

Université de Montréal

**DÉTERMINATION DE LA SPÉCIATION DU
SAMARIUM DANS L'ENVIRONNEMENT**

par

Ildephonse Nduwayezu

Département de chimie
Faculté des Arts et Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales en vue de l'obtention
du grade de maître ès sciences (M. Sc.) en chimie

Avril, 2016

© Ildephonse Nduwayezu, 2016

Résumé

Les éléments de terres rares (REEs) sont de plus en plus utilisés dans une multitude d'applications, notamment la fabrication d'aimants, de batteries rechargeables et les écrans de téléviseurs. Ils sont pour la plupart des métaux trivalents peu solubles dans les eaux naturelles. Comme pour les métaux divalents, le risque écologique des REEs est très probablement étroitement lié à leurs spéciations chimiques. Cependant, le comportement du samarium (Sm) dans les matrices environnementales est très peu connu et il n'existe actuellement aucune technique pour évaluer sa spéciation chimique. Dans cette optique, la technique d'échange d'ions (IET) sur la résine Dowex a été optimisée pour mesurer le samarium libre en solution. Les temps d'équilibre ont d'abord été déterminés pour des solutions tamponnées de samarium ($Sm\ 6,7 \times 10^{-8}\ M$; MES $1,0\ mM$; pH 6,0) en présence du nitrate de sodium (de $0,01\ M$ à $0,5\ M$). Pour ces diverses forces ioniques, l'équilibre thermodynamique n'est atteint que pour $NaNO_3\ 0,5\ M$. Un autre mode d'utilisation de la résine (mode dynamique) a donc été développé pour tenir compte des conditions environnementales et évaluer efficacement le samarium libre. Les impacts des ligands organiques tels le NTA, l'EDTA, le citrate, l'acide malique et l'acide fulvique Suwannee River Standard I (SRFA) ont été étudiés par l'IET en mode dynamique. Une grande corrélation a été trouvée plus entre les taux d'accumulation de samarium sur la résine d'échange pour différents rapports NTA : Sm, EDTA : Sm, SRFA : Sm et le samarium libre. Par contre, aucune corrélation significative n'a été observée pour les ligands citrate et acide malique compte tenu des complexes qu'ils forment avec le samarium et qui s'adsorbent aussi sur la résine Dowex. Les concentrations Sm^{3+} mesurées par la technique IET ont été fortement corrélées avec celles prédites par le modèle WHAM 7.0 en utilisant la constante de stabilité obtenue par titration de SRFA par extinction de la fluorescence. Par ailleurs, la formation de colloïdes de samarium en fonction du pH influe grandement sur la détermination du samarium libre et doit être prise en compte dans la spéciation du samarium. L'IET assisté par des techniques auxiliaires comme le dosage par extinction de la fluorescence et le SP-ICPMS pourrait être une technique utile pour évaluer les concentrations de Sm biodisponible dans les eaux naturelles.

Mots-clés : Samarium; spéciation; résine Dowex; Spectroscopie

Abstract

Samarium is present in several high technology products such as magnets, lasers, etc., however little is known about to what extent it can pollute environmental matrices. For divalent metals such as Cd, Cu and Ni, toxicity has often been closely correlated with the free ion concentration. Unfortunately, there are currently no techniques available for evaluating the speciation of samarium in environmental matrices. In this study, an economical and easy to use ion exchange technique (IET) using a resin has been studied for use in measuring free samarium. In order to optimize the IET for free samarium determinations, equilibrium times were first determined for pH buffered solutions of samarium (6.7×10^{-8} M Sm, 1.0 mM MES, pH 6.0) in the presence of different concentrations of sodium nitrate (NaNO_3 : 0.01 M to 0.5 M). Equilibrium was only attained for the highest concentration of NaNO_3 . Therefore, another technique using dynamic measurements on the Dowex resin was developed. Thus, the impacts of different organic ligands such as EDTA, citrate, malic acid and Suwannee River fulvic acid Standard I (SRFA) have been investigated using IET in dynamic mode. The calibration of the technique using different concentrations of NTA, EDTA, citrate, malic acid and fulvic acid (SRFA) allowed the determination of accumulation rates. Strong correlations were found between accumulation rates and the free samarium when using EDTA and NTA to control free samarium. The correlation was very low in case of citrate and malic acid suggesting that their complexes with samarium were adsorbed on the resin. Finally, fluorescence quenching titrations (FQT) and SP-ICPMS were used to determine samarium speciation. The free samarium determined by IET is strongly correlated to that calculated by WHAM 7.0 using the stability constant from FQT and that from Sonke (2006). However, the free Sm resulted from IEC-SP-ICPMS technique has been overestimated once compared to that found using VMinteq or WHAM 7.0 models. The Sm particulates determined by SP-ICPMS have demonstrated that pH has a great influence on Sm exchange on resin and has to be considered while measuring free samarium. Thus, the IET should be associated to other techniques such as fluorescence quenching titration and SP-ICPMS for evaluating the bioavailable Sm concentrations in natural waters.

Keywords : Samarium; speciation; resin Dowex; spectroscopy

Table des matières

Liste des tableaux.....	v
Liste des figures.....	vi
Liste des abréviations, des sigles et des acronymes.....	vii
Remerciements	x
Introduction.....	1
1. Samarium.....	2
1.1 Samarium dans l'environnement	3
1.2 Transport et mobilité.....	5
1.3 Toxicité et conséquences du samarium sur la santé des écosystèmes et des humains	7
1.4 Spéciation chimique du samarium	9
1.5 Objectifs	14
2. Théorie des méthodes analytiques employées pour les déterminations de spéciation chimique.....	15
2.1 Technique d'échange d'ion sur la résine.....	15
2.2 Fluorescence de la matière organique.....	17
3. Optimisation des techniques IET et SP-ICPMS	23
3.1 Technique d'échange d'ion par la résine	23
3.2 La technique SP-ICPMS	30
4. Publication	36
Speciation of a lanthanide (Sm) using an ion exchange resin	36
4.1 Abstract	37
4.2 Introduction.....	38
4.4 Experimental	40
4.5 Results and Discussion	44
4.6 Conclusions.....	55

4.7	Acknowledgments.....	56
4.8	Appendix.....	57
5.	Conclusion et perspectives	61
6.	Bibliographie	63

Liste des tableaux

Tableau 1. Spéciation chimique de samarium en présence de cations, d'anions et d'acide fulvique dans le fleuve Saint-Laurent.....	11
Tableau 2. Taux d'accumulation du samarium et la concentration de samarium libre en fonction du rapport ligand : Sm.....	27
Table 3. Instrument operating parameters	43
Table 4. Stability constants determined for interaction of the Suwannee River fulvic acid standard I with Sm at three different pH values.....	53

Liste des figures

Figure 1. Effet du pH sur la solubilité des REEs dans l'eau souterraine résultant de l'altération des roches.....	4
Figure 2. Abondances des REEs dans la croûte terrestre en fonction du nombre atomique.	6
Figure 3. Spéciation du samarium en fonction du potentiel (E) et du pH pour une solution de samarium de concentration nominale 0,1M.....	10
Figure 4. Variation de la constante de stabilité pour la complexation du Sm et du Nd par l'acide fulvique en fonction de la force ionique (A) à pH 7 et en fonction du pH à force ionique constante de 0.1 M (B).....	13
Figure 5. Technique d'échange d'ion sur la résine. La résine est un Dowex du type 50W-X8 qui contient surtout des groupements sulfoniques, faiblement complexant pour les métaux.	15
Figure 6. Diagramme mettant en exergue les signaux des deux formes (forme dissoute et particules) sous lesquelles se trouve le samarium en solution par la technique SP-ICPMS.....	21
Figure 7. Samarium adsorbé sur la résine en fonction du temps pour différents ligands : NTA pour les rapports NTA : Sm = 0,5; 1; 2; 5 et 10 (A); EDTA pour les rapports EDTA : Sm = 0,5; 1; 2 et 5 (B), citrate pour les rapports citrate : Sm = 0,5; 1; 2; 5 et 10 (C); acide malique pour les rapports acide malique : Sm = 0,5; 1; 2; 5 et 10 (D); acide fulvique standard I de concentrations : 0,5 mg. L ⁻¹ ; 1 mg. L ⁻¹ ; 2 mg. L ⁻¹ ; 5 mg. L ⁻¹ (E) et acide fulvique standard I de concentrations : 0,4 mg. L ⁻¹ ; 0,5 mg. L ⁻¹ et 1 mg. L ⁻¹ (F).	28
Figure 8. Données de fréquences déterminées par SP-ICPMS pour les particules de samarium en fonction de leur taille et du pH, la densité des particules étant prise égale à 7,1x10 ⁶ g. m ⁻³	32
Figure 9. Haute colonne (indiquée par la flèche rouge B) couplée à l'ICP-MS entrain de fonctionner en mode SP-ICPMS. (A) : Tube amenant la solution influente ; (C) : tube en téflon acheminant la solution effluente vers D ; (D) : Chambre de nébulisation ; (E) : tube évacuant le liquide résiduel résultant de la nébulisation (E).....	33
Figure 10. Évolution de la concentration de samarium dissous (A) et du samarium libre (B) en fonction du rapport EDTA : Sm par les techniques SP-ICPMS et IEC-SP-ICPMS.....	33

Figure 11. Particules de samarium en fonction du rapport EDTA : Sm selon les techniques SP-ICPMS et IEC-SP-ICPMS.....	35
Figure 12. Samarium concentrations in the ion exchange effluent as a function of time. Inset: Effluent concentrations for longer times (up to 12 hours). Sm concentrations in the influent are shown by the dashed horizontal line.....	45
Figure 13. Samarium effluent concentrations as a function of ionic strength for experimental solutions containing 6.7×10^{-8} M of samarium at pH 6.0 (buffered using 1.0 mM MES). Ionic strengths : 1.0×10^{-2} M, 2.0×10^{-2} M, 5.0×10^{-2} M, 1.0×10^{-1} M and 5.0×10^{-1} M NaNO_3 . Sm concentrations in the influent are shown by the dashed horizontal line. Error bars, where visible, correspond to standard deviations (N=3).....	46
Figure 14. Samarium effluent concentrations as a function of the resin mass: 10.0 mg, 2.4 mg and 1.1 mg for experimental solutions containing 6.7×10^{-8} M of samarium and 10^{-2} M NaNO_3 at pH 6.0 (buffered using 1.0 mM MES). Sm concentrations in the influent are shown by the dashed horizontal line. Error bars, where visible, correspond to standard deviations (N=3)...	47
Figure 15. Samarium adsorbed to the ion exchange resin as a function of time..	48
Figure 16. Accumulation rate of Sm on the resin as a function of: (A) calculated Sm^{3+} concentrations in the presence of NTA and EDTA, (B) calculated Sm^{3+} in the presence of citrate and malic acid; (C) the sum of Sm^{3+} and Sm-L concentrations (L = citrate or malic acid)..	49
Figure 17. Accumulation rate of Sm on the Dowex resin as a function of (A) the fulvic acid concentration; (B) the concentration of free samarium determined in the absence (pink points) and the presence (black points) of the SRFA. Experiments were performed in nominal solutions containing 0 to 10 mg. L^{-1} of SRFA, 10^{-2} M NaNO_3 and for which the pH was adjusted to 6.0 using MES, 1.5 M HNO_3 or 2.0 M NaOH . Rates were either determined from a single time point (120 min.) or from multiple time points (30, 60, 90, 120 min.) using different total Sm concentrations (6.7×10^{-8} M, 1.3×10^{-7} M, and 6.7×10^{-7} M).....	51
Figure 19. Free samarium determined by the IET technique as a function of free samarium determined from equilibrium constants obtained from fluorescence quenching titrations.....	54
Figure 20. Samarium colloids as a function of pH, as quantified by SP-ICPMS. Raw data are provided in the Appendix (Fig. A3).....	55

Liste des abréviations, des sigles et des acronymes

a.u : arbitrary unit	IHSS : Société Internationale des Substances Humiques (<i>International society of humic substances</i>)
AF : Acide fulvique	inf : influent
BDH : <i>British Drug Houses</i>	<i>K</i> : Constante de stabilité
BLM : Modèle du ligand biotique (<i>biotic ligand model</i>)	kDa: kilodalton
Cps : Comptes par seconde	<i>K_{so}</i> : Constante de solubilité
DGT : Technique du gradient de diffusion (<i>diffusion gradient technique</i>)	L: Ligand
DL : Dextrogyre-Lévogyre	μL : Microlitre
DOM : Matière organique dissoute (<i>Dissolved organic matter</i>)	M : Métal
E : Potentiel	M : Micromolaire
EDTA : Étylènediaminetétracétique (sel disodique)	M : Molaire
eff : effluent	MES : acide 2-(N-morpholino)ethanesulfonique
EPA : Agence Américaine de Protection de l'Environnement (<i>American environmental protection agency</i>)	mg : milligramme
Fig. : Figure	min : minute
FQT : Dosage par extinction de la fluorescence (<i>fluorescence quenching titration</i>)	ML : Complexe du métal – ligand
g: gramme	mL : Millilitre
I : Intensité	mM : Millimolaire
ICPMS : Plasma Couplé par Induction avec un analyseur en Spectrométrie de Masse (<i>Inductively coupled Plasma-Mass spectrometry</i>)	mol : mole
IEC-SP-ICPMS : Échange d'ion sur la résine couplé à SP-ICPMS	MΩ : Mégaohm
IET : Technique d'échange d'ion (<i>ion exchange technique</i>)	NIST : Institut national des standards et de la technologie (<i>National institute of standards</i>)
	nm : nanomètre
	nM : Nanomolaire
	NOM : Matière organique naturelle (<i>natural organic matter</i>)
	NP : Nanoparticule

NTA : Acide nitrilotriacétique
(*nitrilotriacetic acid*)
pH : potentiel d'hydrogène
PLM : Perméation à travers une membrane
(*permeation liquid membrane*)
pM : picomolaire
pmol : picomole
ppb: partie par billion
ppt: partie par trillion
PTFE : Polytétrafluoroéthylène
PVC : Polychlorure de vinyle
(*polyvinyl chloride*)
REE : Élément de terre rare (*rare earth element*)
r_i: rayon ionique
rpm : *Rotation per minute*

SP-ICPMS : ICPMS en mode Simple
particule (*Single particle inductively
coupled Plasma-mass spectrometry*)
SRFA: Acide fulvique de la Rivière
Suwannee standard I (*Suwannee river fulvic
acid standard I*)
SRHA : Acide humique de la Rivière
Suwannee standard II (*Suwannee river
humic acid standard I*)
t_{eq}: temps d'équilibre
v/v: volume par volume
V: Volt
VMinteQ : *Visual MinteQ*
W: *Watt*
WHAM : *Windermere Humic Acid Model*
Z : Numéro atomique
 λ : Coefficient de partition

Remerciements

Ce travail est le fruit de multiples efforts. Je tiens à remercier mon Directeur Kevin Wilkinson pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche. Son sens d'écoute, son encadrement, ses conseils, ses encouragements sans égal ont été le reflet d'un environnement propice pour l'accomplissement de mes travaux de recherche.

Je voudrais exprimer également ma profonde gratitude au professeur Scott Smith de l'Université Wilfrid Laurier pour avoir accepté de modéliser nos données de titration par extinction de la fluorescence.

Je remercie également Madjid Hadioui pour son support théorique et technique. Ses conseils et ses critiques ont guidé mes réflexions tout au long de mes travaux.

La vie dans un groupe est similaire à celle dans une famille. Mes remerciements reviennent donc à mes collègues étudiants : Fatemeh Mostafavirad, Taraneh Javanbakht, Leosveys Diaz, Houda Al Harrak, Justine-Anne Rowell, Laurie Frechette-Viens, Sébastien Maillette, Élise Morel, Trevor Theoret et bien d'autres. Leurs encouragements ont été grandement appréciés et m'ont permis d'aller plus loin dans mon travail.

Enfin, ma reconnaissance revient à ma femme Lydie Mukangabo et nos enfants Brice Uwayezu Rumuri et Sarah Queen Nduwayezu. Sans eux, le quotidien m'aurait été très difficile. Qu'ils trouvent à travers ce travail, le fruit des efforts concertés.

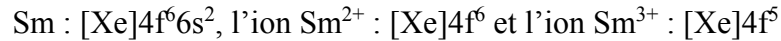
Introduction

L'industrie des minéraux et des métaux dans le Nord du Québec est un des points forts pour l'économie de la province. Ces dernières années, les métaux de terres rares (REEs) ont particulièrement retenu l'attention de diverses multinationales du fait de leurs applications diverses en technologies. Cette classe de métaux regroupe des éléments de terres rares communément appelés lanthanides qui comprennent 15 métaux (du lanthane au lutétium), et des métaux aux propriétés similaires tels que l'yttrium et le scandium [1]. Depuis que la Chine a imposé des restrictions sur les exportations des REEs, de nombreux pays y compris le Canada cherchent à combler cette lacune [1, 2]. Cependant, dans la perspective de développement durable, les risques écologiques advenant la mise en place de telles exploitations ne sont pas connus. En effet, ces risques nécessitent une bonne connaissance des concentrations d'exposition. Or, pour les métaux, il est bien connu que ce n'est pas les concentrations totales qui sont importantes, les métaux se retrouvant sous la forme de plusieurs complexes [3] d'où la prise en compte de leur répartition dans leurs différentes formes (spéciation chimique) pour les déterminations de risques dans différentes conditions chimiques des matrices environnementales.

Cette étude se consacrera à développer et optimiser la technique d'échange d'ion (IET) appliquée aux déterminations de la spéciation de samarium. Elle s'attèlera, en introduction, à la biogéochimie du samarium pour fournir des bases théoriques pour la bonne compréhension de sa réactivité, sa mobilité, sa biodisponibilité ainsi que sa toxicité. La partie expérimentale consistera entre autres, à déterminer le rôle de la force ionique, du pH et de la présence de la matière organique sur la spéciation du samarium. D'autres techniques auxiliaires comme le dosage par extinction de la fluorescence (FQT : Fluorescence quenching titration) et l'analyse en mode particule simple par spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (SP-ICPMS) sont également mises à profit pour appuyer l'IET dans la spéciation du samarium.

1. Samarium

Le samarium est un élément de terre rare ou lanthanide de numéro atomique $Z = 62$ découvert par un chimiste français : Paul Émile Lecoq de Boisbaudran qui l'isola d'un oxyde/hydroxyde, le samarskite en 1879. Il appartient à la série des lanthanides de numéros atomiques 57 à 71 c.-à-d. du lanthane au lutétium dont les propriétés physico-chimiques sont similaires. À cette série s'ajoute l'yttrium et le scandium qui affichent des propriétés similaires. Le samarium comporte trois isotopes plus stables ^{147}Sm , ^{148}Sm et ^{149}Sm et quatre isotopes moins stables ^{144}Sm , ^{150}Sm , ^{152}Sm et ^{154}Sm . Les propriétés physico-chimiques du samarium sont beaucoup liées à sa configuration électronique [2, 4] :



La formation du samarium (IV) n'est thermodynamiquement pas possible. En effet, les électrons 4f sont plus proches et plus attirés par le noyau que ceux de 5f (pour les actinides) et donc moins disponibles, d'où le samarium comme la plupart des lanthanides sont moins enclins à s'engager dans des liaisons covalentes. Les lanthanides qui peuvent avoir l'état d'oxydation IV sont le cérium, praséodyme, le dysprosium et l'holmium et font donc exception [5].

Le samarium comme d'autres éléments de terres rares plus connus sous le nom de 'lanthanides' ont retenu l'attention de la communauté scientifique ces dernières décennies du fait de leurs applications en électronique, dans l'industrie, en agriculture et en médecine. Le samarium est principalement utilisé sous forme d'aimants samarium-cobalt [6]. Ces derniers sont caractérisés par une haute aimantation permanente au même titre que les aimants dérivés des alliages du néodyme, ont la particularité d'être moins sensibles à la démagnétisation et résistent aux hautes températures [7]. Le samarium sert pour la capture de neutrons dans les réacteurs nucléaires et est aussi présent dans divers autres domaines comme l'électronique : condensateurs céramiques sous forme d'oxyde où il joue le rôle de diélectrique. Le samarium est aussi utilisé dans les alliages de la batterie [8].

1.1 Samarium dans l'environnement

On trouve peu de samarium dans la nature, car il est présent en petites quantités dans les roches. Les sols qui se sont formés à partir de la roche ignée basique, roche ignée acide, le grès et le schiste sont plus riches en terres rares avec des teneurs, allant de 174 mg kg^{-1} à 219 mg kg^{-1} , que les sols provenant de lœss et de la roche calcaire dont les concentrations de terres rares sont plus faibles (137 mg kg^{-1} à 174 mg kg^{-1}) [9]. La teneur en terres rares et donc en samarium diminue en fonction du matériau de base dans l'ordre suivant: granite quaternaire, basalte, grès pourpre et grès rouge.

Les minéraux les plus courants (oxydes, carbonates, phosphates ou silicates) et les plus exploités pour le samarium proviennent des dépôts de carbonatite ou de granite (roches magmatiques) tels que l'euxenite, le samarskite, la bastnaésite ou la monazite utilisée comme engrais phosphoré. L'abondance relative du samarium est de 0,8 - 0,9% dans la bastnaésite, 4,9% dans la monazite, 1,1% dans les xénotime et 2,8 - 3,9% dans les latérites [8, 10]. La monazite peut par exemple libérer les métaux traces Al, Ba, Be, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn et le dioxyde de thorium (La monazite contient 4 à 10% de l'oxyde de thorium (ThO_2)) [11]. Quand ces minéraux sont contenus dans une matrice de carbonate, ils sont à l'origine de l'augmentation du pH des eaux et des sols alors que leurs minéraux dans des matrices comportant des sulfures vont contribuer à réduire le pH par la formation de l'acide sulfurique [8]. L'autre source du samarium est l'altération des roches (roches métamorphiques). La distribution spatiale et temporelle du samarium en solution et/ou dans la phase solide dépend de l'étendue de l'altération chimique et les interactions eau-roche [12, 13]. En raison de la solubilité relativement faible de certains composés inorganiques des REEs, de leur affinité pour les sédiments et les matières en suspension, et de leur tendance à former des complexes avec les ligands inorganiques et organiques, les concentrations d'ions libres de samarium et d'autres REEs dans les eaux douces naturelles sont très faibles (du pM au nM) [14]. Dans l'eau souterraine, le pH contrôle le plus les concentrations des REEs. En effet, dans l'eau acide résultant du phénomène de désagrégation de roches, les concentrations des REEs dissous sont plus grandes alors qu'elles sont plus petites dans la zone de pH 6 - 8 suite aux précipitations de carbonates, d'hydroxydes et formation de complexes $\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-$ avant d'augmenter plus légèrement aux pH plus basiques (Fig. 1) [15].

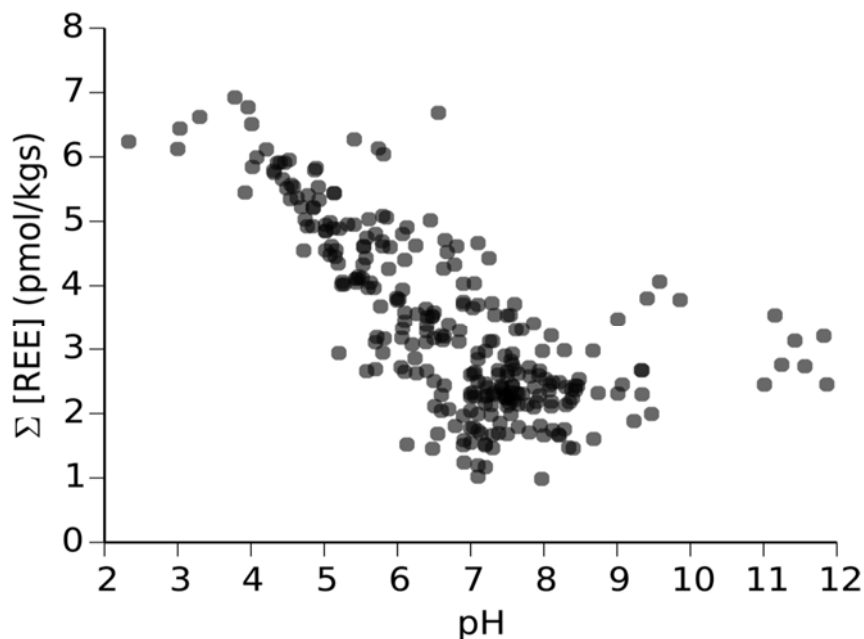


Figure 1. Effet du pH sur la solubilité des REEs dans l'eau souterraine résultant de l'altération des roches [14, 15].

Les sources anthropiques du samarium sont liées aux usages des produits du samarium : par exemple, les alliages samarium – cobalt utilisés dans des aimants, les nitrates, les chlorures et les hydroxydes. Par ailleurs, les études récentes ont montré que la combustion de fossiles et la métallurgie contribuaient grandement aux émissions de terres rares dans les sols, les eaux, l'air et le biote. Les REEs s'accumulent également dans les sols à travers les engrais minéraux (phosphorés, etc.), le phosphogypse, des boues d'épuration, les cendres d'incinération et les dépôts atmosphère [14, 16].

Les activités anthropiques telles la prospection, l'exploitation des gisements miniers et l'utilisation des minéraux du samarium sont la source principale du samarium. En général, le samarium et les REEs sont rejetés dans l'environnement notamment par les industries productrices d'essence (catalyseur pour craquage, additifs). Les rejets d'équipements électroménagers (télévision, etc.) contribuent à la pollution des matrices environnementales par

le samarium. Celui-ci s'accumule graduellement dans le sol et dans les eaux d'où les concentrations en samarium et en d'autres REEs chez l'homme, les animaux et les récepteurs écologiques vont augmenter. Les minéraux de samarium en cours de purification, peuvent également libérer d'autres métaux traces susceptibles de causer la toxicité à l'homme et à l'environnement [14, 16, 17].

1.2 Transport et mobilité

Il est connu que la mobilité du samarium est liée au pH, à la matière organique et les colloïdes [18]. La mobilité du samarium et celle du néodyme (ou d'autres REEs) sont quasiment semblables d'où ils affichent un même comportement géochimique : ils peuvent se substituer dans les roches car les rapports Sm/Nd (égaux chaque fois à 3) sont peu différenciés dans les systèmes géologiques. Dans la croûte terrestre, le samarium avec son numéro atomique pair est plus abondant que ses homologues REEs qui l'encadrent (Pm et Eu) c.à.d. avec nombres atomiques impairs [16] (Fig.2). Cette similarité des rayons ioniques dans l'échange de samarium et d'autres REEs a été confirmée par divers auteurs [16]. En effet, les REEs peuvent être incorporés dans le réseau cristallin d'autres minéraux par échange isomorphe. Un tel remplacement isomorphe pourrait aussi avoir lieu assez facilement entre les ions des REEs et ceux de calcium Ca^{2+} en raison de leurs rayons ioniques similaires. En fait, les minéraux de calcium, en particulier ceux des roches en formation telles que l'amphibole, le pyroxène, l'apatite et la fluorine, ont concentré des REEs dans la croûte terrestre au cours des processus magmatique et hydatogénétique, alors que de nos jours une quantité considérable de terres rares existent sous la forme de carbonates dans le sol [16].

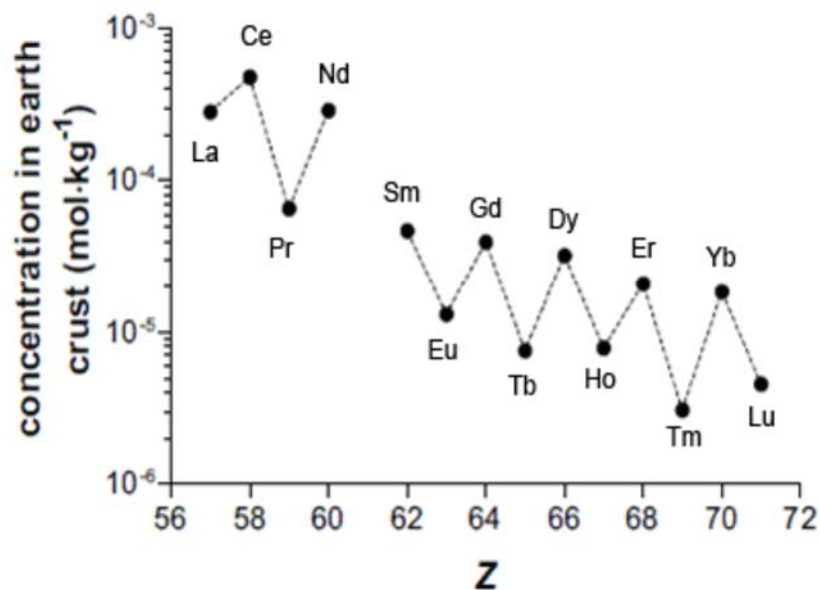


Figure 2. Abondances des REEs dans la croûte terrestre en fonction du nombre atomique [19].

D'autres études ont montré que les abondances des REEs étaient beaucoup plus élevées dans la couche supérieure de la croûte terrestre continentale (146,1 mg kg⁻¹) et l'ensemble de la croûte continentale (144,3 mg kg⁻¹) que dans la chondrite (2,48 mg kg⁻¹). En outre, le cycle géochimique du samarium et des REEs dans les roches ignées, roches sédimentaires et métamorphiques est contrôlé par les minéraux accessoires ou secondaires tels le zircon, le mélange zircon-apatite, la monazite, le xénotime ou les minéraux phosphatesulfate d'aluminium [20-22]. Ces minéraux sont généralement résistants aux érosions et se présentent sous forme d'inclusions dans les phases minérales mineures et majeures. L'extraction des terres rares est un processus complexe qui implique la séquestration de ces éléments par les différents minéraux secondaires et tertiaires.

Selon Evans [23], le samarium est insoluble sous la forme de carbonates, d'hydroxydes, de phosphates et de fluorures. Les facteurs influençant l'adsorption, la solubilité, le transport, l'érosion et les différentes transformations du samarium dans les sols sont l'activité des microorganismes et la production, la dissolution, le mouvement et la précipitation de composés

organiques. En effet, les bactéries, les hyphes et les racines des plantes en couvrant la surface des minéraux phosphatés de Sm, peuvent produire l'acide oxalique/oxalate capable de solubiliser ces minéraux ci-dessus et favoriser le déplacement de ces minéraux [24, 25].

Par ailleurs, des études montrent que la complexation par des sidérophores permet au samarium et d'autres REEs de se mobiliser pour éventuellement être bioaccumulés par les cellules de microorganismes. La nature de la matière organique produite par les microbes et interagissant à l'interface fluide-roche aura une forte influence sur la séquestration, complexation et précipitation des métaux à l'intérieur de leurs membranes respectives. Par exemple, l'absorption de terres rares dans les cellules des bactéries *Arthrobacter luteolus* est élevée, et le fractionnement du samarium, repris dans un matériau cellulaire de *Arthrobacter luteolus* est également très fort [24]. Selon ces auteurs, les acides organiques de bas poids moléculaire sont dominants dans la solubilisation des REEs légers, et ils augmentent leur disponibilité et leur absorption par les plantes. Certains auteurs ont montré que le fractionnement ne se produisait pas lors de l'absorption des REEs dans la rhizosphère, mais plutôt pendant le transport et le dépôt dans les tissus végétaux [26]. D'autres auteurs ont suggéré que le fractionnement des REEs se produisait soit dans la rhizosphère ou dans les tissus de la plante, par réaction avec des ligands organiques [27]. Une comparaison des teneurs en REEs dans des échantillons de plantes et du sol montre que les REEs légers et ceux de masses molaires moyennes sont plus accumulés dans les plantes que les REEs lourds [28].

1.3 Toxicité et conséquences du samarium sur la santé des écosystèmes et des humains

Peu d'informations sont disponibles sur la biodisponibilité de Sm dans les écosystèmes. Les risques écologiques de samarium sont liés au transfert de Sm des matrices environnementales aux organismes vivants ainsi que les effets toxiques. Des études récentes ont montré que les concentrations du samarium et des REEs augmentaient dans l'hydrosphère et dans l'eau du robinet [29]. En outre, les terres rares s'accumulent dans le sol, plantes et lichens autour des zones minières [30, 31] où ils peuvent affecter l'embryogenèse de l'oursin [32]. Leur

présence dans les déchets miniers nécessite des évaluations de risques écologiques, reflète des mesures de mitigation tels que le recyclage de métaux, la réhabilitation des terrains contaminés, etc. Certes, la mise en place de technologies efficaces pour la collecte, la séparation et la récupération générerait des économies et permettrait d'éviter leur dispersion dans les matrices environnementales à partir desquelles ils migrent dans différents maillons de la chaîne alimentaire [31, 33].

Le samarium et les autres REEs sont toxiques pour les animaux principalement à cause de la similarité de leur rayon ionique avec le calcium ($r_{i_Sm} = 96,4 \text{ pm}$, $r_{i_Ca} = 99 \text{ pm}$). En effet, le samarium peut se substituer au calcium dans certaines fonctions telles que le transport du potassium et sodium dans les cellules, les interactions hormonales, les communications intercellulaires, les contractions musculaires, etc. Boutin [34] a démontré que les effets toxiques du samarium et des autres REEs sur la germination des plantes (*Asclepias Syriaca*, *Desmodium Canadense*, *Panicum Virgatum* et *Raphanus Sativus*) étaient minimes contrairement aux effets sur la biomasse qui étaient plus prononcés. Des tests de toxicité de samarium et d'autres REEs effectués sur des sauterelles indigènes nourries de laitues contaminées ont montré des effets toxiques à court terme à des doses élevées. Ces études démontrent la problématique de l'exploitation et l'utilisation du samarium et des REEs en général [34].

Pour le moment, il subsiste une compréhension insuffisante de la prise en charge du samarium et des REEs ainsi que leurs effets sur les humains et les récepteurs écologiques car la plupart des études toxicologiques et épidémiologiques ont plutôt été centrées sur l'ensemble des lanthanides que sur des éléments individuels de ce groupe. Toutes les données toxicologiques relatives au samarium sont déduites des concentrations totales respectives des REEs. Cependant, plusieurs études s'accordent à dire que l'ion libre d'un métal est responsable des effets toxiques dans les organismes vivants. La bonne compréhension de la biodisponibilité et de la toxicité des REEs, le samarium entre autres, est donc l'apanage de leur spéciation chimique [35].

1.4 Spéciation chimique du samarium

La spéciation du samarium comme celle des autres REEs dans l'environnement est régie par le pH, les conditions redox, l'oxygène, la matière organique (NOM), les colloïdes (en partie constitués par les minéraux argileux [36]) ainsi que les communautés microbiennes. Les bactéries (exemple : *Leptothrix*, *Bacillus subtilis* et *Escherichia coli*) ont également un rôle déterminant dans la spéciation à travers différents processus caractérisés par des réactions redox, de complexation, de précipitation, et de dissolution. Malheureusement, il y a très peu d'études qui ont porté sur la spéciation des REEs et du samarium en particulier.

Une quantité considérable de samarium et d'autres terres rares existent dans les sols, sous la forme de carbonates [1] alors qu'en milieu aquatique, les complexes organiques de samarium et des autres REEs prédominent. Selon plusieurs études, les complexes de samarium et des autres REEs avec les acides humiques et fulviques dominent en milieu aquatique. En effet, les complexes avec les acides humiques et les acides fulviques sont prépondérants dans l'eau douce (83 - 100%) alors que dans l'eau salée (océans), les complexes avec les carbonates dominent (70 - 96%) dépendamment de la concentration en carbone organique dissous [37]. Dans les conditions oxiques, suboxiques et même anoxiques, l'état d'oxydation prépondérant pour Sm est +III. L'état d'oxydation +II du samarium ne peut pas coexister avec l'eau à l'équilibre (Fig. 3).

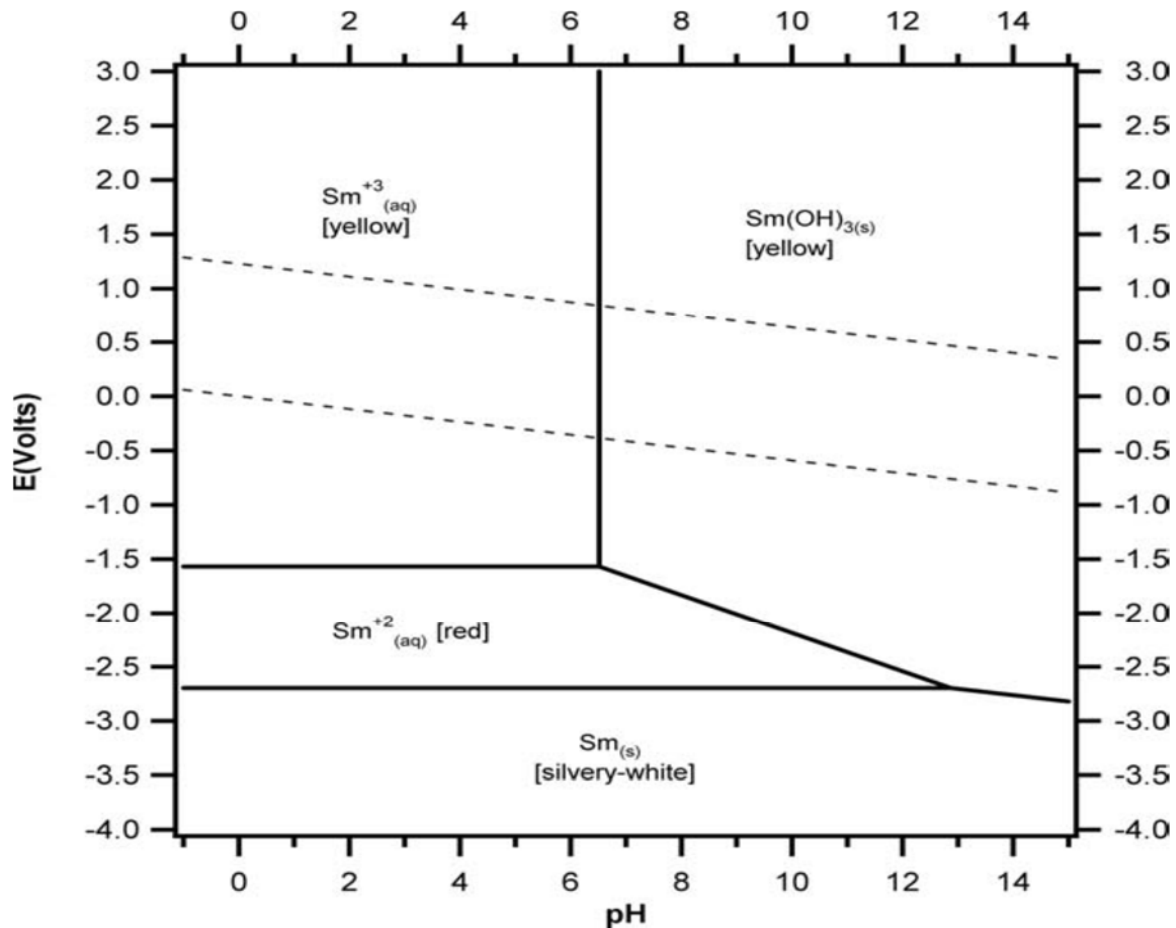


Figure 3. Spéciation du samarium en fonction du potentiel (E) et du pH pour une solution de samarium de concentration nominale 0,1M. Les lignes en pointillés indiquent les limites de stabilité de l'eau [38].

En absence de matière organique, les complexes de Sm avec les carbonates sous forme de $\text{Sm}(\text{CO}_3)^+$ sont dominants dans un grand nombre de conditions naturelles [39]. Pour les pH acides, la forme libre Sm^{3+} peut être prépondérante. Aux pH très acides, on peut trouver les formes Sm^{3+} et $\text{Sm}(\text{SO}_4)^+$. Au pH 10, les produits d'hydrolyse peuvent dominer : $\text{Sm}(\text{OH})_2^+$, $\text{Sm}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$, et $\text{Sm}(\text{OH})_4^-$ [40]. Pour une eau atypique du fleuve Saint-Laurent où le pH est de 7,6 et la concentration de samarium 1×10^{-9} M, acide fulvique $5,2 \text{ mg. L}^{-1}$ en tenant compte des concentrations des différents cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , etc.) et celles des anions (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , tc.), la spéciation du samarium déterminée par le modèle WHAM 7.0 donne des concentrations d'espèces chimiques comme le montre le tableau 1.

Tableau 1. Spéciation chimique de samarium en présence de cations, d'anions et d'acide fulvique dans le fleuve Saint-Laurent. Concentration nominale de Sm : 1×10^{-9} M; acide fulvique : 5,2 mg. L⁻¹, pH = 7,6.

Espèce	Concentration (M)	%
Sm ³⁺	$2,27 \times 10^{-13}$	$2,27 \times 10^{-2}$
SmOH ²⁺	$4,25 \times 10^{-14}$	$4,25 \times 10^{-3}$
Sm(CO ₃) ²⁻	$2,41 \times 10^{-15}$	$2,41 \times 10^{-4}$
SmCO ₃ ⁺	$1,24 \times 10^{-13}$	$1,24 \times 10^{-2}$
Sm(HCO ₃) ²⁺	$1,44 \times 10^{-15}$	$1,44 \times 10^{-4}$
SmSO ₄ ⁺	$7,23 \times 10^{-16}$	$7,23 \times 10^{-5}$
Sm(SO ₄) ₂ ⁻	$1,15 \times 10^{-19}$	$1,15 \times 10^{-8}$
SmF ²⁺	$1,14 \times 10^{-15}$	$1,14 \times 10^{-4}$
Fraction de Sm liée à l'acide fulvique	$9,99 \times 10^{-10}$	$\approx 1,00 \times 10^2$

Diverses techniques ont jusqu'aujourd'hui été utilisées pour la spéciation chimique des métaux mais elles présentent toutes des limitations [41]. Parmi les techniques analytiques disponibles pour la spéciation dynamique (mesures d'une fraction des complexes labiles plus le métal libre), on compte la voltampérométrie, la technique du gradient de diffusion en couche mince (DGT), l'échange de ligand couplé à la voltampérométrie cathodique inverse. D'autres techniques sont plus appropriées pour les mesures d'ions libres : les électrodes sélectives, les techniques des membranes de Donnan et la perméation à travers une membrane (PLM en anglais) [42]. Cependant, ces techniques analytiques sont relativement peu adaptées à la détermination des lanthanides aux milieux naturels car elles ne sont pas suffisamment spécifiques ou sensibles, les concentrations en milieu naturel étant de l'ordre des ppt ou des nM. De plus, ces techniques ne sont pas exemptes d'interférences comme la matière organique naturelle en solution qui peut s'adsorber sur la surface des électrodes [43]. En outre, la voltampérométrie inverse anodique et la DGT en couche mince détectent les espèces labiles et les ions libres alors que l'électrode sélective mesure les ions métalliques libres (excepté le Cu²⁺) mais manque de sensibilité dans les milieux non tamponnés. Due à son importance vis-à-vis de

la biodisponibilité des métaux, le développement de techniques adéquates pour la détermination des concentrations de l'ion libre est donc très important.

Les modèles tels que le WHAM et VMinteq permettent de faire des prédictions de la spéciation du samarium en fonction des critères de qualité de l'eau (pH, alcalinité, DOM, etc.) en considérant que le scénario étudié est dans un état d'équilibre chimique. Ces modèles intègrent donc des constantes thermodynamiques entre les métaux et les sites spécifiques. Cependant, pour les REEs, il n'y a pas de connaissances complètes sur les constantes d'équilibre pour tous les complexes possibles et il n'est pas sûr que les milieux sont en équilibre, en particulier pour des milieux environnementaux complexes.

Par ailleurs, la modélisation des concentrations de samarium libre obtenu par la spéciation de Sm en présence de l'acide fulvique (SRFA) requiert la détermination de la constante de stabilité (K) liée à la complexation du samarium par le SRFA dans des milieux environnementaux de composition précise. La détermination de K dans la présente étude est importante du fait que très peu d'études fournissent des constantes de stabilité en lien avec la complexation du samarium par le SRFA en fonction du pH et de la force ionique. Cependant, Sonke et Salters [44] ont fait quelques déterminations de K pour les REEs dont le samarium et le néodyme en fonction du pH et/ou de la force ionique comme le montrent les figures 4A et 4B.

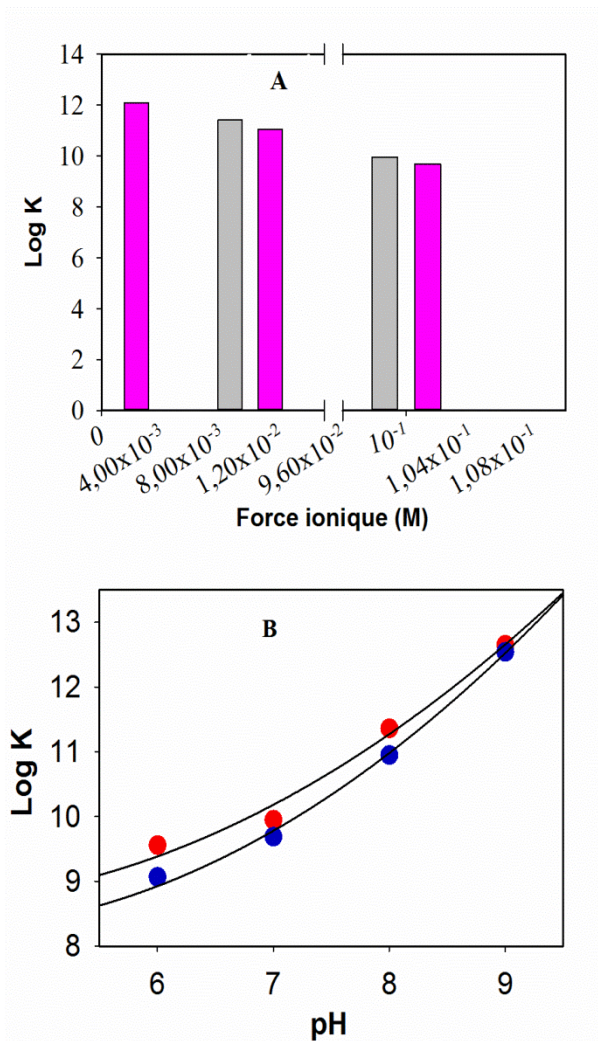


Figure 4. Variation de la constante de stabilité pour la complexation du Sm et du Nd par l'acide fulvique en fonction de la force ionique (A) à pH 7 et en fonction du pH à force ionique constante de 0.1 M (B).

Il existe donc peu de données sur les constantes de stabilité Sm - acide fulvique d'où il est impératif de les déterminer par des techniques adéquates afin de procéder aux modélisations ci-dessus.

La détermination de la concentration de l'ion libre permet d'évaluer la biodisponibilité du samarium. En effet, l'ion libre est responsable des effets toxiques comme l'a démontré le

modèle du ligand biotique (BLM en anglais). Il n'existe pas de méthodes adéquates de détermination de concentration de l'ion libre. Cependant, la technique d'échange d'ion (IET) sur colonne peut potentiellement être utilisée pour les déterminations de l'ion métallique libre même en milieu complexe comportant plusieurs types de métaux, de ligands organiques ou inorganiques. Diverses optimisations de la technique ainsi que d'autres techniques auxiliaires sont néanmoins nécessaires pour déterminer le samarium libre à partir des concentrations de samarium adsorbé sur la résine d'échange ionique.

1.5 Objectifs

Notre étude s'articulera donc autour de 4 objectifs principaux pour développer une méthode permettant de déterminer la concentration du samarium libre dans les matrices environnementales:

1°) Détermination du temps nécessaire avec la technique d'échange d'ion pour atteindre l'équilibre entre les résines d'échanges ioniques et les solutions contenant le samarium. Les mesures de la percolation des solutions de samarium à travers la résine seront faites en fonction de différentes concentrations du samarium, de la force ionique et de la concentration des ligands synthétiques et naturels;

2°) Détermination des taux d'échange (taux d'accumulation) du samarium sur la résine en considérant différents ligands et différents rapports ligand : samarium pour déduire la concentration du samarium libre dans les solutions synthétiques;

3°) Confrontation des résultats de la spéciation du samarium par la technique d'échange d'ion (IET) et ceux calculés à partir de la constante de stabilité fournie par le dosage par FQT ou en utilisant les modèles de spéciation (par exemple : WHAM et VMinteq);

4°) Évaluation de la solubilité du samarium dans une solution de pH donné (conditions environnementales) par la spectrométrie de masse couplée à un plasma induit en mode particule simple (SP-ICPMS) et du samarium dissous par la méthode SP-ICPMS couplée à la résine (IEC-SP-ICPMS).

2. Théorie des méthodes analytiques employées pour les déterminations de spéciation chimique

2.1 Technique d'échange d'ion sur la résine

La technique IET pour la détermination de l'ion métallique libre a été développée pour le nickel il y a plusieurs années par Cantwell [45].

La solution du métal est percolée à travers une masse connue de résine échangeuse d'ions (m_{res}) présente dans une petite colonne en polypropylène (Fig. 5). Il se produit des échanges entre l'ion métallique libre en solution (M^{z+}) et les groupes chargés sur la résine (R = acides sulfoniques sous forme basique R-Na) pour donner le composé R_zM , selon l'équation générale simplifiée caractérisée par une constante d'équilibre K_{EI} :

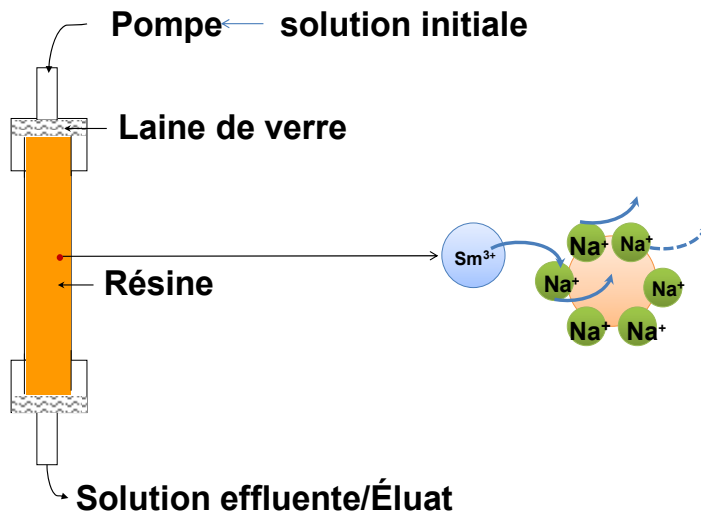
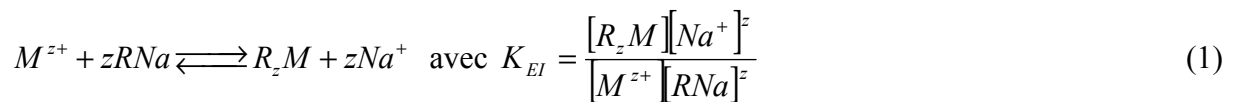


Figure 5. Technique d'échange d'ion sur la résine. La résine est un Dowex du type 50W-X8 qui contient surtout des groupements sulfoniques, faiblement complexant pour les métaux.

Dans le cas du samarium, l'équation deviendrait : $Sm^{3+} + 3RNa \rightleftharpoons SmR_3 + 3Na^+$

$$K_{EI} = \frac{[R_3Sm][Na^+]^3}{[Sm^{3+}][RNa]^3} \text{ avec } [R_3Sm], \text{ la concentration du samarium sur la résine R.}$$

Les métaux traces étant en concentration très petites (et plus faible que les ions constituant la force ionique), la concentration des ions sodium Na^+ de l'échantillon ne devrait pas varier d'une façon significative lors de l'échange sur la résine. En outre, RNa devrait garder sensiblement la même concentration. Par ailleurs, pour un métal, la traçabilité est établie quand il occupe moins de 1% des sites présents sur la résine. Les échanges sur la résine se produisent jusqu'à ce que la résine soit en équilibre avec l'échantillon, qui est vérifié quand la concentration en ion métallique $[M^{z+}]$ est la même dans l'effluent et dans la solution de départ ($[M^{z+}]_{eff} = [M^{z+}]_{inf}$). À ce point, le coefficient de partition λ (exprimé en $L.g^{-1}$) entre la résine et la solution synthétique peut être réécrit de la manière suivante :

$$\lambda = K_{EI} \times \frac{[RNa]^z}{[Na^+]^z} = \frac{[R_zM]}{[M^{z+}]} = \frac{[R_3Sm]}{[Sm^{3+}]} \quad (2)$$

Le coefficient de partition est déterminé en faisant percoler à travers la résine des solutions de samarium de concentration connue (i.e. $[M^{z+}]$ connue). Il faut ensuite faire une élution en utilisant l'acide nitrique (HNO_3) avec un volume d'élution, V_{el} , suffisant pour récupérer tout le samarium fixé sur la résine, $[M]_{el}$. Les concentrations $[M]_{el}$ sont utilisées pour déterminer les concentrations du samarium adsorbé sur la résine :

$$[R_zM] \equiv [R_3Sm] = \frac{V_{el} \times [M]_{el}}{m_{res}} \quad (3)$$

avec $[M]_{el}$, la concentration en métal présent dans l'éluant en $\mu g.g^{-1}$.

Cette technique implique plusieurs assertions, la première étant que M^{z+} soit la seule espèce échangée avec les contre-ions de la résine (Na^+). La seconde assertion est qu'à l'équilibre, le nombre total de sites d'échange soit bien plus grand que celui de sites occupés par le métal ($[RNa] \gg [R_zM]$). Enfin, il faut que la masse de la résine soit suffisamment petite pour éviter des changements significatifs dans la distribution des différentes espèces chimiques en solution. La validité de ses formules ci-dessus est établie en l'absence d'espèces métastables ou colloïdes sur la résine. Dans le cas contraire, un autre type de calibration basée sur l'évaluation du taux d'accumulation de samarium sur la résine est à effectuer notamment pour le métal complexé par des ligands simples. En effet, les ligands comme le NTA, l'EDTA, le citrate et l'acide malique complexent le métal samarium dépendamment de la constante de stabilité entre le métal et le ligand. Différentes optimisations sont donc nécessaires pour pouvoir appliquer cette technique IET pour la détermination du samarium libre dans les milieux naturels reconnus pour leur complexité.

D'autres protocoles peuvent être utilisés pour valider les résultats obtenus par IET comme la FQT pour calculer les constantes de stabilité. En outre, le mode particule simple par spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (SP-ICPMS) en présence ou non de la résine Dowex peut servir à évaluer le rapport entre le samarium dissous et les colloïdes en maintenant ou en variant le pH. La résine Dowex utilisée en ligne avec ICPMS fonctionnant en mode particule simple, permet d'adsorber le samarium libre et celui dissous en laissant passer les colloïdes dépendamment du ratio Ligand : Métal.

2.2 Fluorescence de la matière organique

Une autre méthode qui peut être utilisée pour la détermination de la complexation des métaux par la matière organique naturelle, comme l'acide fulvique est l'extinction de la fluorescence. L'atténuation de la fluorescence obtenue en titrant l'acide fulvique par un métal permet donc de mesurer la capacité du ligand (C_L) à complexer le métal dans des conditions données et de calculer la constante de stabilité K dans l'hypothèse d'une réaction équimolaire (1:1). L'une des conditions pour l'efficacité de la méthode est la structure conjuguée rigide de la molécule de ligand, mais aussi la désexcitation radiative négligeable. Les échantillons à

analyser doivent donc être exempts d'impuretés et avoir des concentrations faibles en métal (mM au nM) pour éviter l'auto-extinction [46]. Lors de la titration par fluorescence, deux formes du ligand en solution absorbent à savoir le ligand non encore complexé L et celui déjà complexé ML d'où les intensités additives : $I = I_L + I_{ML}$. Au fur et à mesure que la concentration du métal augmente, la concentration du ligand impliqué dans la complexation est plus grande d'où l'efficacité quantique diminue et varie linéairement. À ce moment, la fraction de ligand complexé X_{ML} , fonction de l'intensité I_L avant complexation du ligand et l'intensité I_{ML} correspondant à la complexation complète du ligand, est donnée par la relation ci - dessous [47] :

$$X_{ML} = \frac{[ML]}{C_L} = \frac{(I_L - I)}{(I_L - I_{ML})} \quad (4)$$

avec $[ML]$: concentration du métal complexé ou du ligand sous forme de complexes
en mol. L⁻¹ .

X_{ML} : Fraction de ligand complexé

I : Intensité de la fluorescence lors de la variation de $[ML]$

I_L : Intensité du ligand non complexé

C_L : Concentration du ligand en solution en mol. L⁻¹

I_{ML} : Intensité limite d'absorption

En supposant l'équilibre établi dans une réaction équimolaire, on définit une constante de stabilité K ci-après :

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad \text{avec } [M] : \text{concentration du métal non complexé en mol. L}^{-1} \quad (5)$$

Le bilan des masses pour la réaction de complexation du métal M par le ligand L peut être écrit de la manière suivante :

$$C_M = [M] + [ML] \quad \text{avec } C_M : \text{concentration du métal non complexé} \quad (6)$$

$$C_L = [L] + [ML] \quad (7)$$

Des équations (5) et (7), la fraction de ligand complexé X_{ML} peut s'écrire de la façon suivante :

$$X_{ML} = \frac{K[M]}{(K[M]+1)} \quad (8)$$

En combinant les relations (6) et (7) par on obtient une équation quadratique suivante :

$$X_{ML}^2 KC_L - X_{ML}(KC_M + KC_L + 1) + KC_M = 0 \quad (9)$$

La résolution de l'équation (8) fournit la relation suivante pour le calcul de la fraction de ligand complexé X_{ML} :

$$X_{ML} = (1 / (2KC_L)) \left[(KC_L + KC_M + 1) - \sqrt{(KC_L + KC_M + 1)^2 - 4K^2 C_L C_M} \right] \quad (10)$$

En assimilant la valeur de I_L à 100, on peut calculer à partir des relations (4) et (10), l'intensité I de la solution du métal complexé par le ligand :

$$I = ((I_{ML} - 100) / (2KC_L)) [(KC_L + KC_M + 1)] - \sqrt{(KC_L + KC_M + 1)^2 - 4K^2 C_L C_M} + 100 \quad (8)$$

La concentration du ligand C_L et la variation de la concentration du métal C_M permettent de calculer la constante de stabilité K du complexe entre le métal et le ligand [46] et partant, de déterminer la spéciation du métal.

Les constantes de stabilité ci-dessus permettent donc de comprendre l'interaction du métal avec le ligand. En effet, plusieurs auteurs ont aussi évalué l'interaction des métaux avec

la matière organique naturelle en particulier l'acide fulvique en utilisant d'autres techniques. Sonke [48] a déterminé la spéciation du samarium et a calculé la constante de stabilité en fonction du pH et de la force ionique de la solution de samarium en utilisant la technique d'électrophorèse capillaire. Il a trouvé que la constante de stabilité augmentait, quand la force ionique ou le rayon des REEs diminuait alors qu'elle variait aussi avec la provenance de la NOM.

2.3 ICPMS en mode SP-ICPMS

L'analyse des solutions de métaux, en l'occurrence le samarium, en mode particule simple par spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (SP-ICPMS) est d'une grande importance pour détecter les signaux liés à la présence de particules de métaux c'est-à-dire de colloïdes et le métal dissous en solution à un pH donné. En effet, le calcul du nombre, de la taille de ces particules et la concentration du métal dissous s'avère nécessaire sur le plan analytique pour la détermination du samarium libre.

La technique SP-ICPMS est donc mieux indiquée pour la quantification des concentrations très faibles des ions métalliques libres des REEs dans les matrices environnementales. Pour l'analyse par SP-ICPMS, la solution supposée contenir des particules de métal doit être suffisamment diluée pour produire des signaux d'intensités relativement élevées qui correspondent seulement à une particule simple ou quelques particules atteignant le détecteur à tout temps d'acquisition du signal [49]. Le temps d'acquisition du signal doit être suffisamment court pour permettre la détection d'une seule particule et pas toutes à la fois. Quant au métal dissous, il génère un signal continu constant du fait de la répartition homogène des ions métalliques dans le plasma [50] (Fig. 6).

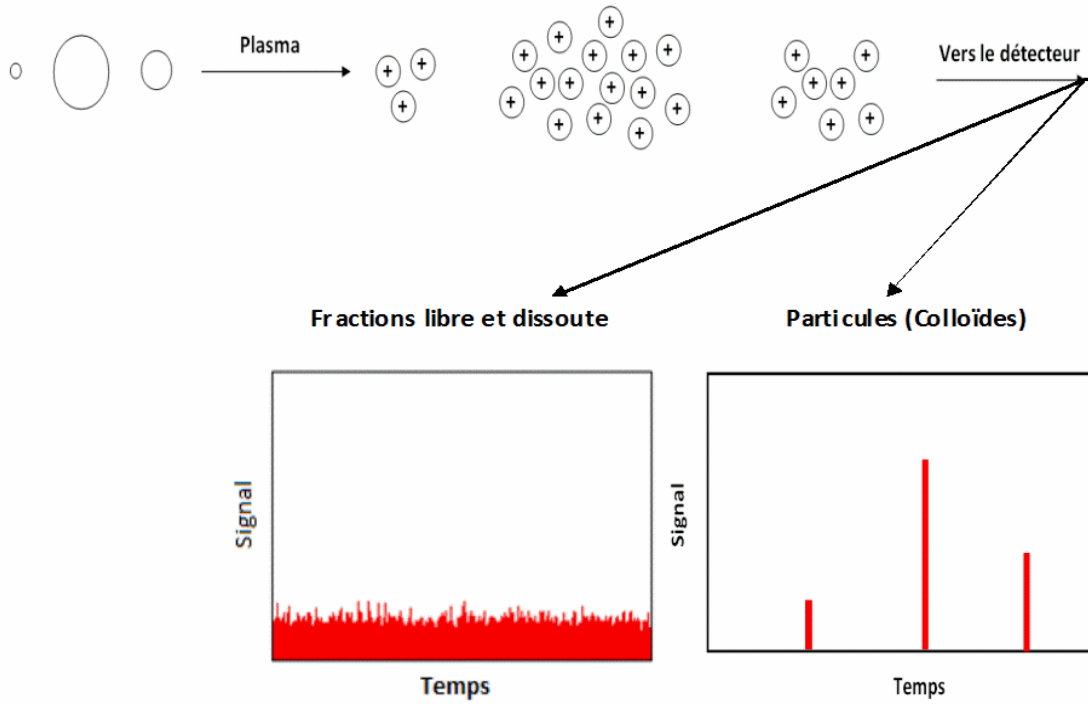


Figure 6. Diagramme mettant en exergue les signaux des deux formes (forme dissoute et particules) sous lesquelles se trouve le samarium en solution par la technique SP-ICPMS [50].

Le traitement de données en analyse SP-ICPMS est basé sur la discrimination entre le signal du métal dissous et celui des nanoparticules et, ensuite, sur le comptage d'impulsions qui correspondent à des particules individuelles afin de convertir la distribution d'intensités en distribution de tailles des particules. La fréquence des lectures fournit la concentration du nombre de particules alors que l'intensité de chaque impulsion est proportionnelle à la masse m_{NP} de la nanoparticule [49, 51].

$$m_{NP} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_{NP}}{2} \right)^3 \rho N_{NP} \quad (9)$$

avec d_{NP} : diamètre des particules (cm), ρ : densité de la particule et N_{NP} : le nombre de particules.

Le volume et la taille des particules peuvent donc être déduits des intensités connaissant la densité et la géométrie de la particule. La fréquence f_{NP} de particules atteignant le plasma dépend de la concentration en nombre de particules N_{NP} , de l'efficacité de nébulisation ε_{neb} et du débit de l'échantillon Q_{sam} et du temps d'acquisition du signal t_{dwell} [49].

$$f_{NP} = Q_{NP} = \varepsilon_{neb} Q_{sam} N_{NP} t_{dwell} \quad (10)$$

De plus, le couplage de la résine pour l'échange d'ions avec l'analyse SP-ICPMS permet de suivre en direct la variation du nombre de particules dans les échantillons en piégeant les ions libres du métal sur la résine et de statuer sur le comportement d'un métal donné dans différentes conditions imposées telles que le pH, le rapport ligand donné et le métal et d'en déduire, le cas échéant, la concentration de l'ion libre du métal.

3. Optimisation des techniques IET et SP-ICPMS

3.1 Technique d'échange d'ion par la résine

La mise en application de la technique IET par la résine pour la détermination du samarium libre dans les solutions synthétiques et dans les milieux naturels requiert différents ajustements et orientations pour la permettre d'être utile. Nos optimisations ont donc passé par plusieurs étapes dont les caractéristiques essentielles sont ci-après :

- 1) Détermination du temps d'équilibre d'échange t_{eq} en utilisant des séries de colonnes pour voir l'impact de la masse de la résine sur le temps d'équilibre et partant sur la concentration de samarium adsorbé sur la résine. Trois séries de colonnes ont donc été constituées et chaque série comportait trois colonnes en guise de répliques.

Série 1 : colonnes de 10 mg de résine DOWEX 50W-X8

Série 2 : colonnes de 2,4 mg de résine DOWEX 50W-X8

Série 3 : colonnes de 1,1 mg de résine DOWEX 50W-X8

Dès que les colonnes sont constituées, les résines des colonnes sont prétraitées avant d'y faire passer la solution de samarium de concentration précise. Les concentrations nominales des solutions de Sm, la force ionique, le débit et les différents instants pour recueillir des fractions de Sm effluent ont été choisis de la façon suivante :

- Les Concentrations initiales de samarium : $6,7 \times 10^{-8}$; $1,3 \times 10^{-7}$; $3,3 \times 10^{-7}$ et $6,7 \times 10^{-7}$ mol. L⁻¹) ont été utilisées pour la même force ionique (même concentration de NaNO₃ 0,01M et même pH) et les solutions obtenues ont été percolées à travers trois colonnes de résine Dowex pour la détermination de t_{eq} avec un débit de 4 mL. min⁻¹. Différentes fractions de solutions effluentes de Sm ont été recueillies à des instants choisis (1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100, 120, 140, 160 minutes).
- Les éluions de samarium adsorbé sur la résine ont été effectuées à l'acide nitrique HNO₃ 1,5 M avec un débit de 0,4 mL. min⁻¹.

- Les déterminations des concentrations de samarium effluent et de celui adsorbé sur la résine ont été faites par l'analyse par l'ICPMS.
 - Si l'équilibre n'est pas obtenu au bout de 160 min (égalité entre la concentration du samarium effluent et celle nominale), il faut augmenter le temps de percolation c'est-à-dire aller jusqu'à 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600, 660, 690 minutes.
 - Pour atteindre l'équilibre, nous avons également réduit la masse de résine à 2,4 mg et à 1,1 mg tout en gardant d'autres paramètres constants (pH 6,0; NaNO_3 0,01 M). La concentration nominale de la solution de samarium étant égale à $6,7 \times 10^{-8}$ M (soit 10 ppb).
- 2) Puis nous avons mis l'emphasis sur les paramètres influençant l'équilibre d'échange d'ion sur la résine : Effet de l'augmentation de la force ionique (augmentation de concentrations de NaNO_3 : 0,01 M; 0,02 M; 0,05 M; 0,1 M; 0,5 M) sur le temps d'équilibre, la concentration nominale de la solution de samarium étant $6,7 \times 10^{-8}$ M. Nous avons également effectué des éluions de samarium adsorbé sur la résine à l'acide nitrique HNO_3 1,5 M avec un débit de $0,4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.
 - 3) À cette étape, il nous fallait fixer le temps d'équilibre pour chaque scénario et refaire des expériences similaires en misant sur des éluions à l'acide HNO_3 puis en déterminant le coefficient de partition λ .
 - 4) Pour une même force ionique et le pH donné, nous avons également étudié l'effet des ligands comme l'EDTA, le citrate, l'acide malique et l'acide fulvique (SRFA) en considérant différents rapports ligand : samarium. Il s'agit de réaliser des percolations de solutions contenant ce rapport ligand : Sm pendant 160 minutes et faire chaque fois des éluions de samarium échangé sur la résine à l'acide nitrique HNO_3 1,5 M avec un débit de $0,4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.
 - 5) Au bout du compte, nous devons faire la calibration des colonnes en fixant les masses de résines appropriées pour l'obtention de l'équilibre et calibration de la technique pour le samarium.

Des optimisations effectuées ont montré qu'il était difficile d'obtenir l'équilibre même après 690 minutes car la récupération ne dépassait pas 55% en considérant une masse de résine égale à 10 mg et le temps de percolation variant de 160 min à 690 min. Par contre, la

récupération était inférieure à 55% pour des masses de résine plus grandes. Par ailleurs, en réduisant la masse de résine à 2,4 mg, la récupération pouvait atteindre 85 - 87% mais la problématique liée aux petites masses est la limite de détection élevée et le manque de distribution uniforme dans la colonne d'où une partie de la solution de Sm ne serait pas en contact avec la résine. La suite des expériences a privilégié la concentration nominale de la solution de samarium de $6,7 \times 10^{-8}$ M étant donné que le Sm élué est dans les limites de détection lors de l'analyse par ICPMS. D'autre part, pour les concentrations supérieures à $6,7 \times 10^{-8}$ M et pour des masses de résine supérieures à 10 mg, les récupérations ne sont pas satisfaisants et donc les équilibres loin d'être établis. Il a été convenu de prendre une masse de 10 mg, d'utiliser la solution de Sm de $6,7 \times 10^{-8}$ M ou moins en se rapprochant le plus des conditions environnementales. En élevant la force ionique, l'équilibre a été obtenu avec NaNO_3 0,5 M (récupération presque 100%).

En présence des ligands comme l'EDTA ou l'acide fulvique, la récupération était aussi excellent (97 - 100%) et augmente avec le rapport L : M. Ces constatations ont amené à recourir à de nouvelles approches c.à.d. celle d'évaluer la concentration de particules de samarium présentes dans des solutions synthétiques de samarium en fonction du pH et celle d'établir une courbe de calibration. Cette dernière consiste en la détermination des taux d'accumulation du samarium sur la résine en fonction de la concentration du samarium libre fournie par les modèles VMinteQ pour différents ligands : NTA, EDTA, citrate et acide malique et WHAM 7.0 pour l'acide fulvique. En effet, les taux d'accumulation ci-dessus sont importants pour la détermination du samarium libre pour d'autres solutions synthétiques et le cas échéant, pour des échantillons naturels. Pour cela, il fallait respecter la condition ci-après :

- calculer la concentration en samarium libre en considérant différents scénarios et voir si elle se situe entre 10^{-13} et 10^{-9} M pour que les concentrations de Sm adsorbé sur la résine ne tombent pas dans les limites de détection lors de l'analyse par ICPMS.

Diverses expériences effectuées sur la résine Dowex en mode dynamique en faisant percoler des solutions de samarium contenant des ligands simples (NTA, EDTA, citrate, acide malique) ou la matière organique naturelle à travers la résine ont montré que les concentrations de samarium adsorbé sur la résine augmentaient linéairement avec le temps d'adsorption (Tableau 2, Fig. 7). En outre, les taux d'accumulation obtenus pour les ligands NTA et EDTA (Figures 16A) sont en parfaite corrélation avec la concentration de samarium libre alors qu'ils ne le sont pas dans le cas du citrate et de l'acide malique (Figures 16B) suggérant qu'en présence de ces deux derniers ligands des complexes qui sont formés sont susceptibles de réagir avec les groupes sulfonates de la résine (formation de complexes ternaires) [52, 53]. Les pentes des droites obtenues ou les taux d'accumulation de samarium dans chaque cas (Tableau 2, Fig. 7) sont très utiles dans la modélisation du samarium libre mesuré en utilisant l'IET et celui calculé en utilisant des constantes de stabilité déduites de la titration par extinction de la fluorescence de la NOM (Figs. 4, 16, 17 et 18).

Figure 7. Samarium adsorbé sur la résine en fonction du temps pour différents ligands : NTA pour les rapports NTA : Sm = 0,5 (●); 1 (○); 2 (▼); 5 (Δ) et 10 (■) (A); EDTA pour les rapports EDTA : Sm = 0,5 (●); 1 (○); 2 (▼) et 5 (Δ) (B), citrate pour les rapports citrate : Sm = 0,5 (●); 1 (○); 2 (▼); 5 (Δ) et 10 (■) (C); acide malique pour les rapports acide malique : Sm = 0,5 (●); 1 (○); 2 (▼); 5 (Δ) et 10 (■) (D); acide fulvique standard I de concentrations : 0,5 mg. L⁻¹ (●); 1 mg. L⁻¹ (○); 2 mg. L⁻¹ (▼); 5 mg. L⁻¹ (Δ) (E) et acide fulvique standard I de concentrations : 0,4 mg. L⁻¹ (●); 0,5 mg. L⁻¹ (○) et 1 mg. L⁻¹ (▼) (F). Solutions expérimentales contenant 6.7×10⁻⁸ M de samarium, 10⁻² M NaNO₃ et pH 6,0 obtenu en utilisant 1,0 mM MES.

Les concentrations de samarium adsorbée dans le cas du citrate, de l'acide malique et de l'acide fulvique sont plus grandes par rapport à celles adsorbées dans le cas des ligands NTA et EDTA. En effet, dans le premier cas, le samarium est beaucoup moins complexé par les ligands et une proportion considérable de samarium s'adsorbe sur la résine contrairement aux cas NTA

et EDTA. Il s'ensuit des concentrations moins grandes pour le samarium effluent dans le cas des ligands citrate, de l'acide malique et de l'acide fulvique alors que dans le cas du NTA et EDTA, ces concentrations sont beaucoup plus grandes. Les récupérations sont donc plus importantes dans le second cas que dans le premier cas (Tableau 2). Les pentes des différentes figures (7A, 7B, 7C, 7D) ne sont que des taux d'accumulation de samarium sur la résine qui varient avec le rapport ligand : samarium et donc de la concentration du samarium libre.

D'autres optimisations ont aussi été mises en œuvre pour les analyses en mode particule simple par spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (SP-ICPMS) en utilisant la même résine (IEC-SP-ICPMS) utilisée ci-dessus mais pour des masses de résines plus grandes afin de ne pas tomber dans les limites de détection. Le ligand EDTA a été choisi car très complexant ($\log K = 19$), ce qui réduit considérablement les colloïdes au pH 6,0. Il s'ensuit la comparaison des résultats de la technique IET à ceux d'IEC-SP-ICPMS dans un but ultime de quantifier le samarium libre des solutions synthétiques en présence des ligands ci-dessus. La mise en application de cette optimisation ci-dessus s'appuie sur trois assertions légitimes suivantes :

- 1) L'évolution du samarium dissous et du samarium libre doit se faire quand le ligand EDTA et le métal en question sont dans les rapports 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1 et 2.
- 2) Lors de l'analyse de la solution de Sm dilué par SP-ICPMS, on s'accorde à dire que les espèces qui parviennent au détecteur sont ci-après : l'ion libre Sm^{3+} , le complexe Sm-EDTA^- et les particules de Sm. La constante de stabilité du complexe Sm-EDTA^- est telle que la résine ne déplace pas le Sm d'où le complexe sort dans l'effluent.
- 3) Quand la technique est couplée à une colonne de résine Dowex (IEC-SP-ICPMS), les espèces qui parviennent au détecteur sont le complexe Sm-EDTA^- et les particules de Sm pendant que l'ion libre Sm^{3+} est adsorbé sur la résine.

Partant des deux dernières assertions, la différence entre les résultats correspondants devrait donner le samarium libre. La crédibilité des résultats dépend du rapport ligand : Sm. Plus le rapport est élevé plus on a moins d'espèces colloïdales et une concentration en Sm^{3+} plus crédible. Cependant, la concentration de Sm^{3+} devient plus petite et sa concentration risque de tomber dans la limite de détection pour des rapports EDTA : Sm supérieurs à 1.

Les caractéristiques de la résine Dowex dans la technique IET sont telles que les particules (colloïdes) de samarium en même temps que l'ion Sm^{3+} s'accumulent sur la résine d'où la surestimation de la concentration adsorbée sur la résine. La technique particule simple par spectrométrie de masse couplée à un plasma induit en présence de la résine ci-dessus (IEC-SP-ICPMS) permettrait donc de minimiser la formation de colloïdes mais aussi de calculer mathématiquement la concentration du samarium libre.

3.2 La technique SP-ICPMS

Compte tenu de la formation possible de colloïdes par certains REEs, en particulier le samarium, dans des conditions données : pH, etc., il est important de préparer des solutions de samarium pour différentes valeurs de pH (2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 et 10,0) pour évaluer la quantité de particules (ou colloïdes) pour chaque pH et de cerner les conditions adéquates de l'expérience. Étant donné que les éléments de terres rares ont la particularité de former des colloïdes, les concentrations à préparer doivent être très petites (inférieures ou égales à 1 ppb (soit $6,7 \times 10^{-9}$ M)). Dans notre cas, on a utilisé des concentrations de l'ordre de $6,7 \times 10^{-9}$ M (1,0 ppb) pour les analyses en mode SP-ICPMS à pH 6,0. La détermination du samarium libre par la technique SP-ICPMS n'est pas directe car cette dernière ne fait pas la discrimination entre le métal dissous et les particules ni entre les espèces ci-dessus et l'ion métallique libre [51].

Pour l'analyse par SP-ICPMS, la solution de samarium doit être suffisamment diluée. En effet, cette dilution est effectuée de façon que la concentration des particules se situe dans l'intervalle $10^5 - 10^7$ particules. mL^{-1} afin d'avoir des signaux d'intensités relativement élevées qui correspondent seulement à une particule simple ou quelques particules de Sm atteignant le détecteur du spectromètre de masse durant le temps d'acquisition ('Dwell time') du signal. Les solutions de samarium analysées comportent un certain rapport EDTA : Sm. Or, étant donné que ces solutions de Sm avec différents rapports EDTA : Sm comportent des espèces dissoutes et des particules, on aura deux types de signaux : le signal continu pour le métal dissous ($\text{Sm}^{3+} + \text{SmEDTA}^-$) à cause de la répartition homogène dans le plasma et des signaux individuels pour le samarium particulaire masqués ou non par le signal continu (Fig. 10).

Malgré les précautions ci-dessus, le signal relatif à l'ion libre ne peut pas être détecté d'où le couplage en ligne de la résine Dowex pour piéger tout l'ion libre et laisser passer le samarium sous forme de complexe (SmEDTA^-) et les particules de Sm y compris celles dont les signaux sont masqués par le signal continu. Quant aux particules de samarium, leur taux va varier selon le rapport EDTA : Sm. Il y aura de moins en moins de particules donc pour des rapports ligand : Sm élevés et par conséquent moins de détectabilité pour le samarium adsorbé sur la résine d'où l'impératif de rester dans une certaine gamme de concentrations de samarium libre. Au cours de l'analyse par SP-ICPMS, l'appareil effectue 25000 lectures alors que le temps d'acquisition du signal est de 1 ou 0,5 ms.

Le traitement de données en mode SP-ICPMS se fait par :

- 1) distinction entre le signal de métal dissous et celui des particules du métal étudié et, ensuite,
- 2) comptage des impulsions (ou événements) correspondant à des particules individuelles de Sm afin de convertir la distribution d'intensités à la distribution de taille des particules.

On déduit la concentration du nombre de particules de la fréquence des impulsions (événements), tandis que l'intensité de chaque impulsion est liée à la masse de la particule (Fig. 8)[50].

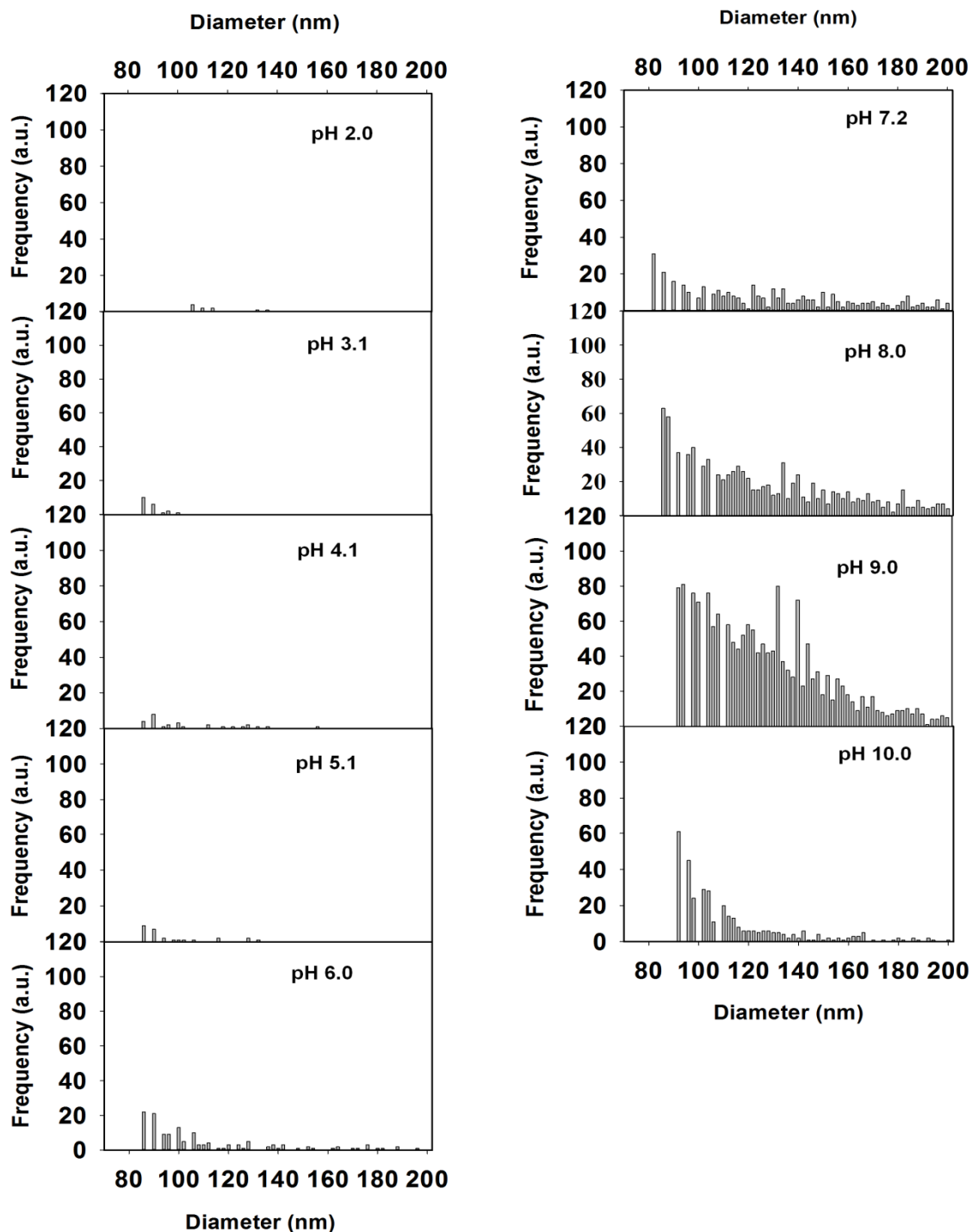


Figure 8. Données de fréquences déterminées par SP-ICPMS pour les particules de samarium en fonction de leur taille et du pH, la densité des particules étant prise égale à $7,1 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. Solutions expérimentales contenant $6,7 \times 10^{-9} \text{ M}$ de samarium, 10^{-2} M NaNO_3 et de pH ajusté en utilisant $1,5 \text{ M HNO}_3$ et/ou $2,0 \text{ M NaOH}$.

Le couplage en ligne de la résine (IEC) à la technique SP-ICPMS est illustré par la figure suivante (Fig. 9) alors que les concentrations de Sm dissous en absence et en présence de résine ainsi que la concentration de Sm libre sont présentés par la figure 10.

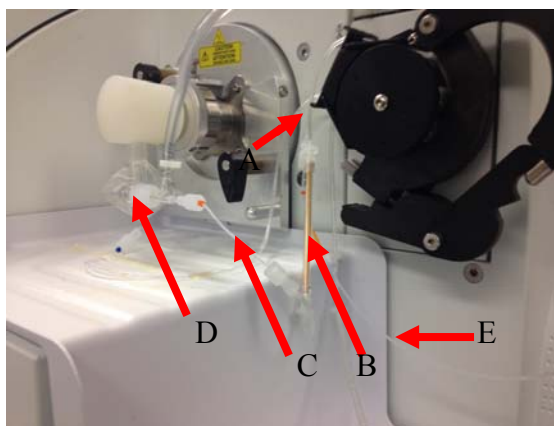


Figure 9. Haute colonne (indiquée par la flèche rouge B) couplée à l'ICP-MS entrain de fonctionner en mode SP-ICPMS. (A) : Tube amenant la solution influente ; (C) : tube en téflon acheminant la solution effluente vers D ; (D) : Chambre de nébulisation ; (E) : tube évacuant le liquide résiduel résultant de la nébulisation (E).

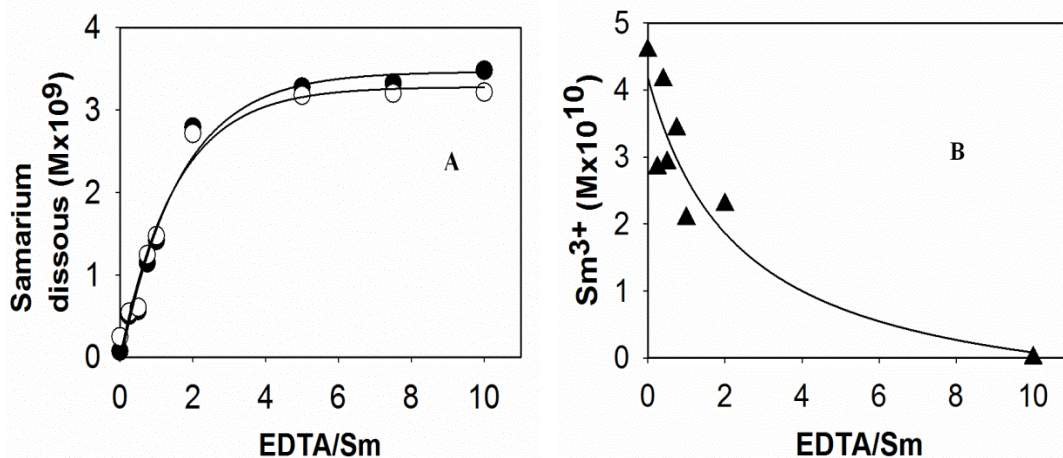


Figure 10. Évolution de la concentration de samarium dissous (A) (○, ●) et du samarium libre (B) (▲) en fonction du rapport EDTA : Sm par les techniques SP-ICPMS et IEC-SP-ICPMS. Solutions expérimentales contenant $6,7 \times 10^{-9}$ M de samarium, 10^{-2} M NaNO_3 et pH 6,0 obtenu en utilisant 1,0 mM MES.

Les résultats de la figure 10A montrent que les concentrations de Sm dissous en absence et en présence de la résine augmentent avec le rapport EDTA : Sm alors que les concentrations de samarium libre (Figure 10B) déduites de la figure précédente et celles des particules de samarium (Fig.11) diminuent. En effet, plus la concentration d'EDTA augmente plus la complexation de Sm s'accroît alors que la concentration de samarium libre Sm^{3+} et celle des particules de samarium en solution deviennent de moins en moins élevées. Les concentrations de Sm libre ont été déterminées en présence d'EDTA en mode IEC-SP-ICPMS.

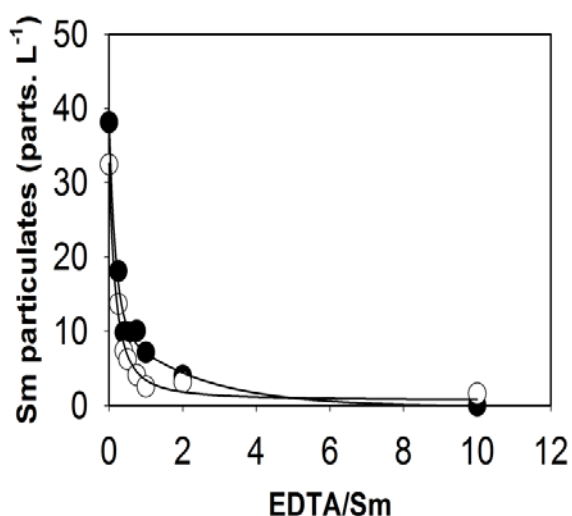


Figure 11. Particules de samarium en fonction du rapport EDTA : Sm selon les techniques SP-ICPMS (○) et IEC-SP-ICPMS (●). Solutions expérimentales contenant $6,7 \times 10^{-9}$ M de samarium, 10^{-2} M NaNO_3 et pH 6,0 obtenu en utilisant 1,0 mM MES.

Les optimisations ci-dessus permettent donc de mettre en valeur la technique IET en mode dynamique pour déterminer les taux d'accumulation de samarium sur la résine en présence des ligands simples mais aussi de la NOM. En outre, ces optimisations conjuguées à celles de la technique SP-ICPMS ont pour rôle d'estimer la concentration de colloïdes de Sm au pH 6,0 (plus proche de celui des milieux naturels) et la concentration approximative de samarium libre par l'entremise du couplage en ligne de la résine Dowex. Toutes ces optimisations se font dans le but ultime de modéliser les concentrations de samarium libre dans des conditions semblables à celles des milieux naturels.

4. Publication

Speciation of a lanthanide (Sm) using an ion exchange resin

Idephonse Nduwayezu^a, Fatemeh Mostafavirad^a, Madjid Hadioui^a, Kevin J. Wilkinson^{a*}

^aBiophysical Environmental Chemistry Group, Department of Chemistry, University of Montreal, C.P. 6128 Succursale Centre-ville, Montreal H3C 3J7, Canada

^{a*}Corresponding author: Phone: +1-514 343 6741; fax: +1-514 343 7586

Submitted to: Royal Society of Chemistry

4.1 Abstract

Rare earth elements (REE) are economically important metals found in numerous high technology applications. Their emissions to the environment are expected to greatly increase in the near future. As for most metals, their bioavailability is expected to be strongly related to their chemical speciation. In this study, an economical and simple means to evaluate the speciation of a REE (samarium) in environmental matrices was developed using ion exchange on a strong acid resin. In flow experiments, resin adsorption kinetics were first determined for buffered solutions (pH = 6.0) containing Sm and for which sodium nitrate was added to control ionic strength. Those experiments showed that resin equilibration was very slow, except when using very small quantities of the resin or relatively high ionic strengths (≥ 0.5 M NaNO₃). Sm adsorption dynamics were evaluated in the presence of five ligands: NTA, EDTA, citric acid, malic acid and the Suwannee River standard fulvic acid. Both in the absence of ligand and in the presence of NTA and EDTA, a strong correlation ($r^2 = 0.99$, slope = $0.67 \text{ L}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) was found between the rate of Sm accumulation on the resin and free samarium concentrations in solution. On the other hand, in the presence of citric and malic acid, accumulation rates were much higher than those predicted on the basis of free ion concentrations alone, suggesting the formation of a ternary metal complex (citrate-Sm-resin; malate-Sm-resin). In the presence of the fulvic acid, the Sm accumulation rate on the resin was much higher than that predicted using thermodynamic calculations, based upon literature values of the Sm-humic acid stability constant. When accumulation rates were compared with free ion concentrations determined by fluorescence quenching titration (FQT), an excellent correlation was found ($r^2 = 0.98$). Overall, the results suggest that the dynamic mode of the IET may be a useful tool for determinations of bioavailable Sm in natural media where humic and fulvic acids are often the main organic ligands binding the REE.

Keywords : Samarium; speciation; resin Dowex; spectroscopy

4.2 Introduction

In recent years, the rare earth elements (REE), including samarium, have found increased use in numerous high technology applications including the fabrication of lasers and magnets, wind turbines, hybrid vehicles and other alternative materials [10]. Nonetheless, little is known about their environmental risk, including their toxicity and mobility. For divalent metals such as Cd, Cu, Ni and Pb, measurements of total metal concentrations rarely provide insight into their ecotoxicological impacts and chemical speciation determinations are necessary to predict reactivity, mobility, bioavailability and toxicity [42, 54]. Indeed, numerous studies have indicated that the activity of the free ion in solution is the best predictor of bioaccumulation and biological effects in aquatic organisms [55, 56].

Numerous analytical techniques have been developed for trace metal speciation determinations. For example, voltammetry, the diffusion gradient in thin film technique and ligand exchange anodic stripping voltammetry are commonly used for dynamic speciation measurements, which generally measure the free ions and labile complexes (although each technique has its own definition of what is “labile”) [57]. On the other hand, techniques such as the permeation liquid membrane [58], ion selective electrodes [59, 60], the Donnan membrane [61] and ion exchange techniques (IET) ([61], [62]) have generally been used to measure the concentrations of free ions. In spite of such an abundance of analytical methods, each of the above techniques is biased towards the measurement of a given metal fraction or has technical limitations that limit their use (e.g. insufficient detection limits, inability to function in complex matrices, measurement of electroactive metals only, electrode fouling, etc.) [41].

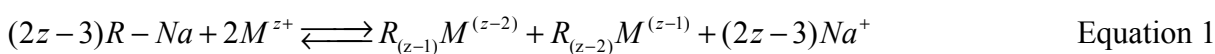
Analytical techniques have only recently been developed to determine the speciation of the REE under representative environmental conditions of low metal concentrations, in the presence of natural organic matter [63]. Indeed, Leguay et al. used a similar ion exchange technique to that developed in this paper, except that they employed batch equilibration at high ionic strength to get around some of the limitations that will be shown later in this work. Furthermore, they optimized the technique for La, whereas Sm was used as the model REE here (note that similar to Leguay et al., we hypothesize that the IET has the potential for use across

the entire series of rare earth elements). Thermodynamic models such as WHAM 7.0 have recently incorporated stability constants for the lanthanides in the presence of natural organic matter, however constants were determined by capillary electrophoresis [44, 48] at necessarily high metal concentrations, using the Suwannee River fulvic acid (SRFA). Finally, one major difficulty associated with chemical speciation determinations of the lanthanides is their propensity to form colloidal species, at environmentally relevant pH values (i.e. pH 4-8) [64]. While these oversaturated species probably do not exist in the majority of natural waters (where there is often a large excess of natural ligands), they are highly relevant during the method development process, especially for the ‘control’ solutions that are required to calibrate the techniques.

Therefore, the goal of this paper is to develop an analytical technique that can be used for speciation determinations of the rare earth metals. Given that it is simple, inexpensive and robust and since it can be used for multiple metals, the IET was prioritized in this study. Since the IET is generally operated as an equilibrium technique, equilibration was first verified for solutions containing samarium at different ionic strengths at pH 6.0. Novel solutions have been proposed to understand (single particle inductively coupled mass spectrometry; SP-ICPMS) and compensate for the slow equilibration of the resin. The role of ligands (EDTA, NTA, malic acid, citric acid), including natural organic matter (SRFA) have been investigated.

4.3 Theory

As mentioned above, the IET is generally employed as an equilibrium technique where a trace metal in solution is equilibrated with weakly binding functional groups (sulfonic acid groups on Dowex 50W-X8 cation exchange resin) in the presence of a relatively high concentration of ions controlling the ionic strength. In that case, the resin is first converted to its Na-form with the exchange equilibrium described by:



where R-Na are the weak binding sites on the resin; M^{z+} is the concentration of the free metal ion; and $R_{(z-1)}M^{(z-2)}$ and $R_{(z-2)}M^{(z-1)}$ are two of the forms of metal adsorbed to the resin.

Given that the concentration of trace metals is very low with respect to the swamping electrolyte, the number of binding sites containing trace metal is also very small such that the ratio

$$\frac{\sum_{i=1}^{j=2} [R_{(z-i)} M^{(z-j)}]}{[M^{z+}]}, \text{ which is the partition coefficient, } \lambda, \text{ remains constant [65].}$$

The value of λ is obtained by calibrating a given quantity of resin, m_{res} , with known concentrations of free metal prior to elution with a volume, V , of a strong acid that is sufficient to completely desorb the metal. For unknown solutions, the concentration of the free ion can be determined from:

$$[M^{z+}] = \frac{\sum_{i=1}^{j=2} [R_{(z-i)} M^{(z-j)}]}{\lambda} = \frac{\sum_{i=1}^{j=2} [R_{(z-i)} M^{(z-j)}] \times V}{m_{res}} \quad \text{Equation 2}$$

As mentioned, the IET is generally employed as an equilibrium technique. Equilibrium is assumed to have occurred when the concentration of metal entering the column (influent), $[M]_{inf}$, is equal to that in the effluent, $[M]_{eff}$.

4.4 Experimental

Experimental media

Standard solutions of Sm were prepared from a stock solution of 6.7×10^{-3} M $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ in 5% HNO_3 (Inorganic Ventures). Standards were diluted to obtain 1% ultrapure nitric acid (DBH Aristar Ultra) for inductively coupled mass spectrometry (ICPMS) measurements (Perkin-Elmer NexION). Indium was added as an internal standard from a solution containing

8.7×10^{-3} M $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ in 2% HNO_3 (Inorganic Ventures). IET test solutions were prepared by dilution of the Sm standards in MilliQ-water ($R > 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$; dissolved organic carbon < 2

$\mu\text{g C. L}^{-1}$) containing the appropriate salts, pH buffers and ligands. Most measurements were performed in pH controlled media composed of 1.0 mM NaMES (2-(N-morpholino)ethanesulfonic sodium salt, Acros Organics), adjusted to pH 6.0. In some experiments, NaNO_3 (Fisher Scientific, >99%) was added to control the ionic strength (0.01 to 0.5 M). Free Sm concentrations were controlled by adding appropriate volumes of 10^{-3} M nitrilotriacetic acid (HNTA), 10^{-3} M ethylenediaminetetracetic acid disodium salt dihydrate ($\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), 10^{-3} M sodium citrate dihydrate (BDH) or 10^{-3} M DL-malic acid (Sigma-Aldrich). Ligand solutions were prepared by weighing the required mass for a concentrated stock solution and then diluting it to the required concentration. Experiments with natural organic matter used the Suwannee River fulvic acid (SRFA) standard I (1S101F). In that case, stock solutions of 100 mg. L^{-1} SRFA were prepared by dissolving the lyophilized solid in 1.0 mM NaMES at pH 6.0. Following a 24 hour equilibration, stock solutions were diluted into the buffered experimental media for a further 24 hour equilibration with Sm. All polymerware was soaked a minimum of 24 hours in 2-3% HNO_3 , then rinsed 5x with Milli-Q grade water before drying under laminar flow.

IET experiments

Two types of ion exchange columns were used depending upon the mass of resin that was required. When using 10 mg, 2.4 mg or 1.1 mg of resin (Dowex 50W-X8 resin, 50-100 mesh, Sigma), mini-columns were made with small luer connectors (Cole-Palmer) whereas larger columns that could contain 60 mg of resin were homemade from cut pipettes and the ends of 1 mL syringes. The lower extremity of the column was blocked with a small piece of glass wool before filling the column with a resin slurry suspended in Milli-Q water and then blocking the top extremity with another small piece of glass wool. IET columns were prepared in triplicate using known, precisely weighed resin masses.

To run an IET experiment, a small length of polytetrafluoroethylene (PTFE # 18 AWG) tubing was connected to polyvinyl chloride peristaltic pump tubing (PVC-Accu.Rated-1.65mm ID BB-Length 16") on a Gilson MINIPULS pump head. The PVC tubing was attached directly to the mini-column, whereas the PTFE tubing was in contact with the sample.

IET experiments were conducted in triplicate using three mini-columns. During the calibration phase, each concentration and equilibrium time was run in duplicate. Using a flow rate of 4 mL min^{-1} , columns were pre-equilibrated in 10% v/v (1.5 M) HNO_3 for 4 minutes; rinsed with Milli-Q water for 4 minutes; converted to their R-Na form using 0.1 M NaOH (4 minutes) and then rinsed with Milli-Q water (4-5 min.) to eliminate the excess Na. Finally, columns were treated with NaNO_3 in order to have the same ionic strength and pH as the test solutions (4-5 minutes). The columns were used for a maximum of 1 month before being rebuilt.

IET experiments were conducted either in “equilibrium” or in dynamic mode using several different nominal concentrations of samarium: $6.7 \times 10^{-8} \text{ M}$, $1.3 \times 10^{-7} \text{ M}$, $3.3 \times 10^{-7} \text{ M}$, and $6.7 \times 10^{-7} \text{ M}$. In initial experiments to verify equilibrium with the resin, samples were pumped through the columns at 4 mL min^{-1} to a maximum of 240 min. Each hour, two columns were removed from independent lines of the pump. Subsequent “equilibrium” experiments were performed using a 240 minute percolation. In dynamic experiments, columns (2 per time point) were removed at 60 min, 120 min, 180 min and 240 min. Effluent solutions were collected in pre-weighed tubes (50 mL or 15 mL) and weighed to determine volumes. Effluent samples were acidified in order to obtain 1% v/v HNO_3 solutions for analysis by ICPMS. Samarium adsorbed to the resin was removed using 10% v/v ultrapure nitric acid and a 0.4 mL.min^{-1} flow rate. These samples were also diluted to 1% v/v HNO_3 for analysis by ICPMS.

Free samarium was determined from measured Sm concentrations (ca. $3.3 \times 10^{-9} \text{ M}$) and thermodynamic modelling using Visual Minteq (ver.3.0). Free Sm was varied by adding 0 to $3.3 \times 10^{-8} \text{ M}$ of EDTA, NTA, citrate and malic acid in order to have ligand : Sm ratios of 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1; 2; 5 and 10. For the fulvic acid, 0, 0.5, 1, 2, 5 and 10 mg. L^{-1} of the SRFA was added to experimental solutions by diluting a 100 mg. L^{-1} SRFA standard.

Fluorescence quenching titration experiments

Fluorescence quenching titration [47] was used to determine conditional binding constants for complexes formed between the samarium and the SRFA. In that case, 5 mg. L^{-1} of

a SRFA solution was prepared from the 100 mg L⁻¹ SRFA stock solution. Solutions containing Sm ranging from 1x10⁻⁷ M to 5x10⁻⁵ M were prepared by diluting a Sm standard solution and then adjusting the pH to pH 5.0, pH 6.0 or pH 7.0 with high purity HNO₃ (BDH) or NaOH (Sigma). Solutions were equilibrated for 48 hours and then the pH was adjusted a second time, if necessary, prior to fluorescence measurements. Each sample was analysed in triplicate using a Varian Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer at an optimized excitation wavelength of 295 nm, emission wavelength of 445 nm.

SP-ICP-MS experiments

The lanthanide metals are known to be poorly soluble, resulting in the production of colloidal sized metal species, especially at circumneutral pH and/or in the absence of ligands. Single particle ICPMS (SP-ICPMS) was used to quantify dissolved and particulate samarium in the experimental solutions by analysis of the transient ICPMS signal. All SP-ICPMS experiments were conducted with 6.7x10⁻⁹ M of samarium in the experimental media. The pH were adjusted and solutions were equilibrated for 24 hours prior to analysis by SP-ICPMS using a dwell time of 1 ms and 25000 reads. Further conditions for the ICPMS analysis are provided in Table 3.

Table 3. Instrument operating parameters

<u>SP-ICPMS</u>	<u>ICPMS</u>
-----------------	--------------

RF power (W)	1600	1600
Plasma gas flow (L.min ⁻¹)	18	18
Auxiliary gas flow (L.min ⁻¹)	1.2	1.2
Nebulizer gas flow (L.min ⁻¹)	1	1
Sweeps per reading	1	20
Readings per replicate	25000	1
Replicates	3	3
Dwell time (ms)	1	50
Settling time (ms)	0.1	0.2
Sample flow rate (mL.min ⁻¹)	0.5	1

4.5 Results and Discussion

Equilibration times

As discussed above, a useful indicator that the ion exchange resin is at equilibrium is when the influent and effluent concentrations are equal. Contrary to experiments performed with divalent metals (e.g. [41, 61]), Sm concentrations leaving the column (data points, Fig. 12) were significantly lower than those entering the column (dotted line, Fig. 12), even after very long periods of time (i.e. 12 hours for the equilibration of 6.7×10^{-8} M of Sm with 10 mg of resin at an ionic strength of 0.01 M), inset Fig. 12).

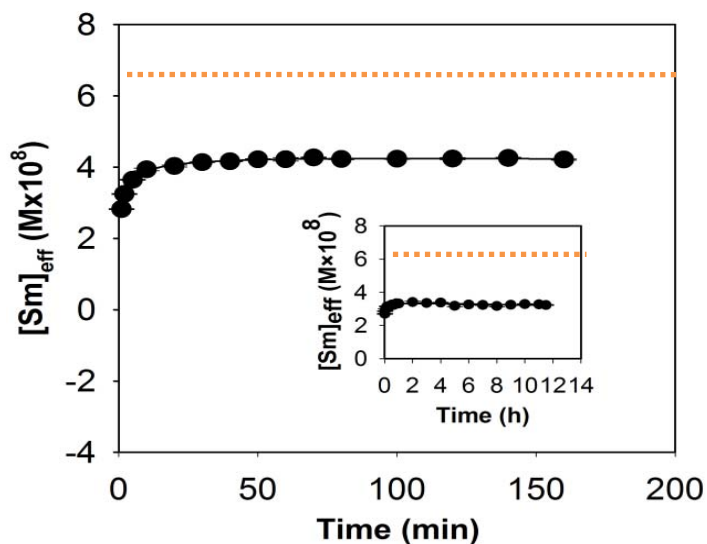


Figure 12. Samarium concentrations in the ion exchange effluent as a function of time. Inset: Effluent concentrations for longer times (up to 12 hours). Sm concentrations in the influent are shown by the dashed horizontal line. Experimental solutions contained 6.7×10^{-8} M Sm, 10^{-2} M NaNO_3 and were buffered to pH 6.0 using 1.0 mM MES.

Effect of ionic strength and resin mass on the equilibration times

Three principal means to shorten equilibration times have been employed in the literature [61, 63]: increasing the ionic strength; decreasing the resin mass or working in batch (as opposed to flow through) systems. Indeed, equilibrium could be attained in 50 minutes when working with ionic strengths above 5×10^{-1} M (Sm concentrations in the effluent = 97 - 99% of influent; Fig. 13). At these salt concentrations, competition between the Sm and Na ions is high, resulting in a decreased Sm adsorption and thus increased method detection limits. Indeed, although the system could not be considered to be at equilibrium at the low ionic strengths, the apparent partition coefficient, λ , determined after 2 hours was reduced from $19 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ at 10^{-2} M NaNO_3 to $2.6 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ at 5×10^{-1} M NaNO_3 . Unfortunately, high added ionic strengths of 5×10^{-1} M will modify ion activities and are likely to perturb the chemical speciation of Sm in solution.

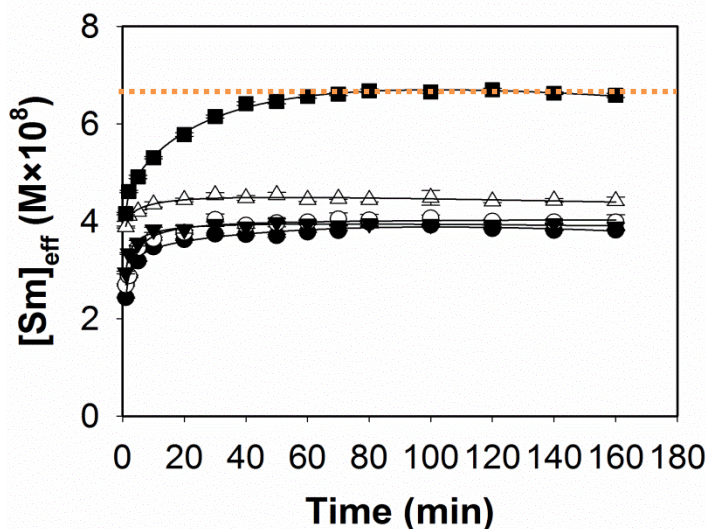


Figure 13. Samarium effluent concentrations as a function of ionic strength for experimental solutions containing 6.7×10^{-8} M of samarium at pH 6.0 (buffered using 1.0 mM MES). Ionic strengths : 1.0×10^{-2} M (●), 2.0×10^{-2} M (▼), 5.0×10^{-2} M (○), 1.0×10^{-1} M (△) and 5.0×10^{-1} M (■) NaNO_3 . Sm concentrations in the influent are shown by the dashed horizontal line. Error bars, where visible, correspond to standard deviations (N=3).

Decreases in the resin mass will also lead to faster equilibration and higher method detection limits (due to less metal on the resin). Indeed, effluent concentrations increased when the resin mass was decreased from 10 mg to 2.4 or 1.1 mg (Fig. 14). Stabilization of the Sm concentrations was observed at 30 min for the smaller resin masses as compared to >50 minutes for the 10 mg resin (Fig. 14). Nonetheless, recoveries of only 85% of the influent concentrations were attained when using 1.1 mg of resin and the use of even smaller resin masses was simply not feasible.

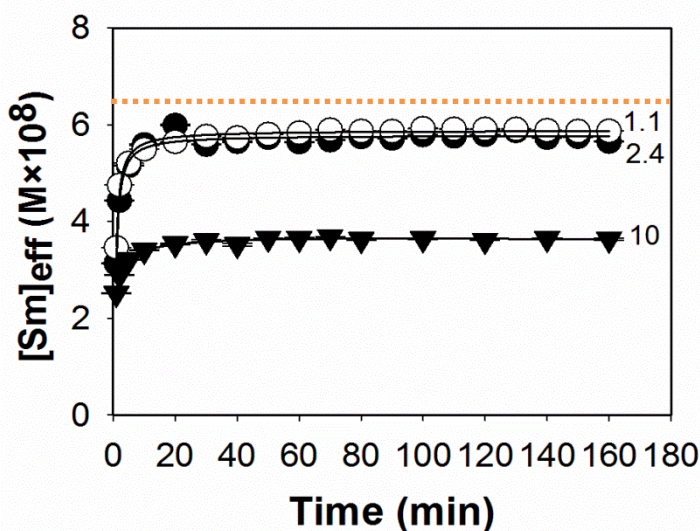


Figure 14. Samarium effluent concentrations as a function of the resin mass: 10.0 mg (▼), 2.4 mg (●) and 1.1 mg (○) for experimental solutions containing 6.7×10^{-8} M of samarium and 10^{-2} M NaNO_3 at pH 6.0 (buffered using 1.0 mM MES). Sm concentrations in the influent are shown by the dashed horizontal line. Error bars, where visible, correspond to standard deviations (N=3).

Rate of accumulation of the metal on the resin

Although the observation that effluent concentrations did not attain the values of the influent concentrations was a strong indication that equilibrium was not attained, it was intriguing that effluent concentrations did not appear to be increasing with time, even for very long equilibration times. Since metal concentrations on the resin should also be constant at equilibrium, measurement of the adsorbed Sm with time was used as another means to verify whether equilibrium was attained. In that case, 6.7×10^{-8} M Sm (10^{-2} M NaNO_3 , pH 6.0) was percolated through sixteen resins. Duplicate resins were sacrificed at eight time points (50-500 minutes) in order to determine whether the metal adsorption rate (i.e. slope of Fig. 15) was significantly different from 0. The non-zero slope that was obtained clearly showed that the columns were not at equilibrium with respect to the bulk solution. Mass balances indicated that the Sm adsorbed to the resins was significant with respect to the total Sm that was in contact with the resins (e.g. after 6 hours, 6.8×10^{-8} mol of Sm was adsorbed to the resin with respect to the 9.6×10^{-8} mol of Sm that came in contact with the resin).

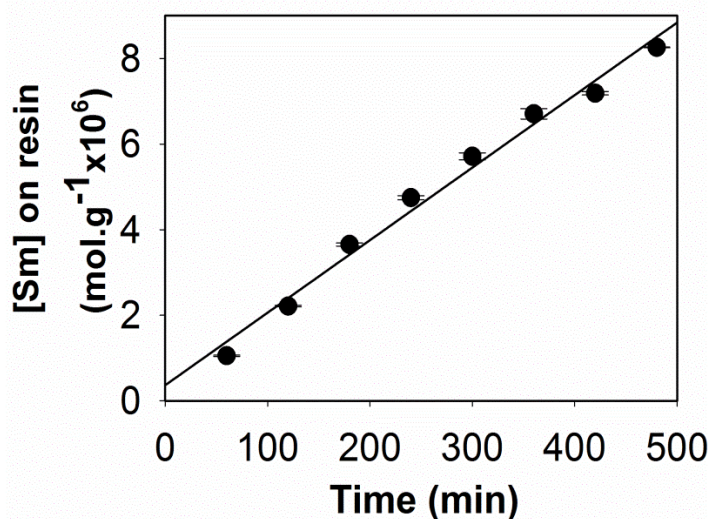


Figure 15. Samarium adsorbed to the ion exchange resin as a function of time. Experimental solutions contained 6.7×10^{-8} M of samarium and 10^{-2} M NaNO_3 and were buffered to pH 6.0 using 1.0 mM MES.

Accumulation rates (slopes) were determined for several different concentrations of Sm^{3+} . In this case, Sm speciation was controlled by the addition of four ligands (EDTA, NTA, citrate and malic acid) at several different ligand to metal ratios. When Sm speciation was controlled by the addition of EDTA, NTA or no ligand, the accumulation rate was linearly related to the concentration of free Sm in solution (Fig. 16A; slope = $0.67 \text{ L}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $r^2 = 0.99$). On the other hand, when citrate and malic acid were used to control Sm speciation, a very poor relationship was found between the metal accumulation rate on the resin and the Sm^{3+} concentrations in solution (Fig. 16B). Indeed, accumulation rates were more closely predicted by the total Sm concentration in solution (i.e. $\Sigma [\text{Sm}^{3+}] + [\text{Sm-L}]$, where L = citrate or malic acid, Fig. 16C). Similar results were obtained for experiments performed using a single fixed accumulation time of 240 minutes (Supplementary information, Figs. A1 and A2).

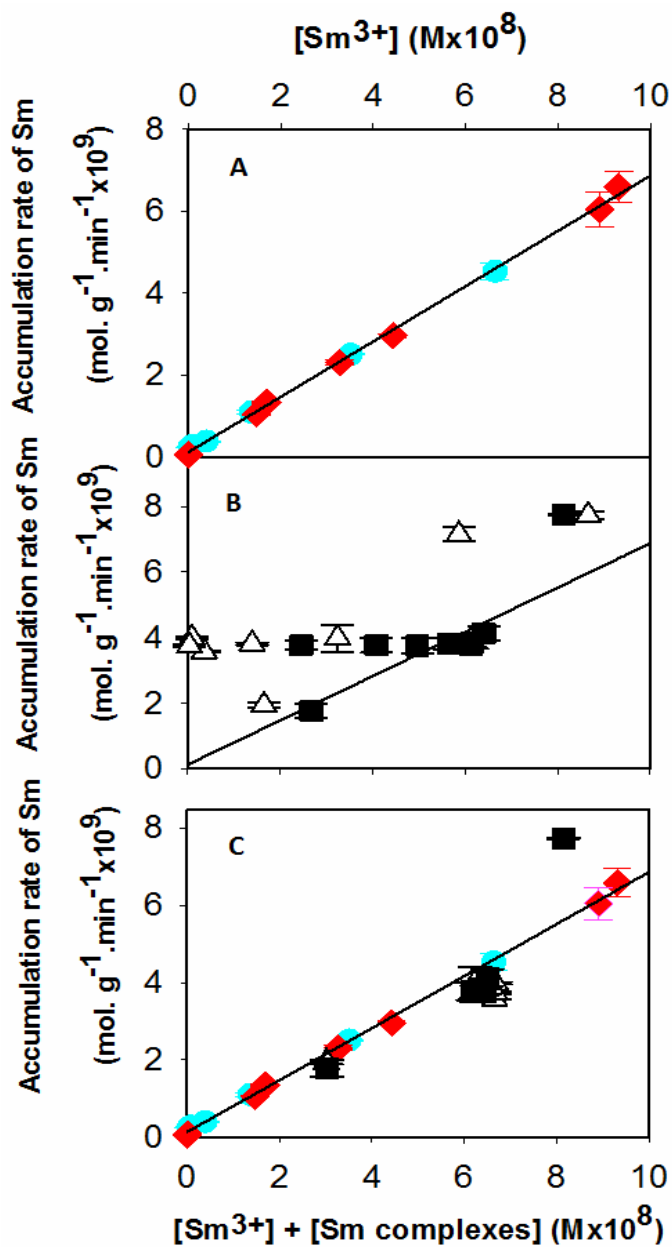


Figure 16. Accumulation rate of Sm on the resin as a function of: (A) calculated Sm^{3+} concentrations in the presence of NTA (●) and EDTA (◆), (B) calculated Sm^{3+} in the presence of citrate (Δ) and malic acid (\blacksquare); (C) the sum of Sm^{3+} and Sm-L concentrations (L = citrate or malic acid) (Δ , \blacksquare). Experiments were performed in 10^{-2} M NaNO_3 , buffered to pH 6.0 with 1.0 mM MES. Samarium concentrations were measured by ICPMS and used to calculate free Sm using Visual MINTEQ.

The above results strongly suggest that, in the presence of citrate and malic acid, Sm is able to form a ternary complex with the sulfonic acid groups of the ion exchange resin, {L-Sm-resin}, whereas there does not appear to be any association of the EDTA and NTA complexes with the resin. This observation is likely due to the fact that for the metal: ligand ratios that were examined, citrate and malic acid predominantly form Sm-citrate and Sm-malate⁺ complexes in solution, whereas negatively charged chelates are formed with EDTA and NTA: SmEDTA⁻ and Sm (NTA)₂³⁻, respectively. A similar observation of increased adsorption of neutral or cationic copper [66] or nickel species [52, 53] to the Dowex resin has been observed in the presence of dissolved organic carbon.

Sm speciation in the presence of a fulvic acid

In natural waters, humic substances are ubiquitous and are likely to be extremely important for controlling Sm speciation. Unlike the synthetic ligands above, there are few published stability constants for the complexation of samarium by humic substances. In a rare example, Sonke and Salters (2006) used capillary electrophoresis and competitive binding to EDTA to determine stability constants for Sm complexes with the Suwannee River humic acid standard II (SRHA, log *K* = 10.6).

In this study, complexation of the SRFA was investigated using the IET in dynamic mode. In the presence of SRFA, the recovery of Sm in the effluent varied from 95% to 100% (160 min), suggesting that most of the Sm was complexed and that equilibration with the resin was likely to have occurred. Furthermore, a significant decrease in the Sm accumulation rate was observed as the SRFA concentration increased from 0.0 to 5.0 mg. L⁻¹ (Fig. 17). In addition, the accumulation rate of samarium increased as the concentration of samarium increased from 6.7×10⁻⁸ M to 6.7×10⁻⁷ M. Under the assumption of a 1:1 Sm : SRFA complex, 11.44 meq carboxylate charge per g C, 52.44% C [67] and by assuming that only free Sm was bound to the resin, it was possible to estimate an equilibrium constant corresponding to 1.0×10⁵ (solid line in Figure 17A).

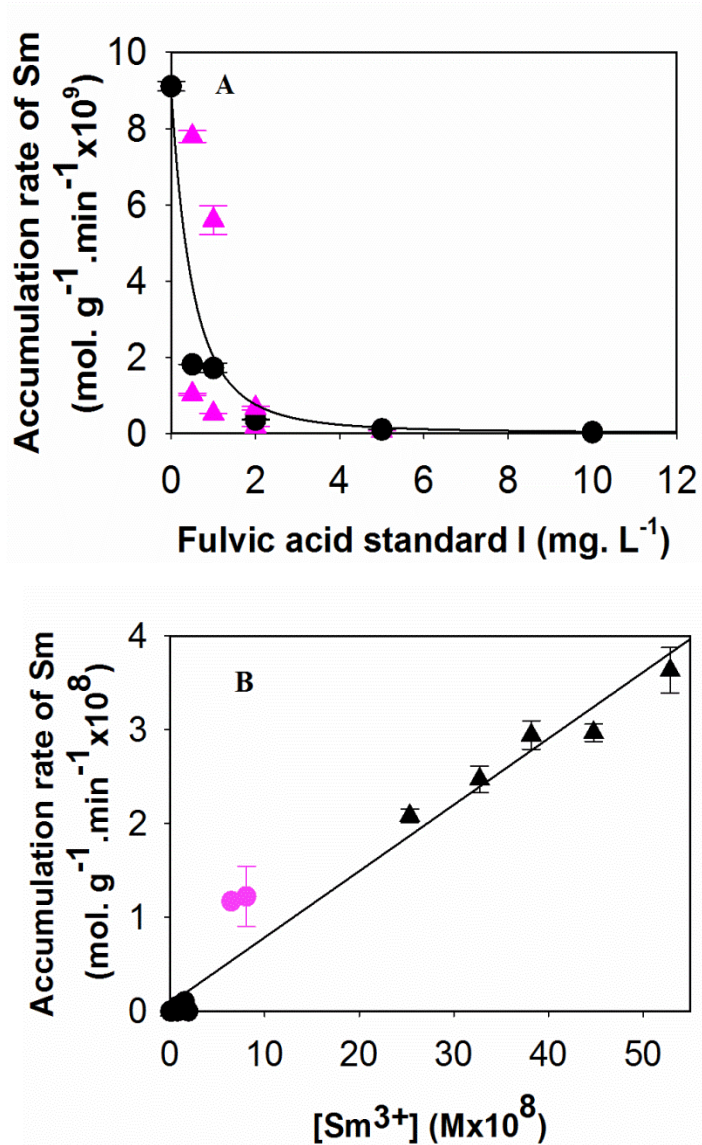


Figure 17. Accumulation rate of Sm on the Dowex resin as a function of (A) the fulvic acid concentration; (B) the concentration of free samarium determined in the absence (pink points) and the presence (black points) of the SRFA. Experiments were performed in nominal solutions containing 0 to 10 mg. L⁻¹ of SRFA, 10⁻² M NaNO₃ and for which the pH was adjusted to 6.0 using MES, 1.5 M HNO₃ or 2.0 M NaOH. Rates were either determined from a single time point (●: 120 min.) or from multiple time points (●,▲: 30, 60, 90, 120 min.) using different total Sm concentrations (6.7×10⁻⁸ M, 1.3×10⁻⁷ M, and 6.7×10⁻⁷ M).

Given that the fulvic and humic acids are expected to have quite different complexation properties and since our preliminary experiments indicated that the published stability constants for the SRHA [44] greatly over predicted complexation for the SRFA (this paper), fluorescence quenching experiments were also performed to independently confirm the interaction of the SRFA with Sm. For 5 mg. L⁻¹ of SRFA (corresponding to ca. 30 μM of carboxylate functional groups), the addition of 50 μM Sm resulted in an important (20 - 99%) reduction in fluorescence intensity, depending upon the pH (Fig. 18). Indeed, although the fluorescence intensity of the SRFA solutions was greater at pH 5.0 than pH 7.0, the overall reduction in fluorescence intensity was greater at pH 7.0 as opposed to pH 5.0. Based upon the assumption of a 1:1 complex, conditional log *K* values increased from 3.8 to 5.7 as pH was increased from 5.0 to 7.0 (Table 4).

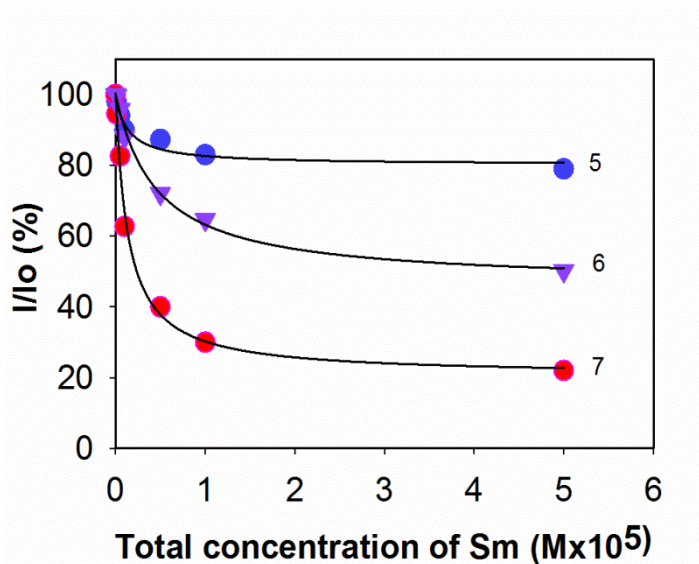


Figure 18. Relative fluorescence of the SRFA as a function of different concentrations of samarium. Experimental solutions contained 5.0 mg. L⁻¹ of SRFA at pH 5.0 (●), pH 6.0 (▼) and pH 7.0 (●). Error bars (standard deviations determined on triplicate measurements) were smaller than the size of the data points.

Table 4. Stability constants determined for interaction of the Suwannee River fulvic acid standard I with Sm at three different pH values.

pH	Log <i>K</i>
5.0	3.7
6.0	5.0
7.0	5.7

Free Sm concentrations determined by the IET could be plotted against concentrations obtained from WHAM 7.0 modelling, using either stability constants from the literature (i.e. WHAM 7.0 default values are the constants from the Sonke [48] paper as determined using capillary electrophoresis) or those measured here by fluorescence quenching. Free Sm concentrations determined from the literature data were several orders of magnitude lower than those determined by the IET. On the other hand, the IET gave values of Sm³⁺ that were very similar to those obtained from the fluorescence quenching titration. Nonetheless, while there was a strong correlation between Sm³⁺ concentrations calculated using the two techniques ($r^2 = 0.98$, slope: 0.41; Fig. 19), about two fold higher Sm³⁺ concentrations were determined using the IET.

It is well documented that, due to Coulombic effects, ligand heterogeneity effects and changing ligand conformations, stability constants between metals and humic substances are highly dependent upon the metal: ligand ratios (M : L), with the strongest complexes being formed at the lowest M : L [68]. Due to the nature of the experiments, fluorescence quenching experiments (metal added to ligand) are generally performed at a lower M : L ratio than the IET experiments (ligand added to metal). The differences in protocol and expected M : L are consistent with the higher measured Sm³⁺ concentrations that were obtained with the IET. While the data are also consistent with the formation of ternary complexes on the resin, as was observed above for citrate and malic acid, the fulvic acid is expected to form anionic complexes more similar to those observed with NTA and EDTA (and which were not adsorbed by the resin).

Furthermore, losses of the fulvic acid to the resin were not detectable using absorbance or organic carbon measurements after either 30 minutes or 4 hours of percolation. For example, after 30 minutes of percolation, the following surrogates for the concentration of organic matter were obtained: absorbance (350 nm) in the influent = 0.0312 ± 0.005 ; absorbance (350 nm) in the effluent = 0.0325 ± 0.002 ; total organic carbon in the influent = 2.77 ± 0.04 ; total organic carbon in the effluent = 2.8 ± 0.1 mg. L⁻¹.

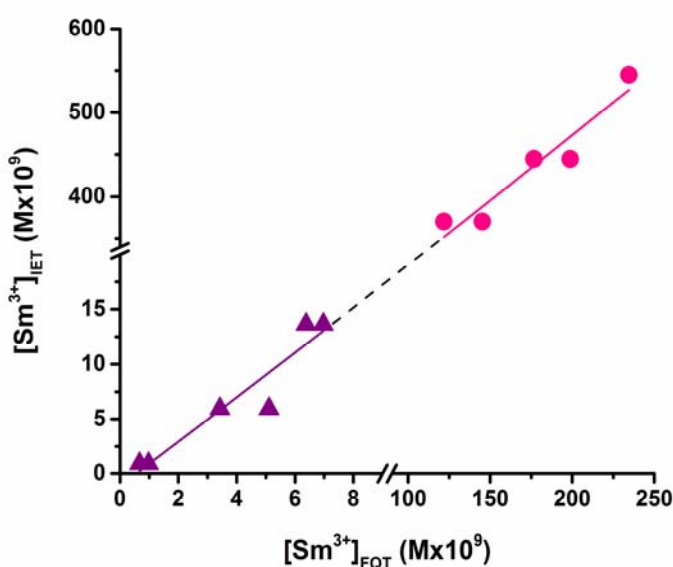


Figure 19. Free samarium determined by the IET technique as a function of free samarium determined from equilibrium constants obtained from fluorescence quenching titrations. For the IET, two nominal concentrations of Sm were employed: ▲ : 6.7×10^{-8} M and ● : 6.7×10^{-7} M.

Another potential source of error must be discussed. At very low L: M ratios (including in the absence of ligand), there was strong evidence obtained by single particle ICP-MS that colloidal Sm species were formed in solution, even at concentrations as low as 6.7×10^{-9} M (Fig. 20 and Fig. A3). Colloidal particles increased as pH was raised from 3.0 to 7.0 then decreased. The higher colloidal concentrations observed at circumneutral pH were similar to results observed for other REE [5, 64]. Some of the discrepancy between the two techniques can thus be due to the important adsorptive losses of Sm that occur when experiments are performed in non-acidified media or in the absence of ligands. Although the observation that these species

were highly dependent upon pH leads us to believe that they were either colloidal hydroxides or carbonates, neither are predicted to precipitate at these concentrations ($\log K_{so} = 16.33$ for the $\text{Sm}(\text{OH})_3$; $\log K_{so} = 31.91$ for $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$) [69]. Nonetheless, the formation of particulates for samarium and other rare earth elements are important since they will reduce free Sm concentrations, especially when in the presence of lower ligand concentrations. The strong sorption of the colloidal species to the resin is another reasonable explanation for the apparent overestimation of Sm^{3+} by the IET as compared to fluorescence measurements.

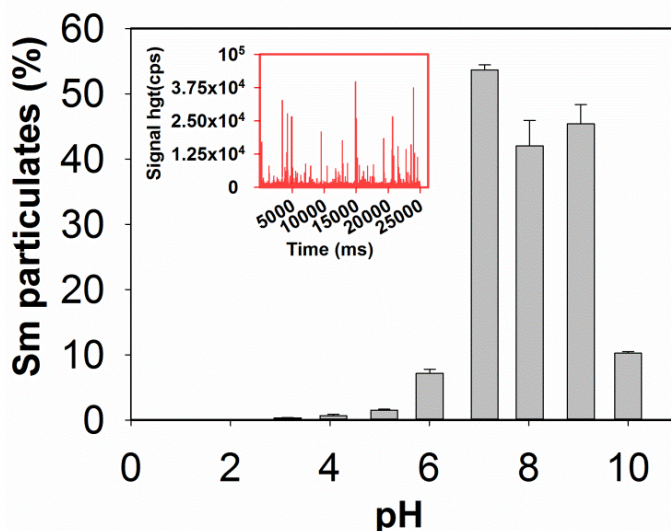


Figure 20. Samarium colloids as a function of pH, as quantified by SP-ICPMS. Raw data are provided in the Appendix (Fig. A3). Experimental solutions contained 6.7×10^{-9} M samarium, 10^{-2} M NaNO_3 and were buffered to pH 6.0 using 1.0 mM MES.

4.6 Conclusions

Overall, the data suggest that REE (Sm) speciation measurements are complex and may require complementary analytical techniques to accurately measure Sm species in natural systems. Part of the difficulty with the lanthanides results from their relatively poor solubility, leading to the presence of colloidal species in aqueous solutions at circumneutral pH, especially in the absence of ligands. Fortunately, nearly all environmental systems of interest contain an excess of ligands and very low REE concentrations. Using 60 mg of resin, detection limits of 10^{-10} - 10^{-12} M of Sm^{3+} could be attained, corresponding to values expected in natural systems

[15]. Based upon fluorescence quenching measurements, the resin was able to predict Sm speciation in the presence of fulvic acids, with differences between the two techniques being attributed to methodological differences or to the presence of hydrolysis products. The binding of mixed ligand species ($\{ \text{citrate-Sm-resin} \}$ and $\{ \text{malic acid-Sm-resin} \}$) by the resin is perhaps the most problematic in that it could greatly complicate the resin's use for speciation measurements. Nonetheless, there is relatively little evidence for the presence of the small organic acids at high concentrations in natural waters (although in soils, this is not the case). More importantly, if speciation measurements are being made to quantify bioavailability, it is of great interest to note that mixed ligand complexes of REE metals have also been postulated to form on the surface of organisms, contributing significantly to their uptake [70]. At the very least, the IET may provide a strong indicator of the bioavailable forms of these important emerging metals.

4.7 Acknowledgments

Funding for this research was provided by Environment Canada, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the *Fonds de recherche sur la nature et les technologies* – Québec.

4.8 Appendix

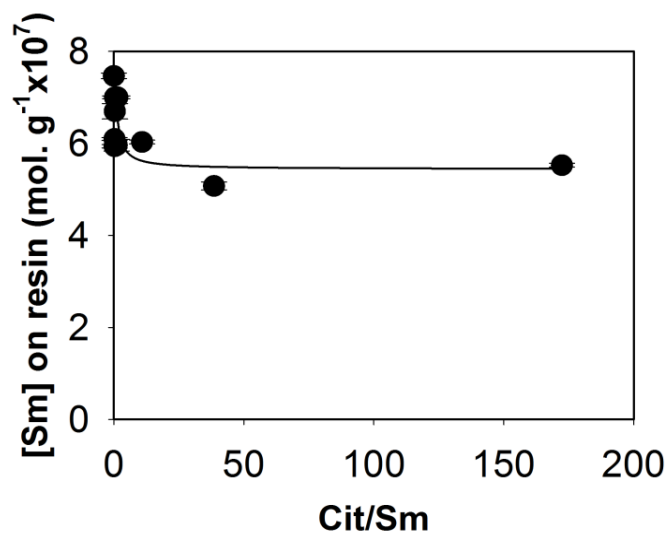


Figure A1. Samarium desorbed from resin as a function of citrate concentration.

Experimental solutions containing 6.1×10^{-8} M of samarium, 10^{-2} M NaNO_3 and buffered to pH 6.0 using 1.0 mM MES.

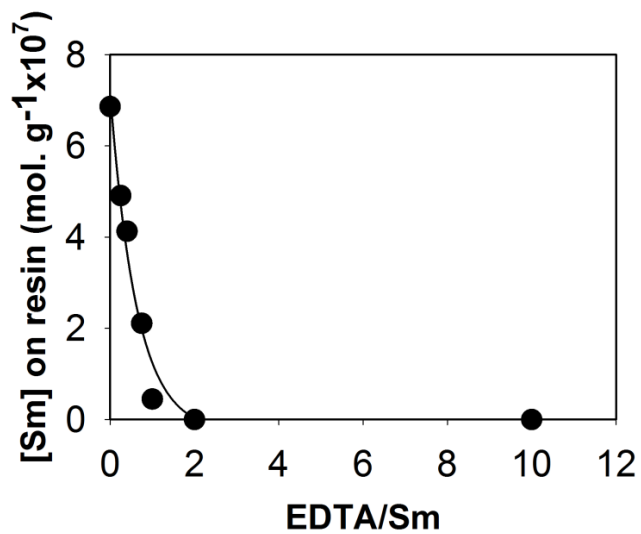
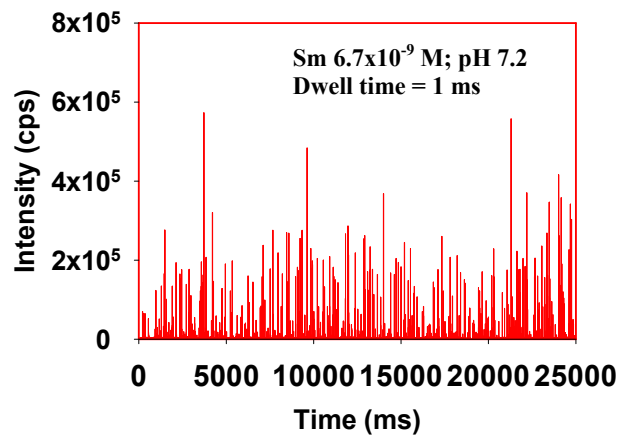
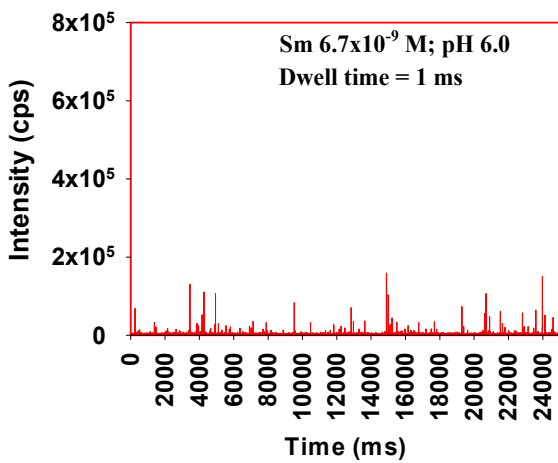
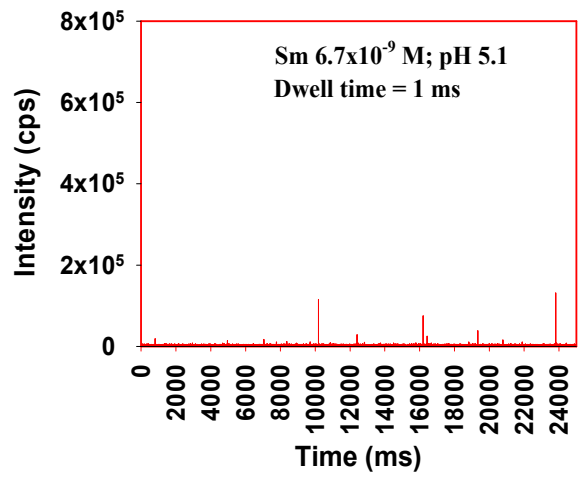
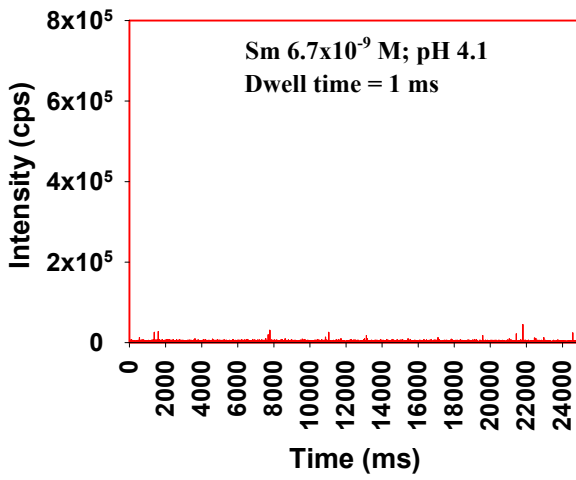
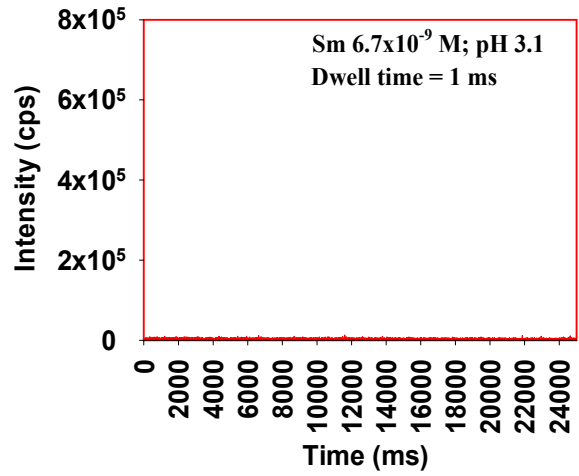
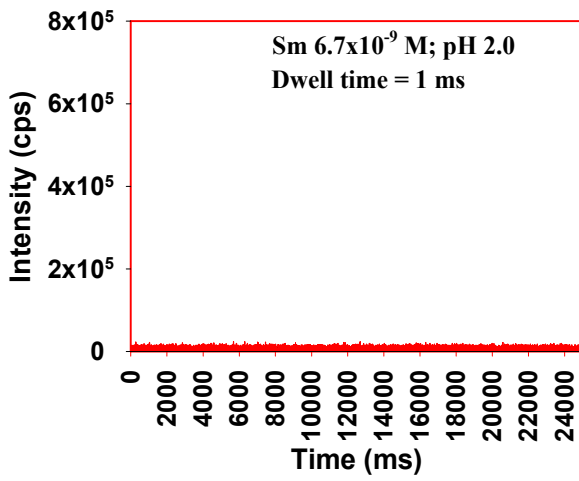


Figure A2. Samarium desorbed from resin as a function of EDTA concentration

Experimental solutions containing 6.1×10^{-8} M of samarium, 10^{-2} M NaNO_3 and buffered to pH 6.0 using 1.0 mM MES.



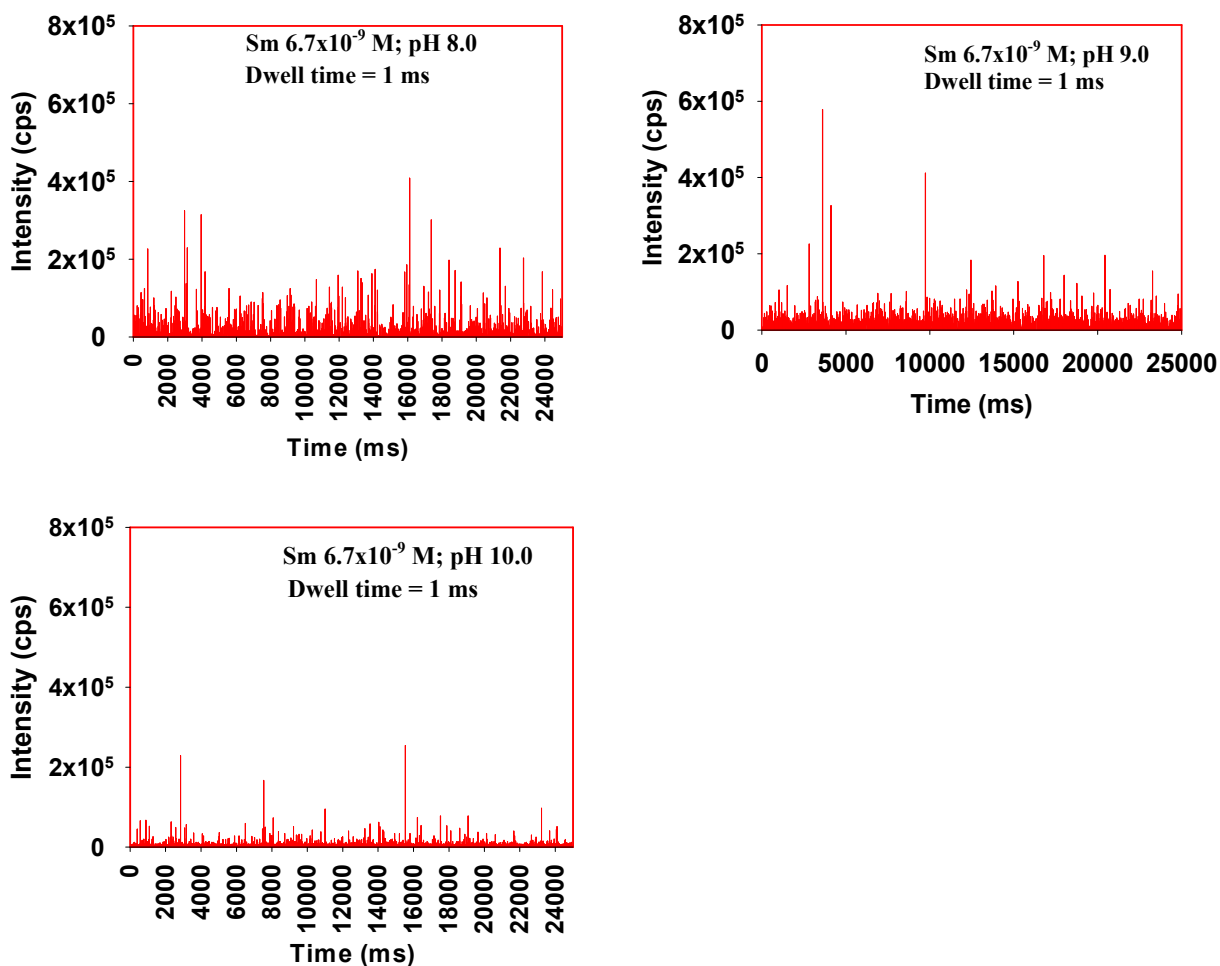


Figure A3. Raw data - Intensity of Samarium particulates as a function of time by SP-ICPMS. In SP-ICPMS, the frequency of spikes that are observed correspond the concentration of particulates whereas the intensity of baseline represents the dissolved metal. Experimental solutions containing 6.7×10^{-9} M of samarium, 10^{-2} M NaNO_3 and adjusted to different pH values using 1.5 M HNO_3 and/or 2.0 M NaOH .

5. Conclusion et perspectives

Notre étude s'est focalisée sur le développement de la technique d'échange d'ion (IET) pour la spéciation du samarium en utilisant la résine Dowex en fonction des différentes conditions telles que le temps d'équilibre, le pH, la nature et la concentration des ligands. Des techniques auxiliaires ont aussi retenu notre attention : le dosage par extinction de la fluorescence et la particule simple par spectrométrie de masse couplée à un plasma induit.

En général, les résultats obtenus montrent que les déterminations de spéciation des terres rares dont le samarium sont l'apanage de la combinaison de plusieurs méthodes analytiques. Leur faible solubilité est une des raisons de cette complexité car ils forment des colloïdes à des pH proches de la neutralité qui peuvent occasionner la surestimation de la concentration de samarium libre par l'IET. Cependant, la présence de concentrations élevées de ligands et des concentrations faibles de terres rares dans les matrices environnementales permet de modifier l'approche IET pour la spéciation du samarium étant donné que les terres rares dans de telles conditions, sont quasiment sous forme de complexes d'où elles s'approprient à la méthode IET en mode dynamique qui a constitué le maillon de la présente étude.

Par ailleurs, la présence de la matière organique naturelle dans l'environnement indique que la plus grande proportion de samarium se trouve sous forme de complexes. Ceci nous a induit à mettre en valeur les ligands simples EDTA, NTA comparativement aux ligands simples tels le citrate et l'acide malique. Le fait que les ligands NTA et EDTA complexent très fortement les métaux et que leurs complexes n'interagissent pas avec la résine les a utilisé pour la mise en place de la courbe de calibration. En effet, cette dernière permet d'établir le lien entre la concentration du samarium libre déterminée par le dosage des solutions d'acide fulvique contenant des concentrations variables de samarium par extinction de la fluorescence et modélisée à l'aide de WHAM 7.0 et la concentration de samarium libre déterminée par la technique d'échange d'ion (IET) en mode dynamique utilisant des solutions de samarium contenant des concentrations variables des ligands simples NTA et EDTA.

La technique IET utilisant la résine Dowex à une masse de 60 mg en mode dynamique en présence des ligands EDTA et NTA, a permis d'abaisser les limites de détection de samarium adsorbé, de faire des prédictions de la spéciation du samarium en solution en présence de la matière organique naturelle telle l'acide fulvique. Elle a fourni des résultats comparables à ceux obtenus par le dosage par extinction de la fluorescence même s'il y a des différences inhérentes aux approches méthodologiques mais aussi à la présence d'espèces métastables capables de s'adsorber sur la résine.

La technique SP-ICPMS est une méthode très utile pour la spéciation du samarium dont les concentrations sont très faibles en milieu naturel. En effet, grâce à cette technique, nous avons pu quantifier les proportions de colloïdes aux pH neutres. Par ailleurs, son couplage à la résine (IEC-SP-ICPMS) a permis de noter les différences entre les concentrations de Sm libre et celles fournies par les modèles IET, WHAM et VMinteQ. Ces différences découleraient (a) de la difficulté de discrimination entre le métal dissous et les particules de samarium par la technique, (b) du manque de prise en compte des colloïdes (formés par le Sm à pH 6,0) par les modèles ci-dessus.

La technique IET se heurte sur la formation possible de complexes ternaires {citrate-Sm-résine} et {acide malique-Sm-résine}, ce qui rend difficile la spéciation du samarium utilisant la résine mais donne des informations sur l'adsorption de ces complexes sur les organismes vivants. La technique IET utilisant la résine en mode dynamique serait un bon indicateur des espèces biodisponibles de samarium dans les milieux naturels.

L'application de la technique IET utilisant la résine Dowex aux échantillons du milieu naturel s'avèrerait une étape importante pour pouvoir l'optimiser et produire des données de concentrations de samarium libre. Les données ci-dessus seraient un tremplin pour évaluer efficacement les risques écologiques liés à des rejets de samarium dans l'environnement.

6. Bibliographie

- [1] Y. Kanazawa, M. Kamitani, Rare earth minerals and resources in the world, *Journal of Alloys and Compounds* 408–412(0) (2006) 1339-1343.
- [2] K.R. Long, Van Gosen, B.S., Foley, N.K., and Cordier, D., *The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States - A Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5220*, Virginia, 2010, p. 96.
- [3] K.K. Mueller, S. Lofts, C. Fortin, P.G.C. Campbell, Trace metal speciation predictions in natural aquatic systems: incorporation of dissolved organic matter (DOM) spectroscopic quality, *Environmental Chemistry* 9(4) (2012) 356-368.
- [4] G. Adachi, N. Imanaka, Z.C. Kang, *Binary Rare Earth Oxides*, Springer Science + Business Media, Inc. ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2005.
- [5] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Fourth ed., Pearson Education Limited, Edinburgh, 2012.
- [6] T.-Y. Li, S.H. Chiou, H.W. Chang, S.C. Lo, C.C. Hsieh, W.C. Chang, J. van Lierop, C.H. Hsiao, Y.W. Hsu, H. Ouyang, Origins of the significant improvement in nanocrystalline Samarium–Cobalt’s magnetic properties when doping with Niobium, *Journal of Alloys and Compounds* 622(0) (2015) 262-268.
- [7] X. Du, T.E. Graedel, Global In-Use Stocks of the Rare Earth Elements: A First Estimate, *Environmental Science & Technology* 45(9) (2011) 4096-4101.
- [8] EPA, *Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues*, EPA/600/R-12/572, EPA, 2012.
- [9] Q.Q. Zhu, Z. Liu, REEs in soils of eastern China, *Journal of the Chinese Rare Earth Society (in Chinese)* 6(4) (1988) 59-65.
- [10] K. Long, B. Van Gosen, N. Foley, D. Cordier, *The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States: A Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective*, in: R. Sinding-Larsen, F.-W. Wellmer (Eds.), *Non-Renewable Resource Issues*, Springer Netherlands 2012, pp. 131-155.

- [11] Z.M. Migaszewski, A. Gałuszka, A. Migaszewski, The study of rare earth elements in farmer's well waters of the Podwiśniówka acid mine drainage area (south-central Poland), *Environmental Monitoring and Assessment* 186(3) (2014) 1609-1622.
- [12] P.L. Verplanck, D.K. Nordstrom, H.E. Taylor, B.A. Kimball, Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation, *Applied Geochemistry* 19(8) (2004) 1339-1354.
- [13] S.A. Welch, A.G. Christy, L. Isaacson, D. Kirste, Mineralogical control of rare earth elements in acid sulfate soils, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73(1) (2009) 44-64.
- [14] F. Sneller, D. Kalf, L. Weltje, A. Van Wezel, Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for rare earth elements (REEs), (2000).
- [15] C.W. Noack, D.A. Dzombak, A.K. Karamalidis, Rare earth element distributions and trends in natural waters with a focus on groundwater, *Environ Sci Technol* 48(8) (2014) 4317-26.
- [16] Z. Hu, S. Haneklaus, G. Sparovek, E. Schnug, Rare Earth Elements in Soils, *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 37(9-10) (2006) 1381-1420.
- [17] W. Slooff, P. Bont, J. Janus, J. Annema, Exploratory report rare earth metals and their compounds, RIVM Rapport 710401025 (1993).
- [18] P. Babula, V. Adam, R. Opatrilova, J. Zehnalek, L. Havel, R. Kizek, Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review, *Organic Farming, Pest Control and Remediation of Soil Pollutants*, Springer2010, pp. 275-317.
- [19] L. Weltje, Bioavailabilitiy of Lanthanides to Freshwater Organisms: Speciation, Accumulation and Toxicity, TU Delft, Delft University of Technology2003.
- [20] J.M. Hanchar, W. Van Westrenen, Rare earth element behavior in zircon-melt systems, *Elements* 3(1) (2007) 37-42.
- [21] Z. Migaszewski, A. Gałuszka, Xenotime from the Podwiśniówka mine pit, Holy Cross Mountains (South-Central Poland), *Mineralogia* 41(1-2) (2010) 3-9.
- [22] P. Stille, M.-C. Pierret, M. Steinmann, F. Chabaux, R. Boutin, D. Aubert, L. Pourcelot, G. Morvan, Impact of atmospheric deposition, biogeochemical cycling and water–mineral interaction on REE fractionation in acidic surface soils and soil water (the Strengbach case), *Chemical Geology* 264(1) (2009) 173-186.
- [23] C.H. Evans, *Biogeochemistry of the lanthanides*, Plenum Press, New York, 1990.

- [24] E.C. Emmanuel, T. Ananthi, B. Anandkumar, S. Maruthamuthu, Accumulation of rare earth elements by siderophore-forming *Arthrobacter luteolus* isolated from rare earth environment of Chavara, India, *Journal of biosciences* 37(1) (2012) 25-31.
- [25] L. Miao, Y. Ma, R. Xu, W. Yan, Environmental biogeochemical characteristics of rare earth elements in soil and soil-grown plants of the Hetai goldfield, Guangdong Province, China, *Environ Earth Sci* 63(3) (2011) 501-511.
- [26] Z.Y. Zhang, Y.Q. Wang, F.L. Li, H.Q. Xiao, Z.F. Chai, Distribution characteristics of rare earth elements in plants from a rare earth ore area, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 252(3) (2002) 461-465.
- [27] Y.Q. Wang, J.X. Sun, H.M. Chen, F.Q. Guo, Determination of the contents and distribution characteristics of REE in natural plants by NAA, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 219(1) (1997) 99-103.
- [28] L.V. Nardi, I.F. Muller, Biogeochemistry of REE elements and tetrad effect in the soil-plant system: a study on volcanic rock covers in southernmost Brazil, *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 84(4) (2012) 911-918.
- [29] S. Kulaksız, M. Bau, Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea, *Earth and Planetary Science Letters* 260(1–2) (2007) 361-371.
- [30] H.M. Anawar, M.d.C. Freitas, N. Canha, I. Dionísio, H.M. Dung, C. Galinha, A.M. Pacheco, Assessment of bioaccumulation of REEs by plant species in a mining area by INAA, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 294(3) (2012) 377-381.
- [31] M. Tanaka, T. Oki, K. Koyama, H. Narita, T. Oishi, Recycling of rare earths from scrap, *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* 43 (2012) 159-212.
- [32] R. Oral, P. Bustamante, M. Warnau, A. D'Ambra, M. Guida, G. Pagano, Cytogenetic and developmental toxicity of cerium and lanthanum to sea urchin embryos, *Chemosphere* 81(2) (2010) 194-198.
- [33] J. Dodson, A. Hunt, H. Parker, Y. Yang, J. Clark, Elemental sustainability: Towards the total recovery of scarce metals, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 51 (2012) 69-78.
- [34] C. Boutin, *Faits et études sur les Terres Rares: le point sur les connaissances, recherches en cours et futures*, Chapitre Saint-Laurent, Environnement Canada, Québec, 2014.

- [35] P.G. Campbell, O. Errécalde, C. Fortin, V.P. Hiriart-Baer, B. Vigneault, Metal bioavailability to phytoplankton—applicability of the biotic ligand model, *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology* 133(1) (2002) 189-206.
- [36] P. Babula, V. Adam, R. Opatrilova, J. Zehnalek, L. Havel, R. Kizek, Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review, *Environmental Chemistry Letters* 6(4) (2008) 189-213.
- [37] J.L. Maas, J. Botterweg, Milieubezwaarlijkheid van zeldzame aardmetalen (Lanthaniden, Yttrium, Scandium) in oppervlaktewater, Rijkswaterstaat, RIZA, Lelystad, 1993.
- [38] K.G. Schweitzer, L.L. Pesterfield, *The aqueous chemistry of the elements*, Oxford University Press, Oxford, 2010.
- [39] S.A. Wood, The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium, *Chemical Geology* 82 (1990) 159-186.
- [40] L. Weltje, H. Heidenreich, W. Zhu, H.T. Wolterbeek, S. Korhammer, J.J. de Goeij, B. Markert, Lanthanide concentrations in freshwater plants and molluscs, related to those in surface water, pore water and sediment. A case study in The Netherlands, *Science of the total environment* 286(1) (2002) 191-214.
- [41] C. Fortin, Y. Couillard, B. Vigneault, P.G.C. Campbell, Determination of Free Cd, Cu and Zn Concentrations in Lake Waters by In Situ Diffusion Followed by Column Equilibration Ion-exchange, *Aquat Geochem* 16(1) (2010) 151-172.
- [42] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Water*, Third ed., John Wiley&Sons, Inc., Chichester, 1996.
- [43] I.S. Muratova, L.A. Kartsova, K.N. Mikhelson, Voltammetric vs. potentiometric sensing of dopamine: Advantages and disadvantages, novel cell designs, fundamental limitations and promising options, *Sensors and Actuators B: Chemical* 207, Part B (2015) 900-906.
- [44] J.E. Sonke, V.J.M. Salters, Lanthanide–humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(6) (2006) 1495-1506.
- [45] F.F. Cantwell, J.S. Nielsen, S.E. Hrudey, Free nickel ion concentration in sewage by an ion exchange column-equilibration method, *Analytical Chemistry* 54(9) (1982) 1498-1503.
- [46] A.R. Francis Rouessac, *Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes, Cours et exercices résolus*, 5ème ed., Dunod, Paris, 2000.

- [47] D.K. Ryan, H.W. James, Fluorescence quenching titration for determination of complexing capacities and stability constants of fulvic Acid, *Anal. Chem.* (54) (1982) 986-990.
- [48] J.E. Sonke, Lanthanide--humic substances complexation. II. Calibration of humic ion-binding model V, *Environ Sci Technol* 40(24) (2006) 7481-7.
- [49] F. Laborda, J. Jiménez-Lamana, E. Bolea, J.R. Castillo, Critical considerations for the determination of nanoparticle number concentrations, size and number size distributions by single particle ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28(8) (2013) 1220-1232.
- [50] D.M. Mitrano, E.K. Leshner, A. Bednar, J. Monserud, C.P. Higgins, J.F. Ranville, Detecting nanoparticulate silver using single-particle inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Environmental Toxicology and Chemistry* 31(1) (2012) 115-121.
- [51] M. Hadioui, C. Peyrot, K.J. Wilkinson, Improvements to Single Particle ICPMS by the Online Coupling of Ion Exchange Resins, *Analytical Chemistry* 86(10) (2014) 4668-4674.
- [52] R. Mandal, N.M. Hassan, J. Murimboh, C.L. Chakrabarti, M.H. Back, U. Rahayu, D.R. Lean, Chemical speciation and toxicity of nickel species in natural waters from the Sudbury area (Canada), *Environmental science & technology* 36(7) (2002) 1477-1484.
- [53] L.E. Doig, K. Liber, Nickel speciation in the presence of different sources and fractions of dissolved organic matter, *Ecotoxicology and environmental safety* 66(2) (2007) 169-177.
- [54] R.L. Roy, P.G.C. Campbell, Decreased toxicity of Al to Juvenile Atlantic salmon (*Salmo salar*) in acidic soft water containing natural organic matter: A test of the free-ion model, *Environmental Toxicology and Chemistry* 16(9) (1997) 1962-1969.
- [55] H. Kola, K.J. Wilkinson, Cadmium Uptake by a Green Alga Can Be Predicted by Equilibrium Modelling, *Environmental Science & Technology* 39(9) (2005) 3040-3047.
- [56] I.A. Worms, N. Parthasarathy, K.J. Wilkinson, Ni uptake by a green alga. 1. Validation of equilibrium models for complexation effects, *Environ Sci Technol* 41(12) (2007) 4258-63.
- [57] H.P. van Leeuwen, R.M. Town, J. Buffle, R.F.M.J. Cleven, W. Davison, J. Puy, W.H. van Riemsdijk, L. Sigg, Dynamic Speciation Analysis and Bioavailability of Metals in Aquatic Systems, *Environmental Science & Technology* 39(22) (2005) 8545-8556.
- [58] S. Bayen, K.J. Wilkinson, J. Buffle, The permeation liquid membrane as a sensor for free nickel in aqueous samples, *Analyst* 132(3) (2007) 262-267.

- [59] R.S. Eriksen, D.J. Mackey, P. Alexander, R. De Marco, X.D. Wang, Continuous flow methods for evaluating the response of a copper ion selective electrode to total and free copper in seawater, *Journal of environmental monitoring* : JEM 1(5) (1999) 483-7.
- [60] A. Shvarev, E. Bakker, Distinguishing free and total calcium with a single pulsed galvanostatic ion-selective electrode, *Talanta* 63(1) (2004) 195-200.
- [61] I.A. Worms, K.J. Wilkinson, Determination of Ni²⁺ using an equilibrium ion exchange technique: Important chemical factors and applicability to environmental samples, *Analytica chimica acta* 616(1) (2008) 95-102.
- [62] C. Fortin, P.G.C. Campbell, An Ion-Exchange Technique for Free-Metal Ion Measurements (Cd²⁺+ Zn²⁺): Applications to Complex Aqueous Media, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 72(3) (1998) 173-194.
- [63] S. Leguay, P.G.C. Campbell, C. Fortin, Determination of the free-ion concentration of rare earth elements by an ion-exchange technique: implementation, evaluation and limits, *Environmental Chemistry* (2016). In Press.
- [64] P. El-Akl, S. Smith, K.J. Wilkinson, Linking the chemical speciation of cerium to its bioavailability in water for a freshwater alga, *Environmental toxicology and chemistry / SETAC* 34(8) (2015) 1711-9.
- [65] C. Fortin, F. Caron, Complexing capacity of low-level radioactive waste leachates for ⁶⁰Co and ¹⁰⁹Cd using an ion-exchange technique, *Analytica chimica acta* 410(1-2) (2000) 107-117.
- [66] J.A. Sweileh, D. Lucyk, B. Kratochvil, F.F. Cantwell, Specificity of the ion exchange/atomic absorption method for free copper(II) species determination in natural waters, *Analytical Chemistry* 59(4) (1987) 586-592.
- [67] IHSS, Acidic Functional Groups of IHSS Samples. (<<http://www.humicsubstances.org/acidity.html>>, 2015).
- [68] H.J. Walther, J. Buffle: Complexation Reactions in Aquatic Systems; Analytical Approach. Chichester, J. Wiley & Sons Ltd./Ellis Horwood Ltd., 1988, 692 S., 247 Abb., 126 Tab., £ 69,50, ISBN 0-470-20830-9 / 085312-557-0, *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 17(2) (1989) 230-230.
- [69] J. Torres, C. Kremer, E. Kremer, S. Domínguez, A. Mederos, J.M. Arrieta, The thermodynamics of the formation of Sm(III) mixed-ligand complexes carrying α -amino acids, *Inorganica Chimica Acta* 355 (2003) 175-182.

[70] C.M. Zhao, K.J. Wilkinson, Biotic ligand model does not predict the bioavailability of rare Earth elements in the presence of organic ligands, *Environ Sci Technol* 49(4) (2015) 2207-14.