

Étude spectrophotométrique de la réactivité de la matière organique



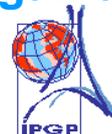
N. Janot^{1,2}, G.V. Korshin³, P. Reiller¹, M.F. Benedetti²

janot@ipgp.jussieu.fr

1 : CEA/DEN/DANS/DPC/SECR, Laboratoire de Spéciation des Radionucléides et des Molécules, Centre CEA de Saclay

2 : Laboratoire de Géochimie des Eaux, Université Paris-Diderot Paris 7 – IGP

3 : Department of Civil and Environmental Engineering, University of Washington, Seattle, WA 98195-2700 United States



Contexte

Les interactions entre la matière organique naturelle et les minéraux modifient la mobilité et la biodisponibilité des éléments traces. De façon à pouvoir prévoir leur comportement, il est nécessaire de mieux caractériser les modifications de surface et la réactivité de la matière organique, que ce soit les fractions adsorbées et celles restant en solution.

Objectifs

- Technique permettant l'étude de matière organique à faible concentration (proche milieux naturels)
- Quantification de la déprotonation
- Mise en parallèle avec les résultats obtenus en potentiométrie

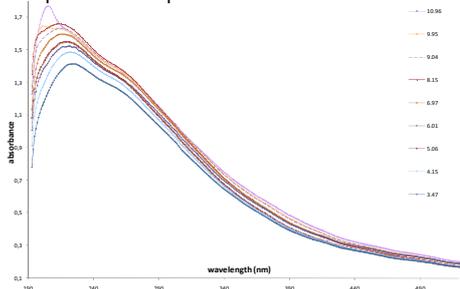
Acquisition des données

1. Titrage acido-basique

➤ Acide humique Aldrich purifié à 5 mg/L DOC

- 5 mg/L DOC
- 0.08M NaClO₄
- pH 3 à 11

➤ Acquisition des spectres UV-Vis : 190 à 700 nm



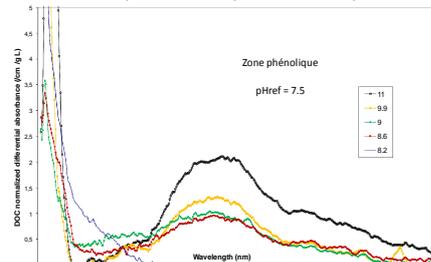
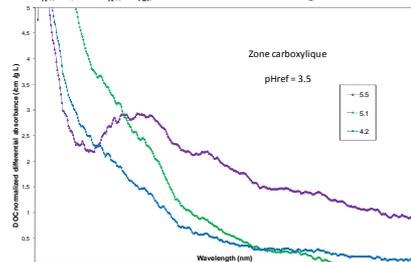
2. Calcul du spectre d'absorption différentielle¹

$$\Delta A_{\lambda}(pH) = \frac{1}{l_{cell} \cdot DOC} (A_{\lambda}(pH) - A_{\lambda}(pH_{ref}))$$

l_{cell} la longueur de la cuve (en cm)

DOC la concentration en carbone organique (en mg/L)

$A_{\lambda}(pH)$ et $A_{\lambda}(pH_{ref})$ les absorbances à longueur d'onde donnée, mesurées respectivement au pH voulu et à un pH de référence



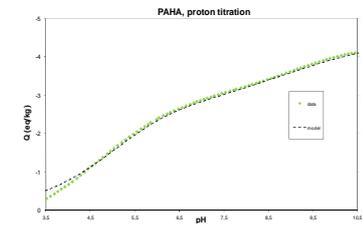
Apparition de caractéristiques absentes des spectres originaux, associées aux différentes fonctionnalités, en fonction du pH de référence choisi

Comparaison avec potentiométrie

➤ Titrage potentiométrique d'acide humique

Solution concentrée (1g/L)

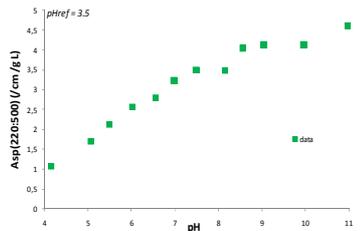
Calcul de la charge Q_{pot} (eq/kg)
Paramètres NICA-Donnan pour le proton
Constantes médianes d'affinité \tilde{K}_1, \tilde{K}_2
Paramètres d'hétérogénéité m_1, m_2



➤ Titrage spectrophotométrique

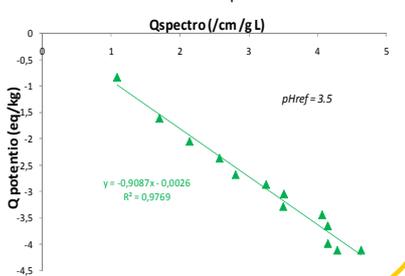
Solution diluée (5mg/L DOC)

Calcul de l'équivalent charge A_{sp} (/cm /g L)
= moyenne des valeurs entre 220 et 500 nm



➤ Correspondance entre les méthodes

Linéarité de la relation entre la quantité de sites obtenue en potentiométrie, et la densité de sites réactifs observée en spectrophotométrie.



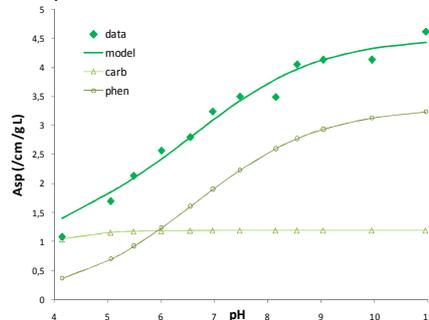
Modélisation par NICA-Donnan²

$$A_{sp}(pH) = \left(\frac{A_{sp1}}{1 + (\tilde{K}_1 \cdot [H])^{m1}} + \frac{A_{sp2}}{1 + (\tilde{K}_2 \cdot [H])^{m2}} \right) - \left(\frac{A_{sp1}}{1 + (\tilde{K}_1 \cdot [H]_{ref})^{m1}} + \frac{A_{sp2}}{1 + (\tilde{K}_2 \cdot [H]_{ref})^{m2}} \right)$$

Utilisation des paramètres (\tilde{K} , m) déterminés par potentiométrie, de manière à déterminer les maximums d'absorption pour les deux types de groupes fonctionnels

	Groupes carboxyliques	Groupes phénoliques
$\log \tilde{K}$	3.53	7.15
m	0.73	0.37
Q_{pot}	2.59	1.90
Q_{sp}	1.19	3.32

En spectrophotométrie, les groupes phénoliques sont beaucoup plus exprimés que les groupes carboxyliques, contrairement aux résultats potentiométriques



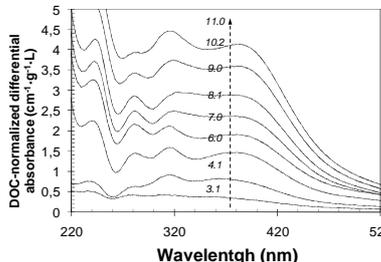
Conclusions et Perspectives

✓ Validité de la méthode à faibles concentrations en matière organique

✓ Existence d'une fonction de transfert entre les résultats obtenus par potentiométrie et spectrophotométrie

REFERENCES

1. Dryer, D.J. et al ; *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 6644-6649.
2. Kinniburgh, D.G. *Colloids Surf. A* **1999**, *151*, 147-166.
3. Korshin G.V. et al ; *Environ. Sci. Technol.* Submitted



➤ Comparaison avec une solution d'acide humique après adsorption sur une surface minérale (oxyde d'aluminium)

➤ Comparaison avec d'autres types de substances humiques :
acides fulviques (1), fraction hydrophobe de la matière organique du bassin versant du Rio Negro (3, figure ci-contre)