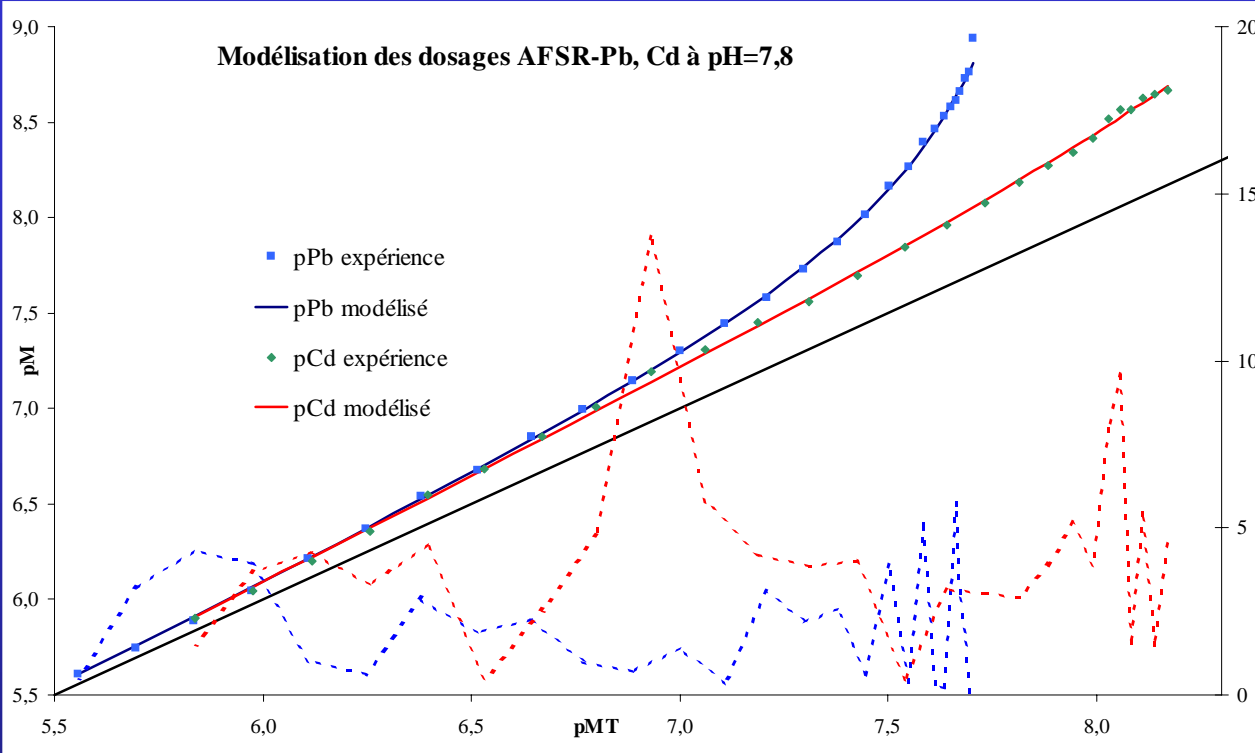
MultiSimplex 2.1:

- Simplex modulé à 12 paramètres (4 couples K_{Cd} , K_{Pb} , CL)
- deux réponses: bias Cd et Pb
- optimisation des paramètres pour avoir les réponses minimales

⇒ Temps moyen d'une modélisation: 10h

Résultats: interactions MON-Pb et Cd

Modélisation des dosages AFSR-Pb, Cd à pH=7,8



- les ajouts logarithmiques permettent de balayer une large gamme de concentration en Pb et Cd

⇒ Observation de la complexation AFSR-métaux **du nM au μM**

- 4 quasi-particules** suffisent à modéliser correctement les interactions MON-métaux.

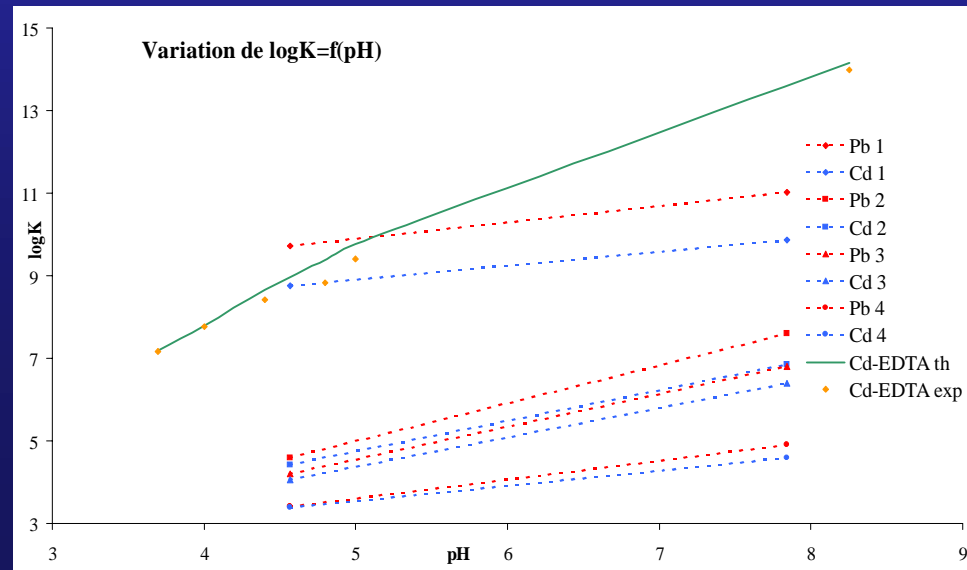
- l'intégration d'expériences à pH = 6 pourra permettre d'estimer les pKa de ces « quasi-particules ».

⇒ $K_M \neq f(\text{pH}, [\text{autres espèces}])$

- Paramètres de complexation des « quasi-particules » modélisant les interactions AFSR-Pb et Cd:

pH		« quasi particules »			
		1: fort	2: moyen	3: faible	4: très faible
4.6	log K_{Pb}	9.73	4.6	4.2	3.4
4.6	log K_{Cd}	8.77	4.15	4.05	3.39
7.8	log K_{Pb}	11.08	7.62	6.82	4.94
7.8	log K_{Cd}	9.91	6.83	6.43	4.59
	CL	21.1nM	25.1nM	150.2nM	1.923μM

Variation de $\log K = f(\text{pH})$



Techniques d'analyse utilisées:

- Complexations entre la MON et les métaux (Cd, Pb et Cu):
mesure par **DPASV** (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry)
de $[M]_{\text{labile}} = M^{i+} + M_{\text{inorganique}}$

=> propriétés de complexation des « quasi-particules »
(i.e. K vis-à-vis des métaux fortes)

- Interactions entre la MON et le proton:

 dosage acido-basique de la MON à partir d'un **stand de microtitration**

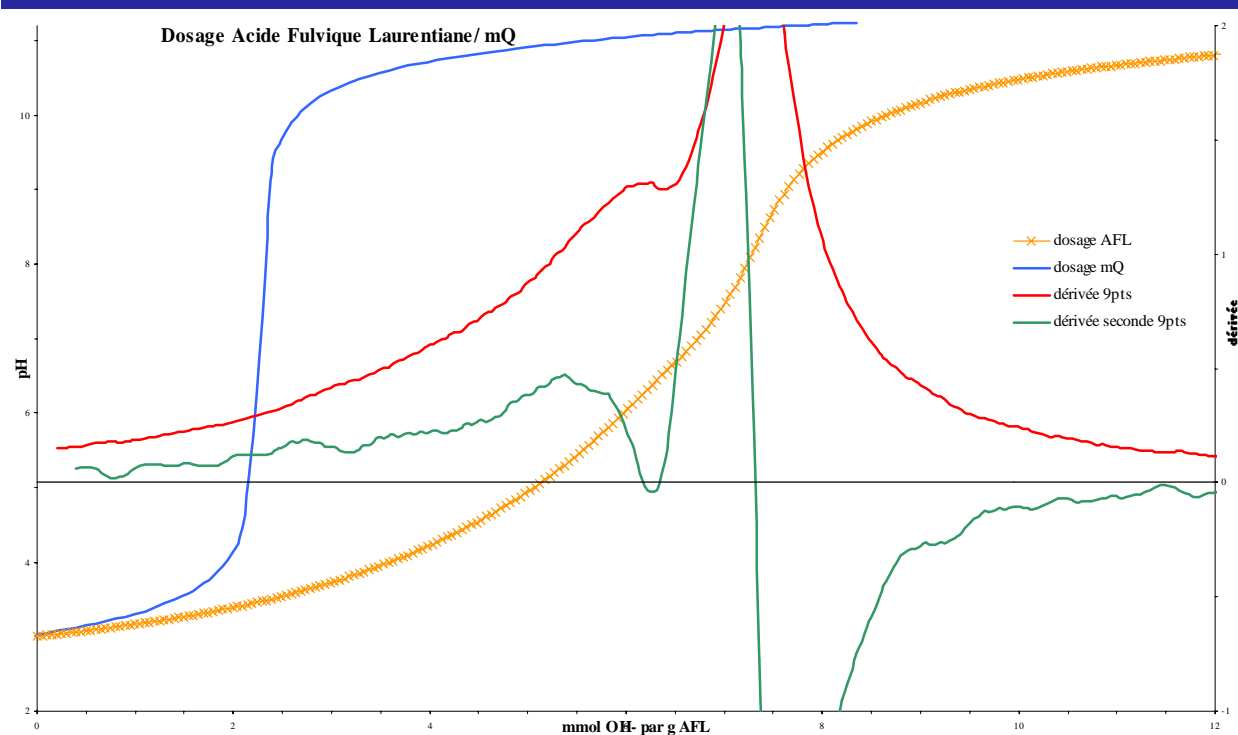
=> propriétés acido-basiques de « quasi-particules » spécifiques
(i.e. K vis-à-vis des métaux faibles)

Titration acido-basique de la MON:



- Dosage en mode monotone par HNO_3 0.2M:
 - ajouts de $10\mu\text{L}$ jusqu'à $\text{pH} = 2$,
- Rétrodosage en mode monotone par KOH 0.1M:
 - ajouts de $10\mu\text{L}$ jusqu'à $\text{pH} = 3$
 - ajouts de $5\mu\text{L}$ jusqu'à $\text{pH} = 11.25$
- Mesure de $\text{pH} = f([\text{OH}^-]_{\text{aj}})$ pour la MON
- Comparaison avec le dosage de l'eau MilliQ

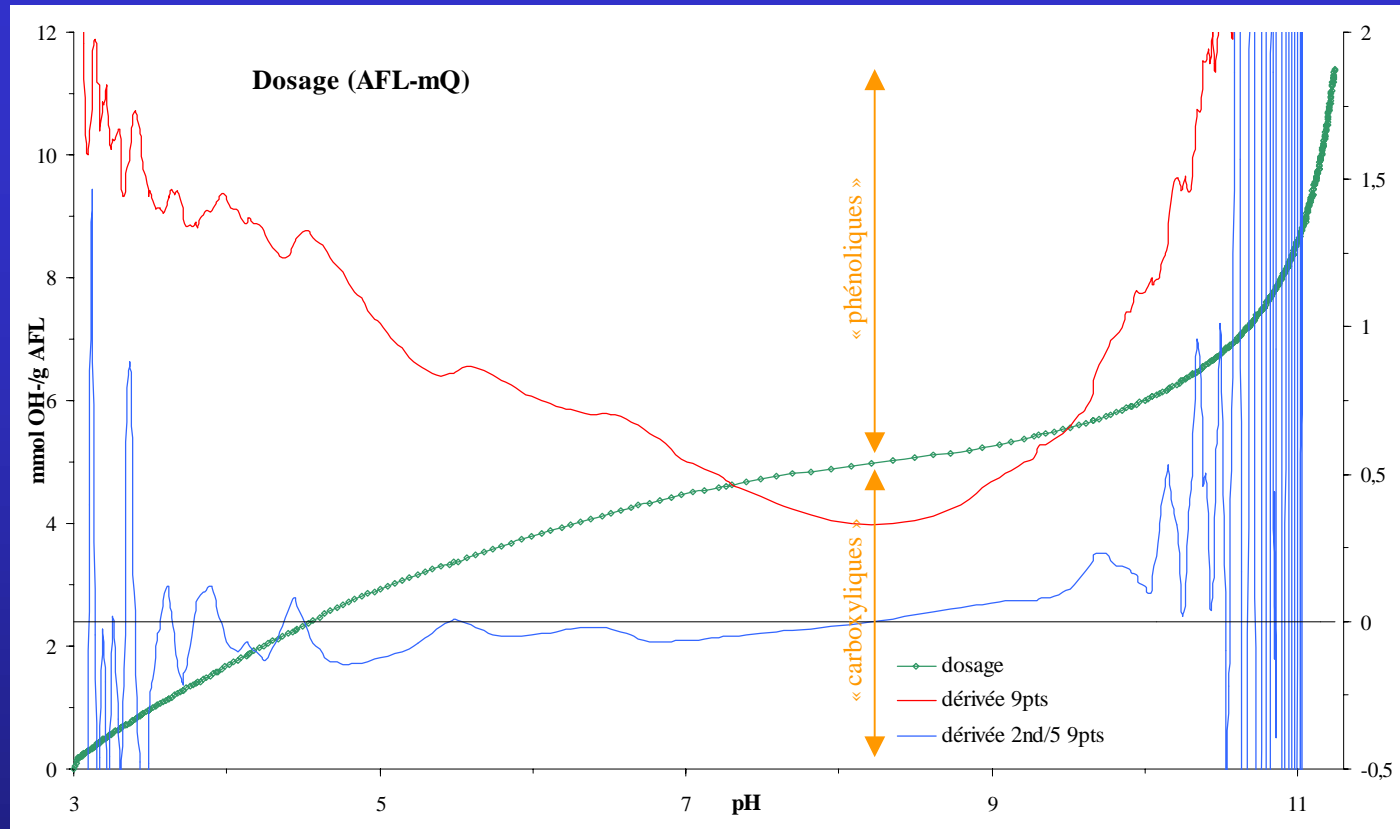
=> Temps moyen d'une expérience: 10h



Conditions expérimentales:

- Stand : 2 Titrino702 et 1 Titrino716 (Metrohm)
- logiciel de programmation: Tinet 2.4
- micro-électrode de verre: Mettler Toledo
- 20mL de solution, I constant (0.1M)
- cellule thermostatée à 25°C
- bullage sous N_2
- condition de stabilité: 0.5mV/min ou 120s
- dosage-rétrodosage: HNO_3 - KOH

Dosages acido-basiques d'acides fulviques (AFSR, AFL)



• Solutions:

- Acide Fulvique Suwannee River: 508.2ppm (I~0.1)
- Acide Fulvique Laurentian: 502.7ppm (I~0.1)

• Le tracé de $[OH^-]_{AF} - [OH^-]_{mQ} = f(pH)$ donne:

- l'acidité totale des Acides Fulviques
- le ratio « carboxyliques » / « phénoliques »

• Résultats: (3 expériences pour chaque AF)

Acide Fulvique	Acidité totale	« carboxyliques »	« phénoliques »
Suwannee River*	5.5mM/g AF	58%	42%
Laurentian	11.4mM/g AF	44%	56%

*: comparable aux résultats de Masini et al., 1998

Modélisation MINEQL-MultiSimplex:

=> «quasi-particules» spécifiques au proton (K faibles vis-à-vis des métaux)

Conclusions:

- Ajouts Logarithmiques + analyse par DPASV
=> balayage d'une large gamme de groupements complexants sur la MON
- Modèle discret utilisant des «quasi-particules» + calcul MINEQL-MultiSimplex
=> modélisation correcte des propriétés de complexation de la MON (nM au μM)

- Dosage MON-Pb , Cd (Cu) à différents pH

=> prise en compte des interférences
entre les différents métaux

=> détermination de

$$K_{\text{métaux-MON}} \neq f(\text{pH}, [\text{autres espèces}])$$

- Titrations acido-basiques de la MON

=> interactions MON- H^+

couplées avec MINEQL-MultiSimplex => modélisation des propriétés acido-basiques

Définition d'un «chimio-type» modélisant le comportement d'une
MON vis-à-vis des métaux et du proton

=> Données intégrables dans un modèle géochimique (MOCO-IFREMER)

« chimio-type » AFSR - (Pb,Cd)

pH		1: fort	2: moyen	3: faible	4: très faible
4.6	log K_{Pb}	9.73	4.6	4.2	3.4
4.6	log K_{Cd}	8.77	4.15	4.05	3.39
7.8	log K_{Pb}	11.08	7.62	6.82	4.94
7.8	log K_{Cd}	9.91	6.83	6.43	4.59
	CL	21.1nM	25.1nM	150.2nM	1.923 μM

Objectifs:

- Couplage avec des mesures de métaux par ISE et quenching de fluorescence:
=> sites complexants faibles de la MON ($\log K < 5$, $CL > 1 \mu M$)
- Utilisation de ce modèle pour des eaux naturelles (programme Seine-Aval2),
définition de leur « chimio-type »:
=> prévision de la spéciation de la MON (influence sur les métaux dissous: toxicité,
biodisponibilité) (collaboration: DEL/PC IFREMER)
- Étude de la variation de ce « chimio-type » après ultrafiltration tangentielle,
chromatographie d'exclusion et caractérisation par fluorescence 3D
(collaboration: LPTC Bordeaux)