

Chapitre 5.

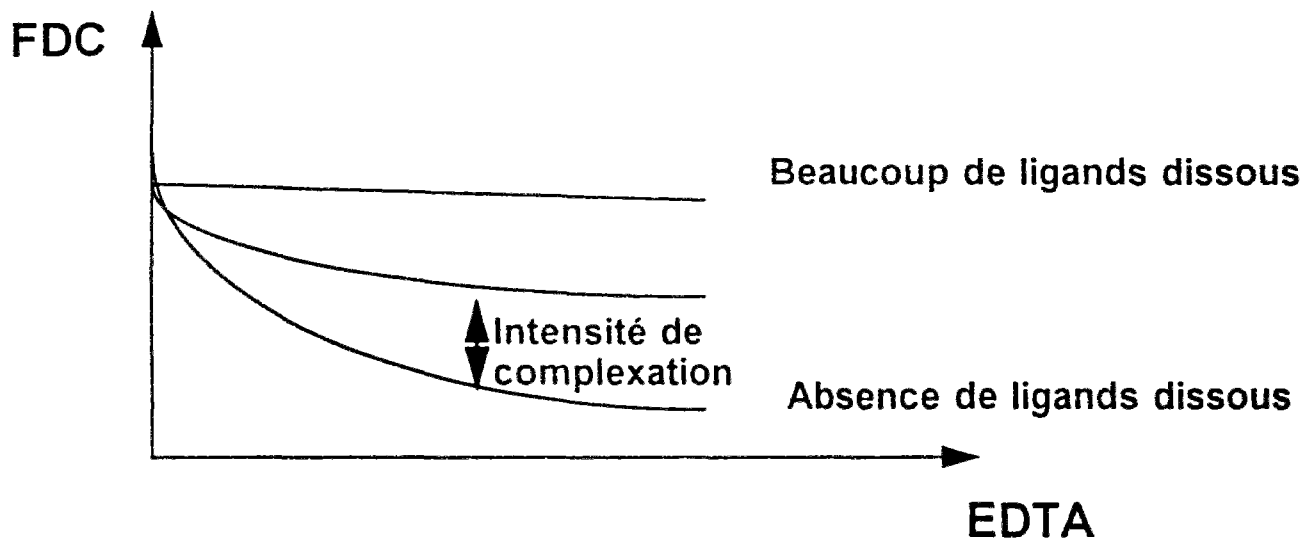
Complexation des métaux par les colloïdes naturels et ligands organiques dissous dans les estuaires

5.1 Introduction

Dans le milieu aquatique, de nombreuses interactions ont lieu entre différents composés organiques et inorganiques. Ces interactions ne sont pas bien caractérisées et souvent très peu connues. Pour faciliter l'étude des eaux naturelles, les géochimistes ont été amenés à séparer ces composés en groupes ayant certaines propriétés communes. Lors de l'étude de la spéciation des métaux dans les milieux estuariens et marins, la classification la plus commune est basée sur la distinction entre les particules en suspension et les composés dissous. En général, la séparation entre phase particulaire et phase dissoute se fait par filtration utilisant des filtres de 0.4 μ m ou 0.45 μ m de porosité. Le filtrat est alors un mélange de composés vraiment dissous (ions libres et molécules de faible poids moléculaire), de composés organiques dissous ou colloïdaux (virus, bactéries, protéines, peptides, polysaccharides,...) et de colloïdes inorganiques (aluminosilicates, oxydes et hydroxydes de métaux,...) souvent appelés colloïdes.

Le rôle des colloïdes et des composés organiques dissous dans les échanges solide/liquide des métaux dans le milieu aquatique est mal étudié (Wells et Goldberg, 1992). La composition des colloïdes et des ligands organiques dissous est presque inconnue (sauf quelques études spécifiques), et leur caractérisation s'avère nécessaire (Sigleo et al., 1982; Sempere, 1991). Les colloïdes et ligands organiques dissous contribuent à la fixation des métaux dans les milieux estuariens et marins et peuvent contrôler la partition de métaux entre les phases dissoutes et particulaires (Morel et Gschwend, 1987). Baskaran et al. (1992) et Baskaran et Santschi (1993) ont montré qu'il y a une cohérence entre la réactivité des colloïdes naturels et celle des particules détectées par filtration vis-à-vis de Pb, Be et Th.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la complexation des métaux par les colloïdes et les ligands organiques dissous estuariens. Une méthode simple a été développée servant à quantifier le pouvoir complexant de ces composés non détectables par filtration et à donner une spéciation des métaux entre les phases vraiment dissoute, colloïdale ou organique dissoute et particulaire. La méthode consiste à ajouter à une solution d'eau naturelle un ligand dissous puissant (EDTA) en faibles quantités. Dans le cas de présence d'une grande quantité de colloïdes et ligands dissous suffisamment réactifs vis-à-vis des métaux, l'ajout d'un peu d'EDTA n'a aucun effet sur les FDC. Au contraire, dans le cas d'absence de colloïdes et de ligands dissous les métaux sont complexés par l'EDTA dans la phase dissoute et les FDC baissent en fonction de la quantité d'EDTA ajoutée. En général on est situé dans un état intermédiaire, il est alors possible d'estimer l'intensité de complexation du filtrat par la différence entre la décroissance des FDC mesurés en fonction de la quantité d'EDTA ajoutée avec la décroissance théorique des FDC dans le cas d'absence de ligands dissous et de colloïdes (Schémas 1). Nous supposons que les complexes d'EDTA ne s'adsorbent pas à la surface des particules. La validité de cette hypothèse est discutée plus loin dans ce chapitre.



Schémas 1: Principe de l'ajout d'EDTA.

La méthode utilisée soulève trois problèmes. Le premier est ce que les réactions des métaux avec l'EDTA sont suffisamment rapides (temps de réaction < 4h) pour avoir des mesures fiables de FDC? Le second est le masquage de l'effet de l'EDTA par la complexation des métaux (spécialement Cd) par les anions majeurs d'eau de mer. Ces deux problèmes sont étudiés plus loin dans ce chapitre. Le troisième problème est que la concentration naturelle d'EDTA dans les eaux estuariennes est non négligeable. Dans ce cas faute de mesures, l'EDTA naturelle fait partie de la quantité de ligands dissous ou colloïdal total et inconnu L.

5.2 Méthodologie expérimentale

5.2.1 Principe des expériences d'ajout d'EDTA

L'EDTA (éthylène-diamine-tétra-acétate) est un produit chimique largement utilisé pour ses propriétés de complexant puissant. Sous la forme ionique l'EDTA a 4 charges négatives et a des constantes de complexation très élevées¹ avec tous les métaux étudiés exception faite du césium. La réaction de l'EDTA, notée Y, avec un métal bivalent M s'écrit:



β_i sont les constantes de stabilité des complexes H_i MEDTA en M^{2+} . Les grandeurs entre parenthèses sont les activités ioniques des espèces. Les valeurs de β_0 pour différents cations, et à force ionique nulle, sont données par le tableau 5.1 d'après Kotrly et Sucha (1985).

¹ Il faut remarquer que les constante de complexation de certains cations métalliques tel que Fe^{3+} et Cr^{3+} sont beaucoup plus élevées que celles de Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} et Mn^{2+} .

Tableau 5.1: Constantes de complexation de l'EDTA avec différents cations.

Métal	log (β_0)	log (β_1)	Métal	log (β_0)	log (β_1)
Cd⁺⁺	16.46	13.3	Ca⁺⁺	11.00	8.3
Mn⁺⁺	13.87	10.9	Mg⁺⁺	9.12	7.0
Co⁺⁺	16.31	14.6	Fe³⁺	25.1	19.8
Zn⁺⁺	16.50	14.7	Cr³⁺	23.4	

(log (K_{H1}) = 11.01 et log (K_{H2}) = 6.32).

L'EDTA ajoutée à l'échantillon d'eau naturelle (eau de fleuve ou eau de mer), à une concentration de 10^{-6} M et à pH=8, réagit quantitativement avec les ions calcium et magnésium. Dans ces conditions, la forme prédominante de complexes d'EDTA est CaEDTA^{2-} et MgEDTA^{2-} (Spencer, 1958; Sunda, 1984). Les concentrations en EDTA^{4-} , HEDTA^{3-} , FeEDTA^- et CrEDTA^- représentent dans ce cas une fraction négligeable de la quantité totale d'EDTA ajoutée (Duursma et Dawson, 1981).

L'ajout d'EDTA aux échantillons naturels marqués entraîne la complexation des radionucléides réduisant ainsi leurs adsorption à la surface des particules en suspension. Ceci est vrai seulement si les complexes de métaux avec l'EDTA ne se fixent pas à la surface des particules. Bowers et Huang (1986), Sunda (1984) et Osaki et al. (1990) ont montré qu'à pH 8, l'adsorption de complexes de métaux avec l'EDTA sur les particules solides (respectivement sur des particules d'alumine, une résine échangeuse d'ions "chelex" et du cilicagel) est négligeable. Donc l'ajout d'EDTA aux échantillons marqués entraînera une réduction des FDC des métaux qui réagissent avec l'EDTA (dans 4 heures de temps de réaction).

Nous utilisons le modèle de complexation de surface développé dans la section 4.1 pour décrire la répartition des métaux entre les phases dissoute et particulaire. Le coefficient de distribution rapide s'écrit dans ce cas:

$$FDC(M) = \frac{K_{s(M)} \cdot N_{s(M)}}{k'(M) + K_{l(M)} \cdot L_{(M)} + \beta_{0(M)} \cdot (Y^{4-}) + \beta_{1(M)} \cdot (HY^{3-})} \quad (5.2)$$

Nous rappelons que $K_{s(M)}$ est la constante de complexation de surface de M avec les sites de sorption à la surface des particules, elle est donnée en M^{-1} , $N_{s(M)}$ est le nombre molaire de sites de sorption particuliers spécifiques à M donné en mol.kg^{-1} , $k'(M)$ est le pouvoir complexant des anions majeurs d'eau de mer (sans dimension), $K_{l(M)}$ est la constante de complexation de M avec les colloïdes et autres ligands organiques, elle est donnée en M^{-1} , $L_{(M)}$ est la concentration en ligands organiques dissous ou colloïdaux spécifiques à M, donnée en M, $\beta_0(M)$ est la constante de complexation de M avec l'EDTA, donnée en M^{-1} , $\beta_1(M)$ est la constante de complexation de M avec HEDTA, donnée en M^{-1} , (Y^{4-}) est l'activité ionique de l'EDTA donnée en M^{-1} et $(HY^{3-})^1$ est l'activité ionique de HEDTA donnée en M^{-1} .

Considérons une quantité d'eau naturelle, partagée en différents échantillons, auxquels nous ajoutons différentes doses d'EDTA en solution. Pour un ajout de faibles quantités d'EDTA, le pH de la solution ne change pas. Donc les paramètres $K_{s(M)} \cdot N_{s(M)}$, $K_{l(M)} \cdot L_{(M)}$ et $k'(M)$ sont identiques pour les différents échantillons. Seuls (Y^{4-}) et (HY^{3-}) sont variables, et sont calculés proportionnellement à la concentration en EDTA ajoutée (Y_{tot}) par la technique MINEQL. Donc a priori, nous obtiendrons une décroissance hyperbolique des FDC en fonction de la quantité d'EDTA ajoutée. Pour chaque échantillon, $k'(M)$ est calculé en fonction de la salinité. Le FDC étant mesuré, il reste à déterminer deux inconnues $K_{s(M)} \cdot N_{s(M)}$ et $K_{l(M)} \cdot L_{(M)}$ qui représentent respectivement les réactivités globales des particules et des colloïdes ou ligands organiques dissous. Il suffit en principe d'avoir deux couples de mesure (FDC, Y_{tot}) pour accéder à une estimation de ces deux paramètres.

Donc, les expériences d'ajout d'EDTA à des échantillons d'eau naturels permettent de déterminer indirectement le pouvoir complexant des colloïdes et ligands organiques dissous

¹ (Y^{4-}) et (HY^{3-}) sont calculées en tenant compte uniquement des réactions de l'EDTA avec Ca^{2+} et Mg^{2+} . Les concentrations en (HY^{3-}) $i > 1$, sont négligeables.

naturels et la réactivité de surface globale des particules en suspension. Les résultats de telles expériences effectuées dans les estuaires du Rhône et de l'Escaut sont détaillés dans les sections suivantes.

5.2.2 Protocole expérimental

Les échantillons d'eau prélevés sont partagés en plusieurs aliquotes. Une demi heure après le marquage, nous ajoutons aux différents aliquotes des quantités variables d'EDTA.

Ces expériences ont été effectuées lors des missions Cyril (Mars 1991) et Viviane (Novembre 1991) dans l'estuaire du Rhône, et lors de la mission Mari dans l'estuaire de l'Escaut. Les quantités ajoutées d'EDTA sont de quelques dixièmes de μmoles .

Des expériences de cinétique de sorption de métaux sur des particules naturelles, avec ajout de quantités égales d'EDTA ont été effectuées lors des missions Cyril et Viviane dans l'estuaire du Rhône. Ces ajouts ont été effectués 30 min après le marquage également pour des échantillons de différentes salinités. Les mesures de FDC de ces expériences ainsi que les concentrations en EDTA ajoutée sont détaillés dans les tableaux A5.1 et A5.2 en annexe, et représentés dans les figures A5.1 et A5.2 en annexe aussi.

Le comportement cinétique de ces expériences est à priori différent de celui des expériences de marquage sans ajout d'EDTA. En effet, pour tous les métaux, exception faite du césium, deux processus cinétiques différents sont mis en jeu. Le premier est la cinétique de sorption classique de métaux à la surface des particules. Le second est la cinétique de complexation des métaux et des cations majeurs par l'EDTA. Le premier est un processus qui tend à accroître les FDC, alors que le deuxième tend à les diminuer. Quatre expériences de cinétiques avec ajout d'EDTA ont été effectuées dans le delta du Rhône: Cyril02 et Vivi08, des points de référence fluviaux prélevés en surface; Cyril06GV, un échantillon d'eau de mer prélevé à une profondeur de 5m; et Vivi10.2, un échantillon de surface prélevé dans la zone de

mélange.

Dans le cas de l'échantillon Cyril02, les FDC de tous les métaux augmentent jusqu'à 2 heures de temps de réaction. Entre 2 et 4 heures, les FDC de Zn, Cd et Mn baissent respectivement d'un facteur 5, 2 et 1.6 (figure A5.1 en annexe). Entre 4 et 24 heures de temps d'incubation, les FDC de ces trois métaux augmentent progressivement et se stabilisent à des valeurs du même ordre de grandeur que celles obtenues après 2 heures. Ce comportement ne peut pas être expliqué par la combinaison de deux cinétiques sensiblement d'ordre 1 (d'adsorption et de complexation). Nous pensons que les mesures de FDC du point 4 heures sont fausses pour un problème d'homogénéité des aliquotes. Dans le cas de Co les valeurs de FDC augmentent peu au delà de 2 heures de temps d'incubation.

Dans le cas de l'échantillon Cyril06GV, la cinétique de sorption observée est semblable à celle obtenue lors de l'expérience de sorption sans ajout d'EDTA (figure A5.1 en annexe). Les FDC augmentent fortement jusqu'à 4 heures de temps d'incubation, et continuent à augmenter légèrement jusqu'à un temps de 24 heures. Cependant, la valeur de FDC obtenue au bout de quatre heures de temps d'incubation est assez stable et les variations observées au delà de ce temps d'incubation sont comparables aux erreurs de mesure.

Pour l'échantillon Vivi08, nous ne disposons pas de mesures pour un temps inférieur à 4 heures. Les mesures de FDC obtenues sont constantes pour tous les métaux entre 4 et 8 heures de temps d'incubation.

Dans le cas de l'échantillon Vivi10.2, les FDC de Zn, Cd, Mn et Co baissent progressivement de 4 à 6 heures de temps d'incubation, puis se stabilisent (figure A.5.2 en annexe).

En conclusion, les expériences de cinétiques de sorption avec ajout d'EDTA ont montré un quasi équilibre des FDC des différents métaux au bout de quatre heures de temps

d'incubation. Toutes les mesures de FDC présentées dans les sections suivantes sont relatives à un temps d'incubation de 4 heures.

5.2.3 Résultats des mesures de FDC avec ajout d'EDTA

Nous présentons les résultats de mesures de FDC des cinq métaux en fonction de la concentration en EDTA par les tableaux, en annexe, A5.1 pour la mission Cyril, A5.2 pour la mission Viviane et A5.3 pour la mission Mari.

Lors de la mission Cyril, nous observons effectivement une décroissance des FDC de Zn avec l'ajout d'EDTA pour la majorité des échantillons. Cependant, les FDC de Mn, Co et Cd ne décroissent avec la concentration en EDTA que pour les échantillons amont d'eau douce (Cyril02 et Cyril 08) Les FDC de Cs ne varient pas avec l'ajout d'EDTA pour tous les échantillons. Dans l'estuaire, certains échantillons ne montrent une décroissance des FDC de Mn et Co que pour les fortes valeurs d'EDTA (Cyril7GV11, Cyril03GV et Cyril04.88), d'autres montrent des fluctuations irrégulières des FDC de Co et de Mn (stations Cyril04.40, Cyril07.18 et Cyril04GV), d'autres montrent des fluctuations des FDC de tous les éléments (stations Cyril04 20 et Cyril07.17) Les mesures de ces derniers échantillons ne sont pas traitées.

Lors de la mission Viviane, les expériences d'ajout d'EDTA ont montré que les FDC de Zn décroissent en fonction de la concentration totale en EDTA pour tous les échantillons, exception faite de l'échantillon Vivi06 l. où les valeurs de FDC ne varient pour aucun métal en fonction de l'ajout d'EDTA. Les FDC de Mn, Co et Cd décroissent nettement avec la concentration en EDTA pour les échantillons amonts d'eau douce (Vivi1 et Vivi8), alors qu'ils ne baissent pas pour les échantillons saumâtres et salés. Ces résultats confirment ceux obtenus précédemment lors de la mission Cyril.

Lors de la mission Mari, comme pour les échantillons bruts, les limites de détection lors

du comptage du filtre sont atteintes pour Cd, Mn et Zn. Les FDC de Cs ne varient pas avec la concentration en EDTA, comme les résultats des deux premières missions. Cependant, les FDC de Co baissent légèrement avec la concentration en EDTA pour les échantillons Mari3, Mari4, Mari10 et Mari11.

Ces différences entre les comportements des différents métaux peuvent en grande partie être expliquées. Reprenons l'expression des FDC en fonction de l'activité ionique de l'EDTA:

$$FDC(M) = \frac{Ks_{(M)} \cdot Ns_{(M)}}{k'(M) + Kl_{(M)} \cdot L_{(M)} + \beta_{0(M)} \cdot (Y^{4-}) + \beta_{1(M)} \cdot (HY^{3-})} \quad (5.3)$$

Notons bien que si $(k'(M) + Kl_{(M)} \cdot L_{(M)})$ est très grand par rapport à $(\beta_{0(M)} \cdot (Y^{4-}) + \beta_{1(M)} \cdot (HY^{3-}))$, aucune variation des FDC en fonction de la quantité d'EDTA ajoutée n'est observée. Dans le cas contraire, l'effet du terme $(k'(M) + Kl_{(M)} \cdot L_{(M)})$ est insignifiant par rapport aux erreurs de mesure de FDC. Dans les deux cas, il est impossible d'estimer le pouvoir complexant des colloïdes et autres ligands dissous $Kl_{(M)} \cdot L_{(M)}$ grâce à la technique d'ajout d'EDTA. Donc le paramètre $(\beta_{0(M)} \cdot (Y^{4-}) + \beta_{1(M)} \cdot (HY^{3-}))$ doit être du même ordre de grandeur que $(k'(M) + Kl_{(M)} \cdot L_{(M)})$, ni trop grand, ni trop petit. De plus, si $k'(M)$ est très grand par rapport à $Kl_{(M)} \cdot L_{(M)}$, on ne pourra pas mesurer $Kl_{(M)} \cdot L_{(M)}$.

Comme il n'existe pas de valeur qui convienne à tous les métaux, le choix de la concentration d'EDTA à ajouter est très difficile. Les concentrations utilisées dans notre étude conviennent à Zn, mais elles ne sont pas toujours adéquates pour les autres métaux.

En tenant compte de la complexation de l'EDTA par les cations majeurs Ca^{++} et Mg^{++} , et pour une concentration totale ajoutée d'EDTA de $1 \mu\text{mole.l}^{-1}$, nous calculons le terme $(\beta_{0(M)} \cdot (Y^{4-}) + \beta_{1(M)} \cdot (HY^{3-}))$ pour de l'eau de fleuve et de l'eau de mer (tableau 5.2). Nous supposons que toutes les réactions ont atteint leurs équilibres.

Tableau 5.2 : Comparaison des pouvoirs complexant de l'EDTA à 1µmole/l ($(\beta_{\alpha(M)}(Y^{4-}) + \beta_{1(M)}(HY^{3-}))$) et des anions majeurs ($k'(M)$) vis-à-vis des métaux étudiés dans l'eau de fleuve et l'eau de mer.

Métal	$(\beta_{\alpha(M)}(Y^{4-}) + \beta_{1(M)}(HY^{3-}))$ eau du Rhône (Cyril02)	$(\beta_{\alpha(M)}(Y^{4-}) + \beta_{1(M)}(HY^{3-}))$ eau de mer (Cyril04.40)	$k'(M)$ eau du Rhône (Cyril02)	$k'(M)$ eau de mer (Cyril04.40)
Zn	$1.01 \cdot 10^3$	39.2	2.37	7.02
Cd	$9.20 \cdot 10^2$	35.7	2.26	164.15
Mn	2.37	$9.18 \cdot 10^{-2}$	2.24	4.33
Co	$6.51 \cdot 10^2$	25.3	2.25	4.65

Dans le cas du zinc, le pouvoir complexant de l'EDTA à 10^{-6} M est nettement plus élevé que le pouvoir complexant des ions chlorures et sulfates $k'(Zn)$. Le fait que les FDC de Zn décroissent avec l'ajout d'EDTA pour la majorité des échantillons montre que le terme $(\beta_{\alpha(Zn)}(Y^{4-}) + \beta_{1(Zn)}(HY^{3-}))$ est du même ordre de grandeur, sinon plus grand que le pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous $Kl_{(Zn)} \cdot L_{(Zn)}$.

Les mêmes remarques peuvent être formulées pour le cadmium pour les échantillons d'eau douce. Par contre, l'effet de l'EDTA est nettement moins important que celui des chlorures et sulfates, et est masqué pour les échantillons salés (tableau 5.2). Ceci explique le fait que les FDC de Cd ne varient pas avec l'ajout d'EDTA pour les échantillons marins et saumâtres. Des ajouts de plus grandes quantités d'EDTA (de l'ordre de 10^{-5} M) devrait être adoptés pour avoir des variations significatives des FDC de ce métal dans ces zones, mais dans ce cas les limites de détection peuvent être atteinte lors du comptage du filtre, et les FDC ne sont plus mesurables. De plus on risque toujours d'avoir $k'(M) \gg Kl_{(M)} \cdot L_{(M)}$.

Dans le cas du manganèse, l'effet sur les FDC de la complexation par l'EDTA n'est pas significatif (tableau 5.2). Les variations provoquées par les concentrations d'EDTA utilisées dans ce travail sont inférieures aux erreurs de mesure. Des quantités beaucoup plus grandes (de l'ordre de 10^{-4} M) devrait être ajoutées pour avoir des variations significatives des FDC. Par

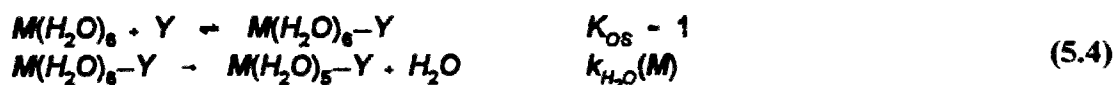
ailleurs, la décroissance des FDC de ce métal avec la concentration en EDTA, observée pour certains échantillons n'est pas justifiée par les ajouts d'EDTA effectués. Remarquons aussi que les profils de variation des FDC de ce métal avec l'EDTA montrent souvent des fluctuations. Celles-ci sont en partie dues aux importantes erreurs de mesure des FDC de Mn.

Dans le cas du cobalt, le pouvoir complexant de l'EDTA à une concentration totale de $10^{-6}M$, $\beta_{(Co)}(Y^4)$ est nettement plus élevé que le pouvoir complexant des chlorures et sulfates $k'(Co)$ (tableau 5.2). Cependant, le fait que les FDC de ce métal ne décroissent pas systématiquement avec l'ajout d'EDTA peut être engendré par deux facteurs. Le premier est que le pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous $Kl_{(Co)}L_{(Co)}$ est très grand par rapport à $\beta_{(Co)}(Y^4)$. Le deuxième est que la réaction de l'EDTA avec Co est très lente et nécessite plus de 4 heures de temps de réaction. Les problèmes de cinétique seront étudiés dans la section 5.2.4.

5.2.4 Importance des cinétiques de complexation des métaux par l'EDTA

Les constantes de complexation données par le tableau 5.1 sont estimées pour des réactions en équilibre. Ces réactions sont-elles suffisamment rapides pour atteindre l'équilibre au bout de 4 heures de temps d'incubation?

La réaction d'un métal M avec l'EDTA notée Y peut être décomposée en une réaction de coordination à la sphère externe de l'ion métallique et d'une réaction plus lente de perte de molécule d'eau à la sphère interne (Hering et Morel, 1990):



Les cinétiques des réactions de complexation des métaux avec l'EDTA peuvent être décrites par des vitesses de réaction du deuxième ordre, où pour simplifier, les H₂O liés à M

ne sont pas mentionnés (Hering et Morel, 1988b)¹.

$$\frac{d [MY]}{dt} = k_f \cdot [M] \cdot [Y] - k_2 \cdot [MY] \quad (5.5)$$

avec:

$$\beta_{0(M)} = \frac{(M \cdot Y^2)}{(Y^4) \cdot (M^2)} = \frac{k_f}{k_2} \quad (5.6)$$

Etant donné que les constantes de complexation des métaux avec l'EDTA β_0 sont très grandes (tableau 5.1), il en résulte que les constantes k_2 sont très faibles par rapport à k_f .

La vitesse de réaction de l'EDTA avec M (k_f en $M^{-1} \cdot s^{-1}$) s'écrit en fonction de la constante de coordination à la sphère externe de l'ion métallique K_{OS} et de la constante de réaction au niveau de la sphère interne $k_{H_2O}(M)$ (taux de perte d'une molécule d'eau du composé intermédiaire formé).

$$k_f(M) = K_{OS} \cdot k_{H_2O}(M) \quad (5.7)$$

La formation du complexe à la sphère externe est rapide et est essentiellement contrôlée par des processus du type physique (diffusion, forces électrostatique) (Margerum et al., 1978). Les taux de perte d'une molécule d'eau par les cations métalliques utilisés (Cd, Zn, Mn, Co, Ca et Mg) ont été listés par Margerum et al. (1978). Ces auteurs ont montré que $\log(k_{H_2O})$ est en corrélation linéaire négative avec le rapport Z/r_i , où Z est la charge de l'ion métallique et r_i est le rayon ionique du métal. Morel et Hering (1993) ont montré qu'il existe une corrélation linéaire positive entre $\log(k_f^{EDTA})$ et $\log(k_{H_2O})$ pour des métaux bivalents.

Dans les eaux naturelles et dans le cas d'une concentration ajoutée en EDTA de 10^{-6} M, la quasi totalité de l'EDTA est complexée par les ions calcium, étant donné que la concentration en Ca^{++} est au moins 1000 fois plus grande que celle de l'EDTA (Spencer, 1958; Sunda, 1984;

¹ $M(H_2O)_2 \rightarrow Y$ est noté MY pour les équations suivantes.

Duursma et Dawson, 1981). Donc la complexation des métaux par l'EDTA est en réalité une réaction d'échange d'ions:



Kuempel et Schapp (1968), d'après Margerum et al. (1978), ont mesuré la vitesse de réaction de la réaction (5.8) pour Cd et ont estimé une constante de cinétique de réaction k'_r de $2.3 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$.

Dans le cas où la concentration totale en EDTA est beaucoup plus grande que la concentration en métal (ce qui est le cas de Cd, Zn, Co et Mn), la cinétique de la réaction (5.8) s'écrit:

$$\frac{d[\text{MY}]}{dt} = - \frac{d[\text{M}]}{dt} = k'_r \cdot [\text{Ca-Y}] \cdot [\text{M}] \quad (5.9)$$

$[\text{M}]_0$, étant la concentration en métal libre avant ajout d'EDTA, la concentration de métal non complexé $[\text{M}]$ est calculée en fonction du temps de réaction t par l'intégration de l'équation (5.9).

$$[\text{M}] = [\text{M}]_0 \cdot e^{-k'_r [\text{Ca-Y}] t} \quad (5.10)$$

Nous définissons le temps de demi-réaction $\tau_{0.5}$ comme étant le temps nécessaire pour que la moitié de la quantité de métal de départ réagisse avec l'EDTA, soit:

$$e^{-k'_r [\text{Ca-Y}] \tau_{0.5}} = 0.5 \quad (5.11)$$

Dans le cas d'une concentration totale ajoutée d'EDTA de 10^{-6} M , le temps de demi réaction $\tau_{0.5}$ vaut approximativement 0.8 heures dans le cas de Cd. Donc l'échelle de temps de 4 heures utilisée lors des expériences de marquage est suffisante pour que la réaction de complexation de Cd avec l'EDTA ajoutée atteignent un état proche de l'équilibre.

La réaction (5.8) peut être décomposée en une réaction de dissociation du composé