



HAL
open science

Développement de polymères à empreintes ioniques pour l'extraction sélective des lanthanides dans des échantillons environnementaux

Manel Moussa

► **To cite this version:**

Manel Moussa. Développement de polymères à empreintes ioniques pour l'extraction sélective des lanthanides dans des échantillons environnementaux. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066585 . tel-01591772

HAL Id: tel-01591772

<https://theses.hal.science/tel-01591772>

Submitted on 22 Sep 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
ED 388**

Spécialité : Chimie Analytique

Présentée par
Manel MOUSSA

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

**Développement de polymères à empreintes ioniques pour
l'extraction sélective des lanthanides dans des
échantillons environnementaux**

Thèse dirigée par Nathalie DELAUNAY (CR1 CNRS HDR)

Soutenance prévue le 20 septembre 2016

Devant le jury composé de :

M^{me} Catherine BRANGER, Maître de conférences HDR, Université de Toulon
M. Philippe MORIN, Professeur, Université d'Orléans
M^{me} Agnès HAGEGE, CR1 CNRS HDR, Institut des Sciences Analytiques, Lyon
M. Ludovic BELLOT-GURLET, Professeur, UPMC, Paris
M^{me} Valérie PICHON, Professeur, UPMC, Paris
M^{me} Nathalie DELAUNAY, CR1 CNRS HDR, ESPCI Paris
M. Thomas Vercouter, Dr HDR, CEA, Saclay

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Directrice de Thèse
Membre invité

UMR Chimie, Biologie et Innovation 8231 CNRS/ESPCI

Laboratoire Sciences Analytiques, Bioanalytiques et Miniaturisation

Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris (ESPCI Paris)

10 rue Vauquelin 75231 Paris Cedex 05

*À ma mère,
pour ton amour et tes innombrables sacrifices*

Note au lecteur

Cette thèse est rédigée comme une succession de chapitres construits sur la structure de publications. Ceci peut engendrer quelques redondances, en particulier dans les différentes introductions. Des études préliminaires et complémentaires sont rédigées en français avant et après chaque article. Les références de ces parties sont regroupées à la fin de chaque chapitre.

Remerciements

Je tiens tout d'abord, à remercier le Dim Analytics pour avoir financé ce projet de thèse qui s'est inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire des Sciences Analytiques, Bioanalytiques et Miniaturisation (LSABM) à l'ESPCI Paris et le Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique, Élémentaire (LANIE) du CEA Saclay.

Je souhaite remercier également les membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit ainsi que mon travail de recherche.

J'exprime sincèrement toute ma reconnaissance à ma directrice de thèse le Docteur Nathalie Delaunay pour son soutien, sa confiance et tout l'aide scientifique apportée tout au long de ce projet. Nathalie, une thèse est pleine de moments difficiles et de doutes et avoir une directrice de thèse comme toi, toujours calme, encourageante et confiante m'a donné la motivation pour avancer. Merci pour tous tes conseils et tes corrections colorées qui m'ont permis d'approfondir mes compétences scientifiques sans trop déprimer.

Je remercie également le professeur Valérie Pichon pour m'avoir accueillie dans son laboratoire LSABM ainsi que pour sa disponibilité, sa réactivité et ses précieux conseils. Valérie, tu as toujours été prête à me conseiller sans retenue et avec une pédagogie exceptionnelle. Merci pour tout ce que tu m'as transmis.

Je remercie aussi le Docteur Thomas Vercoüter pour son implication dans mon projet de thèse. Merci Thomas pour les manipulations de SLRT qui m'ont permis de changer un peu de la SPE, merci également pour ta patience, pour tes conseils tant sur le plan scientifique que professionnel. J'ai beaucoup apprécié ton point de vue scientifique.

Je remercie également Clarisse Mariet pour m'avoir initiée à l'ICP-MS au sein du laboratoire LANIE au CEA.

Je tiens à remercier aussi les stagiaires qui ont beaucoup contribué dans ce projet de thèse : Islem, Léo, Thomas et Massamba. Les quelques mois passés avec eux étaient une expérience très enrichissante scientifiquement et humainement.

Je remercie tous les membres du LSABM pour la bonne ambiance et l'esprit d'entraide qui règne. Je remercie plus particulièrement le Docteur Jérôme Vial pour sa disponibilité et son aide concernant les statistiques, je remercie également Patrice Legeay pour m'avoir aidé à bien entretenir l'ICP-MS, à faire quelques SPE, et qui m'a fait part de sa passion pour les voyages et la littérature.

Durant ces années de thèse j'ai eu la chance de connaître des personnes exceptionnelles qui m'ont beaucoup aidée et conseillée et avec qui j'ai partagé une belle amitié, merci Nathaly, Fabien, Lilia, Miriam et Wassim.

Je remercie aussi tous les doctorants et les post doctorants qui m'ont beaucoup soutenue surtout pendant la dernière année de thèse, merci Sara, Nolwenn, Julien, Maud, Vincent, Lorena, Joachim, Edris, Ramia, Stéphanie, Porkodi, Bart et James pour nos éclats de rire partagés, nos nombreuses sorties et pour votre générosité.

Je remercie ma mère et mon père pour leur amour, leur tendresse et d'avoir fait de moi la femme que je suis aujourd'hui. Tous les mots ne sauraient exprimer ma gratitude et mon amour...

Je remercie mes très chères sœurs pour leur soutien et leur complicité inconditionnels durant toutes les épreuves que j'ai rencontrées.

Je remercie enfin mon mari Raed pour sa patience, son soutien et d'avoir toujours cru en moi. Raed, merci pour tout ce que tu m'as offert, cette thèse n'aurait pas été possible sans toi...

Listes des publications et des communications

Publications

Potential of Ion Imprinted Polymers synthesized by trapping approach for selective solid phase extraction of lanthanides, Manel Moussa, Valérie Pichon, Thomas Vercouter, Nathalie Delaunay, *talanta*, volume 161 (2016), Pages 459–468

Posters

Manel Moussa, Nathalie Delaunay, Thomas Vercouter, Pierre Gareil, Valérie Pichon, *Développement d'un microsystème électrophorétique pour l'analyse des lanthanides à l'état de trace dans des échantillons industriels et environnementaux complexes*, **colloque du DIM analytics**, 18-19 avril 2013, Paris, France.

Manel Moussa, Nathalie Delaunay, Thomas Vercouter, Pierre Gareil, Valérie Pichon, *Développement d'un microsystème électrophorétique pour l'analyse des lanthanides à l'état de trace dans des échantillons industriels et environnementaux complexes*, **Journées scientifiques du CEA 2013**, 23-24 mai 2013, Saclay, France.

Manel Moussa, Nathalie Delaunay, Thomas Vercouter, Pierre Gareil, Valérie Pichon, *Development of an ionic imprinted polymer for the selective preconcentration of lanthanide ions*, **HTC 13-HTSP 3**, 28-31 Janvier 2014, Bruges, Belgique.

Manel Moussa, Nathalie Delaunay, Thomas Vercouter, Pierre Gareil, Valérie Pichon, *Development of an ionic imprinted polymer for the selective preconcentration of lanthanide ions*, **ISC**, 14-18 Septembre 2014, Salzburg, Autriche.

Manel Moussa, Thomas Vercouter, Valérie Pichon, Nathalie Delaunay, *Développement d'un polymère à empreintes ioniques pour la préconcentration sélective des lanthanides*, **Journée scientifique du CEA**, 11 Décembre 2014, Saclay, France.

Manel Moussa, Valérie Pichon, Thomas Vercouter, Nathalie Delaunay, *Développement d'un polymère à empreintes ioniques pour la préconcentration sélective des lanthanides*, **SEP'15** 31 mars- 2 avril 2015, Paris, France.

Conférences

Manel Moussa, Nathalie Delaunay, Thomas Vercouter, Pierre Gareil, Valérie Pichon, *Développement d'un microsystème électrophorétique pour l'analyse des lanthanides à l'état de trace dans des échantillons industriels et environnementaux complexes*, **séminaire du Dim Analytics 2013**, 27 Novembre 2013, Paris, France.

Manel Moussa, Nathalie Delaunay, Thomas Vercouter, Pierre Gareil, Valérie Pichon, *Development of an ionic imprinted polymer for the selective preconcentration of lanthanide ions*, **HTC 13-HTSP 3**, 28-31 Janvier 2014, Bruges, Belgique.

Manel Moussa, Thomas Vercouter, Valérie Pichon, Nathalie Delaunay, *Développement d'un polymère à empreintes ioniques pour la préconcentration sélective des lanthanides*, **Journées scientifiques du Club Jeunes de l'AFSEP**, 8 Juillet 2014, Paris, France.

Manel Moussa, Thomas Vercouter, Valérie Pichon, Nathalie Delaunay, *Développement d'un polymère à empreintes ioniques pour la préconcentration sélective des lanthanides*, **Journée scientifique du CEA**, 11 Décembre 2014, Saclay, France.

Manel Moussa, Valérie Pichon, Thomas Vercouter, Nathalie Delaunay, *Développement d'un polymère à empreintes ioniques pour la préconcentration sélective des lanthanides*, **Journée scientifique du CEA**, 20 mai 2015, Saclay, France.

Plenary lecture

Sara Boulanouar, Manel Moussa, Nathalie Delaunay, Audrey Combès Valérie Pichon, *Real potential of molecularly imprinted polymers for the selective extraction of target compounds from complex samples*, **HPLC 2015**, 22-26 juin 2015, Genève Suisse

Manel Moussa, Thomas Pinta, Valérie Pichon, Thomas Vercouter, Nathalie Delaunay, *Development of ionic imprinted polymers for the selective preconcentration of lanthanide ions*, **Balaton symposium 10th 2015**, 01-04 septembre, Balaton, Hongrie.

Liste des abréviations

4-VP: 4-vinylpyridine	ICP-OES: spectrométrie d'émission optique avec plasma à couplage inductif
8-HQ: 8-hydroxyquinoline.	ICP-Q-MS: ICP-MS quadripôle
A.R: agent réticulant	ICP-SF-MS: ICP-MS à secteur magnétique
AA: acide acrylique	IIP: ion imprinted polymer
ACN: acétonitrile	LLE: liquid-liquid extraction
AIBN: 2,2'- azo-bis-(isobutyronitrile)	Ln: lanthanides
ANOVA: ANalysis Of VAriance	LOD: limite de détection
APS: 3-aminopropyltriméthoxysilane.	LOQ: limites de quantification
APTES: (3-aminopropyl)triéthoxysilane,	LREE: Light Rare Earth Elements
BET: Brunauer, Emmett and Teller method	MAA: acide méthacrylique
Bis-Tris: 2,2-Bis-(hydroxyméthyl)-2,2',2''-nitrilotriéthanol	MIP: polymères à empreintes moléculaires
CMPO: N,N-Diisobutyl-2-[octyl(phényl)-phosphoryl]-acétamide	MMA: méthacrylate de méthyle
CNT: nanotubes de carbone	MPS: (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane
CV : coefficient de variation	MREE: Medium Rare earth Elements
D2EHPA: l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique	NAA: Activation neutronique
DCQ: 5,7 dichloroquinoline-8-ol, 4-VP : 4-vinylpyridine,	NIP: non-imprinted polymer
DEA: diethylenetriamine.	P: percolation
DEM: 2-(diéthylamino)ethyl methacrylate.	PAN: 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol
DMF : N,N-diméthylformamide,	PAR: 4-(2-pyridylazo)résorcinol
DMG: diméthylglyoxime	PCR: dérivation post-colonne
DMSO : diméthylsulfoxyde,	PETRA: pentaerythritol triacrylate
DTPA: l'acide diéthylènepentaacétique	Pir: piroxicam.
DVB : divinylbenzène	Q: quinoline-8-ol
E: élution	REE: Rare Earth Elements
EC: Electrophorèse capillaire	SA: salicylic acid.
EDTA: l'acide éthylènediaminetétraacétique	Salen: 2,2'-(ethane-1,2-diylbis-(nitrilo(E)méthyl)diène))-diphenolate.
EGDMA: éthylène glycol diméthacrylate	SBA: silice mesoporeuse de type SBA-15.
FE : facteur d'enrichissement	SLRT: La spectroscopie laser résolue en temps
HEMA : 2-hydroxyéthyl méthacrylate	SPE: solid phase extraction
HIBA: acide α -hydroxyisobutyrique	Sty: styrène
HREE: Heavy Rare Earth Elements	TEOS: tétraéthylortosilicate
ICP-MS: spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif	terpy: 2,2':6',6''-terpyridine
	TMA: 2-Thiozylmethacrylamide.
	TRIM: triméthylolpropane triméthacrylate
	W: washing

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I - Les lanthanides : propriétés, applications et analyse	4
I. Généralités sur les lanthanides	1
I.1 Propriétés physico-chimiques des lanthanides	1
I.1.1 Configuration électronique, états d'oxydation et solubilité.....	1
I.1.2 Rayons ioniques et rayons ioniques hydratés des lanthanides	2
I.1.3 Propriétés de complexation des lanthanides	3
I.2 Applications des lanthanides dans notre vie moderne	4
II. Méthodes d'analyse des lanthanides en solution	7
II.1 Analyse des lanthanides par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS).....	8
II.2 Analyse des lanthanides par spectrométrie d'émission optique avec plasma à couplage inductif (ICP-OES)	12
II.3 Techniques chromatographiques et électrophorétiques	12
II.3.1 Chromatographie d'échange d'ions	13
II.3.2 Chromatographie de paires d'ions	14
II.3.3 Chromatographie d'échange de ligands.....	15
II.3.4 Electroforèse capillaire (EC).....	16
II.4 Analyse des lanthanides en spectrophotométrie d'absorption UV-Vis	16
II.5 Autres techniques pour la détermination des lanthanides en solution	17
II.6 Comparaison entre les différentes techniques.....	18
III. Procédures de traitement des échantillons pour la détermination des lanthanides	19
III.1 Extraction liquide-liquide	19
III.2 Extraction sur phase solide	22
III.2.1 Supports utilisés en SPE	23
III.2.1.1 Supports inorganiques.....	23
III.2.1.2 Supports organiques	24
III.2.1.2.1 Supports à base de carbone	24
III.2.1.2.2 Supports organiques polymériques.....	24
III.2.2 Protocoles de SPE (décrits) pour les lanthanides	26
III.2.2.1 Conditions de percolation.....	26
III.2.2.2 Conditions de lavage.....	27
III.2.2.3 Conditions d'élution.....	28
III.3 Autres techniques	28
III.3.1 Co-précipitation	28
III.3.2 Extraction par équilibre solide-liquide (en batch).....	29
III.4 Conclusion.....	31
Chapitre II - Les polymères à empreintes ioniques	45
I. Introduction.....	47
II. Les polymères à empreintes moléculaires (MIP).....	47
III. Les polymères à empreintes ioniques (IIP)	49
III.1 Introduction	49
III.2 Revue : Les polymères à empreintes ioniques utilisés comme supports SPE pour l'extraction sélective des ions	50

III.2.1	Introduction	52
III.2.2	Synthesis parameters.....	53
III.2.2.1	Choice of the template ion	53
III.2.2.2	Choice of the ligands or the monomers.....	53
III.2.2.3	Choice of the cross-linker	54
III.2.2.4	Choice of the porogen	55
III.2.2.5	Choice of the Initiation mode	56
III.2.2.6	Elimination of the template ions	56
III.2.3	Optimization of the SPE protocol.....	57
III.2.3.1	Batch versus SPE characterization	58
III.2.3.2	Fixation conditions.....	67
III.2.3.2.1	Choice of the adsorption pH.....	67
III.2.3.2.2	Capacity of the support	67
III.2.3.2.3	Effect of the sample volume.....	68
III.2.3.2.4	Effect of the kinetic	68
III.2.3.3	Optimization of the washing step.....	69
III.2.3.4	Desorption conditions	70
III.2.4	Evaluation of the specificity and the matrix effects.....	72
III.2.5	Enrichment factor	73
III.2.6	Storage	73
III.2.7	Applications to real samples	74
III.2.8	Conclusion	74
III.3	Les IIP spécifiques aux lanthanides : Ln-IIP	83
III.3.1	Synthèse des Ln-IIP	83
III.3.1.1	Les ligands.....	83
III.3.1.2	Monomère et réticulant	84
III.3.1.3	Porogène.....	85
III.3.2	Elimination des ions empreintes.....	85
III.3.3	Mise en œuvre	86
III.3.3.1	Conditions d'adsorption (batch) ou de percolation (SPE).....	86
III.3.3.2	Conditions de lavage.....	87
III.3.3.3	Conditions de désorption (batch) ou d'élution (SPE)	87
III.3.4	Evaluation des performances analytiques des Ln-IIP.....	92
III.3.5	Applications.....	93
IV.	Conclusion	94
Chapitre III - Synthèse de polymères à empreintes ioniques par piégeage de ligands		99
I.	Introduction.....	101
II.	Mise au point des conditions d'analyse des lanthanides	101
II.1	Analyse des lanthanides en spectrophotométrie UV-Vis	101
II.2	Analyse des lanthanides en ICP-MS	101
III.	La synthèse des IIPs	102
IV.	Développements des protocoles SPE pour les IIP synthétisés par piégeage.....	103
IV.1	Observations faites avec les supports obtenus avec la 1 ^{ère} synthèse	103
IV.1.1	Traitement après synthèse	103
IV.1.2	Développement d'une procédure SPE	104
IV.2	Observations faites avec les supports issus de la 2 ^{nde} synthèse	106
IV.3	Bilan des études préliminaires.....	108

V.	Article : Potentiel des polymères à empreintes ioniques synthétisés selon l'approche de piégeage pour l'extraction des lanthanides en SPE	109
V.1	Introduction	111
V.2	Material and methods	113
V.2.1	Reagents and Solutions	113
V.2.2	HPLC conditions.....	113
V.2.3	ICP-MS conditions	114
V.2.4	Synthesis of ion imprinted polymers.....	114
V.2.5	Optimization of template ion removal	115
V.2.6	SPE procedure	115
V.3	Results and discussion	115
V.3.1	Optimization of template ion removal	116
V.3.2	DCQ leaching	117
V.3.3	Study of percolation and elution conditions of the SPE protocol	118
V.3.4	Effect of DCQ on IIP selectivity	119
V.3.5	Effect of the porogenic solvent on the IIP	121
V.3.5.1	Choice of the porogenic solvent	121
V.3.5.2	SEM characterization of synthesized polymers	121
V.3.5.3	Porogen and DCQ leaching	122
V.3.5.4	SPE characterization	123
V.3.6	SPE protocol optimization with polymers synthesized in DMSO	125
V.4	Conclusion.....	128
VI.	Etudes complémentaires	135
VI.1	Etude de l'effet du pH sur la percolation	135
VI.2	Etude du lavage et de l'élution avec l'EDTA	135
VI.3	Prise de conscience de la perte du DCQ	136
VII.	Conclusion	137
Chapitre IV - Synthèse des Ln-IIP par immobilisation chimique d'un complexe binaire		141
I.	Introduction.....	143
II.	Etudes préliminaires	143
II.1	Essais de synthèses à base du porogène eau-méthanol.....	143
II.2	Synthèses à base d'acétonitrile comme porogène	145
II.3	Caractérisation des polymères synthétisés dans l'acétonitrile en SPE	146
II.3.1	Observations faites avec IIP AA et NIP AA	146
II.3.2	Observations faites avec IIP MAA et NIP MAA	148
II.3.2.1	Nouveau conditionnement	149
II.3.2.2	Etude de la cinétique	150
II.3.2.3	Etude du pH de lavage	151
II.3.2.3.1	Lavage avec l'acide chlorhydrique.....	151
II.3.2.3.2	Lavage avec la β -alanine.....	153
II.3.2.3.3	Lavage avec la créatinine.....	154
III.	Bilan des études préliminaires	155
IV.	Article: Synthèse de polymères à empreintes ioniques à base d'un complexe binaire Nd-MAA pour l'extraction sélective des lanthanides à partir de l'eau naturelle	156
IV.1	Introduction	158
IV.2	Materials and methods.....	160
IV.2.1	Reagents.....	160

IV.2.2	Synthesis of the IIPs	160
IV.2.3	Lanthanide analysis	161
IV.2.4	SPE procedure	161
IV.2.5	Real sample pretreatment	161
IV.3	Results and discussion	161
IV.3.1	Optimization of a selective SPE protocol	161
IV.3.1.1	Optimization of the percolation step	162
IV.3.1.2	Optimization of the elution step	163
IV.3.1.3	Optimization of the washing step.....	163
IV.3.2	Repeatability of the optimized SPE profile.....	164
IV.3.3	Selectivity study	165
IV.3.4	Study of the synthesis repeatability.....	166
IV.3.5	Study of the capacity.....	168
IV.3.6	Study of the breakthrough volume	169
IV.3.7	Determination of lanthanide ions in real waters	170
IV.3.8	Regeneration and reusability of IIPs	170
IV.4	Conclusion.....	170
V.	Conclusion	177

Chapitre V - Synthèse des Ln-IIP par immobilisation covalente des ligands à partir d'un complexe ternaire

.....	179	
I.	Introduction.....	181
II.	Article : Extraction sélective des lanthanides légers et lourds par SPE avec les polymères à empreintes ioniques.....	182
II.1	Introduction	184
II.2	Materials and methods.....	186
II.2.1	Reagents	186
II.2.2	Synthesis of the IIPs.....	186
II.2.3	ICP-MS analysis.....	187
II.2.4	SPE procedure	187
II.3	Results and discussion	187
II.3.1	Optimization of the SPE protocol with Nd-IIP	187
II.3.2	Repeatability of Nd-IIP synthesis.....	190
II.3.3	Study of the Nd-IIP and NIP capacity.....	191
II.3.4	Specificity evaluation.....	192
II.3.5	Study of the Nd-IIP enrichment factor	192
II.3.6	Effect of the template ion nature on selectivity.....	193
II.3.7	Study of the Bis-Tris concentration effect on the selectivity	196
II.3.8	Study of the washing solution nature effect on the selectivity of Nd-IIP.....	196
II.4	Conclusion.....	197
III.	Etudes préliminaires en SLRT	202
III.1	Objectif de l'étude	202
III.2	Principe	202
III.3	Résultats	203
III.4	Bilan de l'étude en SLRT.....	205
IV.	Conclusion	205
Annexes	211	

Introduction générale

A partir du vingtième siècle et jusqu'à nos jours, l'évolution technologique a fait d'énormes avancées et les inventions issues de cette évolution n'ont pas cessé de se développer rapidement. Les gigantesques ordinateurs sont maintenant remplacés par des ordinateurs portables plus légers et plus performants, des voitures électriques tendent à remplacer les voitures à carburant et les télévisions sont passées des gros tubes cathodiques à des écrans plats LCD ou LED.

Toutes ces inventions ne seraient pas possibles sans l'utilisation de certains éléments chimiques qui rentrent dans la fabrication de matériaux de haute technologie et qui leur confèrent leurs propriétés optiques, magnétiques ou électriques. Les lanthanides font partie de ces éléments qui sont indispensables pour la fabrication et le développement de ces matériaux.

L'augmentation de l'utilisation des lanthanides dans l'industrie, a conduit par conséquence à leur rejet dans notre environnement. Ainsi, une présence croissante d'origine anthropogénique des lanthanides a été observée dans les eaux naturelles et les sols. De plus, quelques études ont montré leur potentielle toxicité pour l'Homme, mais aussi pour les animaux et les plantes. L'analyse des lanthanides, présents sous la forme de cations trivalents dans les échantillons environnementaux, est donc nécessaire. Cependant, les lanthanides sont souvent présents à l'état de trace dans des matrices complexes, ce qui constitue un réel challenge analytique, et cela malgré l'existence de techniques analytiques sophistiquées comme la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS), technique très sensible, mais qui est impactée par les effets de matrice.

L'analyse des lanthanides dans des échantillons complexes nécessite alors une préalable étape de traitement de l'échantillon afin d'améliorer les performances des méthodes analytiques en permettant à la fois la préconcentration des lanthanides avant analyse tout en purifiant l'échantillon de manière à s'affranchir des effets de matrice pouvant survenir.

L'extraction sur phase solide (SPE, *Solid Phase Extraction*) est apparue comme une alternative à l'extraction liquide-liquide, longtemps connue comme la technique la plus utilisée pour préconcentrer et purifier des échantillons complexes. Plusieurs types de supports d'extraction sur phase solide ont été développés tels que les résines chélatantes ou échangeuses d'ions qui permettent généralement une extraction par liaisons de coordination ou par interactions électrostatiques. D'autres ions interférents qui ont des propriétés chimiques proches des lanthanides, peuvent alors être co-extraits par ces supports ce qui peut gêner l'identification ou la quantification des ions cibles.

Pour avoir plus de sélectivité, des supports d'extraction sélective basés sur l'impression ionique et des polymères à empreintes ioniques (IIP) ont été récemment développés. Cette approche consiste à polymériser en présence d'un agent réticulant, un complexe créé par l'ion cible et un ou plusieurs ligands, afin de créer l'empreinte de cet ion au sein d'un réseau polymérique tridimensionnel. Après l'élimination de l'ion empreinte, le polymère synthétisé présente alors des cavités spécifiques de l'ion cible. Il existe quatre approches pour la synthèse des IIP la première approche consiste à utiliser de longues chaînes de polymères présentant des groupements complexant l'ion cible, qui sont réticulés en présence d'un agent réticulant. La deuxième méthode implique des ligands qui ont des fonctions

vinyles et qui vont être immobilisés par liaisons covalentes au sein de la matrice de polymère. La troisième approche, dite de piégeage consiste à utiliser des ligands qui n'ont pas de fonction vinyle. Ils seront alors piégés d'une manière non covalente dans le réseau de polymère. La quatrième approche se base sur la technologie d'impression de surface qui permet d'avoir des particules de type core-shell.

La synthèse des IIP est généralement simple et rapide. Cependant, la difficulté réside dans le choix des réactifs de synthèse puis le développement d'un protocole SPE approprié pour l'extraction sélective des ions cibles. L'optimisation des différentes étapes de l'extraction sur phase solide (percolation, lavage et élution) permet donc d'exploiter au mieux le potentiel des IIP comme des supports SPE. L'objectif de ce projet de thèse a donc été de synthétiser et de caractériser des polymères à empreintes ioniques capables d'extraire sélectivement les lanthanides à des concentrations de l'ordre du ng L^{-1} à partir des échantillons environnementaux.

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique présentant les propriétés physico-chimiques des lanthanides et leur intérêt dans notre vie moderne. Puis, les méthodes analytiques les plus utilisées pour l'analyse des lanthanides en solution sont illustrées et il est démontré qu'une étape de traitement de l'échantillon est indispensable pour l'analyse des lanthanides à l'état de trace dans les échantillons environnementaux. Les différentes procédures non sélectives utilisées pour la purification et la préconcentration des lanthanides sont alors présentées comme l'extraction liquide-liquide, l'extraction sur phase solide avec les supports conventionnels, la co-précipitation et l'extraction par équilibre solide-liquide.

Le deuxième chapitre est dédié aux polymères à empreintes ioniques, de manière générale puis plus particulièrement aux IIP synthétisés pour l'extraction sélective des lanthanides.

Dans le troisième chapitre, afin d'évaluer le potentiel des IIP synthétisés selon l'approche de piégeage par la SPE, des IIP ont été préparés à base de 5,7-dichloroquinoline-8-ol (DCQ), un ligand qui n'a pas de fonctions vinyloxy, la vinylpyridine (VP) et le néodyme comme ion empreinte. La contribution du DCQ dans la sélectivité de l'IIP a été confirmée en comparant les profils d'extraction obtenus avec des IIP à base des complexes binaires néodyme/DCQ ou néodyme/VP et du complexe ternaire néodyme/DCQ/VP. Pour la première fois, l'éventuelle perte de ce ligand a été suivie en HPLC-UV durant les étapes d'élimination de l'ion empreinte et de sédimentation. L'influence du porogène sur le bon piégeage du DCQ et donc sur la répétabilité de synthèse a été aussi étudiée.

La synthèse des IIP selon l'approche d'immobilisation chimique et leur potentiel comme support de SPE ont été étudiés dans le chapitre 4. Des IIP ont été synthétisés à partir d'un complexe binaire de néodyme et d'acide méthacrylique en présence de l'éthylène glycol diméthacrylate qui a été utilisé comme réticulant. L'optimisation des différentes étapes de SPE a ensuite été réalisée afin d'obtenir un protocole sélectif pour tous les lanthanides. La capacité des supports et le facteur d'enrichissement obtenus en appliquant le protocole de SPE optimisé, ont aussi été déterminés. La répétabilité de synthèse a été évaluée en termes de rendements d'extraction et de sélectivité. L'extraction des lanthanides de matrices réelles a également été étudiée.

Dans le 5ème chapitre, la sélectivité des IIP synthétisés selon l'approche d'immobilisation chimique avec un complexe ternaire, a enfin été testée en utilisant deux lanthanides différents, le néodyme et

l'erbium. Pour ce faire, l'acide méthacrylique et la 2-vinylpyridine ont été utilisés comme ligands ayant des fonctions vinyliques et l'éthylène glycol diméthacrylate comme réticulant.

L'optimisation du protocole SPE adaptée à chaque IIP a été effectuée en milieu pur, en mettant l'accent sur l'étape de lavage, souvent omise dans les autres études. La comparaison des profils d'extraction obtenus avec les IIP synthétisés à partir du néodyme et de l'erbium, comme ions empreintes a permis d'évaluer l'influence de la nature de l'ion empreinte sur la sélectivité des IIP.

Chapitre I - Les lanthanides : propriétés, applications et analyse



I. Généralités sur les lanthanides

La famille des lanthanides regroupe les éléments du tableau périodique allant du lanthane au lutécium et qui ont des numéros atomiques compris entre 57 à 71 (Figure I.1). Le scandium et l'yttrium sont habituellement ajoutés aux lanthanides constituant ainsi une famille homogène de dix-sept éléments aux propriétés chimiques très proches, la famille des « terres rares » (REE, *Rare Earth Elements*). Contrairement aux idées reçues, ces éléments sont plus abondants que certains autres comme l'or, l'argent ou le plomb.

Figure I.1 : Présentation de la famille des terres rares

Les terres rares sont souvent divisées en deux groupes : les éléments légers (LREE, *Light Rare Earth Elements*) et les éléments lourds (HREE, *Heavy Rare Earth Elements*), le gadolinium étant en général l'élément frontière entre ces deux groupes. D'autres auteurs proposent une classification avec un troisième groupe : les terres rares intermédiaires (MREE, *Medium Rare earth Elements*). La classification des REE peut ainsi varier selon les auteurs ; comme cela a été discuté par Zepf et al. [1], qui ont exprimé leur préférence pour celle qui se base sur les configurations électroniques. La famille des LREE s'étend alors de La à Gd, alors que les lanthanides allant du Tb au Lu constituent la famille des HREE. Bien qu'il ait une configuration électronique différente des lanthanides, l'yttrium possède un rayon ionique et un comportement chimique similaires à ceux de l'holmium ce qui explique sa classification dans la famille des HREE. Le scandium, quant à lui, a un rayon ionique plus petit. Il n'appartient par conséquent à aucun des groupes des REE. Cependant, il est souvent inclus dans la famille des REE puisqu'il se trouve dans les mêmes gisements que les autres lanthanides et présente des propriétés chimiques proches.

Il est à noter que le prométhium (Pm) est le plus rare des lanthanides et le seul qui n'a pas un isotope stable. Aucune étude faite sur la détermination des Ln dans des échantillons environnementaux, et présentée dans ce projet de thèse ne se s'est intéressée au Pm.

I.1 Propriétés physico-chimiques des lanthanides

I.1.1 Configuration électronique, états d'oxydation et solubilité

La configuration électronique des lanthanides s'écrit sous la forme $[Xe] 6s^2 4f^{3 \rightarrow 7}$ ou $du 9 \rightarrow 14$ avec quatre exceptions La ($[Xe] 6s^2 5d^1$), Ce ($[Xe] 6s^2 4f^1 5d^1$), Gd ($[Xe] 6s^2 4f^7 5d^1$) et Lu ($[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^1$). Le remplissage de la couche 4f se fait progressivement du cérium au lutécium avec une exception au niveau du gadolinium qui se présente sous une configuration $[Xe] 6s^2 4f^7 5d^1$, due à la stabilité plus

importante de la couche 4f lorsqu'elle est à moitié remplie. Les lanthanides sont des éléments très faiblement électro-négatifs et ils se trouvent généralement avec un degré d'oxydation +III, qui est le degré le plus stable énergétiquement, noté Ln^{3+} . Néanmoins, certains lanthanides peuvent aussi se présenter sous d'autres degrés, comme +IV pour le cérium ou bien +II dans le cas de l'euporium et du samarium.

I.1.2 Rayons ioniques et rayons ioniques hydratés des lanthanides

Tout au long de la série des lanthanides, le rayon ionique en phase gaz des lanthanides trivalent (Ln^{3+}) diminue d'une manière régulière lorsque le numéro atomique augmente. Ce phénomène est appelé la contraction des lanthanides. Il est dû au fait que l'effet écran des électrons de la couche f envers les électrons des couches externes est faible, et que la charge nucléaire effective du noyau augmente avec l'augmentation du numéro atomique provoquant une contraction de l'ion trivalent de 15% entre le lanthane (103,2 pm) et le lutécium (86,1 pm) pour un nombre de coordination égal à 6, bien que la variation d'un lanthanide à celui qui est juste adjacent soit faible. Une exception pour l'Eu et le Ce se produit lorsque ces deux éléments adoptent respectivement l'état d'oxydation +II et +IV.

En milieu aqueux, la solvation des lanthanides se fait selon un modèle sphérique où on peut distinguer une zone appelée "première sphère de coordination" dans laquelle les molécules d'eau entrent directement en interaction avec le cation, et une deuxième zone appelée "sphère secondaire d'hydratation" où les molécules d'eau, bien que influencées par le champ électrique des lanthanides, ne sont pas liées à ces derniers. Le nombre N de molécules d'eau présentes dans la sphère primaire diminue de 9 à 8 au milieu de la série des lanthanides. Cette diminution a pour conséquence une augmentation rapide de la taille globale de la sphère d'hydratation [2]. Le nombre total de molécules d'eau est alors estimé à 13 en allant de La à Nd et à 14 de Dy à Lu avec des valeurs intermédiaires pour les autres lanthanides [3]. Le rayon ionique hydraté augmente donc tout au long de la série des lanthanides avec le numéro atomique. Fourest et al ont déterminé les rayons hydratés de Ce, Eu, Gd, Tb, Tm et Yb à partir de mesures de diffusion. Les valeurs ont été respectivement de 4,53, 4,58, 4,69 pour les trois premiers lanthanides et 4,67 Å pour les trois derniers [2].

Les ions lanthanides se comportent comme des acides durs selon la classification de Pearson pour les acides et les bases. Ils se lient donc préférentiellement avec les bases dures comme les ligands oxygénés ou fluorés, plutôt qu'avec des ligands donneurs plus mous (S, P, OH...). En raison de cette acidité, la précipitation des lanthanides sous la forme $\text{Ln}(\text{OH})_3$ se produit à des pH basiques si d'autres ligands plus durs ne sont pas présents dans la solution. La figure 1.2 présente le diagramme de prédominance des espèces de Lu réalisé à l'aide du logiciel PHREEQC à 25°C. A un pH 7 par exemple, Lu commence à précipiter sous la forme $\text{Lu}(\text{OH})_3$ à partir d'une concentration totale égale à $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

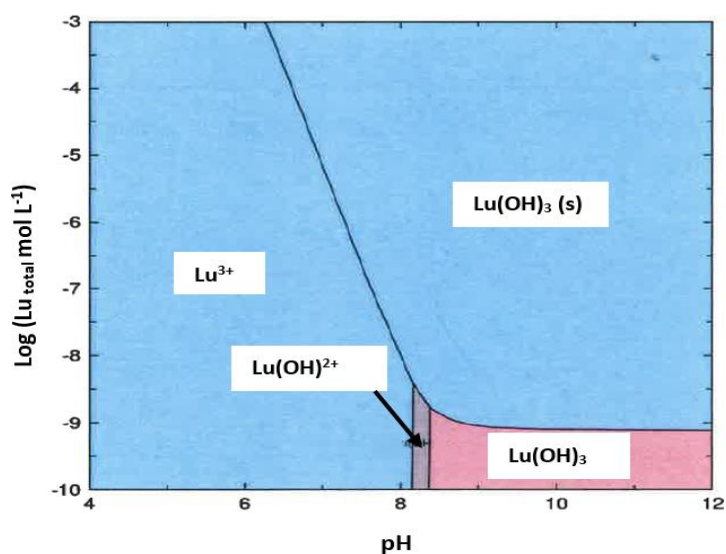


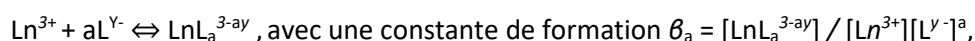
Figure I.2 : Diagramme de prédominance du Lu à 25° C

Puisque l'hydrolyse augmente avec la diminution du rayon ionique hydraté, le pH auquel des solutions aqueuses solubles existent diminue progressivement de La à Lu [4]. Les produits de solubilité (Ks) des hydroxydes des lanthanides diminue alors de La ($K_{s \text{ La(OH)}_3} = 5 \cdot 10^{-19}$) à Lu ($K_{s \text{ Lu(OH)}_3} = 10^{-24}$) à 25 °C [5].

I.1.3 Propriétés de complexation des lanthanides

Comme décrit précédemment, la couche f non saturée des lanthanides est écrantée par les couches externes $5s^2$ et $5p^6$ pleines. Cela a pour conséquences une faible sensibilité des électrons 4f à l'environnement chimique et une difficulté de former des liaisons covalentes impliquant ces électrons [6]. L'interaction Ln (III) – ligand est donc régi par un modèle principalement ionique.

Les ligands durs peuvent former une liaison stable avec les lanthanides selon cette réaction :



Parmi les ligands les plus communs, on peut citer l'acide diéthylènepentaacétique (DTPA) et l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), qui sont utilisés dans l'extraction des lanthanides et leur séparation grâce à leurs fonctions oxygénées et azotées. L'acide α -hydroxyisobutyrique (HIBA), l'acide 2-hydroxy-2-méthylbutanoïque (HMBA) et l'acide acétique sont également très utilisés dans la séparation des lanthanides. A titre d'exemple, le Tableau I.1 présente les constantes de formation des lanthanides avec ces trois derniers acides déterminées en utilisant l'électrophorèse capillaire [7,8].

Tableau I.1 : Constantes de formation des lanthanides et de l'yttrium avec HIBA, HMBA et les ions acétates à T = 25°C pH 3,0 [7] et 4,8 [8]

Ln	Ln-HIBA [7]			Ln-HMBA [7]			Ln-acétate [8]		
	β_1	β_2	β_3	β_1	β_2	β_3	β_1	β_2	β_3
La	3,10	5,72	7,86	2,83	5,18	7,05	2,50	3,96	4,99
Ce	3,15	5,82	8,02	3,04	5,60	7,68	2,63	4,26	5,14
Pr	3,18	5,88	8,11	3,11	5,75	7,91	2,76	4,47	5,28
Nd	3,18	5,89	8,12	3,15	5,82	8,01	2,85	4,61	5,46
Sm	3,24	6,00	8,29	3,46	6,46	8,96	2,96	4,79	5,86
Eu	3,29	6,11	8,45	3,48	6,49	9,02	2,95	4,77	5,86
Gd	3,30	6,13	8,47	3,48	6,49	9,01	2,79	4,65	5,72
Tb	3,36	6,24	8,48	3,51	6,55	9,10	2,70	4,50	5,76
Y	3,39	6,31	8,75	3,50	6,52	9,06	-	-	-
Dy	*	*	*	3,51	6,54	9,09	2,62	4,34	5,80
Ho	3,41	6,35	8,81	3,52	6,56	9,13	2,58	4,31	5,76
Er	3,45	6,42	8,92	3,52	6,57	9,14	2,55	4,26	5,66
Tm	3,48	6,49	9,02	3,56	6,65	9,26	2,57	4,26	5,60
Yb	3,52	6,56	9,12	3,58	6,69	9,31	2,59	4,37	5,55
Lu	3,53	6,58	9,15	3,61	6,75	9,41	2,61	4,41	5,56

- : non déterminé, * : les pics n'ont pas été identifiés

Comme le montre le Tableau I.1, les constantes de formation des complexes des lanthanides avec les différents complexants sont légèrement différentes d'un lanthanide à un autre et d'un complexant à un autre. Avec HIBA et HMBA, ces constantes augmentent avec le numéro atomique tout au long de la série des lanthanides. Cependant, avec les ions acétates, une rupture de cette monotonie est observée au niveau de Eu.

I.2 Applications des lanthanides dans notre vie moderne

Durant le premier siècle qui a suivi leur découverte en 1794 [5], les lanthanides ont été peu étudiés mais tout a changé lorsque les premiers manchons à incandescence à base d'oxydes de lanthanides ont été commercialisés en 1890 [9]. Depuis, les technologies à base de terres rares n'ont pas cessé de transformer notre existence. Les domaines d'application des lanthanides sont variés et vastes, avec comme application majeure celle des aimants (Figure I.3) [10]. En effet, Nd est utilisé dans la fabrication des aimants Nd-Fe-B qui ont une densité d'énergie comprise entre 200 et 440 kJ m⁻³ contre 36 kJ m⁻³ dans le cas des aimants ferriques ordinaires [11]. Ces aimants puissants sont utilisés dans le domaine des énergies renouvelables, des disques durs, de l'imagerie médicale ou encore dans la fabrication des moteurs, ce qui a permis de réduire leurs masses de 40%. Les aimants Nd-Fe-B contiennent aussi souvent du Dy qui permet d'augmenter la température de stabilisation contre la démagnétisation. D'autres aimants à base de samarium et de cobalt sont industrialisés, mais ils sont moins utilisés que les aimants Nd-Fe-B à cause de leur coût élevé et de leur densité d'énergie plus basse.

Les lanthanides sont aussi utilisés dans le domaine de la métallurgie pour piéger l'oxygène, le soufre et d'autres éléments présents dans les fontes et les aciers et qui sont à l'origine de la dégradation de leur résistance mécanique et thermique. Gd a par exemple été utilisé comme additif pour améliorer la résistance au fluage [12] et la résistance à la corrosion [13] dans les alliages. Dans le domaine optique,

les lanthanides jouent également un rôle important, puisque, à l'exception de Lu et de La, ils sont tous luminescents et ont des bandes d'émission qui couvrent le spectre entier de l'UV (Gd) au proche infrarouge (Pr, Nd, Ho, Er et Yb) en passant par le visible (Pr, Sm, Eu, Tb, Dy et Tm) [14]. Nd, Ho, Er et Yb sont, par exemple, très utilisés dans les lasers et les télécommandes puisqu'ils émettent dans le proche infrarouge, alors que Eu, lui, donne le rouge à la télévision couleur [15].

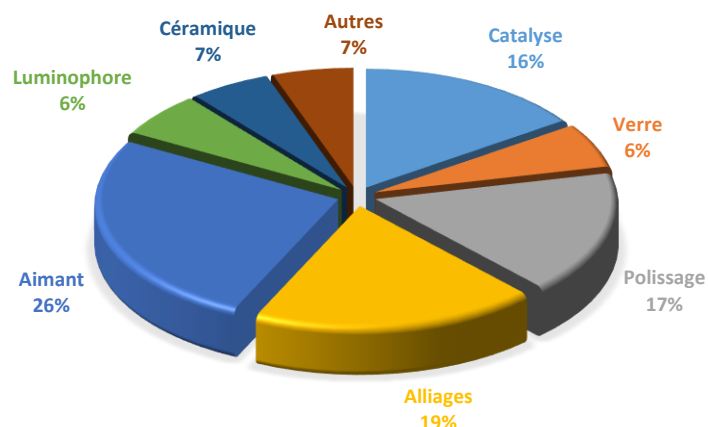


Figure 1.3 : Pourcentage de la demande mondiale en REE par application en 2015 [10]

Cet essor de l'utilisation des lanthanides dans notre vie moderne et la mise sur le marché continue de nouveaux produits de hautes technologies et ou en lien avec les énergies renouvelables n'est pas sans conséquence sur la situation géopolitique mondiale. Le potentiel des lanthanides à être un élément de conflit n'est pas dû à la rareté des minerais de terres rares, puisque leurs gisements sont abondants dans la croûte terrestre, ni à leur concentration dans un seul endroit puisqu'on les trouve en Chine, aux Etats-Unis, en Inde, en Malaisie et en Australie, mais au coût élevé d'exploitation et aux contraintes environnementales qui accompagnent leur extraction. Aujourd'hui, la Chine détient presque un monopole sur le marché des terres rares puisqu'elle assure plus de 90% de la production mondiale (de l'ordre de 120 000 tonnes en 2014), bien qu'elle possède moins de 40% des réserves mondiales en terres rares [9]. Ce pays a mis en place entre 2005 et 2010 des quotas et des droits d'exportation, ce qui a créé des tensions politiques avec l'occident et le Japon, et placé les terres rares sur la liste des matières premières stratégiques et critiques par la Commission Européenne en 2010 [16]. Les prix des terres rares ont considérablement augmenté durant cette période. Par exemple, le prix du Nd est passé de 14 US \$/kg en 2009 à 318 US \$/kg en 2011. Durant la même période, le prix du Dy est passé de 100 US \$/kg à 2510 US \$/kg et, celui du Tb, de 350 US \$/kg à 4410 US \$/kg [16]. Cependant, en 2012, le marché a vu une baisse des prix des lanthanides, allant jusqu'à 76 % dans le cas de La, à cause de la crise économique, la diminution de la consommation des produits de haute technologie et aussi de la mise sur le marché d'importants stocks d'oxydes de terres rares par certains exploitants privés chinois. Et depuis, face à la crise géopolitique qui a eu lieu, les Etats-Unis et l'Australie ont relancé leurs activités de production qu'ils avaient abandonnées entre les années 1990 et 2000, alors que d'autres pays comme les pays européens se sont tournés vers le recyclage et le renforcement des coopérations avec des pays producteurs. Cependant, la plupart des solutions de recyclage ont été jusqu'à aujourd'hui limitées à l'échelle du laboratoire et le recyclage reste extrêmement faible avec un pourcentage de

lanthanides manufacturés recyclés inférieur à 1% [17]. La France n'a pas de gisements de terres rares identifiés, mais elle est présente dans le domaine du traitement des terres rares grâce à Solvay [18]. Cette société a deux usines, une à la Rochelle et une à Saint-Fons, qui recyclent les lampes basse consommation usagées [19]. Grâce à ces deux usines, Solvay produit une quantité supérieure à 200 tonnes/an d'oxydes de terres rares. Cependant, si les besoins actuels dans le domaine des énergies renouvelables et dans l'industrie automobile sont représentatifs des besoins futurs, il est prévu, pour les 25 prochaines années, que la demande pour Nd et Dy croisse respectivement de 700 % et 2600 % [20]. Le recyclage doit donc impérativement être amélioré.

Le cycle de vie des lanthanides allant de leur extraction minière, jusqu'à nos ordinateurs portables ou batteries de voitures, avant d'être éventuellement recyclés, est long et implique plusieurs procédés chimiques. Une procédure d'extraction est bien définie pour chaque besoin. L'extraction des lanthanides des minerais primaires peut conduire à un mischmetal, qui est un alliage des terres rares avec un pourcentage plus élevé en Ce. Ce mélange peut être utilisé directement ainsi en catalyse ou pour la fabrication de pierres à briquet. Cependant, une étape de séparation des lanthanides entre eux est indispensable lorsqu'ils sont destinés à être utilisés dans le domaine des luminophores où un degré de pureté des oxydes de terres rares individuels de 99,999 % peut être nécessaire. Cette purification est difficile à cause de la présence d'autres métaux (Fe, Ta, Nb, Th et U) et des propriétés chimiques très voisines des lanthanides. L'extraction liquide-liquide et les résines d'échange d'ions ou une combinaison des deux permettent d'obtenir les oxydes de terres rares de haute pureté [21]. Cependant, ces procédés d'extraction ne sont pas efficaces à 100 % puisque 0,6 % des lanthanides sont encore présents dans les déchets et sont ainsi rejetés dans l'environnement.

La présence accrue des lanthanides dans l'environnement à travers les procédés industriels pré-ou post-utilisation, a amené à se poser des questions sur leur éventuelle toxicité. Bien que les études consacrées à ce sujet sont beaucoup moins nombreuses que celles dédiées aux autres métaux comme les métaux lourds par exemple, il a été cependant prouvé que les lanthanides s'accumulent dans les sols [22], les plantes [23,24] et les eaux naturelles [25,26]. Ces études sont alarmantes surtout quand les REE sont utilisés dans certains pays comme engrais agricoles afin d'améliorer le rendement des récoltes, ce qui augmente le risque de leur présence et de leur bioaccumulation dans les plantes et dans les sols. Dans le cas des plantes par exemple, des concentrations de lanthane comprises entre 5 et 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ont permis une légère croissance des tiges et des racines. Cependant, à des concentrations supérieures à 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ en lanthane, une diminution de la croissance ainsi que des changements au niveau des chloroplastes ont été observés [23]. Une diminution de la croissance a été également observée dans le cas des algues en présence de concentrations en lanthanides de 29 $\mu\text{mol L}^{-1}$ [27]. Jusqu'à maintenant, aucun incident d'empoisonnement de l'homme par les lanthanides via la chaîne alimentaire n'a été rapporté. Cependant, les inquiétudes concernant leur toxicité à long terme ont augmenté. En effet, il a été prouvé que les lanthanides s'accumulent également dans le sang, le cerveau et les os après leur pénétration dans le corps humain [28]. Des tests sur des souris ont montré que des doses de 20 mg par kg de poids corporel de lanthanides ont provoqué le dysfonctionnement des poumons et une nécrose tumorale [29]. Une autre étude alarmante a montré qu'une exposition aux lanthanides pouvait être la cause de la diminution de la capacité d'apprentissage chez des enfants vivant à côté d'une mine de terres rares [30].

L'analyse des lanthanides est donc nécessaire afin de répondre aux problèmes économiques, environnementaux mais aussi de santé publique qui accompagnent les lanthanides dès leur extraction des minerais jusqu'à leurs applications industrielles et la gestion de fin de vie des produits manufacturés. Cependant, l'analyse des lanthanides dans les échantillons environnementaux, biologiques ou de haute technologie est complexe de par leur faible concentration, mais aussi la diversité et la complexité des matrices à étudier. Dans le cas des échantillons environnementaux par exemple, la concentration des lanthanides dans les sols et les sédiments est de l'ordre des $\mu\text{g-mg L}^{-1}$ alors que dans les eaux naturelles elle est entre les ng et $\mu\text{g L}^{-1}$ et peut même descendre jusqu'à des pg L^{-1} dans le cas des eaux salines [31].

II. Méthodes d'analyse des lanthanides en solution

Différentes techniques analytiques peuvent être utilisées pour la détermination des lanthanides en solution. Les techniques dédiées à l'analyse des lanthanides dans les échantillons solides comme l'ablation laser ICP-MS ou la spectroscopie de fluorescence X ne seront donc pas présentées. Ainsi, tous les exemples cités dans cette partie concernent des échantillons solides, comme des sédiments, des minerais ou aussi des tissus biologiques, qui ont été analysés après une étape d'extraction et de mise en solution.

Le choix de la technique à utiliser dépend de ses performances analytiques ainsi que de la concentration des analytes dans l'échantillon à analyser et de la nature de la matrice échantillon. Plusieurs revues se sont intéressées à la détermination des terres rares dans divers échantillons environnementaux, géologiques et industriels [31–36]. Dans cette partie, seules les techniques analytiques les plus couramment utilisées pour la détermination des lanthanides dans les échantillons réels seront présentées. Il s'agit donc de la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS), de la spectrométrie d'émission optique avec plasma à couplage inductif (ICP-OES), de l'activation neutronique (NAA), des méthodes chromatographiques et de la spectrophotométrie UV-Visible. Le pourcentage d'utilisation de ces techniques en fonction de la nature de l'échantillon est présenté dans la Figure I.4 [31].

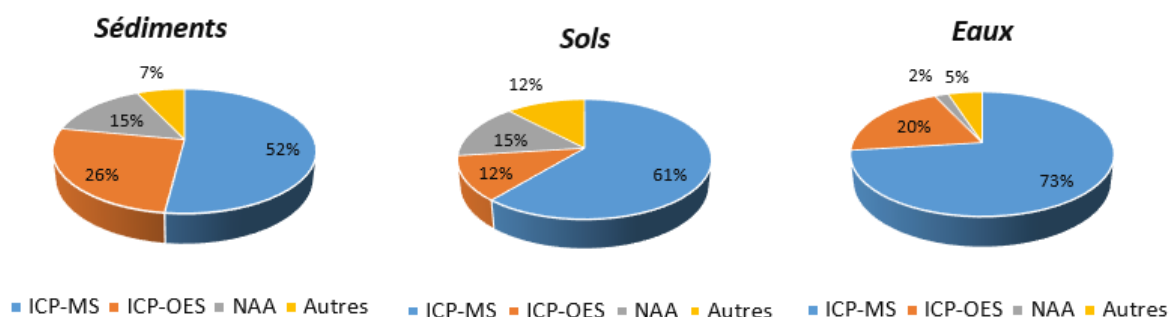


Figure I.4 : Fréquence d'utilisation des différentes techniques d'analyse pour la détermination des lanthanides dans des échantillons environnementaux [31]

II.1 Analyse des lanthanides par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)

L'introduction de l'ICP-MS dans les années 1980 a été très importante dans le domaine de la chimie inorganique grâce à ses performances analytiques intéressantes : faibles limites de détection, capacité multiélémentaire et large gamme dynamique. Le principe de l'ICP-MS et ses composants ont été détaillés dans plusieurs revues [37–40] et cela ne sera donc pas présenté ici. Comme toute technique analytique, les performances analytiques de l'ICP-MS sont limitées par un certain nombre d'interférences. Deux types d'interférences interviennent lors de l'analyse des ions en ICP-MS : les interférences spectrales, appelées aussi interférences isobariques, et les interférences non spectrales. Les interférences isobariques, dont quelques exemples rencontrés lors de l'analyse des lanthanides en ICP-MS sont présentés dans le Tableau A 1 (Annexe 1), sont causées par la superposition de deux éléments au même ratio masse sur charge (m/z), les ions doublement chargés et la combinaison d'un élément comme N ou O avec les ions de la matrice et qui donne le même m/z que l'isotope d'intérêt. Ce dernier type d'interférence appelé aussi interférences polyatomiques est à prendre en compte lors de l'analyse de la famille des lanthanides, car ils forment facilement avec l'oxygène des oxydes (LnO^+) ou des hydroxydes (LnOH^+). Les LREE peuvent alors interférer avec les HREE, comme par exemple $^{146}\text{Nd}^+$ qui en s'associant au ^{16}O forment $^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ qui a la même m/z que $^{162}\text{Dy}^+$ ou encore $^{152}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ qui interfère avec $^{168}\text{Er}^+$. Le barium présent dans les échantillons géologiques peut lui aussi interférer avec quelques lanthanides en formant les ions polyatomiques BaO^+ et BaOH^+ .

L'utilisation d'un ICP-MS à secteur magnétique (ICP-SF-MS) permet de limiter les interférences isobariques puisqu'il se caractérise par une résolution¹ de l'ordre de 10 000 contre une résolution comprise entre 2 et 800 obtenue avec l'ICP-MS ayant un simple quadripôle comme analyseur de masse (ICP-Q-MS). Les nouvelles générations d'ICP-MS sont aujourd'hui dotées d'une cellule de réaction-collision qui permet de contourner ces interférences. Le principe de cette dernière approche et ses applications ont été présentés par Bandura et al. [41].

L'utilisation d'un nébuliseur ultrasonique doté d'une unité de désolvatation a permis également de réduire l'abondance des espèces LnO^+ et LnOH^+ [42–44]. En effet, ce type de nébuliseur est équipé d'un système de chauffage suivi de condenseurs, ce qui diminue la charge en solvant pénétrant dans le plasma. La mise en œuvre d'une membrane de désolvatation en aval des condenseurs permet d'éliminer la quasi-totalité du solvant [45]. Une autre technique consiste à diluer en ligne l'aérosol de l'échantillon avec un gaz inerte juste avant son introduction dans le plasma. Cette dernière méthode a permis de réduire jusqu'à un facteur 4 le taux d'hydroxyde et d'oxyde de Ln lors de leur analyse dans des extraits d'échantillons certifiés de référence de sédiment et de boue [46].

Les interférences non spectrales, quant à elles, sont liées à la matrice de l'échantillon. Ces interférences sont à l'origine d'une diminution ou d'une augmentation du signal de l'analyte d'intérêt par rapport à son signal attendu lorsqu'il est présent à la même concentration dans une solution sans matrice. En 2011, Beauchemin et al. ont publié une revue sur les interférences non spectroscopiques et sur les différentes méthodes permettant de les atténuer ou les annuler, ce qui est important pour

¹ La résolution en ICP-MS s'exprime par le rapport de la masse m de l'analyte divisée par la différence Δm entre la masse m et la masse de l'interfèrent.

améliorer les limites de détection des lanthanides présents dans des échantillons réels [47]. Parmi les solutions appliquées aux terres rares, on peut citer le traitement de l'échantillon avant l'analyse avec une étape de purification et/ou de préconcentration. Cette méthode a été largement utilisée pour la détermination par ICP-MS des lanthanides dans de l'eau de mer [48–55], des eaux naturelles [56–58] ou dans des échantillons biologiques [59,60]. Parmi les techniques de traitement de l'échantillon les plus utilisées, on peut citer l'extraction liquide-liquide et l'extraction sur phase solide. Toutes ces techniques seront développées dans la partie suivante.

Comme dans le cas des interférences spectrales, le choix du système d'introduction adapté est important pour contourner les interférences liées à la matrice. Outre le nébuliseur ultrasonique cité précédemment, une introduction de l'échantillon par vaporisation électrothermique basée sur la mise en œuvre d'un four en carbone graphite, permet de s'affranchir des interférences non spectrales en évaporant l'échantillon. Ce système d'introduction a été utilisé pour l'analyse des REE après leur extraction liquide-liquide à partir d'extraits de sol [61] et des eaux naturelles [62]. La dilution isotopique a été également utilisée dans le cas des lanthanides [57,63].

Outre les problèmes d'interférences, l'ICP-MS ne peut pas être utilisé pour l'analyse en continu des solutions contenant plus de 0,2 % (m/v) en solide dissous afin d'éviter les problèmes de colmatage de l'interface et de dérive du signal [39]. De plus, comme il a déjà été dit précédemment, les teneurs de lanthanides des eaux naturelles non polluées par exemple sont de l'ordre du ng L^{-1} et peuvent même atteindre les pg L^{-1} dans l'eau de mer. Cependant, les limites de détections de l'ICP-MS dans ces matrices sont comprises entre le ng L^{-1} et le $\mu\text{g L}^{-1}$ à cause des effets de matrice [64]. Quelques études se sont intéressées néanmoins à l'analyse des lanthanides en ICP-MS sans avoir recours à une étape de préconcentration et/ou d'extraction dans des extraits d'oxydes de terres rares [65], des eaux naturelles [64,66,67] et des extraits de sédiments [68]. La quantification des REE dans une eau de source a été effectuée par ICP-MS en choisissant Rh comme étalon interne. Des concentrations en REE comprises entre 1 ng L^{-1} et $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ont été mesurées. Cependant, l'évaluation de la validité de la méthode en analysant des solutions étalons certifiées a montré une surestimation de la concentration de Dy et Sc. Ceci a été expliqué par l'interférence de BO_2 , CaH, SiO, CO_2 et aussi AlO sur ^{45}Sc et des oxydes comme SmO et NdO sur ^{163}Dy [64]. Une détermination des REE sans une étape préliminaire de préconcentration a aussi été faite dans des eaux naturelles à l'aide de Re comme étalon interne [66]. Les échantillons ont été dilués d'un facteur 5 à 425 pour diminuer les effets de matrices et les limites de détection de la méthode ont été comprises entre 5 et 658 pg L^{-1} . Cependant, ces LOD n'ont pas été suffisantes pour la détermination des REE dans les eaux de surface marines. Ardini et al. ont déterminé les concentrations des lanthanides dans des extraits de sédiments marins en utilisant un ICP-Q-MS et un ICP-SF-MS et en utilisant une simple étape de dilution [68]. Pour l'ICP-Q-MS, Rh ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) a été utilisé comme standard interne et la température de la chambre de nébulisation a été fixée à 0°C pour diminuer de 50 % la formation des oxydes. Des CV de 4-8 % ($n=15$) ont été obtenus lors de l'analyse des sédiments marins. Les LOD ont été respectivement comprises entre 1 et 234 ng L^{-1} pour Lu et Ce. De meilleures LOD ($5\text{-}16 \text{ ng L}^{-1}$) ont été obtenues avec l'ICP-SF-MS avec des CV de 3-6% ($n=15$). Une comparaison entre deux systèmes d'introduction par nébulisation pour la détermination des lanthanides dans les eaux de surface et les eaux souterraines a été faite en utilisant un ICP-SF-MS. Ces deux systèmes d'introduction étaient un nébuliseur microcentrique (MCN) et un système d'introduction avec une membrane de désolvatation (Aridus). Les valeurs de blanc (HNO_3 2%) avec le

MCN ont été négligeables (inférieures à 5 cps). Cependant, les valeurs de blanc obtenues avec l'Aridus étaient de centaines de cps à cause d'effets mémoire importants. Les LOD des Ln pour ces deux systèmes ont été comprises entre 0,05 et 0,2 ng L⁻¹, avec des valeurs 1 à 4 fois meilleures avec le MCN [67]. Malgré les résultats satisfaisants obtenus avec un ICP-SF-MS à haute résolution, son utilisation est limitée par son coût élevé, ce qui fait qu'on ne peut pas le trouver dans tous les laboratoires.

Ainsi, avec un ICP-Q-MS, une quantification des REE dans les eaux naturelles ou des extraits de sédiments sans passer par une étape d'extraction et de préconcentration n'a pas permis d'avoir des résultats fiables pour tous les REE. Une revue de 2011 a présenté sous forme de tableaux les différentes méthodes utilisées pour la détermination des REE par les techniques spectroscopiques, y compris évidemment l'ICP-MS [31]. Le Tableau I présente ici des exemples de l'application de l'ICP-Q-MS pour la détermination des lanthanides dans des échantillons réels publiés dans ces cinq dernières années et où la quantification a été précédée par une étape de traitement de l'échantillon. Les performances analytiques (LOD et CV) ainsi que les options choisies pour diminuer les effets de matrices sont présentés. Comme le montre le Tableau I.2, les limites de détection des REE en ICP-MS varient entre quelques dizaines de pg L⁻¹ à quelques dizaines de ng L⁻¹ en fonction de l'échantillon analysé et de la technique de traitement de l'échantillon adoptée. Dans quelques exemples, l'analyse des lanthanides a été réalisée avec un étalonnage externe sans l'ajout d'un étalon interne. Dans d'autres exemples, afin d'avoir plus de sensibilité et limiter au maximum les effets de matrice, une introduction par vaporisation chimique [62] ou la cellule de collision-réaction [69] ont été utilisées. Généralement, l'ICP-MS se caractérise par des CV très faibles. Les valeurs données dans ce tableau ne dépendent pas seulement de l'analyse en ICP-MS mais aussi de la méthode de traitement d'échantillon adoptée. Elles ne sont donc pas représentatives des seules performances analytiques de l'ICP-MS.

Chapitre I- Les lanthanides : propriétés, applications et analyse

Tableau I.2 : Exemples de détermination des lanthanides dans des échantillons environnementaux par ICP-Q-MS

Ln	Matrice	Traitement de l'échantillon	LOD/LOQ	CV	Remarques	Réf
14 Ln, Sc, Y	Eau de mer	ultrafiltration assistée avec le polyacide acrylique	LOQ (matrice synthétique): 0,6 ng L ⁻¹ (Dy) – 2,6 ng L ⁻¹ (Sc)	CV < 4% (50 ng L ⁻¹ , n=5)	- Etalonnage externe - Etalon interne : Ge (pour Sc) Rh pour le reste des REE	[70]
14 Ln	Eaux souterraines Eau municipale Effluents industriels traités	Micro-extraction liquide-liquide dispersive	LOD (étalons) : 0,05 ng L ⁻¹ (Tb)- 0,55 ng L ⁻¹ (La)	CV < 5 % (10 ng L ⁻¹ , n=6)	- Etalonnage externe - Etalon interne : Rh - Nébuliseur : Micro-flow	[71]
14 Ln, Y	L'eau de surface Sédiment de rivière	SPE (résine de chélation) + Microextraction liquide-liquide dispersive	LOD (étalons): 0,03 ng L ⁻¹ (Tb) - 0,08 ng L ⁻¹ (Nd)	CV < 11,5 % (1 ng L ⁻¹) ou 0,2 % (ng L ⁻¹ , n=7)	- Etalonnage : nc - Introduction par vaporisation électrothermique	[62]
14 Ln, Y	Urine Humaine, sérum humain	micro SPE capillaire	LOD (étalons): 0,08 ng L ⁻¹ (Er)- 0,97 ng L ⁻¹ (Nd)	CV < 7,4 % (20 ng L ⁻¹ , n=7)	- Etalonnage externe - Nébuliseur MCN	[59]
14 Ln	Eau de robinet, de rivière et de mer	Micro-extraction liquide-liquide dispersive	LOD (étalons): 0,7 ng L ⁻¹ (Ho)- 26,6 ng L ⁻¹ (Ho)	CV < 6,8 % (5 µg L ⁻¹ , n=3) CV < 19,4% (0,1 µg L ⁻¹ , n=3)	- Etalonnage externe - Utilisation de la cellule de collision : 7 % hydrogène dans l'hélium à 3,5 mL min ⁻¹	[69]
14 Ln, Y	Extraits de feuilles de thé, eau de rivière et de lac	SPE avec billes magnétiques (Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -polyaniline-oxyde de graphène)	LOD (étalons) : 1,4 ng L ⁻¹ (Nd) - 0,04 ng L ⁻¹ (Tb,Tm et Lu)	CV < 6,5 % (20 ng L ⁻¹ , n=7)	-	[72]
14 Ln	Eaux souterraines riches en sel	Co-précipitation	LOD (étalons) : 0,1 ng L ⁻¹ (Lu) – 0,6 ng L ⁻¹ (Nd)	CV < 3,96% (0,05 µg L ⁻¹ , n=5)	- Etalonnage externe - Etalon interne : Re - Dilution par aérosol en ligne : 0,8 L min ⁻¹ Ar	[73]
14 Ln	Eau de mer et d'estuarienne	SPE (résine de chélation)	LOD (étalons) : 0,06 ng L ⁻¹ (Pr) – 0,31 ng L ⁻¹ (Ce)	CV < 5 % (0,1 µg L ⁻¹ , n=3)	- Etalonnage externe - Etalon interne : Rh	[53]
14 Ln, Y	Extraits d'échantillon agricoles et alimentaires	SPE avec un support naturel (coquille de noix)	LOD (étalons) : 0,01 ng L ⁻¹ (Ho et Tm) – 0,17 ng L ⁻¹ (La) LOQ (étalons) : 0,03 ng L ⁻¹ (Ho et Tm) – 0,57 ng L ⁻¹ (La)	CV < 2 % (2,5 ng L ⁻¹ , n=11)	- Etalon interne : In	[60]

CV : coefficient de variation, LOD : limite de détection, LOQ: limites de quantification, nc : non communiqué, SPE : extraction sur phase solide.

II.2 Analyse des lanthanides par spectrométrie d'émission optique avec plasma à couplage inductif (ICP-OES)

L'ICP-OES est une technique multiélémentaire qui se base sur l'analyse par spectrométrie d'émission optique des photons générés par un plasma à couplage inductif. Cette technique est connue pour sa large gamme dynamique, sa précision et son faible coût d'achat et de maintenance par rapport à l'ICP-MS. Cependant, comme cette dernière, l'ICP-OES présente plusieurs problèmes d'interférences qui ont été répertoriés par Todoli et al. [74].

Les spectres d'émission des lanthanides sont riches et complexes, ce qui complique leur analyse dans des échantillons environnementaux sans passer au préalable par une étape de purification. Sans étape de préconcentration et de purification, les REE peuvent être déterminés par cette technique avec des LOD de l'ordre du $\mu\text{g L}^{-1}$. Cependant, avec une étape de traitement de l'échantillon, la sensibilité est améliorée jusqu'à quelques dizaines de ng L^{-1} [75]. Ardini et al. ont étudié la possibilité de déterminer Ce, Dy, Er, Gd, La, Nd, Sm, Y, et Yb dans des extraits d'échantillons géologiques par ICP-OES en choisissant soigneusement des raies d'émission afin de minimiser les interférences non spectrales et en utilisant Lu à $4 \mu\text{g mL}^{-1}$ comme étalon interne [68]. Deux types de nébuliseurs ont été testés : le nébuliseur ultrasonique et le nébuliseur pneumatique. Les limites de détection obtenues avec le premier étaient 3 à 8 fois meilleures et comprises entre 0,04 et $3,03 \text{ ng mL}^{-1}$ avec des CV compris entre 4 et 11% ($n=2$) lors de l'analyse des extraits de 15 sédiments marins. Cependant, Tb, Ho et Lu n'ont pas pu être détectés à cause de la présence des interférences spectrales et/ou la faible sensibilité. Bien que les auteurs aient revendiqué une détermination directe des échantillons par ICP-OES, une dilution à l'eau des extraits a été néanmoins réalisée en amont de l'analyse. Cette étape permet généralement de diminuer les effets de matrices. Une autre étude a décrit la détermination des lanthanides par ICP-OES dans des échantillons environnementaux certifiés (sédiments et cendres) et dans de l'eau de rivière sans étape de préconcentration [76]. Comme dans le cas précédent, deux nébuliseurs ont été testés (ultrasonique et pneumatique), ainsi que deux modes d'observation (radiale et axiale). Les meilleures LOD ont été obtenues en combinant l'utilisation du nébuliseur ultrasonique et le mode d'observation axiale et les concentrations des lanthanides dans ces conditions ont été en accord avec les valeurs certifiées dans les échantillons de cendre et de sédiment. Cependant, la détection directe des lanthanides dans l'eau de rivière n'a pas été possible, ce qui confirme l'importance de l'étape de préconcentration et de purification avant l'analyse des REE dans ces échantillons environnementaux. Cette étape de traitement d'échantillon a ainsi été largement utilisée en amont de l'ICP-OES pour l'analyse des lanthanides dans des eaux naturelles [77–79], des extraits de roche [80–82] et dans des échantillons biologiques [83]. Les différentes techniques de traitement de l'échantillon seront détaillées ultérieurement.

II.3 Techniques chromatographiques et électrophorétiques

La séparation des lanthanides à l'état d'oxydation +III, en chromatographie en phase liquide se base essentiellement sur la différence de leurs rayons ioniques et de leurs propriétés de complexation. Ces réactions de complexation peuvent se produire dans la phase mobile ou dans la phase stationnaire, mais aussi dans les deux phases simultanément, ce qui implique différents modes chromatographiques comme la chromatographie ionique, la chromatographie de paires d'ions et la chromatographie

d'échange de ligands. Pour les lanthanides, la détection se fait généralement en spectrophotométrie soit en mode indirect par ajout d'un agent complexant adsorbant à l'échantillon, soit après une réaction de dérivation post-colonne (PCR) avec un chromophore. Parmi les chromophores les plus utilisés, on peut citer l'arsénazo III [84–90], le 4-(2-pyridylazo)résorcinol (PAR) [91–95] et le xylénol orange [96]. La détection peut également être faite par ICP-MS [49,97–100] et ICP-OES [94,101]. Les limites de détection dépendent essentiellement du mode de détection choisi et aussi du chromophore si une réaction de dérivation post-colonne est mise en œuvre.

II.3.1 Chromatographie d'échange d'ions

En chromatographie d'échange d'ions, la phase stationnaire est un échangeur d'ions, c'est-à-dire un solide contenant des groupements fonctionnels ionisés, fixes, porteurs de charge négative ou positive, et des ions mobiles de signe contraire assurant l'électroneutralité. Selon le groupement échangeur d'ions de la phase stationnaire, on distingue les échangeurs de cations et les échangeurs d'anions, forts ou faibles. Il existe un troisième type d'échangeur d'ions qui est le support mixte comportant à la fois des groupements échangeurs de cations et d'anions. Les supports utilisés en chromatographie d'échange de cations peuvent être à base de silice [102] ou à base de polymères [88,89,95,99]. Les échangeurs de cations les plus utilisés sont de type sulfonate.

Puisque les lanthanides sont en solution des cations trivalents et ont des rayons hydratés très voisins, leur séparation sur les phases stationnaires à base de groupements sulfonates n'est pas possible avec une résolution convenable. Il est alors nécessaire d'introduire dans la phase mobile un ligand qui complexe les lanthanides avec des constantes de complexation différentes. Puisque l'affinité des lanthanides est presque la même pour la phase stationnaire, l'ordre d'élution dépend alors de la stabilité de la complexation entre chaque lanthanide et l'agent complexant introduit dans la phase mobile. L'acide α -hydroxyisobutyrique (HIBA) est le complexant le plus utilisé pour la séparation des lanthanides [88,89,103–105]. Le degré de complexation des lanthanides avec HIBA augmente avec le numéro atomique. Lu est donc le premier à être élué dans ces conditions. Le choix du pH de la phase mobile est crucial dans ce cas puisqu'il agit directement sur le degré de dissociation de l'ion éluant et son pouvoir de complexation. La concentration de ce dernier est également un élément clé ; une concentration très élevée de l'éluant dans la phase mobile favorise l'élution alors qu'une concentration plus faible augmente le temps de rétention. Javaheri et al. ont étudié l'effet du pH de la phase mobile et de la concentration de HIBA sur la séparation de Dy, Tb, Gd, Eu et Sm en utilisant une colonne d'échange de cations ayant des groupement sulfonates [106]. Le pKa de HIBA étant de 3,77 à 20°C [107], le pourcentage de sa forme ionisée est faible à un pH de phase mobile inférieur à 4, ce qui diminue sa force éluante et augmente le temps d'analyse. A des valeurs de pH supérieures à 4, des facteurs de rétention très proches ont été observés pour les cinq lanthanides. Le pH de la phase mobile a ainsi été fixé à 4. Cette équipe a alors montré que la concentration de HIBA assurant à la fois une bonne séparation des lanthanides et une élution rapide était de 0,25 M [108]. D'autres ligands ont aussi été utilisés comme l'acide lactique [105] et l'acide 2-hydroxy-2-méthylbutyrique (HMBA) [109]. Cependant, le problème rencontré avec ces éluants est que la plupart des échantillons de minerais contiennent aussi de l'yttrium et que la séparation de cet élément des lanthanides lourds n'est alors pas toujours satisfaisante [104].

Kleboth et al. ont proposé un gradient de concentration de HIBA et d'acide oxalique afin d'analyser les terres rares présentes dans des extraits de monazite et de xénotime [102]. Ishikawa et al., quant à eux, ont réussi à séparer les 14 Lanthanides et Y en 27 min en utilisant un gradient de concentration de HIBA de 0,1 M à 1 M à un pH 4 (Figure I.5)[88]. La détection a été faite avec une dérivation post-colonne avec l'Arsénazo III, et les limites de détection étaient de 0,25 à 0,5 mg L⁻¹.

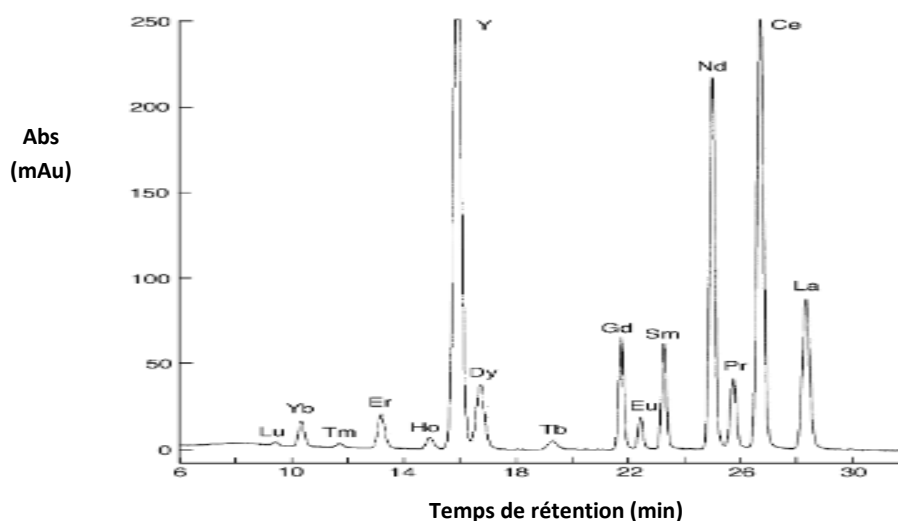


Figure I.5 : Séparation des lanthanides et Y présents dans un extrait de roches sur une colonne d'échange de cations. Phase stationnaire: colonne d'échange de cations (50 x 6 mm) thermostatée à 40°C, phase mobile: Gradient de (A) α -HIBA 0,1M (pH 4) et (B) α -HIBA 1M (pH 4); débit: 1 mL min⁻¹; détection UV/Vis à 655 nm; débit de l'arsénazo III: 0,8 mL min⁻¹; Echantillon: 40 mg d'un extrait de roches; volume injecté: 20 μ L

La séparation des lanthanides par la chromatographie d'échange d'anions est moins populaire que la chromatographie d'échange de cations [33]. Comme dans le cas précédent, un complexant dans la phase mobile est nécessaire pour avoir une bonne séparation des lanthanides et surtout transformer les cations Ln³⁺ en complexes anioniques qui seront retenus sur l'échangeur d'anion. Plusieurs complexants ont été étudiés comme le triméthaphosphate de sodium [110], l'acide trans-diamino-1,2cyclohexane-N,N,N',N'-tétraacétique (DCTA) [111,112], l'EDTA [97] et l'acide oxalique [113]. Les séparations obtenues avec les acides aminopolycarboxyliques proposent des profils d'élution qui ne sont pas seulement liés aux constantes de formation entre l'acide et chaque lanthanide, mais aussi au pH de la phase mobile, à la concentration en ligand et à la stœchiométrie du complexe Ln-ligand [97,112]. En utilisant l'EDTA par exemple, une séparation des 14 lanthanides a été obtenue en 18 min en mode isocratique avec une phase mobile constituée de 5 mM d'EDTA à pH 6,5 et une phase stationnaire ayant comme groupements fonctionnels un ammonium quaternaire [97]. La détection a été faite en ICP-MS.

II.3.2 Chromatographie de paires d'ions

La chromatographie de paires d'ions se présente comme une alternative à la chromatographie d'échange d'ions, puisqu'elle ne nécessite pas l'utilisation de phases stationnaires ionisées. Son avantage réside dans l'utilisation d'une phase stationnaire apolaire de la chromatographie de partage

à polarité de phases inverses (RP-HPLC), donc majoritairement des supports greffés octyle ou octadécyle [114]. La phase mobile contient alors un surfactant qui est composé d'une partie apolaire qui peut interagir avec les chaînes hydrophobes de la phase stationnaire, et une tête ionisée, qui pourra former des paires d'ions avec les ions Ln^{3+} via des interactions électrostatiques. Le n-octane sulfonate de sodium (OS) est le surfactant le plus utilisé pour la séparation des lanthanides [115–117]. L'ajout également d'un agent complexant dans la phase mobile comme l'acide acétique [115] ou HIBA [116], permet d'améliorer la sélectivité de la séparation. Rault et al. ont étudié l'effet de la nature du ligand sur la séparation des lanthanides en utilisant l'OS comme agent modifiant et en comparant trois acides carboxyliques (HIBA, HMBA et l'acide lactique) [117]. HIBA a permis une meilleure séparation des LREE, alors que α -H- α -MBA est plus performant pour les HREE. Un gradient d'éluion combinant ces deux ligands a alors permis une bonne séparation des 14 lanthanides en 11 min.

La séparation de 14 Ln et de Sc contenus dans des extraits de bauxite et de leurs déchets ("boue rouge") a été réalisée en 20 min en opérant avec un gradient d'éluion de deux éluants, le premier comprenant 0,06 M de HIBA et 0,01 M d'OS, et le deuxième 0,4 M de HIBA et 0,01 M d'OS [118]. Le pH des deux solutions éluantes avait été fixé à 3,7. La détection a été faite en UV-Visible à 520 nm avec une dérivation post-colonne en présence de PAR. Les limites de détection ont été comprises entre 2 et 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ avec des coefficients de variation (CV) inférieurs à 5,7 %. Cependant, une co-élution de Dy et Y a été observée. Ce problème a aussi été rencontré par Moraes et al. lors de la détermination des lanthanides dans des échantillons de roches, après une étape de prétraitement des échantillons pour extraire les REE avec une résine échangeuse de cations [116]. Plus récemment, Y a été séparé des HREE (Dy, Yb et Lu) sur une colonne de particules de silice greffée C18, en utilisant 20 mM de OS comme surfactant et 0,3 M d'acide acétique comme éluant. Le pH de la phase mobile avait été fixé à 4,75 et la détection réalisée à 658 nm avec une réaction en post-colonne en présence de l'arsénazo III [115]. Cependant, la bonne résolution à la fois des LREE et de Y a finalement été obtenue avec ce même type de phase stationnaire et une phase mobile constituée de 4 mM d'hydroxyde de tétra-n-butylammonium comme surfactant, 2 mM d'acide nitrilotriacétique comme agent complexant et 15,6 mM de NaCl. Le pH de la phase mobile avait été fixé entre 2,8 et 3 [90]. Comme dans le cas de l'exemple précédent, la détection a été réalisée en présence d'arsénazo III.

II.3.3 Chromatographie d'échange de ligands

La chromatographie d'échange de ligands a un mécanisme basé sur la formation d'un complexe entre le soluté et un ligand fixé à la surface de la phase stationnaire. Elle offre ainsi plus d'affinité et de sélectivité pour les lanthanides que la chromatographie d'échange d'ions ou de paires d'ions uniquement basées sur des interactions électrostatiques. Les groupements chélatants peuvent être chimiquement liés [100] au support ou adsorbés sur ce dernier par imprégnation [101]. L'acide iminodiacétique [87], l'hydrogène(2-éthylhexyl)phosphonate de 2-éthylhexyle (PC-88A) [101], la lysine N,N diacétique acide [100,119], l'acide propylène diamine tétraacétique [120], l'acide N-hydroxyéthyl iminodiacétique [84] et l'EDTA [121] ont été utilisés comme ligands pour séparer des lanthanides. Puisque la phase stationnaire est une phase chélatante, une éluion avec des acides minéraux est suffisante. Généralement, cette séparation se fait en mode gradient [100]. Cependant, Nesterenko et al. ont étudié pour la première fois la séparation des 14 lanthanides et de l'yttrium en mode isocratique avec l'acide nitrique 16 mM sur une phase stationnaire de silice modifiée avec l'acide iminodiacétique [87]. La séparation était longue (60 min) avec une coélution de Gd et Eu et de Dy et Ho.

Plus récemment, une nouvelle phase solide de particules superficiellement poreuses a été utilisée pour la séparation en 12 min des Ln et de Y en modifiant la phase de silice avec l'acide N-hydroxyéthyl iminodiacétique [84]. La phase mobile était composée d'acide nitrique 12 mM et de 0,75 M de nitrate de potassium en mode isocratique à 70°C. La détection a été réalisée avec une dérivation en post-colonne avec 0,15 mM d'arsénazo III à 650 nm.

II.3.4 Electrochromatographie capillaire (EC)

L'électrochromatographie capillaire sépare les éléments d'intérêt en fonction de leur vitesse de migration sous l'effet d'un champ électrique. Plusieurs revues se sont intéressées à l'application de la EC pour l'analyse des métaux en général [122,123] ou plus particulièrement des lanthanides [124]. L'électrochromatographie de zone [125–129] et l'isotachochromatographie [125,130] sont les méthodes électrochromatographiques les plus utilisées pour la séparation des lanthanides. La CE a été ainsi utilisée pour la détermination des lanthanides dans des échantillons géologiques [125,131] ainsi que dans le domaine nucléaire [130,132].

Comme dans le cas des techniques chromatographiques, l'utilisation d'un agent complexant est nécessaire afin de séparer les lanthanides qui ont tous des mobilités électrochromatographiques proches (de l'ordre de $72,3\text{--}67,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ du La^{3+} au Lu^{3+}) [124]. Parmi ces agents complexants, on peut citer HIBA [132] et HMBA [130]. Il est aussi possible d'ajouter un co-complexant afin d'améliorer encore la sélectivité. Par exemple, l'HIBA, a été ajouté de l'acide acétique [133], de l'acide malonique [125] ou de l'acide picolinique [134]. La détection spectrophotométrique UV est utilisée en mode indirect, ce qui nécessite la présence d'un agent chromophore dans l'électrolyte [135] ou en mode direct quand l'agent complexant absorbe en UV [126,127]. Parmi ces complexants absorbant en UV, on peut citer l'arsénazo III [136,137], l'acide picolinique [126] et l'ammonium de N-nitroso-N-phenylhydroxylamine [127]. Les limites de détection (LOD) en mode indirect sont de l'ordre de 1 mg L^{-1} , ce qui n'est pas suffisant pour la détermination des lanthanides dans les échantillons environnementaux où leur concentration est comprise entre les pg L^{-1} et les mg L^{-1} [124]. En mode direct, les limites de détection peuvent atteindre les $\mu\text{g L}^{-1}$ [127,138]. Les LOD sont suffisantes pour la détermination des lanthanides dans les échantillons de sol et de sédiment. Cependant, elles peuvent ne pas l'être assez si on s'intéresse aux eaux naturelles (concentration des lanthanides entre les ng L^{-1} et $\mu\text{g L}^{-1}$). Pour plus de sensibilité, l'EC peut être couplée à l'ICP-MS [130,132,139] ou à la fluorescence induite par laser (LIF, laser induced fluorescence) [140]. Dernièrement, Saito et al. ont développé une technique très sensible (LOD de $3,2 \text{ ng L}^{-1}$ pour Nd) pour la détermination de lanthanides de l'ordre du $\mu\text{g L}^{-1}$ en CE-LIF, en utilisant une nouvelle sonde de fluorescence, un polyaminocarboxylate hexadentate macrocyclique [140]. La séparation a été réalisée en 12 min avec un électrolyte contenant $2 \mu\text{M}$ de la sonde et $25 \mu\text{M}$ d'acide trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N9,N9-tetraacétique, utilisé comme agent masquant du Ca^{2+} et 12 mM de tampon borate à pH 9,6.

II.4 Analyse des lanthanides en spectrophotométrie d'absorption UV-Vis

La spectrophotométrie a été largement utilisée pour la détermination des lanthanides de par son faible coût et sa simplicité. Puisque la détection photométrique des ions lanthanides sous leurs formes Ln^{3+} est compliquée à cause de leurs faibles coefficients d'absorption, plusieurs agents chromophores sont utilisés pour former des complexes avec les lanthanides qui absorbent alors dans la région du visible. Parmi ces chromophores, on peut citer l'arsénazo III [141,142], le 4-(2-pyridylazo) résorcinol (PAR)

[113], l'alizarin RED S [143] et le xylenol orange [96]. Le choix du complexant dépend de plusieurs facteurs, comme la rapidité de la procédure de complexation, la stabilité chimique des complexes et la valeur du coefficient d'extinction molaire [32]. Aucun des réactifs cités ci-dessus n'est exclusivement spécifique aux lanthanides. L'arsénazo III, bien qu'il ne forme pas de complexe avec les cations qui ont un rayon inférieur à 0,7 Å comme Be, Al, Ge, Ti et Sn, forme des complexes avec un grand nombre d'éléments comme U, Th, Sc et Zr [32]. De plus, la formation de la couleur lors de la complexation avec l'arsénazo III est entravée si le milieu analysé contient des phosphates, des sulfates ou des fluorures [32]. La détermination des lanthanides en UV-Vis est limitée par la faible sélectivité des agents complexant et des limites de détection qui sont de l'ordre du mg L^{-1} , qui rendent absolument nécessaire des étapes de traitement de l'échantillon pour purifier et concentrer les extraits. Amin et al. ont réussi à s'affranchir de cette étape de préparation de l'échantillon en développant une méthode rapide et simple pour la détermination simultanée de Ce et Th dans les eaux de rejet [144]. Pour cela, l'absorbance de ces deux éléments a été étudiée en premier lieu, en utilisant deux réactifs I et II, qui sont respectivement le 5-(2',4'-diméthylphénylazo)6-hydroxypyrimidine-2,4-dione et le 5-(4'-nitro-2',6'-dichlorophénylazo)6-hydroxypyrimidine-2,4-dione à 592 et 586 nm. Cette expérience a été faite en présence du chlorure de cétypyridinium, un agent qui masque la complexation de Ce avec ces deux réactifs. Une autre mesure a été faite en deuxième lieu, en absence de cet agent masquant en utilisant les réactifs I et II, respectivement à 563 et 557 nm. L'absorbance obtenue correspond alors à la somme de l'absorbance de Ce et de Th. Malgré la simplicité de cette méthode, elle est seulement adaptée pour l'analyse d'un seul lanthanide en présence d'un autre cation. De plus, les limites de détection obtenues sont de l'ordre du mg L^{-1} pour Ce, bien au-dessus des concentrations des lanthanides dans les échantillons environnementaux.

II.5 Autres techniques pour la détermination des lanthanides en solution

L'analyse par activation neutronique (NAA) est une technique multiélémentaire non destructive qui consiste à créer des isotopes radioactifs à partir de l'échantillon d'intérêt en l'irradiant dans un flux de neutrons. Cette technique d'analyse a l'avantage de pouvoir être utilisée avec des échantillons liquides, gaz ou solides sans besoin de les mettre en solution ce qui explique sa large utilisation pour l'analyse des lanthanides dans les échantillons géologiques [145–147]. Cette technique a également été utilisée pour la détermination des lanthanides dans de l'eau de mer [148], de rivière [149,150] et thermales [151,152]. Dans tous les exemples cités concernant les échantillons liquides, une étape de purification ou préconcentration (échange d'ions, coprécipitation et adsorption sur l'oxyde de Mg) a précédé l'analyse. La détermination des lanthanides dans de l'eau de mer et de rivière a été effectuée par exemple après une étape de purification et de concentration consistant à effectuer une précipitation suivie par une extraction sur une colonne d'échange d'ions [150]. Les limites de détection n'ont pas été communiquées et l'irradiation a duré entre 30 min et 20 h. Les temps d'irradiation longs et le besoin d'un irradiateur limite l'utilisation de la NAA, qui n'est pas adaptée pour les analyses de routine à cause de son coût élevé et des déchets radioactifs qu'elle génère [31].

La spectroscopie laser résolue en temps (SLRT) est une technique qui a été développée au CEA dans les années 1980 et se base sur l'étude du déclin du spectre de la fluorescence d'un élément après son excitation par un laser pulsé. Quelques lanthanides (Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm) en solution présentent des bandes d'émission et d'excitation dans le domaine UV-Visible. La triple sélectivité offerte par la

SLRT (accord de la longueur d'onde d'excitation sur une bande d'absorption, spectre d'émission et temps de vie caractéristiques de chaque espèce, résolution temporelle de la détection), fait de la SLRT une technique sélective qui permet d'étudier spécifiquement les composés de certains Ln en solution sans séparation préalable [153]. Comme a été dit précédemment, les orbitales 4f sont écrantées, vis-à-vis des ligands, par les couches 5s et 5p. Elles sont par conséquent peu sensibles à la perturbation générée par un champ de ligand ou par les contre ions présents en solution. Cependant, certaines transitions montrent quand même des variations d'intensité significative en fonction de la coordination de l'ion d'intérêt [154,155]. Les limites de détection dépendent du milieu et sont par exemple comprise entre 10^{-10} et 10^{-7} mol L⁻¹ pour Eu(III) en solution aqueuse. Certains milieux, comme une solution concentrée de K₂CO₃, favorisent la fluorescence, et permettent de doser les lanthanides avec des limites de détection, par exemple de l'ordre de 100 ng L⁻¹ pour Eu(III) [153].

II.6 Comparaison entre les différentes techniques

Il existe plusieurs techniques qui ont été utilisées pour la détermination des lanthanides dans différentes matrices. Chaque technique a ses avantages et ses inconvénients en fonction des besoins de l'utilisateur. Certains articles se sont intéressés à la comparaison de certaines de ces techniques. On peut citer Ardi et al. qui ont comparé les performances de l'ICP-Q-MS, l'ICP-SF-MS et l'ICP-OES pour la détermination des REE dans des extraits d'échantillons géologiques [68]. Bien que les résultats soient intéressants (cités précédemment), les CV et les LOD trouvés avec l'ICP-OES sont moins bons que ceux obtenus avec les deux ICP-MS. Bulska et al. ont eux comparé les performances de l'ICP-MS, la NAA et la chromatographie d'échange d'ions avec une détection en UV/Vis (arsénazo III) pour la détermination des lanthanides dans des extraits de plantes [89]. Ces analyses ont été précédées par une séparation chromatographique des lanthanides de l'Y. Les limites de détection obtenues ont été comprises entre 0,1 et 0,3 ng g⁻¹ en ICP-MS, entre 0,1 et 50 ng g⁻¹ dans le cas de la NAA et entre 4,8 et 9,2 ng g⁻¹ en UV. Il a été montré que la détermination des lanthanides dans des matériaux certifiés de référence de plantes avec les différentes techniques avait généralement une meilleure précision en utilisant l'ICP-MS, et que, pour la plupart des échantillons, les résultats obtenus en ICP-MS après l'étape de séparation, ont été meilleurs que ceux obtenus sans séparation. L'ICP-MS est donc de loin la technique la plus performante et c'est pourquoi elle est la plus utilisée pour la détermination des lanthanides. Afin d'améliorer ses performances analytiques et répondre au besoin d'analyser les lanthanides à l'état de trace dans des échantillons environnementaux complexes, une étape préalable de traitement de l'échantillon est en revanche nécessaire.

III. Procédures de traitement des échantillons pour la détermination des lanthanides

Comme il a été vu précédemment, malgré l'existence de plusieurs instruments sophistiqués comme l'ICP-MS et l'ICP-OES, une étape préalable de préparation de l'échantillon reste nécessaire, surtout si l'analyte d'intérêt est à l'état de trace ou s'il y a présence d'interférents dans la matrice. Cette étape est considérée comme étant la plus longue, la plus fastidieuse et la première source d'erreur de tout le processus analytique (Figure I.6) allant de l'échantillonnage au traitement des données.

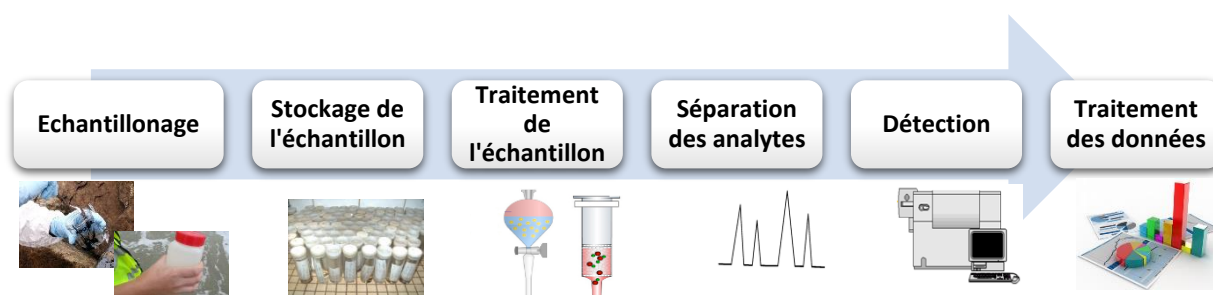


Figure I.6 : Schéma de principe d'un processus analytique

En effet, on estime que 30% des erreurs commises au cours de l'analyse globale se produisent durant cette étape [156]. L'exactitude de la détermination peut être altérée soit par la perte des analytes d'intérêt par leur précipitation, adsorption, volatilisation ou transformation, soit par la contamination de l'échantillon, qui provient généralement du matériel et des réactifs utilisés. Il est donc très important d'évaluer cette contamination par la mesure de plusieurs « blancs » représentatifs et d'en prendre compte lors du traitement des données [157]. Le développement de méthodes de traitement de l'échantillon fiables et rapides, qui permettent d'obtenir des facteurs de préconcentration élevés et de diminuer au mieux les effets de matrices est donc requis. Dans cette partie, les différentes méthodes de traitement des échantillons pour extraire les lanthanides qu'ils contiennent sont présentées.

III.1 Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide (*liquid-liquid extraction*, LLE) est une technique largement utilisée grâce à sa mise en œuvre simple et à son potentiel pour son utilisation à l'échelle industrielle. Elle est basée sur la distribution d'un soluté entre deux solvants non miscibles, en fonction de son affinité pour chacun d'eux. La phase organique, comporte généralement un agent complexant qui permet d'extraire les analytes d'intérêt de la phase aqueuse en formant un complexe soluble dans la phase organique. En 2014, Xie et al. ont répertorié les différents extractants utilisés pour la LLE des terres rares à partir de solutions aqueuses ainsi que les différents procédés industriels les impliquant [21]. Il existe quatre classes d'extractants : les échangeurs acides, les échangeurs basiques, les chélatants et les extractants neutres appelés aussi extractants par solvatation. Parmi les extractants commercialisés les plus utilisés dans le cas des lanthanides, on peut citer l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA) [158], le tri-

n-butylphosphate (TBP) [159] et l'acide di-(2,4,4-tri-méthylpentyl)phosphinique (Cyanex 272) [160]. Plusieurs extractants peuvent être associés afin d'améliorer le procédé d'extraction par synergie. Le choix du solvant est l'un des autres paramètres clés en LLE. Il dépend généralement de la nature de l'extractant. Dans le cas des lanthanides, par exemple, l'heptane a été utilisé avec des extractants organophosphoriques [161,162], le chloroforme avec un mélange d'extractant amine et un extractant organophosphoré [163] et le toluène avec un extractant amide [164]. Parmi les autres paramètres clés de l'extraction liquide-liquide, on peut citer la concentration de l'extractant, le pH de la phase aqueuse et la présence ou non d'agents de désalage. Si la quantification des analytes d'intérêt est réalisée en ICP-MS ou en ICP-OES, l'introduction directe du solvant organique d'extraction en ICP est délicate puisqu'elle conduit non seulement à un dépôt de carbone sur les cônes, mais aussi à l'instabilité du plasma [165]. En outre, l'association du carbone avec O, Ar, S et Cl peut causer des interférences polyatomiques. Dans ce cas, une extraction en retour des lanthanides de la phase organique vers une phase aqueuse acide est nécessaire. Afin d'éviter l'utilisation de volumes importants en solutions acides très concentrées, l'octan-1-ol est alors ajouté à la phase organique. L'effet de la concentration de cet alcool sur l'extraction en retour des lanthanides de l'heptane vers une solution de HNO₃ à 2 M a été étudié [166]. L'extraction de l'ensemble des lanthanides et de Y à partir de 1 L d'eau de mer acidifiée à un pH de 1,5 vers 20 mL d'heptane a été aussi réalisée en utilisant un mélange de 0,25 mol L⁻¹ d'un mélange de D2EHPA et d'acide mono-2-(éthylhexyl)dihydrogène phosphorique (H₂MEHP)[161]. Les deux phases ont été mises en contact pendant seulement 2 min. La reproductibilité de l'extraction a été étudiée et des CV inférieurs à 4,8% ont été obtenus pour tous les lanthanides. Ensuite, une extraction en retour des REE a été effectuée dans 3 mL de HCl 6 M en ajoutant 10 mL d'octan-1-ol à la phase organique afin d'améliorer le transfert des REE vers la phase aqueuse. Les taux de récupération des REE ont été de 100%. HCl 6 M a été enfin évaporé et les REE ont été repris dans 5 mL d'eau ce qui a permis d'obtenir de facteurs de préconcentration de 200. In et Cd ont été utilisés comme étalons internes et la quantification a été effectuée par ICP-MS. Une méthode similaire a été appliquée pour l'extraction des terres rares de l'eau de mer [167,168], d'extraits de roches [166] et pour la détermination des REE dans des matériaux certifiés de références, d'eau de surface et d'estuaire[56]. En appliquant cette méthode pour l'extraction des lanthanides à partir des eaux de faible salinité, Shabani et al. ont diminué le pH de la solution aqueuse à 1 et ont augmenté le temps de contact entre les deux phases aqueuse et organique à 30 min [162]. En effet, la force ionique élevée des eaux salines a favorisé dans les études précédentes le phénomène de désalage ce qui explique que l'extraction avec un pH de 1.5 à 4.5 et un temps d'agitation de 2 min seulement suffisait.

Le comportement des extractants est différent pour chaque lanthanide, ce qui permet d'extraire d'une manière sélective un ou plusieurs lanthanides. Banda et al. ont séparé La d'une solution de chlorure synthétique comprenant Pr et Nd avec le Cyanex 272 [160]. Les pourcentages d'extraction étaient respectivement de 4,9%, 96,6% et 98,7% pour La, Pr et Nd. La détection a été effectuée par ICP-OES. Radhika et al., quant à eux, ont étudié la possibilité d'extraire et de séparer les LREE des HREE à partir de solutions d'acide phosphorique. Une concentration allant de 3 à 5 M d'acide di-nony phenyl phosphorique a permis d'extraire 95% de Lu et Yb contre 0% pour les LREE [169].

Malgré ses nombreux avantages, l'utilisation de la LLE comme technique de préconcentration et/ou de purification est en train de diminuer au profit d'autres techniques d'extraction. En effet, ses principaux inconvénients résident dans l'emploi de grandes quantités de solvants organiques souvent

toxiques, son manque d'automatisation, ses multiples et longues étapes et les problèmes d'émulsion. L'utilisation de la microextraction liquide-liquide se présente comme une alternative à la LLE conventionnelle puisqu'elle permet de diminuer la quantité de solvants utilisée et le temps d'analyse. Kohler et al. ont regroupé les techniques de LLE miniaturisé en deux classes : la microextraction par simple goutte et la microextraction liquide-liquide assistée par fibre creuse. Les deux techniques ainsi que les techniques qui en découlent sont présentées dans la Figure I.7 [170].

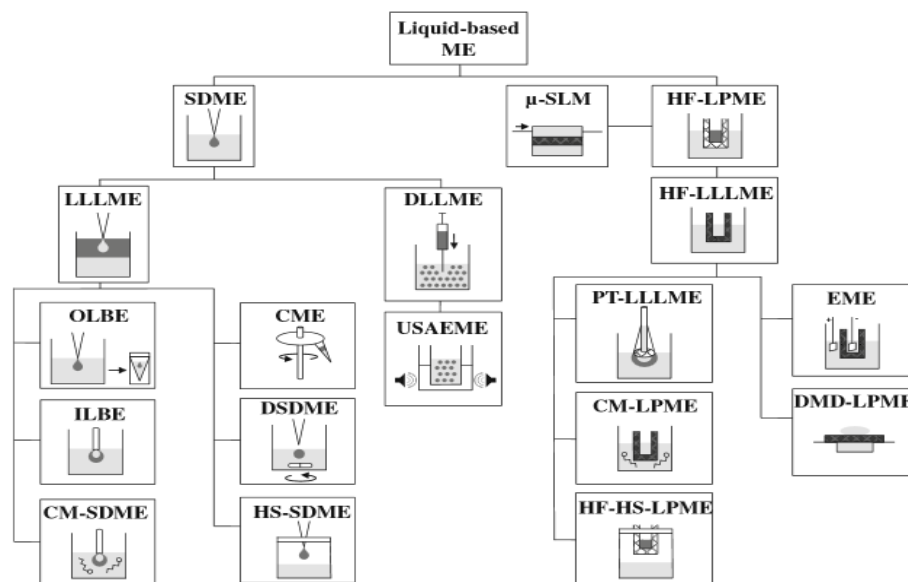


Figure I.7 : Classification des différentes techniques de microextraction liquide-liquide. La phase aqueuse est présentée en gris clair et la phase organique en gris foncé. Les membranes et les fibres sont présentées en motifs hachurés. Avec, SDME = single drop micro-extraction, LLLME = liquid-liquid-liquid microextraction, DLLME = dispersive liquid-liquid microextraction, OLBE = on-line back-extraction, ILBE = in-line back extraction, CM-SDME = carrier-mediated single-drop microextraction, CME = centrifuge microextraction, USAEME= ultrasound-assisted emulsification microextraction, HF-LPME = Hollow-fiber-based liquid-phase microextraction, μ -SLM = micro-supported liquid membrane, HF-LLLME = Hollow-fiber-liquid-liquid microextraction, EME = electro membrane extraction par, PT-LLLME= phase-transfer-based liquid-liquid-liquid microextraction, CM-LPME= carrier-mediated liquid-phase micro-extraction, Hf-HS-LPME = headspace hollow fiber liquid phase microextraction, DMD-LPME= Droplet-membrane-droplet liquid-phase microextraction. [170]

Parmi ces techniques, l'équipe de Zhefeng et al. a choisi la LLLME couplée à l'électrophorèse capillaire et une détection UV pour analyser les lanthanides dans des eaux naturelles [171]. L'extraction des lanthanides a été faite à partir de 4 mL de phase aqueuse donneuse vers 200 μ L d'une phase organique constituée par 40 mM de 4-benzoyl-3-méthyl-1-phényl-5-pyrazolinone (PMBP) dans du benzène, puis vers 4 μ L d'une microgoutte d'acide formique 4% immergée dans la phase organique et constituant la phase acceptrice. Cette technique a permis d'avoir des limites de détection des lanthanides comprises entre 0,2 et 0,7 ng mL^{-1} et des facteurs d'enrichissement compris entre 52 et 208. Cette méthode a été appliquée à l'extraction de 10 ng mL^{-1} et 20 ng mL^{-1} de lanthanides dans des eaux de robinet ou de lac avec des rendements d'extraction compris entre 82 et 110 %. Cependant, le temps d'extraction optimisé est de 50 min, ce qui est relativement long.

La DLLME a été utilisée, quant à elle, pour l'extraction des lanthanides à partir d'eaux souterraines [71], de rivière et de mer [69]. Dans ces travaux, la détection a été faite par ICP-MS. La première étude a permis d'avoir un facteur de préconcentration moyen de 97 et des limites de détection allant de 0,05

à 0,55 ng L⁻¹. Les taux de récupération des Ln à partir des eaux souterraines dopées à 10 ngL⁻¹ ont été compris entre 92 % et 102 % avec des coefficients de variation de 1 à 5 % (n=3).

Les autres techniques de LLE miniaturisées n'ont pas été appliquées pour l'extraction des lanthanides à notre connaissance. La LLLME et la DLLME sont deux méthodes très prometteuses. Malheureusement, l'instabilité de la goutte pour la première technique et l'utilisation d'un solvant dispersant pour la deuxième, en plus de la présence d'un complexant pour améliorer l'extraction, compliquent ces procédures et limitent leur utilisation.

III.2 Extraction sur phase solide

L'extraction sur phase solide (*Solid-Phase Extraction, SPE*) se présente comme une alternative à la LLE. Elle est basée sur un principe similaire à la chromatographie en phase liquide où l'adsorbant joue le rôle de la phase stationnaire et l'échantillon percolé celui de la phase mobile [156].

La SPE se déroule en quatre étapes (Figure I.8). La première étape dite de conditionnement consiste à mouiller l'adsorbant, qui est le plus souvent constitué de particules solides placées dans une cartouche entre deux frittés, afin d'activer les sites de rétention. La deuxième étape est la percolation de l'échantillon liquide à travers la cartouche par différents moyens tels que la gravité, l'application d'une pression à l'entrée de la cartouche ou d'un vide en sortie de la cartouche, ou encore la centrifugation. Lors de cette étape, les analytes cibles et éventuellement des composés interférents ayant une affinité avec l'adsorbant sont retenus sur celui-ci. La troisième étape de SPE dite de lavage est elle, très importante puisqu'elle consiste à éliminer le maximum de composés interférents de l'adsorbant tout en gardant fixés les analytes d'intérêt. Enfin, la dernière étape est celle d'éluion, qui consiste à percoler un solvant ayant une force éluante suffisante pour rompre les interactions entre le support et les composés d'intérêt et éluer ces derniers.

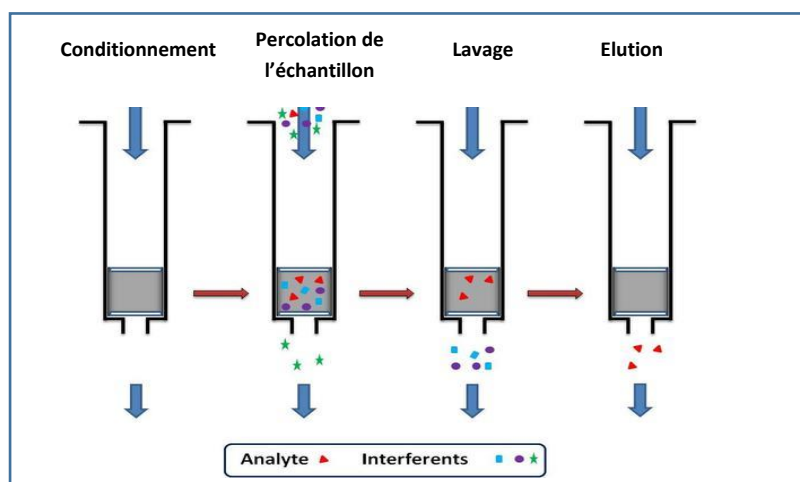


Figure I.8 : principe de l'extraction sur phase solide (SPE)

Dans le cas idéal, tous les interférents seront éliminés lors des étapes de percolation et de lavage, et les éléments d'intérêt se retrouveront dans la fraction d'éluion. Le rendement d'extraction est déterminé en calculant le rapport entre la quantité d'analyte récupérée dans la fraction d'éluion et la quantité percolée. Outre son utilisation pour la purification de l'échantillon, la SPE permet aussi la

préconcentration des analytes. Un facteur appelé facteur d'enrichissement peut être calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Facteur d'enrichissement} = \frac{\text{Volume percolé}}{\text{Volume de l'élution}} \times \text{rendement d'extraction} \quad (\text{équation 1})$$

Un bon support solide de SPE est un adsorbant qui permet la forte rétention des analytes étudiés, même à partir de grands volumes d'échantillon, permettant ainsi l'obtention de facteurs d'enrichissement élevés. Cependant, une perte des composés peut se produire lors de l'étape de percolation et cela peut être dû à deux facteurs [156] :

- élution du soluté par le solvant de percolation par dépassement du volume de fin de fixation. Ce dernier, noté V_f , correspond au volume d'échantillon percolé au-delà duquel les analytes ne sont plus retenus quantitativement sur un support. Il dépend essentiellement de l'affinité des solutés pour l'adsorbant en présence du solvant qui constitue l'échantillon et qui possède un caractère éluant.
- dépassement de la capacité du support, qui est directement liée au nombre de sites actifs à la surface de l'adsorbant. Lorsqu'une quantité d'analytes supérieure à la capacité du support est percolée, une élution anticipée se manifeste même si le volume de percolation est inférieur à V_f . Généralement, le dépassement de la capacité du support se produit rarement lors de l'extraction des éléments à l'état de traces puisqu'ils sont en faible concentration.

La détermination de ces deux paramètres clés de l'extraction sur phase solide est détaillée dans l'Annexe 2.

III.2.1 Supports utilisés en SPE

Il existe plusieurs variétés de supports SPE [172–174]. La connaissance des analytes d'intérêt ainsi que celles de la matrice échantillon permet d'orienter le choix de la nature de la phase solide pour avoir la meilleure rétention possible des analytes sur le support lorsque l'échantillon est percolé, et donc une bonne extraction. Nous allons nous limiter ici aux supports utilisés pour la SPE des lanthanides [175]. Ces supports peuvent être divisés en deux grandes familles : les supports organiques et les supports inorganiques.

III.2.1.1 Supports inorganiques

La plupart des supports inorganiques sont à base de gel de silice, bien que d'autres oxydes inorganiques peuvent être utilisés comme le dioxyde de titane [176,177]. Les supports à base de gel de silice se caractérisent par une bonne résistance mécanique et thermique. Cependant, la présence de groupements silanols, qui sont des échangeurs d'ions faibles sur leur surface, n'offre pas une forte interaction avec les espèces ioniques ce qui ne favorise pas leur extraction. Le pH de l'échantillon est un facteur très important pour avoir une bonne rétention et, en général, une extraction quantitative des métaux est obtenue en travaillant à des pH neutres voir basiques [178].

Pour répondre aux limitations des gels de silice, une modification de sa surface a été envisagée. Cela peut se faire soit par immobilisation chimique en formant des liaisons covalentes entre les groupements silanols et des composés organiques, soit par adsorption physique. Plusieurs composés ont été étudiés pour la modification de gel de silice afin d'augmenter la capacité de rétention et la

sélectivité des supports vis-à-vis des lanthanides. On peut citer l'acétylacétone [83] et le 1-phényl-3-méthyl-4-benzoylpyrazol-5-one [80], qui ont été utilisés pour préconcentrer les lanthanides avant leur détermination par ICP-OES dans des extraits des échantillons de nourriture et dans des matériaux certifiés de référence de sédiment, de sol et de feuilles de thé. Le facteur de préconcentration a été seulement de 10 dans l'échantillon de nourriture et de 100 dans les matériaux certifiés de référence. Les pourcentages de récupération dans ce cas étaient compris entre 95 et 104 % et les CV entre 3,5 et 5,2 %.

La silice greffée C18 a aussi été utilisée pour l'extraction et/ou la préconcentration des lanthanides. La rétention se fait dans ce cas en ajoutant un ligand dans l'échantillon avant sa percolation à travers le support. La partie hydrophobe du ligand interagira alors avec la chaîne alkyle et il restera fixé sur le support alors que le groupement fonctionnel assurera la chélation des ions d'intérêt. Ce type d'approche a été utilisé par Shabani et al. pour préconcentrer jusqu'à 1000 fois des terres rares présentes à l'état de trace dans de l'eau de mer, en percolant le bis(2-éthylhexyl) hydrogène phosphate et le 2-éthylhexyl dihydrogène phosphate sur une cartouche de C18 [179]. En utilisant le 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) comme ligand, des facteurs d'enrichissement des lanthanides dans les eaux naturelles s'élevant jusqu'à 382 ont été obtenus [79]. Les limites de détection de Ce, Dy, La et Sm suivant cette méthode par ICP-OES étaient respectivement de 37, 11, 14 et 23 ng L⁻¹.

III.2.1.2 Supports organiques

III.2.1.2.1 Supports à base de carbone

Le charbon actif a été sans doute parmi les premiers supports utilisés en SPE grâce à sa large surface spécifique [180]. De nouvelles générations de charbon actif, comme les nanostructures de carbone (nanotubes de carbone (CNT), nanofibres et nanoparticules), ont été développées durant la dernière décennie. L'absorption des ions sur ces supports est principalement due aux interactions électrostatiques avec les divers groupements fonctionnels de la surface de ce matériel. L'oxydation de la surfaces du carbone permet d'augmenter l'hydrophobicité du support et le nombre de groupements fonctionnels oxygénés (-OH, -C = O et -COOH), ce qui augmente la capacité d'échange d'ions et la possibilité d'une fonctionnalisation de la surface graphitique [181]. Des nanotubes de carbone multifeuillets oxydés ont été utilisés, par exemple, pour préconcentrer d'un facteur 50 des traces de lanthanides (La, Eu, Gd, Ho, Sm, Tb et Yb) des eaux de rivière et de mer synthétiques avant leur détermination par ICP-OES [182]. Des limites de détection des Lanthanides entre 3 et 57 ng L⁻¹ ont été obtenues, et les CV correspondants à la détermination de 10 µg L⁻¹ des lanthanides dans 100 mL d'échantillon (n=3) ont été inférieurs à 6 %. La capacité d'adsorption de ce support pour chacun des sept lanthanides a été comprise entre 7,2 et 9,9 mg g⁻¹. Malgré ces résultats prometteurs, l'utilisation des CNT est limitée par leur manque de sélectivité et la complexité des mécanismes de rétention les rendant difficiles d'utilisation. Une revue a été publiée récemment sur la modification de ces nanotubes afin d'améliorer la séparation et la préconcentration des ions, mais aucune application aux lanthanides n'a été mentionnée [183].

III.2.1.2.2 Supports organiques polymériques

Les supports à base de polymères sont de loin les plus utilisés pour la préconcentration des métaux à l'état de traces puisque, contrairement aux supports à base de silice, ils peuvent être utilisés sur toute la gamme de pH (0-14) [178]. Parmi les supports polymériques les plus connus, on peut citer les polymères à base de styrène et de divinylbenzène. Ces copolymères ont un caractère hydrophobe important et aucune capacité d'échange d'ions. La rétention des lanthanides sur ces supports nécessite

donc l'ajout d'un ligand dans l'échantillon [184] ou son adsorption physique préalable sur le support. Cependant, les supports préparés par imprégnation de ligand peuvent présenter des problèmes de perte de ce dernier, ce qui diminue par conséquent la répétabilité des résultats [178]. Pour surmonter ce problème, une fonctionnalisation de ces résines a été réalisée par greffage covalent de composés ayant des groupements fonctionnels complexants les lanthanides, comme la 2,6-diacétylpyridine [185], le bis-chloro-éthylamine hydrochloride [186], le 2,6-pyridinedicarboxaldéhyde [50] ou encore le 6-(2-thiényle)-2-pyridinecarboxaldéhyde [77]. D'autres résines chélatantes ont-elles un groupement iminodiacétate. Ces résines ont permis l'extraction des lanthanides à partir d'eaux de mer [49,187]. L'équipe de Zhu et al. a obtenu un facteur de préconcentration de 20 et des limites de détection entre 0,06 à 0,5 ng L⁻¹ [187]. Des facteurs d'enrichissement proches de 400 et des limites de détection en ICP-MS comprises entre 1,4 et 12,7 pg L⁻¹ ont été obtenus en fonctionnalisant une résine de (Sty-DVB) par de l'acide alkyl-phosphonique [48]. Cette méthode a été utilisée pour l'extraction de l'ensemble de la famille des lanthanides à partir d'eau de mer avec des taux de récupération supérieurs à 97,9 %. La Figure 9 illustre l'importance de cette étape de traitement de l'échantillon pour l'amélioration de la détermination de Eu, Ce et La dans l'eau de mer (Figure I.9).

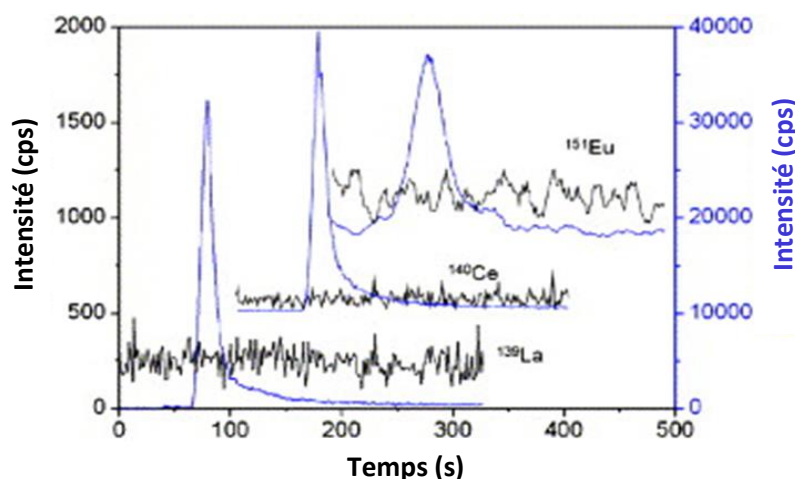


Figure I.9 : Signaux obtenus en ICP-MS pour ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce et ¹⁵¹Eu avant (en noir) et après (en bleu) la préconcentration en ligne. Colonne : 0,5 g de résine d'acide alkyl-phosphonique (4,6 x 50 mm), volume d'échantillon d'eau de mer : 60 mL, débit d'échantillon : 2 mL min⁻¹. Concentration de HNO₃ utilisé pour l'éluion : 0,1 mol L⁻¹, débit de HNO₃ : 1 mL min⁻¹ [48]

Un autre type de support SPE a été utilisé récemment par Li et al. pour l'analyse des lanthanides dans des produits alimentaires et agricoles [60]. Ce support était à base de coquilles de noix broyées. En effet, la coquille de noix comporte naturellement des groupements hydroxyle, carboxyle, carbonyle et ester qui peuvent extraire les lanthanides. Avec les conditions optimisées, les facteurs de préconcentration ont été compris entre 97 et 102 pour les 15 Ln, avec des limites de détection comprises entre 0,02 et 0,17 ng L⁻¹ en ICP-MS. Les CV (n=11) correspondants à l'analyse de 2,5 ng L⁻¹ de lanthanides ont été entre 0,5 et 2 %. Cette méthode a été utilisée pour l'extraction des Ln à 2 ng L⁻¹ dans des extraits de riz, de pommes de terre, d'algues et d'autres produits agricoles. Les taux de récupération ont été compris entre 89 % et 105 % et la capacité a été de 0,4 mg g⁻¹. Ce support a montré également une bonne tolérance à la présence d'ions interférents avec 4 à 8 ordres de grandeur pour les ratios de concentration en cations interférents (NO₃⁻, CO₃²⁻, Na⁺, Mg²⁺, Fe²⁺...) et en lanthanides, sans observation d'une diminution des rendements d'extraction de ces derniers. Malgré les bons résultats obtenus avec ce support naturel, c'est la seule étude qui a été publiée à notre

connaissance. D'autres études utilisant ce support, ainsi que peut-être d'autres supports naturels pour l'extraction des lanthanides, sont nécessaires afin de confirmer le potentiel de ces approches.

III.2.2 Protocoles de SPE (décrits) pour les lanthanides

On a cité dans le paragraphe précédent les différents supports utilisés pour l'extraction sur phase solide des lanthanides. Bien que le choix du support soit déterminant pour une bonne extraction, une optimisation des différentes étapes de SPE est indispensable pour exploiter au mieux le potentiel de l'adsorbant choisi. Pour cela, une bonne connaissance des mécanismes de rétention des analytes sur les supports de SPE est nécessaire.

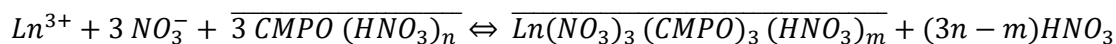
III.2.2.1 Conditions de percolation

La rétention des lanthanides durant l'étape de percolation dépend essentiellement du pH de la solution constituant l'échantillon et qui doit être fixé à une valeur qui favorise les formes complexantes des groupements fonctionnels du support utilisé. Dans le cas des CNT, par exemple, la charge de la surface dépend principalement du pH. A un $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PI}}$ (point isoélectrique), les lanthanides trivalent peuvent s'adsorber sur les CNT oxydés chargés négativement [180]. Une augmentation du pH conduit alors à une augmentation de la rétention. Ce phénomène a été observé, par exemple, en utilisant une colonne remplie avec CNT multifeuillets [182]. Les valeurs de pH optimales pour la rétention, rapportées dans la littérature en travaillant avec ces supports, ont été comprises entre 4 et 1,5 [181].

Dans le cas des résines de chélation, la rétention se fait généralement dans des conditions de pH neutre afin d'éviter à la fois la compétition entre les ions REE et H^+ , et la compétition entre les groupements complexants et les ions OH^- [188]. Une percolation à des pH compris entre 6 et 7 a été effectuée dans le cas des résines fonctionnalisées avec le 2,6-Pyridinedicarboxaldéhyde [50], le 8-Hydroxy-2-quinolinecarboxaldéhyde [189], le 2,6-diacétylpyridine [185] et l'acide alkylphosphorique [48]. Des pH de percolation plus élevés, entre 7 et 8, ont été choisis dans le cas des supports fonctionnalisés avec la bêta-dicétone fluorée [190] et le PAN [79]. Cependant, une diminution de la rétention des lanthanides a été observée dans les deux exemples en opérant à des pH supérieurs à 8. Cela est dû à la précipitation des lanthanides sous forme d'hydroxydes.

Les résines chélatantes qui assurent une rétention des REE à des pH neutres et basiques sont pratiques lorsqu'elles sont utilisées pour l'extraction et la préconcentration des REE à partir d'eaux de mer qui ont un pH supérieur à 7. La percolation se fait alors dans ce cas directement après une étape de filtration [48]. Dans la plupart des articles cités ci-dessus, le pH est fixé dans cette gamme avec le tampon acétate d'ammonium [53,79,185,189]. L'ajustement du pH est alors une étape importante qui assure le recouvrement des REE et la bonne reproductibilité des résultats. Pour cela, Zhu et al. ont développé pour la première fois, un système d'ajustement automatique du pH pour l'extraction des REE à partir d'eaux de mer avant leur analyse par ICP-MS [188].

En utilisant des supports à base de N,N-Diisobutyl-2-[octyl(phényl)phosphoryl]acétamide (CMPO)[191–193], ou de 2,2'-Oxybis(N,N-dioctylacétamide)(TODGA) [194], la percolation se fait en milieu très acide avec des concentrations supérieures à 2 mol L^{-1} en HCl ou HNO_3 . Ces conditions drastiques de travail sont expliquées par la réaction suivante qui présente la complexation du CMPO avec les lanthanides [191] :



De concentrations élevées en NO_3^- sont donc nécessaires pour l'extraction des lanthanides par les résines à base de CMPO.

Comme il a été vu précédemment, le volume de percolation et la capacité des supports sont des paramètres clés de l'extraction sur phase solide puisqu'ils ont un effet sur la rétention des analytes d'intérêt. L'effet du volume des solutions contenant les REE a donc été étudié dans plusieurs publications [189,190,195]. La capacité des supports a également été étudiée pour les supports SPE mais selon la procédure en batch [48,185,189]. Si le support d'extraction est introduit dans une précolonne analytique, l'optimisation du débit de l'échantillon à travers le support lors de l'étape de percolation est en conséquence importante. Pour cela, il faut trouver un compromis entre un temps d'extraction court et une cinétique permettant l'extraction des analytes par le support. Par exemple, Zereen et al. ont étudié l'effet de l'augmentation du débit sur la rétention des lanthanides sur une colonne de (45 x 1,6 mm, di), remplie avec 40 mg de résine de chélation [53]. Le débit optimal a été de 3 mL min⁻¹ correspondant à une vitesse linéaire (V_l) de 37,3 cm min⁻¹. Une autre étude a montré que 1 mL min⁻¹ ($V_l = 3,4$ cm min⁻¹) est le compromis assurant la meilleure sensibilité en ICP-OES (0,5 mL min⁻¹, $V_l = 1,7$ cm min⁻¹) et le meilleur rendement d'extraction (3 mL min⁻¹, $V_l = 10,6$ cm min⁻¹) des lanthanides obtenus sur 50 mg d'une résine fonctionnalisée par le 2,6-diacétylpyridine rempli dans une micro colonne (50 x 3 mm, di) [185].

III.2.2.2 Conditions de lavage

Comme expliqué précédemment, l'étape de lavage est très importante puisqu'elle a pour but d'éliminer les composés interférents retenus sur les supports d'extraction. Malgré l'importance de cette étape, son optimisation est rarement réalisée et, dans la plupart des publications, elle met en œuvre en général juste de l'eau [185,196–198]. Shabani et al. ont préconcentré les REE à partir de d'eau de mer tamponnée avec l'ammonium et HCl à pH 3,5 en utilisant une cartouche de C18 fonctionnalisée avec de l'hydrogénophosphate de bis(2-éthylhexyle) et du dihydrogénophosphate de 2-éthylhexyle [179]. Le lavage a été réalisé avec HCl 0,01 mol L⁻¹. Cependant, aucune optimisation du pH ni du volume n'a été indiquée.

La résine Chelex 100 qui contient des groupements iminodiacétates a une affinité élevée pour les métaux alcalins et les alcalinoterreux comme Na⁺, K⁺, Mg²⁺ et Ca²⁺. Ces éléments peuvent provoquer des interférences isobariques et la suppression du signal en ICP-MS lors de l'analyse des REE. Pour cela, un lavage a été effectué avec 3 mL d'acétate d'ammonium 1 M à pH 6 après percolation d'eau de mer à pH 6 sur 40 mg de cette résine [49]. Il a été démontré qu'un volume de 3 mL était suffisant pour éliminer plus que 95 % du Ca²⁺ du support solide. Une autre étude, plus récente, a adopté un protocole similaire pour l'extraction des REE à partir d'eaux naturelles (eaux de mer et souterraines) en utilisant 1,2 g de la résine Chelex. Le lavage était réalisé avec 8 mL d'une solution d'acétate d'ammonium et 5 mL d'eau [199]. Ces deux articles ont été les seuls qui se sont intéressés à l'optimisation de l'étape de lavage. Pourtant, une étude plus approfondie des conditions de lavage permettrait sans doute d'améliorer les limites de détection des REE et d'augmenter la sélectivité des supports pour les analytes d'intérêt.

III.2.2.3 Conditions d'élution

L'élution des lanthanides retenus sur les supports SPE a été généralement effectuée soit en utilisant des complexants comme l'EDTA ou le citrate d'ammonium [195], soit en travaillant à un pH qui défavorise la forme complexante des groupements fonctionnels des supports. Généralement, l'élution des REE à partir des supports SPE se fait en utilisant des acides minéraux comme HCl [179,190] et HNO₃ [197,199] ou un mélange des deux [198]. Pour la plupart des supports, une augmentation de la concentration de l'acide favorise l'élution des REE. Cependant, une concentration élevée en HNO₃ n'est pas conseillée puisqu'elle diminue le temps de vie des supports après différents cycles SPE [53].

En utilisant 40 mg d'un support SPE fonctionnalisé avec le 4-(2-thiazolylazo) résorcinol, 1 mL de HNO₃ 1% a été suffisant pour éluer plus de 95 % des REE retenus sur le support [53]. Une concentration plus faible en HNO₃ (0.1 %) a été utilisée pour désorber les REE retenus sur 0,5 g d'une résine d'alkyl phosphorique [48]. Le volume d'élution a été de 0,5 mL ce qui a permis d'obtenir des facteurs de préconcentration de 400.

Dans le cas des ligands neutres comme le CMPO ou le TODGA, l'élution est toujours faite avec une solution acide, mais avec des concentrations plus faibles que celles utilisées lors de la percolation. Par exemple, HCl 4 M a été choisi pour l'extraction des lanthanides à partir des déchets nucléaires à l'aide d'une résine fonctionnalisée avec le CMPO [193]. L'élution a été par la suite effectuée avec 20 mL de HCl 1 M. Outre la nature et le volume de la solution d'élution, le débit est un facteur important qui a été souvent optimisé si la préconcentration des lanthanides a été faite en ligne avec l'analyse [50,185,200].

III.3 Autres techniques

III.3.1 Co-précipitation

La co-précipitation se fait généralement en trois étapes. La première étape consiste à faire réagir un élément autre que l'analyte d'intérêt avec un composé, organique ou non, afin de former une phase solide. Ensuite, le précipité, ayant de fortes capacités à capturer les autres métaux (les analytes) à l'état de trace, forme des chélates avec ces derniers. La dernière étape consiste à séparer les particules solides de la phase liquide et les dissoudre dans une solution d'acide ou dans un solvant organique. Cette technique a été utilisée par Heltai et al. pour préconcentrer Ce, Y et Th contenus dans de l'eau de mer et de l'eau interstitielle [201]. Une double coprécipitation a été réalisée en présence d'hydroxyde de magnésium et d'oxalate de calcium. Après filtration et dissolution, un facteur de préconcentration de 1000 a été obtenu et la détection a été réalisée en ICP-OES. Les limites de détection de Y et Ce dans l'eau de mer selon cette technique ont été respectivement de 0,3 et 5 ng L⁻¹. Cette technique a aussi été utilisée pour la préconcentration des terres rares par co-précipitation avec TiOH₄ – Fe(OH)₃ afin de les déterminer dans des échantillons de sédiment et de sols par ICP-MS [202]. Les limites de détection étaient d'environ de 8 ng g⁻¹ pour Tb, Ho et Lu, et de 38 à 75 ng g⁻¹ pour les autres lanthanides avec des CV inférieurs à 10 % pour tous les matériaux certifiés de référence utilisés. Plus récemment, Saiano et al. ont adopté cette technique pour la préconcentration des lanthanides à partir d'eau de mer [203]. La procédure de co-précipitation consistait à ajouter des solutions étalons de fer aux échantillons d'eau de mer dopés et de fixer par la suite le pH à 8 en ajoutant de l'ammoniaque. Après précipitation des hydroxydes de fer, les échantillons ont été filtrés et le précipité dissout dans HCl 6 M. Un facteur de

préconcentration de 16 a été obtenu, ce qui est assez faible. De plus, les temps nécessaire pour une précipitation homogène (2 h) et l'étape de repos (2 jours) sont très longs. Bien que cette technique soit simple, de faible coût et ne nécessite pas l'utilisation de solvants organiques, l'échantillon est loin d'être suffisamment purifié étant donné que d'autres éléments à l'état de traces peuvent précipiter avec l'élément d'intérêt et interférer lors de l'analyse, ce qui nécessite parfois une autre étape de purification avec un échangeur de cation (SPE) par exemple [204]. Enfin, cette technique nécessite des volumes importants d'échantillon, de l'ordre des litres.

III.3.2 Extraction par équilibre solide-liquide (en batch)

La procédure en batch consiste à mettre en contact l'adsorbant avec l'échantillon liquide. Une agitation est nécessaire pour accélérer la diffusion des analytes vers les particules de supports solides et maintenir en suspension ces particules, afin permettre l'adsorption des analytes d'intérêt. Les phases solides et liquides sont ensuite séparées par filtration ou centrifugation. Une étape de lavage est parfois effectuée, avec le même objectif qu'en SPE. Le solide est par la suite séparé de nouveau et mis en agitation en présence de la solution de désorption. Enfin, une dernière étape de filtration ou de centrifugation est effectuée et la solution de désorption contenant les analytes d'intérêt est analysée. La procédure en batch a été largement utilisé pour l'extraction et la préconcentration des lanthanides [72,205–208]. Bien que certains auteurs l'associent à la SPE en partant du principe que l'adsorbant est un solide, les deux procédures impliquent deux mécanismes différents (Figure I.10). Comme on a dit précédemment, la rétention des analytes en SPE se repose sur les mêmes mécanismes que la chromatographie liquide. Par contre, la méthode en batch repose sur un mécanisme de partage à l'équilibre entre le solide et l'échantillon et se rapproche plus de l'ELL.

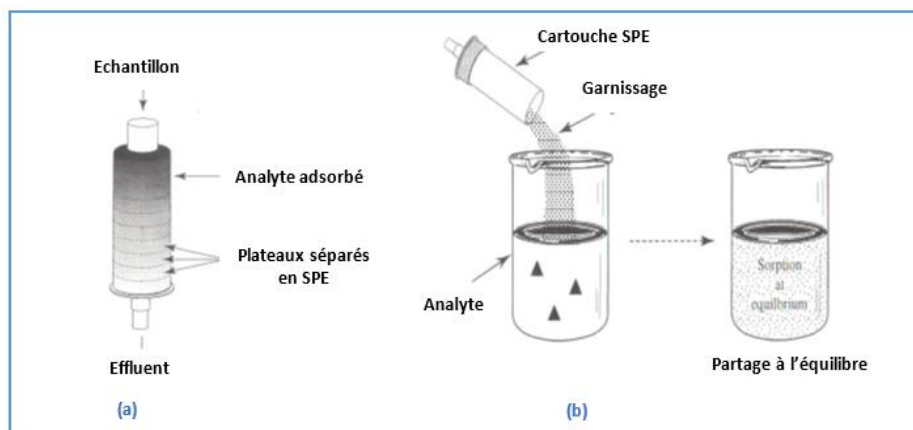


Figure 1.10 : Différence entre les mécanismes d'extraction en SPE et en batch. (a) SPE : adsorption des analytes sur une succession de plateaux théoriques, où il y a un équilibre analyte - phase mobile - phase stationnaire entre chaque transfert successif. (b) Batch : un seul plateau où il y a adsorption des analytes de la solution sur la phase solide [209].

Tous les supports qui ont été utilisés en SPE ont aussi été appliqués en batch. On peut citer par exemple le gel de silice modifié avec du PAN [206]. Ce support a permis d'améliorer la sensibilité d'un facteur 200 pour Pr, Nd et Sm et 100 pour Y en spectrométrie de fluorescence des rayons X. Cependant, d'importants pourcentages d'erreurs (de 11% à 125 %) ont été obtenus lors de l'analyse des échantillons certifiés de référence de chlorure de terre rare issue de monazite Brésilien, surtout dans le cas de Nd, à cause des effets de matrice. Plus récemment, Dy, Eu, Nd, Sm et Yb ont été préconcentrés d'un facteur 100 en utilisant la silice mésoporeuse SBA-15 fonctionnalisée par le 2-(2-nitrobenzylidèneamino)guanidine [210]. La capacité de ce support était d'environ $30 \mu\text{g g}^{-1}$. Les pourcentages d'extraction de $1,5 \mu\text{g}$ de chaque lanthanide dans 500 mL d'eaux de source et de puit variaient de 91,3 à 95,5%. Le charbon actif a aussi été utilisé en batch pour l'extraction des lanthanides, qui ont été retenus soit directement [208] soit via un ligand comme le 8-quinoline-8-ol [211]. Dernièrement, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{polyaniline-graphène oxide}$ composite a été utilisé pour l'extraction des lanthanides à partir d'eaux environnementales et des extraits de feuilles de thé [72]. Les propriétés magnétiques de ces supports permettent leur séparation rapide et facile de la dispersion à l'aide d'un champ magnétique externe sans centrifugation ni filtration. De plus, l'extraction des analytes à partir de la solution étudiée est effectuée sous ultra-sons ce qui permet la dispersion totale des particules solides sans formation d'agrégats. Après leur préconcentration d'un facteur 50 à l'aide de ces supports magnétiques, les LOD des lanthanides ont été comprises entre 0,04 et $1,49 \text{ ng L}^{-1}$ avec des CV correspondant à la détermination par ICP-MS de 20 ng L^{-1} ($n=7$) entre 1,7 et 6,5 %. Ce support a montré des capacités d'adsorption très élevées, de 8 à 16 mg g^{-1} . Les pourcentages de recouvrement des lanthanides dopés à 100 ng g^{-1} dans les extraits de feuilles de thé et à 5 ou 50 ng g^{-1} dans les eaux de lac et de rivière, étaient supérieurs à 80 %.

A une exception près [208], tous les exemples publiés pour la préconcentration et l'extraction des lanthanides en batch n'ont jamais mis en œuvre une étape intermédiaire de lavage pour éliminer les interférents qui peuvent s'adsorber eux aussi sur le support. En effet, cette étape, bien que très importante, est souvent évitée dans ces cas puisqu'elle induit des étapes de séparation par filtration ou centrifugation supplémentaires qui peuvent être chronophages et augmenter le risque de perte de l'adsorbant. Cette étape de lavage est plus facile à réaliser en SPE puisque le support solide est immobilisé, dans une cartouche, une colonne, une seringue ou encore un disque.

Dans ce mode en batch, chaque étape est un procédé d'équilibre unique qui correspond à un plateau chromatographique. En SPE, le partage des composés entre la phase liquide, l'échantillon, et la phase solide, l'adsorbant, se fait selon un mécanisme similaire à la chromatographie en phase liquide, ce qui permet de favoriser leur rétention. De plus, l'optimisation des conditions de rétention/lavage/désorption des analytes est nécessaire, que cela soit en batch ou en SPE. Trouver les conditions optimales de travail demande d'optimiser plusieurs paramètres (pH, volume, quantité de support...). N'ayant pas besoin des étapes de filtrations ou de centrifugation, les supports SPE sont alors avantageux puisqu'ils offrent des temps d'extraction plus courts et moins de risque de contamination.

III.4 Conclusion

Malgré la diversité des méthodes et des supports utilisés pour l'extraction et la préconcentration des lanthanides, aucun d'eux ne présente néanmoins une sélectivité pour les lanthanides par rapport aux autres cations. Une résine fonctionnalisée avec PAN a été utilisée par exemple pour l'extraction de Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^+ , Cd^{2+} et Pb^{2+} à partir d'eaux naturelles et d'extraits de sédiment [212]. Le 8-hydroxy-2-quinoline carboxaldehyde a permis quant à lui de préconcentrer Cd^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} et Ni^+ à partir de plusieurs échantillons certifiés [213]. Le CMPO a une forte affinité pour l'uranium et le thorium, ce qui nécessite une élution séquentielle pour les séparer des lanthanides [193]. Le 2,6-diacétylpyridine a été lui aussi utilisé pour l'extraction de Cu, Pb, Ni, Zn, Mn, Cd et Co à un pH proche de celui utilisé précédemment pour l'extraction des lanthanides [214]. La co-extraction de ces métaux avec les lanthanides est donc possible s'ils sont présents dans l'échantillon étudié. Cela peut causer des problèmes d'interférence et fausser la quantification des ions cibles, même avec des instruments spécifiques et sensibles comme l'ICP-MS. Les polymères à empreintes ioniques (IIP) sont des adsorbants basés sur la reconnaissance ionique pouvant présenter un intérêt pour l'extraction sélective des lanthanides. Le chapitre II sera consacré à ces supports.

Références du chapitre I

- [1] V. Zepf, Rare Earth Elements: What and Where They Are, available from: Rare Earth Elem., Springer Berlin Heidelberg. (2013) 11–39.
- [2] B. Fourest, J. Duplessis, F. David, Comparison of Diffusion Coefficients and Hydrated Radii for some Trivalent Lanthanide and Actinide Ions in Aqueous Solution, *Radiochim. Acta.* 36 (1984) 191–196.
- [3] G.R. Choppin, Structure and thermodynamics of lanthanide and actinide complexes in solution, *Pure Appl. Chem.* 27 (2009) 23–42.
- [4] C.H. Evans, *Biochemistry of the Lanthanides*, Springer Science & Business Media (2013). 9-46
- [5] D.N. Trifonov, *The Rare-earth Elements*, New York, Paris (1963)
- [6] S. Cotton, *The Lanthanides - Principles and Energetics*, available from: *Lanthan. Actin. Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, (2006) 9–22.
- [7] V.V. Nikonorov, Determination of the stability constants of lanthanide complexes with oxyacids using capillary electrophoresis, *J. Anal. Chem.* 65 (2010) 359–365.
- [8] T. Hirokawa, N. Aoki, Y. Kiso, Complex-forming equilibria in isotachopheresis : simulation of isotachopheretic equilibria of lanthanoids and determination mobilities and stability constants of acetate and β -hydroxyisobutyrate complexes, *J. Chromatogr. A.* 312 (1984) 11–29.
- [9] J.M. Klinger, A historical geography of rare earth elements: From discovery to the atomic age, *Extr. Ind. Soc.* 2 (2015) 572–580.
- [10] M. Humphries, *Rare Earth Elements: The Global Supply Chain*, CRS Report for Congress (2013). Available from <https://www.fas.org/sgp/crs/natsec/R41347.pdf>
- [11] K. Binnemans, P.T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton, M. Buchert, Recycling of rare earths: a critical review, *J. Clean. Prod.* 51 (2013) 1–22.
- [12] H. Mirzadeh, Quantification of the strengthening effect of rare earth elements during hot deformation of Mg-Gd-Y-Zr magnesium alloy, *J. Mater. Res. Technol.* (2016). 1-4.
- [13] T. Takenaka, T. Ono, Y. Narazaki, Y. Naka, M. Kawakami, Improvement of corrosion resistance of magnesium metal by rare earth elements, *Electrochimica Acta.* 53 (2007) 117–121.
- [14] J-G. Bünzli, S.V. Eliseeva, Basics of Lanthanide Photophysics, in: *Lanthanide luminescence*, Springer Berlin Heidelberg Springer. (2010) 1-45
- [15] J.-C.G. Bünzli, C. Piguet, Taking advantage of luminescent lanthanide ions, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 1048–1077.
- [16] S. Massari, M. Ruberti, Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies, *Resour. Policy.* (2013). 36-43
- [17] J.R. Riba, C. López-Torres, L. Romeral, A. Garcia, Rare-earth-free propulsion motors for electric vehicles: A technology review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 367–379.
- [18] Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Les enjeux stratégiques des terres rares. SAISINE 644(QMLB), 24 février 2014. Available from <http://www.senat.fr/controle/dossier/2013/3301.html>.
- [19] C. Tunsu, M. Petranikova, M. Gergorić, C. Ekberg, T. Retegan, Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations, *Hydrometallurgy.* (2015). 239–258
- [20] E. Alonso, A.M. Sherman, T.J. Wallington, M.P. Everson, F.R. Field, R. Roth, R.E. Kirchain, Evaluating Rare Earth Element Availability: A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 3406–3414.
- [21] F. Xie, T.A. Zhang, D. Dreisinger, F. Doyle, A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions, *Miner. Eng.* 56 (2014) 10–28.
- [22] J. LI, M. HONG, X. YIN, J. LIU, Effects of the accumulation of the rare earth elements on soil macrofauna community, *J. Rare Earths.* 28 (2010) 957–964.
- [23] C. de Oliveira, S.J. Ramos, J.O. Siqueira, V. Faquin, E.M. de Castro, D.C. Amaral, V.H. Techio, L.C. Coelho, P.H.P. e Silva, E. Schnug, L.R.G. Guilherme, Bioaccumulation and effects of lanthanum on growth and mitotic index in soybean plants, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 122 (2015) 136–144.

- [24] L. d'Aquino, M. Morgana, M.A. Carboni, M. Staiano, M.V. Antisari, M. Re, M. Lorito, F. Vinale, K.M. Abadi, S.L. Woo, Effect of some rare earth elements on the growth and lanthanide accumulation in different *Trichoderma* strains, *Soil Biol. Biochem.* 41 (2009) 2406–2413.
- [25] G. Protano, F. Riccobono, High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu-Pb-Zn mining area, *Environ. Pollut.* 117 (2002) 499–514.
- [26] M. Rabiet, F. Brissaud, J.L. Seidel, S. Pistre, F. Elbaz-Poulichet, Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France), *Chemosphere.* 75 (2009) 1057–1064.
- [27] P. Tai, Q. Zhao, D. Su, P. Li, F. Stagnitti, Biological toxicity of lanthanide elements on algae, *Chemosphere.* 80 (2010) 1031–1035.
- [28] Z. Hao, Y. Li, H. Li, B. Wei, X. Liao, T. Liang, J. Yu, Levels of rare earth elements, heavy metals and uranium in a population living in Baiyun Obo, Inner Mongolia, China: A pilot study, *Chemosphere.* 128 (2006) 161–170.
- [29] M. Fei, N. Li, Y. Ze, J. Liu, S. Wang, X. Gong, Y. Duan, X. Zhao, H. Wang, F. Hong, The Mechanism of Liver Injury in Mice Caused by Lanthanoids, *Biol. Trace Elem. Res.* 140 (2011) 317–329.
- [30] Y.Z. Fan Guangqin Zheng Huilie, Liu Zhigang, Study on the effects of exposure to rare earth elements and health-responses in children aged 7-10 years, *J. Hyg. Res.* 33 (2004) 23–28.
- [31] B. Zawisza, K. Pytlakowska, B. Feist, M. Polowniak, A. Kita, R. Sitko, Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review, *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011) 2373–2390.
- [32] C.J. Kantipuly, A.D. Westland, Review of methods for the determination of lanthanides in geological samples, *Talanta.* 35 (1988) 1–13.
- [33] M. Kumar, Recent trends in chromatographic procedures for separation and determination of rare earth elements. A review, *Analyst.* 119 (1994) 2013–2024.
- [34] V. Balaram, Recent trends in the instrumental analysis of rare earth elements in geological and industrial materials, *TrAC Trends Anal. Chem.* 15 (1996) 475–486.
- [35] S.P. Verma, E. Santoyo, High-Performance Liquid and Ion Chromatography: Separation and Quantification Analytical Techniques for Rare Earth Elements, *Geostand. Geoanalytical Res.* 31 (2007) 161–184.
- [36] T.P. Rao, V.M. Biju, Trace Determination of Lanthanides in Metallurgical, Environmental, and Geological Samples, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 30 (2013) 179–220.
- [37] K.L. Linge, K.E. Jarvis, Quadrupole ICP-MS: Introduction to Instrumentation, Measurement Techniques and Analytical Capabilities, *Geostand. Geoanalytical Res.* 33 (2009) 445–467.
- [38] D. Beauchemin, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 78 (2006) 4111–4136.
- [39] D. Beauchemin, Environmental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Mass Spectrom. Rev.* 29 (2010) 560–592.
- [40] D. Beauchemin, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 82 (2010) 4786–4810.
- [41] S.D. Tanner, V.I. Baranov, D.R. Bandura, Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 57 (2002) 1361–1452.
- [42] L. Halicz, I. Segal, O. Yoffe, Direct REE determination in fresh waters using ultrasonic nebulization ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 1579–1581.
- [43] M. Krachler, C. Mohl, H. Emons, W. Shotyk, Influence of digestion procedures on the determination of rare earth elements in peat and plant samples by USN-ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 844–851.
- [44] P. Gabrielli, C. Barbante, C. Turetta, A. Marteel, C. Boutron, G. Cozzi, W. Cairns, C. Ferrari, P. Cescon, Direct Determination of Rare Earth Elements at the Subpicogram per Gram Level in Antarctic Ice by ICP-SFMS Using a Desolvation System, *Anal. Chem.* 78 (2006) 1883–1889.
- [45] J.M. Mermet, E. Poussel ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse, *Techniques de l'Ingénieur*, (1992) base documentaire P2720 v1.

- [46] V. Celo, E. Dabek-Zlotorzynska, J. Zhao, I. Okonskaia, D. Bowman, An improved method for determination of lanthanoids in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with high matrix introduction system, *Anal. Chim. Acta.* 706 (2011) 89–96.
- [47] C. Agatemor, D. Beauchemin, Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review, *Anal. Chim. Acta.* 706 (2011) 66–83.
- [48] Q. Fu, L. Yang, Q. Wang, On-line preconcentration with a novel alkyl phosphinic acid extraction resin coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of trace rare earth elements in seawater, *Talanta.* 72 (2007) 1248–1254.
- [49] D. Rahmi, Y. Zhu, E. Fujimori, T. Umemura, H. Haraguchi, Multielement determination of trace metals in seawater by ICP-MS with aid of down-sized chelating resin-packed minicolumn for preconcentration, *Talanta.* 72 (2007) 600–606.
- [50] C. Karadaş, D. Kara, Preconcentration of Rare Earth Elements Using Amberlite XAD-4 Modified With 2,6-Pyridinedicarboxaldehyde and Their Determination by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *Water. Air. Soil Pollut.* 225 (2014) 1–10.
- [51] X.-Y. Zheng, J. Yang, G.M. Henderson, A Robust Procedure for High-Precision Determination of Rare Earth Element Concentrations in Seawater, *Geostand. Geoanalytical Res.* 39 (2015) 277–292.
- [52] S.A. Kumar, S.P. Pandey, N.S. Shenoy, S.D. Kumar, Matrix separation and preconcentration of rare earth elements from seawater by poly hydroxamic acid cartridge followed by determination using ICP-MS, *Desalination.* 281 (2011) 49–54.
- [53] F. Zereen, V. Yilmaz, Z. Arslan, Solid phase extraction of rare earth elements in seawater and estuarine water with 4-(2-thiazolylazo) resorcinol immobilized Chromosorb 106 for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Microchem. J.* 110 (2013) 178–184.
- [54] J. Cho, K. Chung, M.S. Choi, H. Kim, Analysis of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after pre-concentration using TSK™-HD-MW-CNTs (highly dispersive multi-walled carbon nanotubes), *Talanta.* 99 (2012) 369–374.
- [55] N. Freslon, G. Bayon, D. Birot, C. Bollinger, J.A. Barrat, Determination of rare earth elements and other trace elements (Y, Mn, Co, Cr) in seawater using Tm addition and Mg(OH)₂ co-precipitation, *Talanta.* 85 (2011) 582–587.
- [56] M.G. Lawrence, B.S. Kamber, Rare Earth Element Concentrations in the Natural Water Reference Materials (NRCC) NASS-5, CASS-4 and SLEW-3, *Geostand. Geoanalytical Res.* 31 (2007) 95–103.
- [57] T.C.C. Rousseau, J.E. Sonke, J. Chmeleff, F. Candaudap, F. Lacan, G. Boaventura, P. Seyler, C. Jeandel, Rare earth element analysis in natural waters by multiple isotope dilution – sector field ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 573–584.
- [58] B.-S. Wang, C.-P. Lee, T.-Y. Ho, Trace metal determination in natural waters by automated solid phase extraction system and ICP-MS: The influence of low level Mg and Ca, *Talanta.* 128 (2014) 337–344.
- [59] L. Zhang, B. Chen, M. He, B. Hu, Polymer monolithic capillary microextraction combined on-line with inductively coupled plasma MS for the determination of trace rare earth elements in biological samples, *J. Sep. Sci.* 36 (2013) 2158–2167.
- [60] Y. Li, J. Yang, Y. Jiang, Trace Rare Earth Element Detection in Food and Agricultural Products Based on Flow Injection Walnut Shell Packed Microcolumn Preconcentration Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 3033–3041.
- [61] J. Yin, B. Hu, M. He, Z. Jiang, Determination of trace rare earth elements in environmental samples by low temperature electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry after synergistic extraction with dimethylheptyl methyl phosphate and 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazalone-5, *Anal. Chim. Acta.* 594 (2007) 61–68.
- [62] X.Q. Guo, X.T. Tang, M. He, B.B. Chen, K. Nan, Q.Y. Zhang, B. Hu, Dual dispersive extraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of trace REEs in water and sediment samples, *RSC Adv.* 4 (2014) 19960–19969.

- [63] T.J. Shaw, T. Duncan, B. Schnetger, A Preconcentration/Matrix Reduction Method for the Analysis of Rare Earth Elements in Seawater and Groundwaters by Isotope Dilution ICPMS, *Anal. Chem.* 75 (2003) 3396–3403.
- [64] H.E.L. Palmieri, E.A.N. Knupp, L.M.L.A. Auler, L.M.F. Gomes, C.C. Windmoeller, Direct quantification of thorium, uranium and rare earth element concentration in natural waters by ICP-MS, (2011). International Nuclear Atlantic Conference (2011). Available from http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/050/43050769.pdf
- [65] M. He, B. Hu, Y. Zeng, Z. Jiang, ICP-MS direct determination of trace amounts of rare earth impurities in various rare earth oxides with only one standard series, *J. Alloys Compd.* 390 (2005) 168–174.
- [66] M.G. Lawrence, A. Greig, K.D. Collerson, B.S. Kamber, Direct quantification of rare earth element concentrations in natural waters by ICP-MS, *Appl. Geochem.* 21 (2006) 839–848.
- [67] C.-H. Chung, I. Brenner, C.F. You, Comparison of microconcentric and membrane-desolvation sample introduction systems for determination of low rare earth element concentrations in surface and subsurface waters using sector field inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 64 (2009) 849–856.
- [68] F. Ardini, F. Soggia, F. Rugi, R. Udisti, M. Grotti, Comparison of inductively coupled plasma spectrometry techniques for the direct determination of rare earth elements in digests from geological samples, *Anal. Chim. Acta.* 678 (2010) 18–25.
- [69] İ. Çelik, D. Kara, C. Karadaş, A. Fisher, S.J. Hill, A novel ligandless-dispersive liquid–liquid microextraction method for matrix elimination and the preconcentration of rare earth elements from natural waters, *Talanta.* 134 (2015) 476–481.
- [70] H. Duan, J. Lin, Z. Gong, J. Huang, S. Yang, Removal of high-salinity matrices through polymer-complexation–ultrafiltration for the detection of trace levels of REEs using inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta.* 143 (2015) 287–293.
- [71] K. Chandrasekaran, D. Karunasagar, J. Arunachalam, Dispersive liquid–liquid micro-extraction for simultaneous preconcentration of 14 lanthanides at parts per trillion levels from groundwater and determination using a micro-flow nebulizer in inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 1024–1031.
- [72] S. Su, B. Chen, M. He, B. Hu, Z. Xiao, Determination of trace/ultratrace rare earth elements in environmental samples by ICP-MS after magnetic solid phase extraction with Fe₃O₄@SiO₂@polyaniline–graphene oxide composite, *Talanta.* 119 (2014) 458–466.
- [73] Y. Li, W. Guo, Z. Wu, L. Jin, Y. Ke, Q. Guo, S. Hu, Determination of ultra-trace rare earth elements in high-salt groundwater using aerosol dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after iron hydroxide co-precipitation, *Microchem. J.* 126 (2016) 194–199.
- [74] J.L. Todolí, L. Gras, V. Hernandis, J. Mora, Elemental matrix effects in ICP-AES, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 142–169.
- [75] A.A. Gorbatenko, E.I. Revina, A review of instrumental methods for determination of rare earth elements, *Inorg. Mater.* 51 (2015) 1375–1388.
- [76] F.R.S. Bentlin, D. Pozebon, Direct determination of lanthanides in environmental samples using ultrasonic nebulization and ICP OES, *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 627–634.
- [77] C. Karadaş, D. Kara, Determination of rare earth elements in waters by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after preconcentration with 6-(2-thienyl)-2-pyridinecarboxaldehyde functionalized Amberlite XAD-4 resin, *Water Sci. Technol.* 69 (2014) 312.
- [78] S. Shariati, Y. Yamini, M. Faraji, A. Saleh, On-line solid phase extraction coupled to ICP-OES for simultaneous preconcentration and determination of some transition elements, *Microchim. Acta.* 165 (2008) 65–72.
- [79] N. Bahramifar, Y. Yamini, On-line preconcentration of some rare earth elements in water samples using C18-cartridge modified with 1-(2-pyridylazo) 2-naphtol (PAN) prior to simultaneous determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP–OES), *Anal. Chim. Acta.* 540 (2005) 325–332.

- [80] P. Liang, X. Chen, Preconcentration of rare earth elements on silica gel loaded with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one prior to their determination by ICP-AES, *Anal. Sci. Int. J. Jpn. Soc. Anal. Chem.* 21 (2005) 1185–1188.
- [81] K. Yoshida, H. Haraguchi, Determination of rare earth elements by liquid chromatography/inductively coupled plasma atomic emission, *Anal. Chem.* 56 (1984) 2580–2585.
- [82] G.V. Ramanaiah, Determination of yttrium, scandium and other rare earth elements in uranium-rich geological materials by ICP–AES, *Talanta.* 46 (1998) 533–540.
- [83] N. Zhang, C. Huang, B. Hu, ICP-AES determination of trace rare earth elements in environmental and food samples by on-line separation and preconcentration with acetylacetone-modified silica gel using microcolumn, *Anal. Sci. Int. J. Jpn. Soc. Anal. Chem.* 23 (2007) 997–1002.
- [84] N. McGillicuddy, E.P. Nesterenko, P.N. Nesterenko, E.M. Stack, J.O. Omamogho, J.D. Glennon, B. Paull, A new N-hydroxyethyliminodiacetic acid modified core–shell silica phase for chelation ion chromatography of alkaline earth, transition and rare earth elements, *J. Chromatogr. A.* 1321 (2013) 56–64.
- [85] R. Garcia-Valls, A. Hrdlicka, J. Perutka, J. Havel, N.V. Deorkar, L.L. Tavlarides, M. Muñoz, M. Valiente, Separation of rare earth elements by high performance liquid chromatography using a covalent modified silica gel column, *Anal. Chim. Acta.* 439 (2001) 247–253.
- [86] P.N. Nesterenko, P. Jones, Isocratic separation of lanthanides and yttrium by high-performance chelation ion chromatography on iminodiacetic acid bonded to silica, *J. Chromatogr. A.* 804 (1998) 223–231.
- [87] P.N. Nesterenko, P. Jones, First Isocratic Separation of Fourteen Lanthanides and Yttrium by High-performance Chelation Ion Chromatography, *Anal. Commun.* 34 (1997) 7–8.
- [88] T. Ishikawa, K. Sugimoto, K. Nagaishi, Determination of rare-earth elements in rock samples by an improved high-performance ion chromatography, *Geochem. J.* 37 (2003) 671–680.
- [89] E. Bulska, B. Danko, R.S. Dymbczyński, A. Krata, K. Kulisa, Z. Samczyński, M. Wojciechowski, Inductively coupled plasma mass spectrometry in comparison with neutron activation and ion chromatography with UV/VIS detection for the determination of lanthanides in plant materials, *Talanta.* 97 (2012) 303–311.
- [90] R.S. Dymbczyński, K. Kulisa, M. Pyszynska, A. Bojanowska-Czajka, New reversed phase-high performance liquid chromatographic method for selective separation of yttrium from all rare earth elements employing nitrilotriacetate complexes in anion exchange mode, *J. Chromatogr. A.* 1386 (2015) 74–80.
- [91] M.C. Bruzzoniti, E. Mentasti, C. Sarzanini, Determination of lanthanides by ion chromatography. Separation and retention mechanism, *Anal. Chim. Acta.* 353 (1997) 239–244.
- [92] A.P. le Roex, R.T. Watkins, Analysis of rare-earth elements in geological samples by gradient ion chromatography: An alternative to ICP and INAA, *Chem. Geol.* 88 (1990) 151–162.
- [93] M.C. Bruzzoniti, E. Mentasti, C. Sarzanini, M. Braglia, G. Cocito, J. Kraus, Determination of rare earth elements by ion chromatography. Separation procedure optimization, *Anal. Chim. Acta.* 322 (1996) 49–54.
- [94] E.H. Borai, M.A. Eid, H.F. Aly, Determination of REEs distribution in monazite and xenotime minerals by ion chromatography and ICP-AES, *Anal. Bioanal. Chem.* 372 (2002) 537–541.
- [95] R. Dymbczyński, K. Kulisa, Effect of Temperature and the Mechanism of Zone Spreading During Cation-Exchange Separation of Rare Earth Elements by Ion Chromatography, *Chromatographia.* 61 (2005) 573–580.
- [96] J. Havel, C. Moreno, A. Hrdlicka, M. Valiente, Spectrophotometric determination of rare earth elements by flow injection analysis based on their reaction with xylenol orange and cetylpyridinium bromide, *Talanta.* 41 (1994) 1251–1254.
- [97] J.I.G.A. Ruben García Fernández, Separation of rare earth elements by anion-exchange chromatography using ethylenediaminetetraacetic acid as mobile phase, *J. Chromatogr. A.* 1180 (2008) 59–65.
- [98] W. Kerl, J.S. Becker, W. Dannecker, H.-J. Dietze, Application of on-line HPLC-ICP-MS for the determination of the nuclide abundances of lanthanides produced via spallation reactions in an

- irradiated tantalum target of a spallation neutron source, *Fresenius J. Anal. Chem.* 362 (1998) 433–439.
- [99] S. Röllin, Z. Kopatjtjic, B. Wernli, B. Magyar, Determination of lanthanides and actinides in uranium materials by high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection, *J. Chromatogr. A.* 739 (1996) 139–149.
- [100] H.K. Yoshinori Inoue, Ion chromatographic separation of rare-Earth elements using a nitrilotriacetate-type chelating resin as the stationary phase., *Anal. Chem.* 68 (1996) 1517–20.
- [101] S. Kobayashi, Y. Wakui, M. Kanosato, H. Matsunaga, T.M. Suzuki, Chromatographic separation and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of the rare earth metals contained in terbium, *Anal. Chim. Acta.* 262 (1992) 161–166.
- [102] Nuryonol, C.G Huber, K. Kleboth, Ion-exchange chromatography with an oxalic acid- β -hydroxyisobutyric acid eluent for the separation and quantitation of rare-earth elements in monazite and xenotime, *Chromatographia.* 48 (1998) 407-414.
- [103] A. Mazzucotelli, A. Dadone, R. Frache, F. Baffi, Determination of trace amounts of lanthanides in rocks and minerals by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 349 (1985) 137–142.
- [104] A.W. Al-Shawi, R. Dahl, Determination of lanthanides in Kola nitrophosphate solution by cation-exchange ion chromatography, *J. Chromatogr. A.* 671 (1994) 173–179.
- [105] K. Kawabata, Y. Kishi, O. Kawaguchi, Y. Watanabe, Y. Inoue, Determination of rare-earth elements by inductively coupled plasma mass spectrometry with ion chromatography, *Anal. Chem.* 63 (1991) 2137–2140.
- [106] M.R. Pourjavid, P. Norouzi, M.R. Ganjali, A. Nemat, H.A. Zamani, M. Javaheri, Separation and Determination of Medium Lanthanides: A New Experiment with Use of Ion-Exchange Separation and Fast Fourier Transform Continuous Cyclic Voltammetry, *Int. J. Electrochem. Sci.* 4 (2009) 1650–1671.
- [107] M.D. Dolzan, D.A. Spudeit, M.S. Azevedo, A.C.O. Costa, M.A.L. de Oliveira, G.A. Micke, A fast method for simultaneous analysis of methyl, ethyl, propyl and butylparaben in cosmetics and pharmaceutical formulations using capillary zone electrophoresis with UV detection, *Anal. Methods.* 5 (2013) 6023–6029.
- [108] M.R. Pourjavid, P. Norouzi, M.R. Ganjali, A. Nemat, H.A. Zamani, M. Javaheri, Separation and Determination of Medium Lanthanides: A New Experiment with Use of Ion-Exchange Separation and Fast Fourier Transform Continuous Cyclic Voltammetry, *Int. J. Electrochem. Sci.* 4 (2009) 1650–1671.
- [109] P.J. Karol, Rare earth separations using cation-exchange column chromatography : Comparison of β -hydroxyisobutyric acid and β -hydroxy methylbutyric acid as eluants, *J. Chromatogr. A.* 79 (1973) 287–291.
- [110] Ş. Kutun, A. Akseli, New elution agent, sodium trimetaphosphate, for the separation and determination of rare earths by anion-exchange chromatography, *J. Chromatogr. A.* 847 (1999) 261–269.
- [111] H. Hubicka, D. Kołodźńska, Separation of rare-earth element complexes with trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N',N'-tetraacetic acid on polyacrylate anion exchangers, *Hydrometallurgy.* 71 (2004) 343–350.
- [112] H. Hubicka, D. Kołodźńska, Application of monodispersive anion exchangers in sorption and separation of Y^{3+} from Nd^{3+} and Sm^{3+} complexes with dcta, *J. Rare Earths.* 26 (2008) 619–625.
- [113] A.W. Al-Shawi, R. Dahl, Determination of lanthanides in magnesium alloys by ion chromatography, *Anal. Chim. Acta.* 333 (1996) 23–30.
- [114] M. Claude, A. Jardy, *Chromatographie en phase liquide - Théorie et méthodes de séparation, Techniques de l'Ingénieur*, (1994) base documentaire : P1455 v2.
- [115] D. Kifle, G. Wibetoe, Selective liquid chromatographic separation of yttrium from heavier rare earth elements using acetic acid as a novel eluent, *J. Chromatogr. A.* 1307 (2013) 86–90.
- [116] N.M.P. Moraes, H.M. Shihomatsu, Dynamic ion-exchange chromatography for the determination of lanthanides in rock standards, *J. Chromatogr. A.* 679 (1994) 387–391.

- [117] N.M. Raut, P.G. Jaison, S.K. Aggarwal, Comparative evaluation of three α -hydroxycarboxylic acids for the separation of lanthanides by dynamically modified reversed-phase high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 959 (2002) 163–172.
- [118] L.V. Tsakanika, M.T. Ochsenkühn-Petropoulou, L.N. Mendrinou, Investigation of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC, *Anal. Bioanal. Chem.* 379 (2004) 796–802.
- [119] T. Yokoyama, S. Asami, M. Kanetsato, T.M. Suzuki, Separation of Rare Earth Metals by the Chelating Resin Functionalized with Lysine-N α ,N α -diacetic acid, *Chem. Lett.* 22 (1993). 383-386
- [120] H. Kumagai, T. Yokoyama, T.M. Suzuki, T. Suzuki, Liquid chromatographic selectivity and retention behavior of rare-earth elements on a chelating resin having a propylenediaminetetraacetate type functional group, *Analyst.* 124 (1999) 1595–1597.
- [121] L. Ling, N.-H.L. Wang, Ligand-assisted elution chromatography for separation of lanthanides, *J. Chromatogr. A.* 1389 (2015) 28–38.
- [122] A.R. Timerbaev, Capillary electrophoresis of inorganic ions: An update, *Electrophoresis.* 25 (2004) 4008–31.
- [123] J. Harvanová, L. Bloom, Capillary Electrophoresis Technique for Metal Species Determination: A Review, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 38 (2015) 371–380.
- [124] P. Janoš, Analytical separations of lanthanides and actinides by capillary electrophoresis, *Electrophoresis.* 24 (2003) 1982–1992.
- [125] Q. Mao, Y. Hashimoto, Y. Manabe, N. Ikuta, F. Nishiyama, T. Hirokawa, Separation of rare-earth ions by isotachopheresis and capillary zone electrophoresis, *J. Chromatogr. A.* 802 (1998) 203–210.
- [126] N. Öztekin, F.B. Erim, Separation and direct UV detection of lanthanides complexed with pyridine-2-carboxylic acid by capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A.* 924 (2001) 541–546.
- [127] N. Öztekin, F.B. Erim, Separation and direct UV detection of lanthanides complexed with cupferron by capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A.* 895 (2000) 263–268.
- [128] Z. Shiri-Yekta, A. Nilchi, M.R. Yaftian, H. Yousefnia, Separation and direct UV detection of complexed lanthanides, thorium and uranyl ions with 2-thenoyltrifluoroacetone by using capillary zone electrophoresis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 302 (2014) 1143–1150.
- [129] S. Saito, S. Takeuchi, K. Yoshimoto, M. Maeda, M. Aoyama, Direct fluorescence detection of ultratrace lanthanide(III) ions complexed with aromatic polyaminocarboxylate, avoiding quenching of ligand-centered emission, using capillary zone electrophoresis with a ternary complexing technique, *Analyst.* 132 (2007) 237–241.
- [130] L. Vio, G. Crétier, F. Chartier, V. Geertsen, A. Gourgiotis, H. Isnard, J.-L. Rocca, Separation and analysis of lanthanides by isotachopheresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta.* 99 (2012) 586–593.
- [131] Y. Sun, M. Sun, G. Zhao, Applicability of capillary electrophoresis to the analysis of trace rare earth elements in geological samples, *Anal. Sci. Int. J. Jpn. Soc. Anal. Chem.* 22 (2006) 551–555.
- [132] A. Pitois, L.A. de L. Heras, M. Betti, Determination of fission products in nuclear samples by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry (CE-ICP-MS), *Int. J. Mass Spectrom.* 270 (2008) 118–126.
- [133] Y. Sun, Detailed study on simultaneous separation of rare earth elements by capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A.* 1048 (2004) 245–251.
- [134] A. Pitois, L.A. de L. Heras, M. Betti, Multi-component elemental and molecular analysis of lanthanides by capillary electrophoresis–electrospray mass spectrometry (CE–ESI-MS), *Int. J. Mass Spectrom.* 273 (2008) 95–104.
- [135] C. Vogt, S. Conradi, Complex equilibria in capillary zone electrophoresis and their use for the separation of rare earth metal ions, *Anal. Chim. Acta.* 294 (1994) 145–153.
- [136] M. Macka, P. Nesterenko, P. Andersson, P.R. Haddad, Separation of uranium(VI) and lanthanides by capillary electrophoresis using on-capillary complexation with arsenazo III, *J. Chromatogr. A.* 803 (1998) 279–290.

- [137] M. Chen, R.M. Cassidy, Separation of metal ions by capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A.* 640 (1993) 425–431.
- [138] M. Jimidar, T. Hamoir, W. Degezelle, D.L. Massart, S. Soykenç, P. Van de Winkel, Method development and optimization for the determination of rare earth metal ions by capillary zone electrophoresis, *Anal. Chim. Acta.* 284 (1993) 217–225.
- [139] J.C. Stern, J.E. Sonke, V.J.M. Salters, A capillary electrophoresis-ICP-MS study of rare earth element complexation by humic acids, *Chem. Geol.* 246 (2007) 170–180.
- [140] S. Saito, Y. Sato, T. Haraga, Y. Nakano, S. Asai, Y. Kameo, K. Takahashi, M. Shibukawa, Highly sensitive detection of neodymium ion in small amount of spent nuclear fuel samples using novel fluorescent macrocyclic hexadentate polyaminocarboxylate probe in capillary electrophoresis-laser-induced fluorescence detection, *J. Chromatogr. A.* 1232 (2012) 152–157.
- [141] S.I. El-Dessouky, E.A. El-Sofany, J.A. Daoud, Studies on the sorption of praseodymium (III), holmium (III) and cobalt (II) from nitrate medium using TVEX–PHOR resin, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 17–23.
- [142] R.M. Cassidy, Determination of rare-earth elements in rocks by liquid chromatography, *Chem. Geol.* 67 (1988) 185–195.
- [143] R.W. Rinehart, Spectrophotometric Determination of Some Rare Earths and Yttrium with Alizarin Red S, *Anal. Chem.* 26 (1954) 1820–1822.
- [144] A.S. Amin, T.Y. Mohammed, Simultaneous spectrophotometric determination of thorium and rare earth metals with pyrimidine azo dyes and cetylpyridinium chloride, *Talanta.* 54 (2001) 611–620.
- [145] A. El-Taher, Rare-earth elements in Egyptian granite by instrumental neutron activation analysis, *Appl. Radiat. Isot.* 65 (2007) 458–464.
- [146] A. El-Taher, Rare earth elements content in geological samples from eastern desert, Egypt, determined by instrumental neutron activation analysis, *Appl. Radiat. Isot.* 68 (2010) 1859–1863.
- [147] R. Ravisankar, E. Manikandan, M. Dheenathayalu, B. Rao, N.P. Seshadreesan, K.G.M. Nair, Determination and distribution of rare earth elements in beach rock samples using instrumental neutron activation analysis (INAA), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 251 (2006) 496–500.
- [148] H.J.W. De Baar, P.G. Brewer, M.P. Bacon, Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 49 (1985) 1961–1969.
- [149] A. Hirose, K. Kobori, D. Ishii, Determination of rare earth elements and heavy metals in river water by preconcentration on chelex 100 and neutron activation, *Anal. Chim. Acta.* 97 (1978) 303–310.
- [150] S. Kayasth, K. Swain, Determination of rare-earth elements in Periyar River water (Kerala, India) and seawater (Mumbai, India) using neutron activation analysis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 262 (2004) 191–194.
- [151] T. Honda, T. Oi, T. Ossaka, T. Nozaki, H. Kakihana, Determination of rare earth elements in hot spring and crater lake waters by epithermal neutron activation analysis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 133 (1989) 301–315.
- [152] S.J. Yeh, C.S. Tsai, H.T. Yang, Determination of trace amounts of rare earth elements by neutron activation analysis after preconcentration using hydrated magnesium oxide, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 192 (1995) 163–170.
- [153] T. Berthoud, P. Decambox, B. Kirsch, P. Mauchien, C. Moulin, Direct determination of traces of lanthanide ions in aqueous solutions by laser-induced time-resolved spectrofluorimetry, *Anal. Chim. Acta.* 220 (1989) 235–241.
- [154] T. Toraiishi, S. Nagasaki, S. Tanaka, Polynuclear complex formation of trivalent lanthanides by 5-sulfosalicylate in an aqueous system—potentiometric, ¹H NMR, and TRLIFS studies, *Inorganica Chim. Acta.* 360 (2007) 1575–1583.
- [155] T. Vercoouter, B. Amekraz, C. Moulin, E. Giffaut, P. Vitorge, Sulfate Complexation of Trivalent Lanthanides Probed by Nano-electrospray Mass Spectrometry and Time-Resolved Laser-Induced Luminescence, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 7570–7581.

- [156] V.Pichon, Extraction sur phase solide pour l'analyse de composés organiques, Techniques de l'ingénieur Chromatographie et techniques séparatives (2006) base documentaire : TIB385DUO.
- [157] M. Hoenig, P. Thomas, Préparation d'échantillons de l'environnement pour analyse minérale, Techniques de l'Ingénieur, (2002) base documentaire P4150 v1
- [158] P.K. Parhi, K.H. Park, C.W. Nam, J.T. Park, Liquid-liquid extraction and separation of total rare earth (RE) metals from polymetallic manganese nodule leaching solution, *J. Rare Earths.* 33 (2015) 207–213.
- [159] Z. Xu, C. Liu, H. Zhang, Y. Ma, S. Lin, Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Flow Injection Liquid-Liquid Extraction, *Anal. Sci.* 19 (2003) 1625–1629.
- [160] R. Banda, H.S. Jeon, M.S. Lee, Solvent extraction separation of La from chloride solution containing Pr and Nd with Cyanex 272, *Hydrometallurgy.* 121–124 (2012) 74–80.
- [161] M.B. Shabani, T. Akagi, H. Shimizu, A. Masuda, Determination of trace lanthanides and yttrium in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after preconcentration with solvent extraction and back-extraction, *Anal. Chem.* 62 (1990) 2709–2714.
- [162] J.K. Aggarwal, M.B. Shabani, M.R. Palmer, K.V. Ragnarsdottir, Determination of the Rare Earth Elements in Aqueous Samples at Sub-ppt Levels by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Flow Injection ICPMS, *Anal. Chem.* 68 (1996) 4418–4423.
- [163] J.N. Mathur, P.K. Khopkar, Liquid-liquid extraction of trivalent actinides and lanthanides with mixtures of N-benzoyl-N-phenyl hydroxylamine and neutral donors, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 109 (1987) 329–335.
- [164] D. Mohamed, A. Alshammari, E.A. Mowafy, Liquid–liquid extraction of certain trivalent lanthanides from nitrate solutions with N,N,N',N'-tetrabutylsuccinamide as new extractant, *Radiochemistry.* 57 (2015) 602–609.
- [165] A. Leclercq, A. Nonell, J.L. Todolí Torró, C. Bresson, L. Vio, T. Vercouter, F. Chartier, Introduction of organic/hydro-organic matrices in inductively coupled plasma optical emission spectrometry and mass spectrometry: A tutorial review. Part I. Theoretical considerations, *Anal. Chim. Acta.* 885 (2015) 33–56.
- [166] M.B. Shabani, A. Masuda, Sample introduction by on-line two-stage solvent extraction and back-extraction to eliminate matrix interference and to enhance sensitivity in the determination of rare earth elements with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* 63 (1991) 2099–2105.
- [167] J. Zhang, Y. Nozaki, Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60 (1996) 4631–4644.
- [168] J. Zhang, H. Amakawa, Y. Nozaki, The comparative behaviors of yttrium and lanthanides in the seawater of the North Pacific, *Geophys. Res. Lett.* 21 (1994) 2677–2680.
- [169] S. Radhika, B.N. Kumar, M.L. Kantam, B.R. Reddy, Liquid–liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents, *Sep. Purif. Technol.* 75 (2010) 295–302.
- [170] I. Kohler, J. Schappler, S. Rudaz, Microextraction techniques combined with capillary electrophoresis in bioanalysis, *Anal. Bioanal. Chem.* 405 (2012) 125–141.
- [171] L. Xuejuan, F. Zhefeng, Liquid–Liquid–Liquid Micro Extraction Combined with CE for the Determination of Rare Earth Elements in Water Samples, *Chromatographia.* 70 (2009) 481–487.
- [172] M.-C. Hennion, Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 856 (1999) 3–54.
- [173] F. Augusto, L.W. Hantao, N.G.S. Mogollón, S.C.G.N. Braga, New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction, *TrAC Trends Anal. Chem.* 43 (2013) 14–23.
- [174] M.B. A.Zwir-Ferenc, Solid Phase Extraction Technique- Trends, Opportunities and Applications, *Pol. J. Environ. Stud.* 15 (2006) 677–690.
- [175] T. Prasada Rao, R. Kala, On-line and off-line preconcentration of trace and ultratrace amounts of lanthanides, *Talanta.* 63 (2004) 949–959.

- [176] P. Liang, B. Hu, Z. Jiang, Y. Qin, T. Peng, Nanometer-sized titanium dioxide micro-column on-line preconcentration of La, Y, Yb, Eu, Dy and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 16 (2001) 863–866.
- [177] S. Chen, S. Zhu, D. Lu, Titanium dioxide nanotubes as solid-phase extraction adsorbent for on-line preconcentration and determination of trace rare earth elements by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Microchem. J.* 110 (2013) 89–93.
- [178] V. Camel, Solid phase extraction of trace elements, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 58 (2003) 1177–1233.
- [179] M.B. Shabani, T. Akagi, A. Masuda, Preconcentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C18 cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* 64 (1992) 737–743.
- [180] K. Pyrzynska, Carbon nanostructures for separation, preconcentration and speciation of metal ions, *TrAC Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 718–727.
- [181] K. Pyrzynska, A. Kubiak, I. Wysocka, Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples, *Talanta.* 154 (2016) 15–22.
- [182] P. Liang, Y. Liu, L. Guo, Determination of trace rare earth elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after preconcentration with multiwalled carbon nanotubes, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 60 (2005) 125–129.
- [183] R. Sitko, B. Zawisza, E. Malicka, Modification of carbon nanotubes for preconcentration, separation and determination of trace-metal ions, *TrAC Trends Anal. Chem.* 37 (2012) 22–31.
- [184] O. Vicente, A. Padro, L. Martinez, R. Olsina, E. Marchevsky, Determination of some rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry using flow injection preconcentration, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 53 (1998) 1281–1287.
- [185] C. Karadaş, D. Kara, A. Fisher, Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with off-line column preconcentration using 2,6-diacetylpyridine functionalized Amberlite XAD-4, *Anal. Chim. Acta.* 689 (2011) 184–189.
- [186] H. Kaur, Y.K. Agrawal, Functionalization of XAD-4 resin for the separation of lanthanides using chelation ion exchange liquid chromatography, *React. Funct. Polym.* 65 (2005) 277–283.
- [187] Y. Zhu, A. Itoh, E. Fujimori, T. Umemura, H. Haraguchi, Determination of rare earth elements in seawater by ICP-MS after preconcentration with a chelating resin-packed minicolumn, *J. Alloys Compd.* 408–412 (2006) 985–988.
- [188] Y. Zhu, A. Hioki, K. Chiba, Development of an automatic pH-adjustment system for solid phase extraction prior to the determination of REEs in seawater by ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 883–889.
- [189] C. Karadaş, D. Kara, Determination of Rare Earth Elements by Solid Phase Extraction Using Chemically Modified Amberlite XAD-4 Resin and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry, *Water. Air. Soil Pollut.* 225 (2014) 1–10.
- [190] F. Waqar, S. Jan, B. Mohammad, M. Hakim, S. Alam, W. Yawar, Preconcentration of Rare Earth Elements in Seawater with Chelating Resin Having Fluorinated β -Diketone Immobilized on Styrene Divinyl Benzene for their Determination by ICP-OES, *J. Chin. Chem. Soc.* 56 (2009) 335–340.
- [191] S. Quidelleur, M. Granet, I. Laszak, H. Isnard, E. Pons-Branchu, R. Brennetot, C. Caussignac, One step U-Pu-Cs-Ln-steel separation using TRU preconditioned extraction resins from Eichrom for application on transmutation targets, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 280 (2009) 507–517.
- [192] A. Zhang, Q. Hu, W. Wang, E. Kuraoka, Application of a Macroporous Silica-Based CMPO-Impregnated Polymeric Composite in Group Partitioning of Long-Lived Minor Actinides from Highly Active Liquid by Extraction Chromatography, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6158–6165.
- [193] C. Siva Kesava Raju, M.S. Subramanian, Sequential separation of lanthanides, thorium and uranium using novel solid phase extraction method from high acidic nuclear wastes, *J. Hazard. Mater.* 145 (2007) 315–322.

- [194] M. Husain, S.A. Ansari, P.K. Mohapatra, R.K. Gupta, V.S. Parmar, V.K. Manchanda, Extraction chromatography of lanthanides using N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide (TODGA) as the stationary phase, *Desalination*. 229 (2008) 294–301.
- [195] T. Zhang, X. Shan, R. Liu, H. Tang, S. Zhang, Preconcentration of Rare Earth Elements in Seawater with Poly(acrylamino-phosphonic dithiocarbamate) Chelating Fiber Prior to Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 70 (1998) 3964–3968.
- [196] T. Sumida, T. Nakazato, H. Tao, M. Oshima, S. Motomizu, On-line Preconcentration System Using Mini-column Packed with a Chelating Resin for the Characterization of Seasonal Variations of Trace Elements in Seawater by ICP-MS and ICP-AES, *Anal. Sci.* 22 (2006) 1163–1168.
- [197] S.N. Willie, R.E. Sturgeon, Determination of transition and rare earth elements in seawater by flow injection inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 56 (2001) 1707–1716.
- [198] B.K. Esser, A. Volpe, J.M. Kenneally, D.K. Smith, Preconcentration and Purification of Rare Earth Elements in Natural Waters Using Silica-Immobilized 8-Hydroxyquinoline and a Supported Organophosphorus Extractant, *Anal. Chem.* 66 (1994) 1736–1742.
- [199] I. Kim, S. Kim, G. Kim, Analytical Artifacts Associated with the Chelating Resin Extraction of Dissolved Rare Earth Elements in Natural Water Samples, *Aquat. Geochem.* 16 (2010) 611–620.
- [200] A. Sabarudin, N. Lenghor, M. Oshima, L. Hakim, T. Takayanagi, Y.-H. Gao, S. Motomizu, Sequential-injection on-line preconcentration using chitosan resin functionalized with 2-amino-5-hydroxy benzoic acid for the determination of trace elements in environmental water samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Talanta*. 72 (2007) 1609–1617.
- [201] M. Achilli, G. Ciceri, R. Ferraroli, D. Heltai, W. Martinotti, Determination of cerium, yttrium and thorium in environmental samples, *Analyst*. 114 (1989) 319–323.
- [202] D. Taicheng, C. Hangting, Z. Xianjin, Determination of rare and rare earth elements in soils and sediments by ICP-MS using Ti(OH)₄-Fe(OH)₃ co-precipitation preconcentration, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 410–413.
- [203] M. Raso, P. Censi, F. Saiano, Simultaneous determinations of zirconium, hafnium, yttrium and lanthanides in seawater according to a co-precipitation technique onto iron-hydroxide, *Talanta*. 116 (2013) 1085–1090.
- [204] M.J. Greaves, H. Elderfield, G.P. Klinkhammer, Determination of the rare earth elements in natural waters by isotope-dilution mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta.* 218 (1989) 265–280.
- [205] R. Garcia, O. Vigneau, C. Pinel, M. Lemaire, solid-liquid lanthanide extraction with ionic-imprinted polymers, *Sep. Sci. Technol.* 37 (2002) 2839–2857.
- [206] L. Cornejo-Ponce, P. Peralta-Zamora, M.I.M.S. Bueno, Pre-concentration of rare earths using silica gel loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) and determination by energy dispersive X-ray fluorescence, *Talanta*. 46 (1998) 1371–1378.
- [207] M.L.P.R. V. Bhagavathy, Energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) determination of lanthanides after preconcentration on 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol modified naphthalene, *J. Radioanal. Nucl. Chem. - J RADIOANAL NUCL CHEM.* 149 (1991) 35–40
- [208] D.S.R. Murty, G. Chakrapani, Preconcentration of rare earth elements on activated carbon and its application to groundwater and sea-water analysis, *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 815–820.
- [209] A.I. Mallet, Solid-phase extraction: principles and practice E. M THURMAN and M. S MILLS: vol 147 in series chemical analysis, ed. J. D. Winefordner, John Wiley and Sons, New York, 1998 ISBN 0471 61422X, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 12 (1998) 988–988.
- [210] A. Kavosi, F. Faridbod, M.R. Ganjali, Solid Phase Extraction of Some Lanthanide Ions by Functionalized SBA-15 from Environmental Samples, *Int. J. Environ. Res.* 9 (2015) 247–254.
- [211] V. Bhagavathy, M.L.P. Reddy, P.S.T. Sai, T.P. Rao, A.D. Damodaran, Preconcentration of rare earth quinolin-8-ol complexes onto activated carbon and determination by first-order derivative x-ray fluorescence spectrometry, *Anal. Chim. Acta.* 242 (1991) 215–220.

- [212] S. Tokalioglu, H. Büyükbas, S. Kartal, Preconcentration of trace elements by using 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol functionalized Amberlite XAD-1180 resin and their determination by FAAS, *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 98–106.
- [213] C. Karadaş, D. Kara, On-line preconcentration and determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flow injection – FAAS using newly synthesized 8-hydroxy-2-quinoline carboxaldehyde functionalized Amberlite XAD-4, *J. Food Compos. Anal.* 32 (2013) 90–98.
- [214] D. Kara, A. Fisher, S.J. Hill, Preconcentration and determination of trace elements with 2,6-diacetylpyridine functionalized Amberlite XAD-4 by flow injection and atomic spectroscopy, *Analyst.* 130 (2005) 1518–1523.

Chapitre II - Les polymères à empreintes ioniques



I. Introduction

Les supports décrits dans le chapitre précédent ne présentent pas toujours une sélectivité suffisante pour éliminer tous les ions interférents qui sont co-extraits avec l'ion ou les ions cibles. L'objectif recherché peut être l'extraction sélective de toute la famille des lanthanides à partir d'un échantillon contenant d'autres cations qui sont alors des interférents lors de l'extraction ou de l'analyse. Par exemple, la séparation de tous les lanthanides des actinides est d'intérêt dans le domaine nucléaire pour le retraitement du combustible nucléaire. Une séparation sélective des lanthanides légers des lanthanides lourds peut aussi être intéressante dans d'autres domaines d'application, puisque ces derniers sont moins abondants et peuvent coexister dans les mêmes minerais que les LREE. Enfin, une sélectivité plus poussée peut être recherchée si on souhaite isoler un seul lanthanide, dans le cas où la méthode d'analyse n'est pas sélective ou si on a besoin d'une pureté importante de ce lanthanide pour une application précise comme dans le cas des luminophores.

La technologie d'impression moléculaire permet de répondre à ces différents besoins de sélectivité, puisqu'elle permet d'avoir des supports imprimés sélectifs qui se basent non seulement sur l'affinité entre les ligands immobilisés et l'analyte cible, mais aussi sur la reconnaissance de la taille de ce dernier et le nombre d'interactions avec les groupements chélatants prépositionnés dans une cavité. Parmi les supports imprimés, on peut citer les polymères à empreintes ioniques (IIP) qui se sont beaucoup développés en parallèle des polymères à empreintes moléculaires.

II. Les polymères à empreintes moléculaires (MIP)

Les polymères à empreintes moléculaires sont des supports biomimétiques réticulés qui sont capables de fixer un composé ou une famille de composés avec une sélectivité importante. En plus de la sélectivité, les MIP ont l'avantage de présenter une bonne stabilité par rapport aux différents solvants, un faible coût de développement et une capacité élevée. La synthèse d'un MIP consiste à mettre la molécule empreinte en présence de monomères choisis pour leur grande affinité avec elle, dans un solvant de synthèse (Figure II.1). Un agent réticulant et un initiateur sont ajoutés au mélange précédent et la polymérisation est initiée thermiquement ou photochimiquement. Les monomères et le réticulant polymérisent alors autour de la molécule empreinte en créant ainsi des cavités spécifiques. Ces cavités sont ensuite libérées en éliminant la molécule empreinte avec une solution permettant de rompre les interactions entre les sites de liaisons et la molécule empreinte.

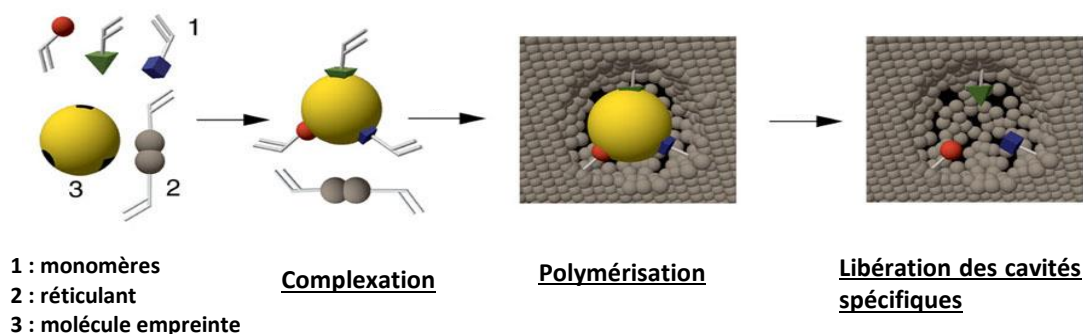


Figure II.1 : Synthèse d'un polymère à empreintes moléculaires [1]

Un polymère non imprimé (NIP, non-imprinted polymer) est synthétisé dans les mêmes conditions que le MIP, mais en l'absence de la molécule empreinte afin d'évaluer ultérieurement la sélectivité du support imprimé.

Depuis l'introduction de ces supports dans les années 70 [2], les MIP ont connu un grand succès avec des applications variées en chromatographie, en électrochromatographie et surtout en SPE. De nombreuses revues ont été publiées au cours de cette dernière quinzaine d'années autour des MIP [3–13], conduisant même à la publication, plus récemment, d'une revue des revues [14].

La première application des MIPs en tant que supports de SPE a été publiée en 1994 par Sellergren pour l'extraction de pentamidine présente en faible concentration dans de l'urine [15]. Les MIP ont été ensuite largement utilisés pour l'extraction sélective d'autres analytes contenus dans différentes matrices complexes environnementales, biologiques ou alimentaires.

Il existe plusieurs méthodes de polymérisation pour obtenir des MIP. Les principes ainsi que les avantages et les inconvénients de ces méthodes ont été détaillés dans plusieurs revues [3,9,16] et ne seront pas présentés ici. Ces méthodes ont été résumées par Chen et al. dans la Figure II.2 [16]. La technique de polymérisation la plus utilisée pour la synthèse des MIP destinés à des applications en SPE est la polymérisation en masse. Cette approche se caractérise par sa rapidité et sa simplicité. Cependant, elle a aussi quelques inconvénients comme la nécessité de passer par des étapes de tamisage et de broyage fastidieuses, conduisant à des particules irrégulières et à la perte d'un grand pourcentage des polymères sous forme de petites particules (environ 50 %). Mais si la synthèse des MIP est relativement simple quand le mélange optimal a été déterminé, la grande difficulté réside dans le développement de protocoles SPE adaptés pour une application sélective des MIP à des matrices réelle. Généralement, une étude préliminaire est réalisée dans des milieux purs afin d'optimiser un premier protocole permettant une extraction sélective des analytes cibles et caractériser les paramètres clés du MIP (capacité, volume de fin de fixation et réactivité croisée). Ensuite, le protocole est évalué avec des échantillons réels et de nouveau optimisé si besoin pour prendre en compte l'effet de certains composés présents dans l'échantillon sur les interactions entre la molécule cible et le MIP.

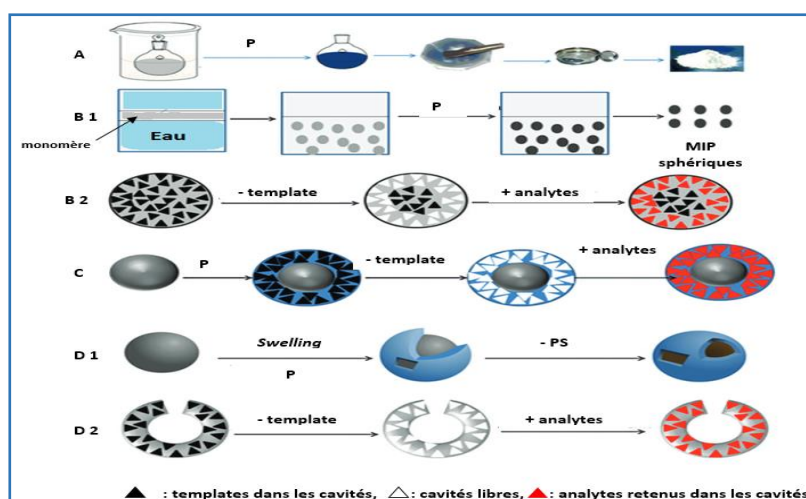


Figure II.2 : Schéma de principe des différentes voies de synthèse d'un MIP. A : polymérisation en masse, B1 : polymérisation en suspension ou en émulsion, C : polymérisation par impression de surface, D1 : polymérisation par « two-step swelling » donnant lieu à des particules creuses. B2, C et D2 montrent l'élimination du template et la rétention des analytes dans les cavités spécifiques [16].

III. Les polymères à empreintes ioniques (IIP)

III.1 Introduction

Les polymères à empreintes ioniques reposent sur le même principe que les polymères à empreintes moléculaires, avec comme différence l'utilisation d'un ion empreinte au lieu d'une molécule lors de la synthèse. Leur apparition date aussi des années 70, quelques années après l'apparition des premiers MIP [17]. Les premiers IIP ont été synthétisés par Nishide et al. avec différents ions empreintes (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} ou Zn^{2+}) en réticulant le poly(4-vinylpyridine) avec le 1,4-dibromobutane [18]. Cependant, les résultats obtenus ont montré un faible effet d'empreintes. Ceci explique peut-être le petit nombre d'articles consacrés à ce sujet pendant 25 ans. C'est en fait au cours de ces quinze dernières années que l'application des IIP a connu un essor remarquable. Il existe plusieurs revues dans la littérature qui se sont intéressées aux IIP. Les deux premières revues ont été publiées par l'équipe de Prasada Rao en 2004 et 2006, et elles présentent les différentes approches pour la synthèse des IIP ainsi que leurs applications [19,20]. En 2012, une revue a été consacrée aux IIP destinés aux anions [21] et une seconde aux différentes méthodes de polymérisation et techniques utilisées pour la caractérisation structurale des IIP [22]. En 2013, Branger et al. ont détaillé les quatre approches de synthèse des IIP, les réactifs impliqués et les méthodes de caractérisation et d'évaluation des IIP [17]. Enfin, deux revues ont été publiées en 2015, la première mettant l'accent sur les nombreux domaines d'applications des IIP (biomédical, capteurs, environnement...) [23] et la deuxième sur les IIP synthétisés entre 2008 et 2015 présentés par famille d'éléments [24].

La synthèse d'un IIP se fait selon le même principe général que celui des MIP (Figure II.1). La première étape consiste à complexer l'ion empreinte, appelé aussi ion *template*, en présence des ligands dans un solvant. Généralement, ce solvant est celui qui est ensuite utilisé pour la polymérisation, et dans ce cas, un réticulant et un initiateur sont alors ajoutés pour former le mélange de polymérisation. Après initialisation, la polymérisation conduira à une matrice polymère avec des cavités spécifiques. Dans d'autres cas, le complexe est isolé pour être repris dans un autre solvant qui sera celui où la polymérisation aura lieu, après ajout du réticulant et de l'initiateur. La dernière étape est celle de l'élimination des ions empreintes.

Prasada Rao et al. ont défini quatre grandes approches pour la synthèse des IIP [20]. La première approche d'un point de vue historique est basée sur la réticulation de longues chaînes de polymères comportant des groupements fonctionnels, en présence d'un réticulant. La deuxième approche, dite de piégeage, consiste elle à complexer l'ion empreinte avec un complexant qui n'a pas de fonction vinyle en présence ou non d'un autre monomère complexant qui, lui, possède une fonction vinyle. Un réticulant et un initiateur sont ajoutés par la suite au mélange. Après polymérisation, le complexant qui n'a pas de fonction vinyle se retrouve piégé au sein de la matrice polymérique. La troisième approche est celle de l'immobilisation chimique. Elle consiste à employer uniquement des ligands ayant des fonctions vinyliques qui seront donc immobilisés d'une manière covalente dans la matrice polymère. La dernière approche est la polymérisation par impression de surface. Elle a été initialement définie par Prasada Rao et al. comme une polymérisation faite en simple ou multiples émulsions [20]. Dans ce cas, un monomère amphiphile fonctionnel forme un complexe avec l'ion empreinte à l'interface d'une émulsion. Une fois la polymérisation terminée, les cavités spécifiques se trouvent à

la surface du matériel. Cette définition a été mise à jour par Branger et al. qui ont attribué la polymérisation par impression de surface à une modification de la surface de petites particules en introduisant une couche imprimée, donnant lieu à des particules de type core-shell [17]. Ainsi, des IIP obtenus ont été synthétisés par impression de surface selon l'approche de piégeage [25] ou d'immobilisation chimique [26,27].

Dans ce manuscrit, les IIP sont présentés sous un autre angle en s'intéressant davantage à leur utilisation comme supports de SPE. Cette partie est présentée sous forme d'une revue scientifique rédigée en anglais. Enfin, les travaux déjà réalisés pour la synthèse d'IIP dédiés aux lanthanides seront détaillés dans la dernière partie de ce chapitre.

III.2 Revue : Les polymères à empreintes ioniques utilisés comme supports SPE pour l'extraction sélective des ions

Ion imprinted polymers used as solid phase extraction sorbents for the selective extraction of ions

Manel Moussa^{a,b}, Valérie Pichon^{a,b}, Nathalie Delaunay^{a,c*}

^aLaboratory of Analytical, Bioanalytical Sciences and Miniaturization (LSABM), UMR CBI 8231 ESPCI Paris/CNRS, PSL Research University, ESPCI Paris, Paris, France

^bUPMC, Sorbonne Universités, Paris, France

^cCNRS, UMR CBI 8231, Paris, France

Abstract

Ion imprinted polymers (IIPs) are based on the same principle as molecularly imprinted polymer, but with the use of an ion as template. The application of IIPs in the extraction of ions from environmental samples has been strongly increased these last decades thanks to its simple synthesis, its low cost, its chemical stability and mainly to its high specificity. The aim of this review is to present the different important parameters involved in the synthesis and the characterization of IIPs dedicated to sample preparation use with a focus on solid phase extraction procedure.

III.2.1 Introduction

Ion imprinted polymers (IIPs) rely on the same principle as molecularly imprinted polymers (MIPs) but with the use of an ion as template instead of an organic molecule during the synthesis [1]. Generally, IIPs are synthesized in a porogenic solvent by the copolymerization of functional monomers and cross-linkers in the presence of a target analyte, or its analogue, which acts as template. The removal of the template ion after the polymer formation leaves cavities specific to the analytes. The first work dealing with IIPs was published in the 70s as for the MIPs. However, IIPs have received much less attention than MIPs.

There are many reviews dedicated to IIPs. The first two reviews were published by Prasada Rao et al. in 2004 and 2006 and presented the different approaches to synthesize IIPs and their potential applications [2,3]. Another review, published in 2012, focused only on IIP dedicated to anions [4] and another one dealt with the different polymerization methods of IIPs and their structural characterization [5]. Branger et al. have published, in 2013, a review which detailed the different reagents used in the IIP synthesis and the different methods to evaluate IIP performances [1]. Finally, more recent reviews appeared in 2015, one was about the monitoring of metals in different application fields (biomedical, environment, sensors...) [6] and the second one summarized the recent advances of ion imprinting (surface imprinting techniques, click chemistry...), focusing on the current status and challenges in fundamentals and applications [7]. In this present review, a special attention will concern IIPs as solid phase extraction (SPE) sorbent applied in the sample preparation field.

According to Prasada Rao et al., there are four different approaches to synthesize an IIP: (i) linear chain polymers carrying metal-binding groups crosslinked with bifunctional reagents in the presence of metal ions, (ii) chemical immobilization of the vinylated functional monomer in the polymer matrix, (III) surface imprinting obtained by emulsion polymerization, and (IV) trapping of the non vinylated ligand in the polymer matrix [3]. Branger et al. proposed another definition of the surface imprinting process which has significantly changed lately [1]. According to these authors, it is rather performed by the modification of small sized particles with the introduction of an imprinted layer on their surface which leads to core-shell type particles. As it was specified by Branger et al., IIPs can be obtained by both trapping and surface imprinting [8], or chemical immobilization and surface imprinting [9,10]. The first approach (linear chain polymers carrying metal-binding groups) was also associated with the surface imprinting when for example, chitosan, a natural polymer was used [11,12].

Many papers dealing with IIPs focused on physico-chemical characterization of the resulting polymers such as average and distribution size of particles, specific surface area, swelling ratio... Nevertheless, the resulting information are not related to the selectivity of the imprinted solid sorbent compared to the non-imprinted one whereas this is the main point when developing selective SPE procedures, which is the topic of this review. This is why their physico-chemical characterization methods will not be presented and discussed here. In fact, in order to evaluate the presence of specific cavities, a non-imprinted polymer (NIP) is synthesized under the same conditions as the IIP, but without the template ion. The comparison of the behavior of both sorbents can be next performed in batch or in solid phase extraction (SPE) format.

A lot of parameters may affect the IIP specificity, such as the nature and the composition of the polymerizable solution (ligand(s), crosslinker, initiator, porogen, additives), the storage conditions, the resulting surface area and pore size distribution, the presence of interfering ions in large excess, the adsorption and desorption kinetics, but also the protocol used for its characterization. This review will give an overview with a SPE approach and will rather focus at IIPs applied in sample preparation.

III.2.2 Synthesis parameters

III.2.2.1 Choice of the template ion

In most of cases, the template ion was the same as the target ion to be selectively extract by the IIP. In few papers, the dummy approach, commonly used with MIPs, was chosen. This approach is based on selecting for the synthesis of the imprinted polymer, a template ion which has similar size and charge as the target ion [13]. Therefore, the created cavities will be adopted to fix the target ions but preventing from false positive errors due to the potential leaching of the template ion if the removal step was not complete. An IIP synthesized with Ni(II), as a template ion was, for example, used to selectively extract Pb(II), Zn(II), As(V) and Cd(II) ions [14]. Another Ni(II)-IIP was applied for the extraction and pre-concentration of Cd(II) and Pb(II) from seafood [15].

Liu et al. investigated on the influence of counter anions associated to the cation used as template, such as SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- and CH_3COO^- , on the polymerization and adsorption properties of Cu(II)-IIP [16]. The four Cu(II)-IIPs presented different morphologies, which confirmed the influence of counter ion associated to the template on the polymerization process.

III.2.2.2 Choice of the ligands or the monomers

The role of the ligands or the monomers is essential since it is directly involved in the recognition process [1]. Polydentate ligands offer more selectivity since they lead to numerous recognition sites. However, in the case of IIPs, when they form a complex with the template ion with a stoichiometry of 1:1, the imprint effect should be very small compared to the thermodynamic effect. Moreover, when the ligand presents a high intrinsic affinity toward the target ion, the contribution of the non-specific interactions, ie. the interactions occurring outside the cavities, should be important. For example, the retention of Gd(III) ion on IIPs synthesized using the chemical immobilization approach with DTPA-derivatives presenting vinyl moieties, as a ligand and Gd(III) as a template ion (with a 1:1 molar ratio) was lower than its retention on the NIP [17,18]. Similar retention of Gd(III) and La(III) ions on IIP and NIP was also observed when vinylated EDTA-derivative was used as complexing agent [19].

This is why it seems more relevant to select as complexing agents molecules that lead to a secondary or a ternary complex with the template ion to fully benefit of the targeted imprint effect. Rao et al. compared IIPs synthesized for uranyl ions UO_2^{2+} , used as template ions, by forming a binary (5,7-dichloroquinoli-8-ol (DCQ), a non-vinylated ligand, or 4-vinylpyridine (4-VP)) or a ternary (DCQ and 4-VP) complexes [20]. A better adsorption in batch experiments of uranyl ions, was observed with the IIP synthesized using the ternary complex. However, the surface area of the ternary complex based-IIP, was 2.3 times superior to the values obtained when using the binary complex IIP. It is therefore difficult to conclude if the higher retention of UO_2^{2+} on the IIP obtained with both DCQ and 4-VP results from better-defined cavities or an increase of the surface area or both together. The investigation of the influence of binary/ternary complex on the IIP performance was also studied in other papers [21–

24] and confirmed the interest of the ternary complex based-IIP to get higher percentage enrichment. In one case, the IIP based on a ternary complex showed also a better selectivity [23].

The knowledge of the complex stoichiometry is necessary in order to introduce each ligand with an appropriate proportion. This is why in some papers related to IIPs, this parameter was first investigated using conductometric or spectrophotometric methods [25–33]. Branger et al. synthesized a Ni(II)-IIP using 2-(aminomethyl)pyridine functionalized with a vinylbenzyl group (Vbamp)[32]. They demonstrated that if 20 % of the Vbamp ligand are still present in solution after complexation, the selectivity of the corresponding Ni-IIP decreased because of the presence of complexing sites outside the specific cavities analogous to those present in the NIP [32]. When only 10 % of the ligand was uncomplexed, Ni-IIP selectivity was higher.

Godlewska-Zylkiewicz et al. studied the influence of the nature of the ligand on the extraction performance of a Pd-IIP in real media. Complexes of Pd(II) with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate, N,N'-diethylthiourea, and dimethylglyoxime, were used for this purpose. Pd(II) complexes were polymerized in presence of 4-VP and styrene as functional monomers and divinylbenzene (DVB) as cross-linking agent [34]. The IIP and NIP particles were packed in a SPE pre-column and extraction recoveries of Pd(II) were evaluated under the optimized SPE conditions of each IIP. It was observed that the effect of the interfering ions on Pd(II) extraction recoveries depended significantly on the ligand that was used during the synthesis. Unfortunately, no comparison was performed with the NIP. Thus the effect on the selectivity of the IIPs could not be confirmed.

Rao et al. compared the enrichment of uranyl ion using UO(IV)-IIPs prepared with different non-vinylated ligands: quinoline-8-ol (Q) or its derivatives (DCQ, 5,7-diiodoquinoline-8-ol (DIQ) or 5,7-dibromoquinoline-8-ol (DBQ)) [35]. The IIP was synthesized by forming a ternary complex between UO²⁺ ions, 4-VP and the quinoline-8-ol-based ligand. The resulting IIPs were characterized under the same batch extraction conditions. DCQ-based IIP led to the best extraction recovery (100 %).

III.2.2.3 Choice of the cross-linker

Polymer chains are flexible and need to be cross-linked to give a rigid structure to the imprinting cavities. At the same time, the cross-linking density has to be low enough to allow the complete removal of template ions and a fast accessibility for extraction purposes. EGDMA or DVB are the most used cross-linkers. Others were also applied such as pentaerythritol triacrylate (PETRA) [36], trimethylolpropane trimethacrylate (TRIM) [37], N,N'-methyl-enebis(acrylamide) (MBA) and N,N'-propyl-enebis(acrylamide) (PBA)[17].

EGDMA and DVB have a considerably different polarity and structure, which means that they have different (i) solubility behavior in the polymerization mixture, (ii) wettability of the resulting solid support, and (iii) effect on nature and strength of the non-specific interactions.

As a example, Shamsipur et al. selected EGDMA for the synthesis of an uranyl ion IIP [10] because the ester groups of EGDMA could increase the interactions of this cross-linker with water thus favoring the diffusion of water into the polymeric network. However, Garcia et al. that used EGDMA to synthesize a Gd(III)-IIP and a La(III)-IIP observed that the acidic washing steps, needed to remove template ions after polymerization, favored the retention of the template ions by the NIP [17]. This was explained by

the hydrolysis of EGDMA ester groups in carboxylic groups on IIP and NIP sorbents that promoted the non-selective extraction of the target ions.

To compare the two most used cross-linkers, Sadeghi et al. synthesized different IIPs for uranyl ions using either EGDMA or DVB as cross-linker and observed that the non-specific interactions were higher in the case of the IIP produced with EGDMA [27]. Rao et al. compared 3 IIPs synthesized with Er(III), 4-VP and DCQ, and polymerized with styrene/DVB, methylmethacrylate(MMA)/EGDMA or 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)/EGDMA [31]. The adsorption capacity of the obtained solid sorbents was higher when styrene/DVB was involved, but the selectivity was low as the difference between the extraction yields obtained with the Er(III)-IIP and its NIP was about 10 %.

To investigate on the affect of the amount of the cross-linker, Kabanov et al. synthesized a Cu(II)-IIP according to the first approach (cross-linking of long chain polymer with metal binding group in presence of the template ion) [38]. It was observed that when the percentage of the cross-linker (N,N'-methylene diacrylamide, MDAA) increased, the sorption rate of Cu(II) ions first increased, and then it decreased. Similar results were obtained with Gd(III)-IIP synthesized according to the chemical immobilization approach, when the proportion of DVB was increased [17,39].

The influence of the cross-linker/monomer ratio on the morphology of the IIP was also investigated. As an example, the particles size of a Zn(II)-IIP prepared with 2,2'-bipyridyl/4-VP/ decreased from 560 to 230 μm when the cross-linker/monomer ratio increased from 3 to 8. The surface area and the pore volume of the polymer beads before and after template elimination showed also the same tendency [40].

Other authors found that a molar ratio of DVB/ styrene equal to 1/1 is necessary to synthesize IIP with high extraction yields [23,41]. If this ratio is greater than 1/1, the desired polymer structure which allows the complete extraction of the target ions is not reached because of the high concentrations of the cross-linking agent. Finally, It was observed that this parameter affects the specificity of the IIP. Indeed, A Zn(II)-IIP presented an increased specificity toward the template ions versus Cu(II), Ni(II) and Pb(II) ions when the DVB/styrene ratio increased [40].

III.2.2.4 Choice of the porogen

The porogen is the solvent of polymerization, that is responsible of the porous structure of the polymer and that should ensure the solubilization of all the reagents[1].

Indeed, some authors that studied the influence of the porogen of the resulting Pd(II)-IIPs observed that they didn't have the same retention behavior regarding the pH of the percolated aqueous solution [34]. The optimum pH range for the Pd(II) ions uptake, using IIPs synthesized with 4-VP and dimethylglyoxime (DMG) in chloroform and cyclohexanol, was between pH 5.8 and 8.0, whereas it was between 5.3 and 8.0 for the ethanol based IIP. Similarly, the effect of the sample flow-rate on the retention of Pd(II) on the IIPs was different according to the porogen used in the synthesis. It affects also the effect of the interfering ions on the retention of Pd(II) ions. Prasada Rao et al. synthesized UO_2^{2+} IIP (with DCQ, 4-VP, styrene and DVB) in 7 different porogens: 2-methoxyethanol, methanol, tetrahydrofuran, acetic acid, dichloromethane, dimethylformamide, and toluene [42]. These solvents cover a wide range of polarity from toluene to methanol. Temperature and time of synthesis were changed according to the porogen. Batch experiments showed higher extraction yield of the template

ion (from 2 to 90 times) and higher adsorption capacity for IIP than for NIP, independently from the porogen. The authors claimed that 2-methoxyethanol or methanol were the best porogens because they provided IIPs with the highest retention and capacity values. However, comparison should be based on the specific capacity, which can be estimated by subtraction of the capacity values of IIP and NIP. In that case, acetic acid leads to the highest specific capacity, followed by 2-methoxyethanol and then methanol. Moreover, as porogen affects not only the complex stability during polymerization but also the average pore size and specific area of polymers, complementary data from the physico-chemical characterizations are also missing for a better understanding of the porogen effect.

Branger et al. synthesized different Ni(II)-IIPs using precipitation polymerization in pure methanol or mixed with 2-methoxyethanol or acetonitrile [43]. Vinylbenzyl iminodiacetic acid (VbIDA) and EGDMA were used as vinylated ligand and cross-linker, respectively. Specific surface areas showed that only the mixture of methanol and acetonitrile led to porous IIP microparticles. Nevertheless, this IIP had the lowest imprinting factor and the worst selectivity toward Ni(II) in presence of Co(II), Zn(II), and Pb(II). The best imprinting factor and selectivity were obtained with IIP synthesized in pure methanol which was selected for natural samples application.

For some authors, the porogen choice was done according to the targeted samples. As an exemple, Mueller et al. synthesized Cd(II)-IIP in water for the extraction of Cd (II) ions from wastewater [44]. According to the authors, water was chosen to avoid the swelling of the polymer synthesized in an organic solvent and applied next in water.

At last, the porogen choice can be also motivated by the polymerization kinetic [10]. For example, Shamsipur et al. carried out the first IIP obtained by photograft copolymerization of methacrylic acid-uranyl ion complex with EGDMA onto an amino-propyl silica support through covalently surface-bound azo initiator. They observed that the addition of 20 % (v/v) of MeOH to CH₂Cl₂ allowed the decrease in kinetics of polymerization and prevented from particle agglomeration and gelation.

III.2.2.5 Choice of the initiation mode

The initiator is essential in radical polymerization since it is responsible for the creation of radicals leading to the propagation and the polymer formation [1]. The choice of the initiator depends on its solubility in the polymerization mixture and the polymerization method.

Most of time, AIBN is used as initiator to synthesize IIPs. However, other initiator can also be used, such as benzoyl peroxide [45–48], 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone [49] and 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine)dihydrochloride [44,50].

Initiation can be thermal, photochemical or radiochemical and most of time thermal initiation is carried out. Nevertheless, Kala et al. showed that the morphology of the crushed Er(III)-IIP obtained using γ -irradiation didn't present agglomerations in irregular shapes unlike thermal polymerization [31].

III.2.2.6 Elimination of the template ions

The removal of the template ions after the synthesis is a key step since it free the specific cavities and directly impact the capacity of the IIP and the reliability of the subsequently experiences. This step has to be as much as possible quantitative otherwise, the template ions still in the specific cavities, may bleed during the extraction procedures and lead to false positives.

Most of the time, a strong acid is used to eliminate the cationic template [33,51,52]. Complexing agents such as EDTA or thiourea are also used, alone [53–55] or in combination with acidic solutions [56–59]. The use of a specific ligand of the template ion [60] and hydro-organic mixtures [61] were also reported. For more efficient template elimination, some authors combined the chemical effect with a physical treatment such as ultrasonication [62,63]. Some authors also carried out successive washing steps with (i) an hydro-organic mixture, (ii) a complexing agent solution (EDTA) and (iii) an HNO₃ solution [64–66]. The elimination of the template ions is generally performed until no template ions are detected in the leaching solutions.

III.2.3 Optimization of the SPE protocol

The objective of the synthesis of an IIP as a SPE sorbent is to carry out selective extraction of the targeted ion(s). According to the target applications, IIPs can be used to selectively extract a particular ion or more widely, a group of ions such as the lanthanide family for example.

In order to demonstrate the selectivity of an IIP, a comparison with a control polymer has to be performed. It is thus necessary to define what an ideal control polymer is. This latter can be synthesized with the same conditions as the corresponding IIP but without the template ion or with a different template ion. In some cases, the control polymer was produced without the functional monomer [61]. Nevertheless, the synthesis of the NIP polymer in the absence of the template ion, or in presence of another ion, is sometimes unsuccessful, either by change in solubility of some reagents or by modification of the polymerization process [67]. Non-imprinted polymers based on EDTA-amide or DTPA-bisamide were synthesized in the presence of sodium salt to ensure the solubility of the uncomplexed monomers in methanol [19]. These Na(I)-imprinted polymers were used as control polymers for Gd(III)-IIPs. It is worthwhile to notice that not only synthesis conditions but also subsequent washing treatments necessary for template ions removal from IIP must be also carried out with the control sorbent.

These different control polymers allow the evaluation of the imprint effect and of the contribution of the non-specific interactions in the extraction process. The optimization of the extraction procedure has to be based on the comparison of the control and the IIP polymers behavior in order to eliminate the non-specific interactions. However, in some papers, the comparison with the NIP was not performed [68–71]. In other cases, when batch and SPE experiments were applied, the selectivity of the IIP was only investigated in batch conditions [46,72–83].

Nevertheless, this comparison is not perfect because both polymers don't present the same structure. Indeed, in some cases, a dramatic difference of the specific surface area values between both sorbents was obtained [53]. Larger surface areas enhances generally the number of interaction sites. If the pore sizes are different, it may facilitate the mass transfer process and enhance the binding sites accessibility [1].

As an example, Rao et al synthesized in bulk a Nd(III)- IIP. Using the BET method, the surface areas for IIP and NIP were about 350 m²/g and 240 m²/g, respectively [84]. It seems then difficult to confirm the imprinting effect by a simple comparison of the extraction recoveries of Nd(III) using the same amount of both solid sorbents. Similarly, Yavuz et al. measured the specific surface area of Fe(III)-based IIP and

NIP beads obtained by suspension polymerization. Specific surface area of Fe(III)-IIP was 4 times higher than its corresponding NIP [53].

Andaç et al. synthesized a Al(III)-IIP with N-methacryloyl-L-glutamic acid (MAGA) as vinyl ligand by suspension polymerization [65]. The incorporation of this monomer in NIP and IIP polymers was investigated by elemental analysis. It results on 489 and 640 μmol of incorporated MAGA per g of polymer in the case the NIP and the IIP, respectively. This indicates that not only the structures of the polymers are different but also their chemical composition.

III.2.3.1 Batch versus SPE characterization

IIPs can be characterized in batch, according to a solid-liquid equilibrium process, or they can be used with the SPE format (cartridge, column, syringe...). In literature, the batch process was more applied for IIPs evaluation. With this process, a given amount of IIP is introduced in a solution containing the target ions. The mixture is then shaken at room or controlled temperature until reaching a quantitative adsorption. Next, the sorbent is isolated from the solution of interest by a centrifugation or a filtration and the residual amount of ion in solution is determined. In that case, no washing steps to reduce the non-specific interactions are involved. In other cases, the retained ions are desorbed from the sorbent by mixing it with a desorption solution and the recovered ions are then measured. Both approaches lead to the calculation of the percentage of ions adsorbed on the polymers. Sometimes, they are both applied by some authors to confirm that the amount of ions present in the solution after adsorption plus the amount of ions desorbed from the sorbent is equal to the total amount introduced at the beginning of the experiments [64,68,85].

On the other hand, SPE is based on a frontal chromatography process during the extraction step and a displacement chromatography process during desorption. It can be described then as a simple chromatography procedure where the sorbent is the stationary phase and the water in the aqueous sample during the extraction step is the mobile phase.

With batch procedure, polymers could be lost during the different isolation steps of the sorbent from the studied solution, which may affect the accuracy of the results. When IIP are packed in SPE format, there is no risk to lose the polymer particles. Moreover, SPE can be easily automatized, unlike batch extraction.

The preparation, the optimized extraction conditions and the performance of IIPs used as SPE sorbents are presented in Table II.1

Chapitre II- Les polymères à empreintes ioniques

Table II.1: The preparation and performance of IIPs under their optimized SPE conditions

Tg ions	Ligands	Monomers, CL	Porogen	Synthesis	Amount of IIP	P	W	E	EF	Ca (μmol/g)	samples	NIP	Matrix effect	Ref
Cu(II)	DEA, MBA, AC	epoxy resin (2 interpenetrating polymers)	MeOH	Chem. Im. (bulk)	100 mg	sample (pH 5) (100 mL) 0.5 mL/min	-	0.5 M HNO ₃ (5 mL) 0.5 mL/min	20	IIP: 1197*	river and seaside water	N	NS with spiked samples	[78]
1: Cu(II) 2: Cd(II)	-	ECH (grafted silica with PEI)	EtOH	Surface. Imprint (graft silica)	1,34 g	(V _{f1} =116 mL), (V _{f2} =36 mL) 0.15 mL/min	-	HCl	-	IIP1: 641* IIP2: 339*	-	N	-	[26]
Cu(II)	B2A	PETRA	MeOH	Chem. Im. (bulk)	200 mg	sample (pH 4) (200 mL) 4 mL/min	water (5 mL)	0.2 M HCl (4 mL) 1 mL/min		IIP: 469* NIP:111*	water (GBW 08607, lake), pig liver, balsam pear leaves	Y	NS with CRM and spiked samples	[80]
Cu(II)	salen	styrene, DVB	CHCl ₃ -water (1/9)	Chem. Im. (disp)	150 or 35 mg (30 or 5 x 3 mm)	sample (pH 7) 8 mL/min	-	5% HNO ₃ 8 mL/min	16	IIP: 110*	synthetic (SPS-SW2) & tap water	Y	NS with spiked samples	[46]
Cu(II)	Salen-OMe	styrene, DVB	water-1,2-dichlorethane	Chem. Im. (susp)	15 mg (5 x 3 mm)	sample (pH 6.8) 4 mL/min	-	0.5% HNO ₃ (4 mL) 8 mL/min	34	IIP: 160*	tap, spring mineral, and waste (EUH3) water	Y	significant for Zn(II), Cd(II), Ag(II) & Ni(II) and real samples	[86]
Cu(II)	MA	TRIM	Toluene-water-PVA	Chem. Im. (disp)	800 mg (250 x 4.6 mm)	water (pH 5.6) (V _f =20 mL) 0.67 mL/min	-	0.1 M HNO ₃ (2 mL)	10	IIP: 28	-	N	-	[37]
Cu(II)	SA, PAR	formaldehyde	water	Chem. Im. (bulk)	1 g (4 mm id)	Sample (pH 6) (100 mL, V _f =1000 mL) 0.5 mL/min	-	0.05 M EDTA (20 mL)	Th: 50	IIP: 5* NIP: 3*	tap, distilled, synthetic sea waters	N	-	[87]
Cu(II)	P2C	-	water	Surface. Imprint (graft silica)	100 mg (65 x 10 mm)	sample (pH 6.5)	-	1 M HCl	-	IIP: 85* NIP: 47*	tap, river and lake water	N	-	[88]
Cu(II)	CTAB, APTS	TOS	water	Surface. Imprint (hybrid polym)	100 mg (65 x 10 mm)	water (pH 5.5) (10 mL)	water (10 mL)	1 M HNO ₃	-	-	tap, river and lake water	N	NS with spiked samples	[89]
Ni(II)	MAH	EGDMA	water-EtOH-toluene	Chem. Im. (disp)	575 mg (40 x 9 mm)	sample (pH 5) (100 > V _f =40 mL) 0.5 mL/min	-	0.1 M HNO ₃ or 0.1 M EDTA (5 mL)	Th: 8 Ef: 73	150*	sea water	Y	NS with spiked real samples	[90]
Ni(II)	MAH, HEMA	EGDMA	toluene	Chem. Im. (bulk)	monolith (800 mg, 10 mm id)	water (pH 6.0) (20 mL) 0.5 mL/min	-	PAR in ammonium buffer pH 10	-	IIP: 3.6	-	N	-	[60]

Chapitre II- Les polymères à empreintes ioniques

Ni(II)	DEM, 5-VHQ	DVB	ACN-toluene (3/1)	Chem. Im. (precip)	300 mg	sample (pH 9.0) (100 mL, $V_f=300$ mL) 3 mL/min	ammonium buffer (pH 9.0) (2.5 mL)	2 M HNO ₃ (2.5 mL) 1.5 mL/min	40	IIP: 34	estuarine (SLEW3), sea and lake (TM23.3) water	Y	NS with CRM and spiked samples	[91]
Ni(II)	DEM, 8-HQ	DVB	ACN-toluene (3/1)	Trap. (precip)	300 mg	water (pH 8.5) (100 mL) 10 mL/min	0.1 M NH ₄ Cl (pH 8.5) (2.5 mL)	2 M HNO ₃ (2.5 mL) 1.5 mL/min	40	IIP: 23	estuarine (SLEW3 & nature), sea and lake (TM23.3, TM24) waters	Y	NS with CRM	[21]
1:Ni(II) 2:Pb(II)	DEM, 8-HQ	DVB	ACN-toluene (3/1)	Trap (Precip)	300 mg	water 1: (pH 9) (4.5 mL) 2.25 mL/min 2: (pH 8.5) (12 mL) 3 mL/min	0.1 M NH ₄ Cl 1: pH 9 (3 mL) 2: pH 8.5 (3 mL)	3 M HNO ₃ (2.25 mL) 2.25 mL/min	1: 15 2: 5	IIP 1: 23 IIP 2: 2	estuarine water (SLEW3) lake water (TM24)	Y	NS with spiked samples and CRM	[92]
Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), As(V)	DEM, 8-HQ	DVB	ACN-toluene (3/1)	Trap (precip)	Un	sample (pH 8.5) (250 mL) 3 mL/min	ammonium buffer (pH 8.5) (2.5 mL)	2 M HNO ₃ (2.5 mL) 1.5 mL/min	100	-	estuarine (SLEW3), sea and lake (TM23.3, TM24) water	Y	NS with CRM	[93]
Ni(II)	DBM, PMOS, APTES	TEOS	THF-water (87/13)	Trap (bulk)	200 mg	water (pH 8) (300 mL) 2 mL/min	water (3 mL)	1 M HCl-isopropanol (9/1) (12 mL) 0.4 mL/min	25	IIP: 58* NIP: 26*	river and waste water	Y	NS with spiked samples	[81]
Ni(II)	dithizone, 4-VP	EGDMA	CHCl ₃	Trap (bulk)	200 mg	sample (pH 8) (100 mL) 1.5 mL/min	water (3 mL)	1 M HCl (8 mL) 0.2 mL/min	12.5	IIP: 22*	river and waste water	Y	Significant matrix effect	[94]
Ni(II)	AAMDMS, CTAB	TOS	MeOH-water (1/9)	hybrid polym	100 mg (60 x 10 mm)	water (pH 8.4) (20 mL) 5 mL/min	-	3.3 M HNO ₃ (2 mL) 2 mL/min	11	-	tap, lake & synthetic sea water	N	NS with spiked samples	[95]
Cd(II)	B2A	PETRA	CHCl ₃ -MeOH (1/1)	Chem. Im. (bulk)	300 mg (100 x 10 mm)	Sample (pH 6) (1 L) 3 mL/min	water (5 mL)	0.2 M HCl (5 mL) 1 mL/min	200	IIP: 290* NIP: 56*	surface river, tap, lake and CRM (GBW08608) waters	N	NS with CRM	[36]
Cd(II)	DAAB, 4-VP	EGDMA	MeOH	Trap. (bulk)	500 mg (100 x 10 mm)	sample (pH 5) (100 mL) 0.5 mL/min	water (15 mL)	0.2 M HCl (8 mL) + water (2mL)	10	92*	tap and surface river waters sediment (GBW80301)	Y	NS with CRM	[64]
Cd(II)	MA, MI	EGDMA	water	Chem. Im. (bulk)	50 mg	water (10 mL)	-	-	-	-	-	N	-	[44]
Cd(II)	phenol, SPANDS	formaldehyde	water	Chem. Im. (bulk)	1 g (4 mm id)	sample (pH 6) ($V_f=1000$ mL) 1 mL/min	-	0.01 M EDTA in 0.5 M HNO ₃ (20 mL)	50	IIP: 2.4* NIP: 1*	tap and river water	N	NS with spiked samples	[96]

Chapitre II- Les polymères à empreintes ioniques

Cd(II)	VI	EGDMA	ACN	Chem. Im. (bulk)	125 mg (6 x 10 mm)	sample (pH 6.8) (15 mL) 5.6 mL/min	-	0.4 M HNO ₃ 5.6 mL/min	-	IIP: 41*	tap, mineral, synthetic sea water, urine, hepatopancreas (CRM)	Y	NS with spiked samples and CRM	[97]
Cd(II)	Salen, 4-VP	styrene, DVB	water-DMSO	Chem. Im. (susp)	35 mg	sample (pH 6.8) (16 mL) 8 mL/min	-	HNO ₃ 1% (4 mL) 8 mL/min	117	IIP: 4	tap, river, ground (ESH2), waste (EUH3) water	Y	NS with CRM	[98]
Cd(II)	HMAM, DVE-3	EGDMA	ethanol	cross (hybrid polym)	Un	sample (pH 6) (100 mL) 1 mL/min	water (10 mL)	1 M HCl 0.5 mL/min	Un	IIP: *1600 NIP:* 1020	Tap water, lake water, seawater	N	NS with spiked samples	[99]
Pb(II)	4-VP,MAA	EGDMA	Water/toluene (2/1)	Chem.Im (susp)	200 mg (4 mm id)	sample (pH 7) (50.0 mL, Vf=100 mL) 1.0 mL/min	water (10 mL)	0.5 M HNO ₃ (2.5 mL) 0.5 mL/min	10	IIP*: 40.3 NIP*: 19.1	Tap water, lake water	N	NS with spiked samples	[100]
Pb(II)	TEA, MA, AC	epoxy resin, BDA	MeOH	Chem. Im. (bulk)	Un.	water (pH 4) 0.5 mL/min	-	0.5 M HNO ₃ (10 mL) 0.5 mL/min	-	IIP: 670*	surface river waters (nature & GBW08619) sediment (nature & GBW07301) soil (GBW08619)	N	-	[75]
Pb(II)	APS	-	MeOH	Surface. Imprint (sol-gel)	50 mg (45 x 2.5 mm)	sample (pH 4.0) (V _i =200 mL) 1 mL/min	-	1 M HCl (2 mL)	100	IIP: 95* NIP: 30*	tap and river water, river sediment (GBW08301), cabbage (GBW08504), pig liver (GBW08511), plants	N	NS with CRM and spiked samples	[101]
Hg(II)	4-VP, DAAB	EGDMA	MeOH	Trap. (bulk)	500 mg (100 x 10 mm)	water (pH=8) (100 mL) 0.5 mL/min	Water (15 mL)	0.1 M HCl + thiourea (8 mL) + water (2 mL)	10	IIP: 205* NIP: 59*	tap and surface river waters sediment (GBW80301)	N	NS with spiked water and CRM	[68]
HgCH ₃ ⁺	EFPB	DVB	DMF	Chem. Im. (bulk)	Un.	Un.	Un.	Un.	-	-	Human hair (IAEA086) soil (CRM580)	N	NS with CRMs	[102]
Hg(II)	MPS	-	MeOH	Surface. Imprint (sol-gel)	100 mg (65 x 10 mm)	sample (pH 6.0) (150 mL)	water (10 mL)	1 M HNO ₃	75	IIP: 460* NIP: 220*	tap, lake, river water	N	NS with spiked samples	[103]
Hg(II)	2-VP	EGDMA	methanol	chem imm (bulk)	500 mg	sample (pH 4.5) (100 mL) 1mL/min	-	0.1 M EDTA (5 mL)	50	IIP: 122.6	Tap water, sea water, fish	Y	NS with spiked samples	[104]

Chapitre II- Les polymères à empreintes ioniques

Hg(II)	MAA, THPP	EGDMA	methanol-acetonitrile (1/4)	Trap (bulk)	150 mg (5 x 3 mm)	sample (pH 7) (25 mL $V_f=800$ mL)) 1mL/min	water (5mL)	1 M HNO ₃ (5 mL) 2.5 mL min ⁻¹	160	Un	ground water, river water, wastewater human hair sample	N	NS with spiked samples	[83]
Hg(II)	T-IPTS	TEOS	ethanol, ammonia	Surface. Imprint (sol-gel)	500 mg (4 mm id)	sample (pH 8) (50 mL) 1 mL/min	water (10 mL)	0.1 M HCl (5mL) 1 mL/min	200	IIP> 0.13* NIP> 0.03*	Tap water, river water	N	NS with spiked samples	[105]
Fe(III)	AA	styrene, DVB	cyclohexanol	Chem. Im. (bulk)	1 g (4 mm id)	sample (1 L) 0.5 mL/min	-	1 M HNO ₃	Un.	IIP: 1118*	river and tap water	N	NS with spiked samples	[106]
Fe(III)	MAC, HEMA	MBA	water	Chem. Im. (bulk)	Un.	sample (50 mL) 0.4 mL/min	-	0.1 M HNO ₃	Un.	IIP: 1 NIP: 0.1	plasma	Y	NS with spiked samples	[57]
Fe(III)	MAC, HEMA	EGDMA	ACN-EtOH-water (37.5/31.25/31.25)	Chem. Im. (bulk)	monolith (100 x 10 mm)	sample (50 mL) 0.4 mL/min	-	0.1 M HNO ₃ (50 mL) Recircul. 1 h	Un.	IIP: 2.7 NIP: 0.1	-	Y	-	[79]
Fe(III)	APS	-	MeOH	Surface. Imprint (sol-gel)	50 mg (45 x 2.5 mm)	Sample (pH 3) (150 mL) 1 mL/min	-	0.5 M HCl (2 mL)	75	IIP: 452* NIP: 91*	river sediment (GBW08301) farming soil (GBW08303) plants tap, river & lake waters	N	NS with spiked samples and CRM	[77]
Th(IV)	MAGA	EGDMA	water-EtOH-toluene	Chem. Im. (disp.)	(40 x 9 mm)	water (pH 3) ($V_f=400$ mL) 2 mL/min	-	1 M HNO ₃ or 1 M HCl or 0.5 M H ₂ SO ₄ (16 mL)	25	175*	-	N	-	[72]
Th(IV)	CPMA	EGDMA	MeOH	Chem. Im. (graft)	300 mg	water (pH 3) (600 mL) 6 mL/min	-	1 M HCl (5 mL) 1 mL/min	125	IIP: 94 & 155* NIP: 68*	Balsam pear, lotus & shrubby leaves (GBW07602) Soil (nature, BGW08302,)	N	NS with spiked samples and CRM	[107]
Th(IV)	PMT-CAACP	EGDMA	MeOH-DMF (1/1)	Chem. Im. (graft silica)	50 mg (120 x 5.5 mm)	water (pH 3.5) (20 mL) 4 mL/min	-	0.5 M HCl (5 mL) 2 mL/min	20	IIP: 279* NIP: 96*	poplar leaves tea leaves (GBW08513), soil (GBW07424) well water, pool water, tap water, wastewater	N	NS with CRM	[108]
Pd(II)	APS	-	MeOH	Surface. Imprint (sol-gel)	50 mg (45 x 2.5 mm)	sample (pH 5) (200 mL) 1 mL/min	-	3 M HCl + 3% thiourea (2 mL)	100	IIP: 251* NIP: 95*	sediment (Cooper) sre (GBW 07293)	N	NS with CRM	[109]

Chapitre II- Les polymères à empreintes ioniques

Pd(II) (PdI ₄ ²⁻ , Pd(SCN) ₄ ²⁻)	4-VP	HEMA, EGDMA	Methanol-DMSO	Chem. Im. (bulk)	15 mg	0.01% KSCN (pH 4) (10 mL) 11 mL/min	-	0.1 N HCl in MeOH (2 mL) 4 mL/min	5	KSCN IIP: 396 NIP: 274 KI IIP: 302 NIP: 175	Street/fan dust	N	-	[73]
Pd(II)	4-VP+DMG 4-VP+PDC 4-VP+DET	styrene, DVB	CHCl ₃ EtOH cyclohexanol	Trap (bulk)	500 mg (5 mm id)	sample (pH 6.0) (5 mL) 2 mL/min	-	1 M HCl (3 mL) 0.5 mL/min	33	IIP: 87 IIP: 125 IIP: 115 NIP: 12	PDC-CHCl ₃ : Tap water	N	NS with spiked samples	[34]
UO ₂ ²⁺	VBA	Styrene, DVB	pyridine	Chem. Im. (bulk)	500 mg	water (1 L) glass extract (250 mL) 4 ml/min	-	2.5 M HNO ₃ (20 mL) + water (30 mL)	205	-	tap and sea waters glass (NIST 610)	N	-	[110]
UO ₂ ²⁺	MA	EGDMA	DCM-MeOH (8/2)	Chem. Im. (graft)	100 mg (30 x 3 mm)	water (pH 3) (100 mL) 3.4 mL/min	-	1 M HCl (2 mL)	52	53	tap and sea waters ore leach liquor	N	NS with spiked samples	[10]
UO ₂ ²⁺	4-VP and/or Pir	EGDMA or DVB	cyclohexanol	Trap. (bulk)	100 mg	Sample (pH 6) (200 mL) 1 mL/min	-	2 M HCl – MeOH (7/3) (5 mL) 0.5 mL/min	40	IIP: 143*	synthetic sea water, ground water	N	NS with ground water, S with synthetic seawater	[27]
UO ₂ ²⁺	MMA	EGDMA	dichloromethane-methanol (4/2)	Chem imm (graft silica)	100 mg (25 x 3 mm)	sample (pH 3.0) (25 mL) 4.1 mL/min	water	1 M HCl 2 mL/min	230	IIP: 3.3	spring water, well water, tap water	N	NS with spiked samples	[70]
Y(III) + Ln(III) (Y(III))	DPA deriv. (HL1)	DVB	allyl alcohol	Chem. Im. (bulk)	200 mg	1 mM HCl (2 mL) 1 mL/min	1 mM HCl (7 mL)	1 M HCl (1 mL) 1 ml/min	-	100*	milk samples	N	S with spiked samples	[74]
Y(III) (Dy-Gd)	DCQ, 4-VP	Styrene, DVB	2-methoxyethanol	Trap. (bulk)	50 mg (100 x 7 mm)	sample (pH 7.5) (100 mL) 1.2 mL/min	-	1 M HCl (25 mL) 1.2 mL/min	25	450*	Synthetic Y concentrate (Y, Dy, Gd, Tb; 55/28/10/5)	N	-	[111]
Sm(III)	DCQ and/or 4-VP	Styrene, DVB	2-methoxyethanol	Trap (bulk)	160 mg (100 x 7 mm)	water (pH 7.5) (100 mL) 1 mL/min	-	1 M HCl (25 mL) 1 mL/min	4	-	-	N	-	[23]
Ce(III)	4-VP	EGDMA	methanol-water (5/1)	Chem imm (graft SBA)	100 mg (150 x 10 mm)	sample (pH 5) (50 mL) 1mL/min	-	-	5	IIP: *329	River water	N	NS with spiked samples	[9]
Dy(III)	TTA	-	MeOH-formaldehyde (10/1)	Surface. Imprint (sol-gel)	40 mg (20 x 3 mm)	sample (pH 3.5) 2.5 mL/min	water	1.5 M HCl (0.2 mL) 1.5 mL/min	100	IIP: 206 & 263* NIP: 122*	soil (GBW07401) sediment (GBW07301)	N	NS with CRM	[76]

Chapitre II- Les polymères à empreintes ioniques

Sc(III)	8-HQ	MAA, EGDMA	methanol	Trap bulk	50 mg (50 x 5 mm)	sample (pH 5.0) (50 mL, $V_f=300$ mL)) 2 mL/min	Water (5mL)	3% HNO ₃ (5mL)	60	IIP: 291 NIP: 79	River water, lake water, bauxite samples (GBW07105 and GBW07308)	N	NS with CRM and spiked samples	[69]
Zn(II)	8-AOQ	EGDMA	CHCl ₃ -MeOH (3/2)	Chem. Im. bulk	500 mg (1000 x 9 mm)	water (pH 5.0) (50 mL) 0.5 mL/min	water (5 mL)	0.1 M EDTA (5 mL)	38	IIP: 60 NIP: 20	celery	N	NS with spiked samples	[112]
Cr(III)	-	ECH (grafted silica with PEI)	EtOH	Surface. Imprint (sol-gel)	1.5 g (8 mm id)	($V_f=8$ mL) 0.15 mL/min	-	0.01 M HCl (2 mL) 0.03 mL/min	Th: 4	IIP: 191 NIP: 117	-	N	-	[113]
Cr(III)	PDC	AC, EGDMA	acetate buffer-chloroform	Trap (bulk)	200 mg (5 mm id)	sample (pH 4) (50 mL or 10 mL) 1 mL/min	-	0.2 M HNO ₃ (4 mL) 1 mL/min	10	IIP: 0.025 NIP: 0.0025	river water, municipal sewage, tap water	N	NS with spiked samples	[114]
Ru(III)	AAA	MAA, EGDMA	methanol	Chem. Im. (bulk)	200 mg (5 mm id)	sample (pH 6.5) (2-60 mL) 1 mL/min	-	0.3 M thiourea in 0.1 M HCl (2 mL) 1 mL/min	5	IIP: 0.021 NIP: 0.0058	Tap water, river water, municipal sewage, road sewage, grass,	Y	NS with spiked samples	[115]
Ru(III)	TBA	MAA EGDMA	methanol	trap. (bulk)	100 mg	sample (pH 4.1) ((2-100 mL, $V_f=80$ mL) 1.2 mL/min	water (4 mL) /0.05 M acetic acid (4 mL) road dust and platinum ore)	4 M ammonia solution (2 mL) 0.4 mL/min	40	IIP: 0.35 NIP: 0.24	Tap water, road runoff, municipal sewage, river water, platinum ore (CRM SARM-76), road dust	Y	NS with spiked samples and CRM	[116]
Au(III)	a-bipy	EGDMA	methanol	Chem imm (graft MWCNT)	200 mg (120 x 20 mm)	sample (pH 4) (250 mL $V_f=500$ mL)) 7 mL/min	-	0.1 M thiourea+ 0.1 M HNO ₃ (12 mL) 4 mL/min	224	IIP:340	tap water, sea water, jewelry wastewater, river water, mine stones, soil (SRM 2711), sludge (SRM 2781)	N	NS with spiked samples and CRM	[82]
Au(III)	a-bipy	EGDMA	methanol	Chem imm (graft silica)	200 mg (120 x 20 mm)	sample (pH 4) (100 mL $V_f=1200$ mL)) 17 mL/min	-	0.1 M thiourea + 1 M HNO ₃ (15mL) 4 mL/min	594	IIP:470 NIP: 1170	soil, mine stone	Y	NS with spiked samples	[117]
Zr(IV)	APS	-	MeOH	Surface. Imprint (sol-gel)	50 mg (45 x 2.5 mm)	sample (pH 2.5) ($V_f=400$ mL) 1 mL/min	-	3 M HCl (2 mL) 1 mL/min	200	IIP: 121* NIP: 3*	tap and waste water alloy extract	N	NS with spiked samples	[118]
Co(II)	DAAB, 4-VP	EGDMA	MeOH	Chem. Im. (bulk)	500 mg (100 x 10 mm)	sample (pH 8.0) (100 mL, $V_f=2$ L) 0.5 mL/min	water (15 mL)	1 M HCl + thiourea (8 mL) + water (2 mL)	200	IIP: 205* NIP: 59*	tap, sea and rain water	N	NS with spiked samples	[56]

Chapitre II- Les polymères à empreintes ioniques

Rh(III)	ANA	EGDMA	methanol	trap (Precip)	200 mg (5 mm id)	sample (pH 6) (2mL, 1 mL, V _r =20 mL)) 0.5 mL/min	water adjusted at pH 5 (2 mL), 2 mL/min	3 M HCl (2mL) 0.5 mL/min	10	IIP:140	geochemical CRM (GBW 07293), automotive catalyst material, river water	N	NS with spiked samples and CRM	[119]
Al(III)	MAGA, HEMA	EGDMA	water-EtOH-toluene	Chem. Im. (disp)	200 mg (100 x 9 mm)	Sample pH 7.4 (50 mL) 0.4 mL/min	-	0.05 M EDTA (50 mL) Recircul 45 min	-	IIP: 28 NIP: 4	plasma	N	-	[66]
In(III)	vinyl phosphonic acid	EGDMA	acetonitrile	Chem imm (graft silica SG-PMA)	50 mg (100 x 6 mm)	sample (pH 2.5) (100 mL, V _r =800 mL)) 0.5mL/min	-	1 M H ₂ SO ₄ (10 mL) 0.25 mL/min	80	IIP*:301	mine wastewater	N	NS with spiked samples	[120]
Tl(III)	DCQ, 4-VP	MAA, EGDMA	Acetonitrile	Trap (bulk)	500 mg (70x3mm)	sample (pH 6.5) (25.0 mL, V _f =100 mL)) 1.5 mL/min	-	0.5 M HNO ₃ 2.5 mL/min	125	Un	Tap water, well water, nail sample, rock CRM (JR-1)	N	NS with CRM and spiked samples	[71]
Ga(III)	8-HQ, MA	EGDMA	MeOH-CHCl ₃ (2/3)	Trap graft (CNT)	200 mg (100 x 4.6 mm)	sample with 3 mM 8-HQ (pH 7.3) (3 mL) 1 mL/min	EtOH-water (3/7) (3 mL)	EtOH-acetic acid (9/1) (10 mL) 0.5 mL/min	43	IIP: 59* NIP: 37	fly ash lixivium	Y	S with spiked samples	[121]
As(III)	4-VP VI styrene	EGDMA	HAc/MeOH (2.5/7.5)	Chem. Im. (bulk)	80 mg	sample (5 mL) 1 mL/min	-	0.6 M HNO ₃ (5mL) 1 mL/min	7	IIP: 0.048	river water	N	NS with spiked samples	[122]

*batch measurement.

-: not performed

Un: unspecified

AAA : allyl acetoacetate ,AA: acrylic acid. AAMDMS: 2-aminoethyl-3-aminobutylmethyldimethoxysilane. a-bipy: N-allyl-N-(pyridin-2-yl)pyridin-2-amine, AC: acrylamide. ACN: acetonitrile. ACPC: 4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid). 8-AOQ: 8-acryloyloxyquinoline. ANA: 2-(allylthio)nicotinic acid. APS: 3-aminopropyltrimethoxysilane. APTES: 3-aminopropyltriethoxysilane. APTS: 3-aminopropyltrimethoxysilane. B2A: (2Z)-N,N'-bis(2-aminoethyl)but-2-enediamide. BDA: 1,4-butanedioldiacrylate. Bulk: bulk polymerization. Ca: capacity. CNT: Carbon nanotubes. CPMA: N-(o-carboxyphenyl)maleamic acid. CRM: certified reference material. Cross: Crosslinking long chains of polymers with complexing moieties. CTAB: cetyltrimethylammonium bromide. DAAB: diazoaminobenzene. DBM: dibenzoylmethanto. DCQ: 5,7-dichloroquinoline-8-ol. DEA: diethylenetriamine. DEM: 2-(diethylamino)ethyl methacrylate. DET: N,N'-diethylthiourea. Disp: dispersion polymerization. DMG: dimethylglyoxime. DVE-3: Triethylene glycol divinyl ether. E: elution. ECH: epichlorohydrin. EF: enrichment factor. EFPB: (4-ethenylphenyl)-4-formate-6-phenyl-2,2'-bipyridine. EGDMA: ethylene glycoldiacrylate. Graft: grafting. HEMA: 2-hydroxyethylmethacrylate. HL1: derivatives (deriv.) of dipicolinic acid and pyridine-2,6-dicarboxylic acid. 8-HQ: 8-hydroxyquinoline. HMAM: N-hydroxymethyl acrylamide. Ln: lanthanides. MA: methacrylate. MAC: N-methacryloyl-L-cysteine methyl ester. MAGA: N-methacryloyl-(L)-glutamic acid. MAH: methacryloylhistidine. MBA: n,n'-methylene-bis-acrylamide. MI: methacrylamide. MPS: 3-mercaptopropyltrimethoxysilane. MTMAAm: 5-methyl-2-thiozylmethacrylamide. MWCNT: multiwalled carbon nanotubes. PAR: 4-(2-pyridylazo)resorcinol. NIP: comparison of extraction recoveries with SPE conditions between IIP and NIP. NS: non significant. P: percolation. P2C: pyridine-2-

carboxaldehyde. PDC: pyrrolidinedithiocarbamate. PETRA: pentaerythritol triacrylate. PEI: polyethyleneimine. Precip.: precipitation polymerization. Pir: piroxicam. PMOS: phenyltrimethoxysilane. PMT-CAACP: 1-phenyl-3-methylthio-4-cyano-5-acrylicacidcarbamoyl-pyrazole. PVA: polyvinyl alcohol. Recircul.: recirculating. SA: salicylic acid. Salen: 2,2'-(ethane-1,2-diylbis(nitrilo(E)methylidene))diphenolate. SPANDS: 2-(p-sulphophenylazo)-1,8-dihydroxy-3,6 naphthalene disulphonic acid trisodium salt. Surface.imprint : surface imprinting method. TBA: 2-thiobarbituric acid. TEA: triethylenetetramine. TEOS: tetraethylorthosilicate. SBA: mesoporous silica SBA-15. SG-PMA: N-propylmaleamic acid-functionalized silica gel. Susp.: suspension polymerization. Tg ions: target ions, the template ion is written in bold when it is different from the target ions. T-IPTS: 3-isocyanatopropyltriethoxysilane with thymine bases, TMA: 2-Thiozymethacrylamide. TOS: tetraethoxysilane. TRIM: trimethylpropanol trimethacrylate. TTA: thenoyltrifluoroacetone. Un: unspecified. VBA: 4-vinylbenzoic acid. 5-VHQ: 5-vinyl-8-hydroxyquinoline. VI: 1-vinylimidazole. 4-VP: 4-vinylpyridine. W: washing.

III.2.3.2 Fixation conditions

III.2.3.2.1 Choice of the adsorption pH

The pH is definitely a key parameter for interactions between IIP and ions, especially when monomers present acido-basic properties. The knowledge of the pKa values of the monomers involved in the IIP synthesis allows the anticipation and the understanding of the pH effects where electrostatic repulsions prevent adsorption or electrostatic attraction promote non-specific interactions. However, it is important to take into account that the polymerization could induce a change of the initial monomer pKa value.

Most often, the authors targeted a quantitative retention despite the important contribution of non-specific interactions. As an example, a pH of 6 was chosen for the adoption of the Cu(II) ions on Cu(II)-IIP whereas the maximum of difference of the behavior between the Cu(II)-IIP and its NIP was obtained with pH 5 (Figure II.3)[87].

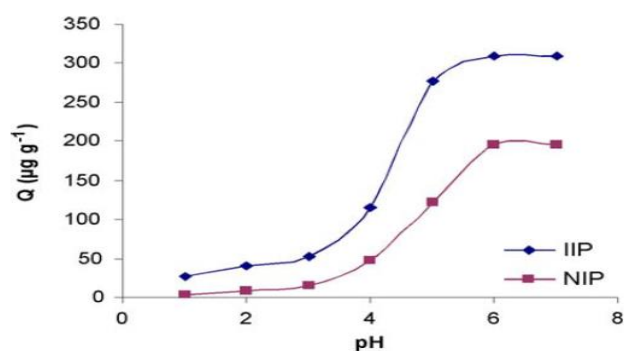


Figure II.3: Effect of pH on the adsorption of Cu(II) on IIP and NIP [87]

Nevertheless, the choice of the adsorption or percolation pH could also be based on the promotion of the specific interactions, *i.e.* a high retention with the IIP compared to NIP.

The precipitation of the target ions under their hydroxide forms has also to be taken into consideration. This phenomena was observed in batch experiments by the deposition of a precipitate on Cu(II)-IIP beads at a pH over 7 [123] or in SPE format after percolating a solution of Th(IV) at a pH superior to 4 [72]. Hydroxide could also compete with the chelating agent in the formation of a complex with the target ions thus limiting the extraction yields [33,119].

III.2.3.2.2 Capacity of the support

The capacity value of an IIP obtained by batch experiments is defined as a static capacity and often no washing steps are involved to eliminate the non-specific interactions before the determination of adsorbed ion amounts. Thus these capacity values result from both contributions, the specific and the non-specific ones. To have an idea about the capacity resulting only from specific cavities, an eventual subtraction of the capacity value obtained with the corresponding NIP under the same experimental conditions could be performed with the hypothesis that both solids have similar structure. In that case, the specific capacity can be estimated, such as equal to about 0.03 $\mu\text{mol g}^{-1}$ [124], 30 $\mu\text{mol g}^{-1}$ [20], 146 $\mu\text{mol g}^{-1}$ [68] or even 354 $\mu\text{mol g}^{-1}$ [125] or 750 $\mu\text{mol g}^{-1}$ [123] of sorbent. In other studies, it is not possible to evaluate the specific capacity of the IIP as the NIP was not studied [9,46,72,78,90,94,106,111,120].

Using batch procedures, adsorption isotherms are usually plotted as the binding capacity versus the concentration of analyte remaining in solution [1]. These adsorption isotherms can be fitted using Langmuir, Freundlich, Langmuir–Freundlich or Dubinin–Radushkevich models. Scatchard analysis is used to evaluate the ion recognition properties of imprinted polymers. As an example, a Ce(III)-IIP synthesized using surface imprinting technique was characterized with Scatchard analysis [9]. The obtained plot showed two straight lines indicating two types of binding sites of high and low affinity. The capacity values calculated from the first and second slope was 181 and 330 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectively. It was concluded that the binding sites in the Ce(III)-IIP resulted from specific interactions with pyridine ring groups of 4-VP used as monomer and from non-specific interactions with ester group of the EGDMA, used as cross-linker.

Zhao et al. studied the adsorption capacity of a Zn(II)-IIP and its corresponding NIP in SPE formats [112]. As expected, the amount of adsorbed targeted ions increased linearly with the introduced amount and then reached a plateau values, corresponding to the saturation of all the binding cavities. These values were equal to 60 and 20 $\mu\text{mol g}^{-1}$ for IIP and its NIP, respectively. Similar curves were obtained for Fe(III)-IIP and its NIP, synthesized directly in a glass column by bulk polymerization and used directly in a monolithic format [79]. The adsorption capacity values were 2.7 and 0.1 $\mu\text{mol g}^{-1}$ for the IIP and its NIP, respectively.

III.2.3.2.3 Effect of the sample volume

The loss of target ions during percolation step, when SPE process is selected, is generally due to the poor retention of ions i.e to the low affinity of ions for the sorbent which are eluted by the solution constituting the sample. The breakthrough volume V_f is the maximum volume of sample that can be percolated through the sorbent before the analytes are no longer retained. This breakthrough volume depends essentially on the affinity of the sorbent toward the target analytes and it is defined according to a given amount of the sorbent.

The breakthrough volume of IIP beads synthesized with Th(IV)-MAGA complex, polymerized with EGDMA and filled in a SPE cartridge was equal to 2.04 L per g of solid sorbent at pH 4 [72]. It was also shown that as the pH of the percolation solution decreases, the breakthrough volume decreases. 0.05 g of Sc(III)-IIP synthesized with 8-HQ, MAA and EGDMA was packed in a microcolumn. It was observed that recovery of above 95 % of Sc(III) ions from pure water at pH 5 was obtained when the sample volume reached 300 mL. When the percolation volume exceeds 300 mL, when increasing the sample volume [69]. The breakthrough volume corresponds then to 6 L per g of IIP.

III.2.3.2.4 Effect of the kinetic

In the case of batch experiments, the equilibrium time required for an optimal adsorption can be reached in only few minutes [89,126–130], 10 or 20 min [20,31,35,42,65,84,131–135], 30 min [53,73,123,124,136], 50–60 min [23,56,102,137], few hours [94,138] and even 24 h [43,139,140].

In SPE, the flow rate of sample percolation through the SPE sorbent is the key kinetic parameter. It should be low enough to ensure adsorption of the targeted ions in the specific cavities and high enough to reduce the total analysis time. This is particularly important for electrostatic interactions that are characterized by low kinetic constant.

Many authors have studied this parameter [14,27,36,56,57,60,64,66,69,71,72,76,81,82,86,87,90,91,94,96,98,101,104,107–109,112,116,141].

The usual flow-rates applied lead to linear velocity between 40 and 500 cm/s, which demonstrates that mass transfer phenomena are sufficiently fast to allow the SPE use of IIPs. To improve this range of applicable linear velocity up to 3000 cm/s, the surface imprinting approach leading to the generation of a thin layer of IIP on particles, has been prepared [10,76,108].

It is worthwhile to notice that all the experiments in batch or in column have been carried out at ambient temperature at 25°C. Only a few papers deal with the temperature effect on the IIP behavior determined in batch mode [56,108,142].

III.2.3.3 Optimization of the washing step

In SPE and batch experiments, the washing step between adsorption and desorption steps is very important as it allows to eliminate the interfering ions that may have been also adsorbed on the solid sorbent via non-specific interactions and reduce the non-specific interactions.

The application of an appropriate washing solution (composition, nature and volume) may lead to the rupture of these non-specific interactions while preserving the retention of the target ions in the specific cavities. An improved purification and consequently a better analytical determination is thus obtained. However, in most studies involving IIP for SPE extraction, no washing step was involved (see Table II.1). When this key step was studied, it consists most of times, in percolation of some mL of water or of the percolation media through the precolumn [14,36,64,68,70,76,81,83,91,94,99,105]. Nevertheless, some authors optimized carefully this step in order to promote a specific retention on the IIP by studying the NIP in parallel [121,143]. As an example, Zhang et al. studied the effect of the ethanol percentage in the washing solution on the recoveries of the Ga(III) ions on the IIP and its NIP in pure media [121]. Both polymers were synthesized with the trapping approach using 8-HQ as the non vinylated ligand. This latter was added in the percolated sample to promote the specific retention of Ga(III) ions, via the trapping of $[\text{Ga}(\text{8-HQ})_3]$ in the specific cavities. This is why when ethanol was present in the washing solution, the desorption and solubilization of 8-HQ molecules was increased. A decrease in the Ga(III) extraction recoveries on IIP from 96 to 60 % was noticed when the ethanol content increased from 10 to 60 % in the 3 mL of the washing solution. With the NIP, whatever the ethanol content, the extraction recoveries of Ga(III) stayed constant around 55 %. A washing solution containing 30 % of ethanol was selected as the optimized washing conditions, leading to 40 % of difference between the extraction recoveries of Ga(III) ions on IIP and its NIP in pure media. In another example of Rh(III)-IIP, the specificity of the IIP sorbent was evaluated by competitive adsorption of Rh(III) with Ru(III), Pd(II), Ir(III) and Pt(IV) ions [144]. When a washing step was not applied, about 20 to 40 % of the interfering ions were retained on the IIP and NIP by non-specific interactions. It was found that 2 mL of an aqueous solution at pH 5.0 led to the removal of non-specific interactions from the IIP as the interfering ions recoveries were smaller than 11 % (Figure II.4). Unfortunately, the optimization of the washing solution was not performed with real samples in order to confirm the real contribution of the specific cavities of the IIP even with complex samples.

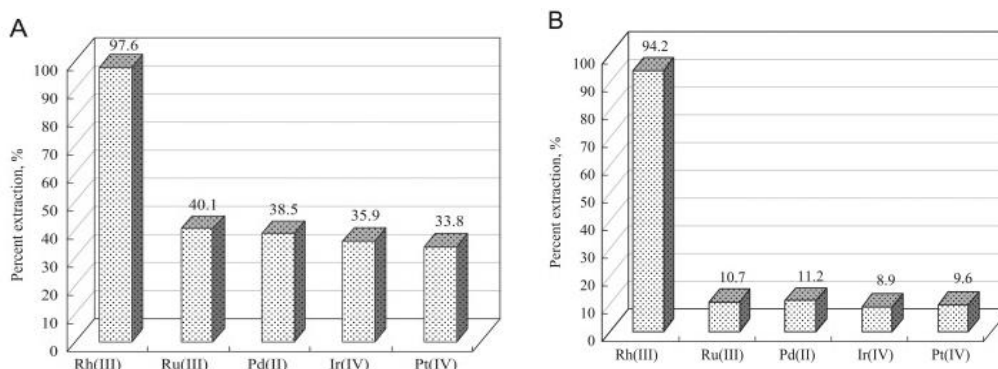


Figure II.4: The percent extraction of the platinum group metals ions without (A) and with (B) a washing step. IIP-SPE procedure for (B): Loading, 2 mL of sample solution containing 100 ng of each of Rh(III), Ru(III), Pd(II), Ir(III) and Pt(IV) with pH 6.0 at a flow rate of 0.5 mL min⁻¹; Washing, 2 mL of aqueous solution with a pH 5.0 at a flow rate of 2.0 mL min⁻¹; Eluting, 2 mL of 3 mol L⁻¹ HCl at a flow rate of 0.5 mL min⁻¹. The IIP-SPE procedure for (A) is the same as that for (B) but omitting the washing step [144].

As mentioned previously, using batch process, the washing step requires an additional isolation step of the sorbent, which is time consuming and increase the potential errors. Despite this, this key step was applied by some authors using water only [28,135,145–147]. Unfortunately, the effect of the washing was not illustrated in these papers. No other washing solutions or optimization study was however reported up to our knowledge.

III.2.3.4 Desorption conditions

Acidic solutions were generally used for desorption step, such as HCl, HNO₃, H₂SO₄ or a mixture of two acids such as HCl and HNO₃ (see Table II.1). It was also observed that acidic solutions of HCl with lower concentrations (0.1 to 0.5 M) induced a decrease in desorption efficiency [84,125]. This demonstrates that the desorption is based at least partially on a classical ion exchange mechanism. There is then a competitive effect of H⁺ ions with the adsorbed ions in the IIP.

Alizadeh et al. studied the effect of HCl concentration (1 or 2 mol L⁻¹), ethanol percentage (2 or 20 %), and volume of eluent (4 or 20 mL) on the extraction of Cd(II) ions by Cd(II)-IIP using a full factorial experimental design. It was observed that the effect of the volume of eluent and its HCl content are more significant unlike ethanol percentage. It was also concluded that the effect of HCl concentration on the desorption yields of Cd (II) is greater than that of the volume of HCl. However, when these two factors were evaluated according to a new experiment design by varying the HCl concentration from 1.5 to 3 mol L⁻¹ and the volume from 1.0 to 4.0 mL, it was demonstrated that the effect of the eluent volume is greater than HCl concentration. This was explained by a higher eluent volume effect on the aimed response when small volumes were applied. Finally it was concluded that both parameters are significant. Therefore, beside desorption solution composition, the volume of the elution solution has to be optimized to ensure a complete elution of the ions [73,76,84,91,125,133].

In the case of UO_2^{2+} IIP synthesized using DCQ, 4-VP, styrene and DVB, desorption with solutions of HCl 6 M or HNO_3 6 M led surprisingly to different ion recoveries whereas they are two strong acids introduced at the same concentration in water [20]. Similar behavior was observed by Rao et al. with Er(III)-IIP synthesized with DCQ, 4-VP, MAA and EGDMA [133].

Another approach consists in introducing a complexing agent, such as EDTA for Cu(II) and Zn(II) ions [55,87,112]. It was also observed that a mixture of both acidic (HCl or HNO_3) and complexing agents (thiourea or EDTA) can improve the desorption efficiency [34,68,96,148]. Sometimes, a mixture of thiourea 1 M and HCl 4 M was required because HCl 6 M alone didn't allow a quantitative desorption [102]. Ersöz et al. compared elution of Ni(II) from IIP beads packed in a precolumn and the elution was performed with either 0.1 M HNO_3 or 0.1 M EDTA at pH 7 [90]. Both solutions (5 mL) induced a desorption yield higher than 96.8 and 94.3 %, respectively. Similar results were observed by other authors [32].

In some cases, the use of a solvent is encountered [27]. As an example, Sadeghi et al. obtained an increase in elution recoveries of UO_2^{2+} from its IIP by adding some methanol in the elution solution composed of 2 M HCl [27,73]. This was explained by the increasing of the swelling of the polymer in contact with the eluent when methanol was added, which facilitated the release of the targeted ion from the imprinted cavity.

In another study involving Pd(II)-IIP synthesized with $[\text{PdI}_4]^{2-}$ or $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$, 4-VP, HEMA and EGDMA, thiourea, citric acid, hydrochloric acid or 8-aminoquinoline aqueous solutions were not effective for desorption, which is probably due to high stability constants of $[\text{PdI}_4]^{2-}$ or $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ (about 10^{27} and 10^{24} , respectively) [73]. Only methanol acidified with HCl 0.1 N allowed a good desorption.

The effect of the flow rate of the elution solution in SPE is also a key parameter. In most of cases, it is the same flow rate as that which was used during percolation. Some authors favored a slower flow rate during elution, to ensure a quantitative desorption [21,27,34,36,69,76,81,82,91,94,95,107,108,115], or a higher one to provide better conditions for on-line detection, as for example to optimize aspiration of the nebulizer of a flame atomic absorption spectrometer [86]. To illustrate what have been discussed in this section, Figure II.5 presents the effect of the flow rate, elution volume and HCl concentration on the elution of Ni(II) ions retained on SPE column packed with Ni(II)-IIP particles [94].

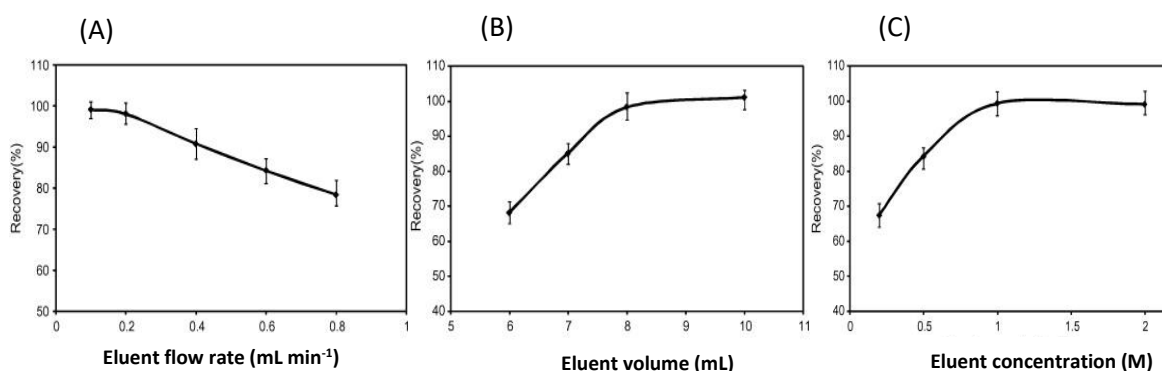


Figure II.5: Effect of eluent (A) flow rate, (B) volume and (C) HCl concentration on the elution of Ni(II) from the Ni(II)-imprinted polymer. Sample volume: 50 mL, sample pH 8, Ni(II) concentration: 0.15 mg L^{-1} , sample flow rate: 1 mL min^{-1} [94]

III.2.4 Evaluation of the specificity and the matrix effects

In material processing or metal-related industries, the separation of ions with the same charge or with similar physico-chemical properties is challenging. If the ion of interest has similarities with other ions, these latter are considered as potential interfering ions. In other cases, an ion could be defined as an interferent if it affects the detection signal of the targeted ions, which is quite often the case in ICP-MS or FAAS for example.

The main objective of an IIP is to provide a selective extraction of the targeted ions in the presence of interfering ions. Generally the evaluation of the selectivity of an IIP toward the target ions is evaluated in pure media with a comparison between the IIP and its NIP. However, it is challenging to keep this selectivity when real samples are analyzed because of the high concentrations of the interfering ions compared to the target ion concentration. In some studies, authors applied IIPs to analyze real samples but without demonstrating that their extraction procedure is actually selective and that retention is only due to specific interactions when the targeted ions are in the specific cavities.

As an example, extraction recoveries of the targeted ions Ni(II) using an optimized SPE protocol (percolation, washing, and elution) were 95.3 % and 47.6 % on a sol-gel based Ni(II)-IIP and its corresponding NIP [81]. Extraction recoveries of Co(II) and Cu(II), the two Ni(II) neighbors in the periodic table, were 49.6 % and 62.7 % on the IIP and 50.9 % and 69.3 % on the NIP, respectively. This demonstrates the selectivity of SPE-Ni(II)-IIP toward the template ion, but also an important contribution of non-specific interactions. These authors obtained very similar results with an organic IIP [94].

Generally, a high specificity for only one element (frequently the template ion) is successfully achieved using IIPs. Nevertheless, simultaneous extraction and preconcentration of several other elements may occur. As an example, an IIP synthesized with Ni(II) as template ion using DEM as monomer and DVB as cross-linker led to a polymer which is able to selectively extract Ni(II) ions but also other transition metals. Extraction recovery percentages of Ni(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II), and Cd(II) on the IIP/NIP were 99/1, 93/39, 95/34, 90/37, and 76/13, respectively which demonstrates a high specificity of the IIP toward these metals [92]. The same recipe was applied for the synthesis of a Pb(II)-IIP. Imprinting properties were only observed for Pb(II) ions. Cr(III) ions were quantitatively retained in Pb(II)-IIP, but this retention was not specific since its extraction recovery was 92 and 95 % on the IIP and the NIP, respectively.

In another example, Otero-Romani et al. determined the extraction recoveries of different ions on a Ni(II)-IIP and its NIP synthesized with DEM, 5-VHQ and DVB [91]. If an imprinting effect was observed for Ni(II) ions with a positive difference of about 25 % between both solid sorbents, high and close extraction recoveries were obtained for Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe(III), Sn(II), Co(II), and Ti(II). One can wonder if the SPE protocol was well optimized. Indeed, a washing was applied but it only consisted in the percolation of some mL of the ammonium buffer pH at 9.0 used for percolation. Nevertheless, it was demonstrated that the major elements in sea water (Na(I), K(I), Ca(II), and Mg(II)) were efficiently removed by the IIP. This allowed the use of a simple calibration with nickel standard solution in 2 M HNO₃ to analyze Ni(II) ions in sea by ICP-OES instead of standard addition method.

A selective extraction protocol is required when complex samples inducing a strong matrix effect are analyzed. As an example, a Cu(II)-IIP was prepared for on-line preconcentration of Cu(II) prior to its

determination by ICP-OES [149]. It was demonstrated Figure II.6 that in pure medium, the retention of Cu(II) on the IIP was quantitative between pH 4 and pH 6 which illustrate the matrix effect. However, in artificial seawater medium, recoveries decreased to 77% at pH 4. Fortunately in this case, the extraction recoveries stay high between pH 5 and 6. Results in synthetic sea water were not reported using the NIP, it was then impossible to conclude about the selectivity of the SPE protocol in real samples.

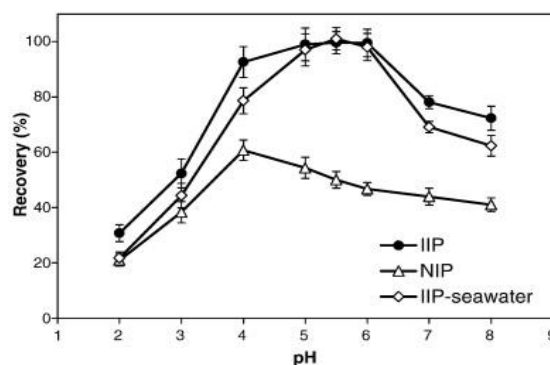


Figure II.6: the effect of the percolation pH on the retention of Cu(II) on the columns of IIP (pure and seawater) and NIP (pure water) [149].

III.2.5 Enrichment factor

The enrichment factor afforded by the IIP extraction in batch or in SPE format can be calculated as the ratio of the initial sample volume to the final elution volume multiplied by the extraction yield. In that case, values comprise between 10 and 200 are quite common in literature [20,31,33,35,42,64,69,74,84,124–126,132,133,141,150], and with an exception equal to 1000 [55]. Another estimation can be made considering the ratio of the slopes of the calibration curves before and after extraction [34,95,98,108,112,121,123]. Sometimes, an additional concentration step by evaporation of the eluent is added which consequently increases the enrichment factor [81,94]. As an example, a Ni(II)-IIP packed in a SPE column was used to selectively extract Ni(II) ions from water samples [81]. In order to have improve detection limits, the 8.0 mL of 1 M HCl used as the eluting solution were placed in a water bath (60 °C) and reduced to 2.0 mL using a stream of nitrogen. This technique was efficient to increase the preconcentration factor. However, it is time-consuming and can not be applied for on-line analysis.

III.2.6 Storage

Imprinted polymers are not expensive to synthesize and have a high storage stability. In the case of MIPs, a notable stability under dry storage conditions at ambient temperatures was demonstrated and recognition capability was then stable for several years [151]. Regarding IIPs, Rosatzin et al. reported that a Ca(II)-IIP based on N,N'-dimethyl-N,N'-bis-(4-vinylphenyl)-3-oxapentanediamide and DVB, stored during 6 months under its dry form at room temperature, gave the same specificity [61]. Some other authors stored the IIP in SPE cartridges under refrigeration in sodium azide solutions to prevent from microbial contamination [45,57,60,65,79,148,152]. Nevertheless, in most papers, store conditions were not reported despite the potential influence of this step on the reusability potential of an IIP.

III.2.7 Applications to real samples

In this section, only IIPs used a SPE sorbent were investigated for applications to real samples because of the numerous benefits of this method comparing to batch process. Many authors confirmed the selectivity of the IIP toward the target ion in pure media and applied the optimized SPE conditions in pure water with real samples (see Table II.1). Most of authors confirmed that the extraction recovery of the target ions in real media was almost the same as that in pure media [21,46,64,80,81,90–93,97,98,104,115–117,121]. However, the selectivity of the extraction was never confirmed (except [121]) since the extraction recovery of the target ions were not reported in the case of the NIP.

Ga(III) ion-imprinted multi-walled carbon nanotubes (CNTs) composite sorbent is the only IIP used as SPE sorbent for the selective extraction of target ion from real samples, to the best of our knowledge [121]. IIP was synthesized by a surface imprinting technique and applied to extract Ga(III) ions from ash area samples. 8-HQ, the non-vinylated monomer used for the Ga(III)-IIP synthesis, was added to the fly ash sample solution and ethanol/distilled water (3:7, v/v) was used as washing solution. The recoveries of Ga(III) ion from 4.5 and 0.45 mg g⁻¹ spiked sample were 87.3 ± 2.7 % and 94.5 ± 3.1% in the case of IIP and 20.7 ± 3.2 % and 36.5 ± 3.5 % in the case of the NIP, respectively. It is worthwhile to precise that the recovery of Ga(III) ions from pure medium with the IIP and the NIP was 95 and 55 %, respectively. The selectivity of the IIP was then improved in real conditions.

III.2.8 Conclusion

The increasing technologies progress has increased the presence of toxic ions in our environment through industrial wastes. IIPs are a simple, non-expensive and efficient tool to selectively extract these ions from complex samples when they are used as SPE sorbents. However, there are many parameters to optimize in order to get the required performances of the IIP. These factors are mainly related to the synthesis and the SPE conditions. The washing step, generally omitted during SPE procedure, is a key step to promote the selectivity of the sorbent.

In most of papers, the non-imprinted polymer is generally synthesized. However, its behavior toward the target ions in real samples was barely reported which prevent from confirming the selective extraction using IIP.

Finally, there is no published data dealing with the reproducibility of the IIP synthesis. This parameter has to be studied in order to confirm the high potential of IIPs in monitoring ions and to validate the quality of the published work.

References

- [1] C. Branger, W. Meouche, A. Margailan, Recent advances on ion-imprinted polymers, *React. Funct. Polym.* 73 (2013) 859–875.
- [2] T.P. Rao, S. Daniel, J. Mary Gladis, Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (IIP-SPE), *TrAC Trends Anal. Chem.* 23 (2004) 28–35.
- [3] T.P. Rao, R. Kala, S. Daniel, Metal ion-imprinted polymers—Novel materials for selective recognition of inorganics, *Anal. Chim. Acta.* 578 (2006) 105–116.
- [4] X. Wu, Molecular imprinting for anion recognition in aqueous media, *Microchim. Acta.* 176 (2011) 23–47.
- [5] L.D. Mafu, T.A.M. Msagati, B.B. Mamba, Ion-imprinted polymers for environmental monitoring of inorganic pollutants: synthesis, characterization, and applications, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2012) 790–802.
- [6] P.E. Hande, A.B. Samui, P.S. Kulkarni, Highly selective monitoring of metals by using ion-imprinted polymers, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 7375–7404.
- [7] J. Fu, L. Chen, J. Li, Z. Zhang, Current status and challenges of ion imprinting, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 13598–13627.
- [8] I. Dakova, T. Yordanova, I. Karadjova, Non-chromatographic mercury speciation and determination in wine by new core–shell ion-imprinted sorbents, *J. Hazard. Mater.* 231–232 (2012) 49–56.
- [9] M. Meng, X. Meng, Y. Liu, Z. Liu, J. Han, Y. Wang, M. Luo, R. Chen, L. Ni, Y. Yan, An ion-imprinted functionalized SBA-15 adsorbent synthesized by surface imprinting technique via reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization for selective removal of Ce(III) from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 278 (2014) 134–143.
- [10] M. Shamsipur, J. Fasihi, K. Ashtari, Grafting of Ion-Imprinted Polymers on the Surface of Silica Gel Particles through Covalently Surface-Bound Initiators: A Selective Sorbent for Uranyl Ion, *Anal. Chem.* 79 (2007) 7116–7123.
- [11] X. Zhang, C. Li, Y. Yan, J. Pan, P. Xu, X. Zhao, A Ce³⁺-imprinted functionalized potassium tetratitanate whisker sorbent prepared by surface molecularly imprinting technique for selective separation and determination of Ce³⁺, *Microchim. Acta.* 169 (2010) 289–296.
- [12] C.X. Li, J.M. Pan, J. Gao, Y.S. Yan, G.Q. Zhao, An ion-imprinted polymer supported by attapulgite with a chitosan incorporated sol–gel process for selective separation of Ce(III), *Chin. Chem. Lett.* 20 (2009) 985–989.
- [13] V. Pichon, Selective sample treatment using molecularly imprinted polymers, *J. Chromatogr. A.* 1152 (2007) 41–53.
- [14] J. Otero-Romaní, A. Moreda-Piñeiro, P. Bermejo-Barrera, A. Martín-Esteban, Inductively coupled plasma–optical emission spectrometry/mass spectrometry for the determination of Cu, Ni, Pb and Zn in seawater after ionic imprinted polymer based solid phase extraction, *Talanta.* 79 (2009) 723–729.
- [15] M.C. Barciela-Alonso, V. Plata-García, A. Rouco-López, A. Moreda-Piñeiro, P. Bermejo-Barrera, Ionic imprinted polymer based solid phase extraction for cadmium and lead preconcentration/determination in seafood, *Microchem. J.* 114 (2014) 106–110.
- [16] H. Liu, D. Kong, W. Sun, Q. Li, Z. Zhou, Z. Ren, Effect of anions on the polymerization and adsorption processes of Cu(II) ion-imprinted polymers, *Chem. Eng. J.* 303 (2016) 348–358.
- [17] R. Garcia, O. Vigneau, C. Pinel, M. Lemaire, Solid–Liquid Lanthanide Extraction with Ionic-Imprinted Polymers, *Sep. Sci. Technol.* 37 (2002) 2839–2857.
- [18] O. Vigneau, C. Pinel, M. Lemaire, Solid-Liquid Separation of Lanthanide/Lanthanide and Lanthanide/Actinide Using Ionic Imprinted Polymer Based on a DTPA Derivative, *Chem. Lett.* (2002) 202–202.
- [19] O. Vigneau, C. Pinel, M. Lemaire, Ionic imprinted resins based on EDTA and DTPA derivatives for lanthanides(III) separation, *Anal. Chim. Acta.* 435 (2001) 75–82.

- [20] P. Metilda, J. Mary Gladis, T. Prasada Rao, Influence of binary/ternary complex of imprint ion on the preconcentration of uranium(VI) using ion imprinted polymer materials, *Anal. Chim. Acta.* 512 (2004) 63–73.
- [21] J. Otero-Romani, A. Moreda-Pineiro, P. Bermejo-Barrera, A. Martin-Esteban, Synthesis, characterization and evaluation of ionic-imprinted polymers for solid-phase extraction of nickel from seawater, *Anal. Chim. Acta.* 630 (2008) 1–9.
- [22] C.R. Preetha, J.M. Gladis, T.P. Rao, G. Venkateswaran, Removal of Toxic Uranium from Synthetic Nuclear Power Reactor Effluents Using Uranyl Ion Imprinted Polymer Particles, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2012) 3070–3074.
- [23] S. Shirvani-Arani, S.J. Ahmadi, A. Bahrami-Samani, M. Ghannadi-Maragheh, Synthesis of nanopore samarium (III)-imprinted polymer for preconcentrative separation of samarium ions from other lanthanide ions via solid phase extraction, *Anal. Chim. Acta.* 623 (2008) 82–88.
- [24] L. Mergola, S. Scorrano, E. Bloise, M.P. Di Bello, M. Catalano, G. Vasapollo, R. Del Sole, Novel polymeric sorbents based on imprinted Hg(II)-diphenylcarbazone complexes for mercury removal from drinking water, *Polym. J.* 48 (2016) 73–79.
- [25] M. Shamsipur, J. Fasihi, A. Khanchi, R. Hassani, K. Alizadeh, H. Shamsipur, A stoichiometric imprinted chelating resin for selective recognition of copper(II) ions in aqueous media, *Anal. Chim. Acta.* 599 (2007) 294–301.
- [26] B. Gao, F. An, Y. Zhu, Novel surface ionic imprinting materials prepared via couple grafting of polymer and ionic imprinting on surfaces of silica gel particles, *Polymer.* 48 (2007) 2288–2297.
- [27] S. Sadeghi, A.A. Mofrad, Synthesis of a new ion imprinted polymer material for separation and preconcentration of traces of uranyl ions, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 966–976.
- [28] P. Sarabadani, M. Sadeghi, M. Payehghadr, Z. Es'haghi, Synthesis and characterization of a novel nanostructured ion-imprinted polymer for pre-concentration of Y(III) ions, *Anal. Methods.* 6 (2014) 741–749.
- [29] P. Sarabadani, M. Payehghadr, M. Sadeghi, K. Abbasi, F. Bolourinovin, Ion-imprinted polymeric nanoparticles as a novel sorbent to separate radioyttrium from Sr target, *Radiochim. Acta.* 101 (2013) 725–731.
- [30] A. Besharati-Seidani, M. Shamsipur, Ion-imprinted polymeric nanoparticles for fast and selective separation of lanthanum(III), *Microchim. Acta.* 182 (2015) 1747–1755.
- [31] R. Kala, V.M. Biju, T.P. Rao, Synthesis, characterization, and analytical applications of erbium(III) ion imprinted polymer particles prepared via γ -irradiation with different functional and crosslinking monomers, *Anal. Chim. Acta.* 549 (2005) 51–58.
- [32] K. Laatikainen, D. Udomsap, H. Siren, H. Brisset, T. Sainio, C. Branger, Effect of template ion–ligand complex stoichiometry on selectivity of ion-imprinted polymers, *Talanta.* 134 (2015) 538–545.
- [33] M. Fayazi, M. Ghanei-Motlagh, M.A. Taher, R. Ghanei-Motlagh, M.R. Salavati, Synthesis and application of a novel nanostructured ion-imprinted polymer for the preconcentration and determination of thallium(I) ions in water samples, *J. Hazard. Mater.* 309 (2016) 27–36.
- [34] B. Godlewska-zulkiewicz, B. Lesniewska, I. Wawreniuk, Assessment of ion imprinted polymers based on Pd(II) chelate complexes for preconcentration and FAAS determination of palladium, *Talanta.* 83 (2010) 596–604.
- [35] J.M. Gladis, T.P. Rao, Synthesis and Analytical Applications of Uranyl Ion Imprinted Polymer Particles, *Anal. Lett.* 36 (2003) 2107–2121.
- [36] Y. Zhai, Y. Liu, X. Chang, S. Chen, X. Huang, Selective solid-phase extraction of trace cadmium(II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer, *Anal. Chim. Acta.* 593 (2007) 123–128.
- [37] N.T. Hoai, D. Kim, Synthesis, structure, and selective separation behavior of copper-imprinted microporous polymethacrylate beads, *AIChE J.* 55 (2009) 3248–3254.
- [38] V.A. Kabanov, A.A. Efendiev, D.D. Orujev, Complex-forming polymeric sorbents with macromolecular arrangement favorable for ion sorption, *J. Appl. Polym. Sci.* 24 (1979) 259–267.

- [39] R. Garcia, C. Pinel, C. Madic, M. Lemaire, Ionic imprinting effect in gadolinium/lanthanum separation, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 8651–8654.
- [40] M. Kim, Y. Jiang, D. Kim, Zn²⁺-imprinted porous polymer beads: Synthesis, structure, and selective adsorption behavior for template ion, *React. Funct. Polym.* 73 (2013) 821–827.
- [41] S.J. Ahmadi, O. Noori-Kalkhoran, S. Shirvani-Arani, Synthesis and characterization of new ion-imprinted polymer for separation and preconcentration of uranyl (UO₂²⁺) ions, *J. Hazard. Mater.* 175 (n.d.) 193–197.
- [42] J.M. Gladis, T.P. Rao, Effect of Porogen Type on the Synthesis of Uranium Ion Imprinted Polymer Materials for the Preconcentration/Separation of Traces of Uranium, *Microchim. Acta.* 146 (2004) 251–258.
- [43] V. Lenoble, W. Meouche, K. Laatikainen, C. Garnier, H. Brisset, A. Margailan, C. Branger, Assessment and modelling of Ni(II) retention by an ion-imprinted polymer: Application in natural samples, *J. Colloid Interface Sci.* 448 (2015) 473–481.
- [44] M. Randhawa, I. Gartner, C. Becker, J. Student, M. Chai, A. Mueller, Imprinted polymers for water purification, *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (2007) 3321–3326.
- [45] M. Anda, R. Say, A. Denizli, Molecular recognition based cadmium removal from human plasma, *J. Chromatogr. B.* 811 (2004) 119–126.
- [46] S. Walas, A. Tobiasz, M. Gawin, B. Trzewik, M. Strojny, H. Mrowiec, Application of a metal ion-imprinted polymer based on salen–Cu complex to flow injection preconcentration and FAAS determination of copper, *Talanta.* 76 (2008) 96–101.
- [47] N.A.S. Khairi, N.A. Yusof, A.H. Abdullah, F. Mohammad, Removal of Toxic Mercury from Petroleum Oil by Newly Synthesized Molecularly-Imprinted Polymer, *Int. J. Mol. Sci.* 16 (2015) 10562–10577.
- [48] H. Faghihian, F.G. Adivi, Separation and Pre-Concentration of Cu(II) Ions by a Synthesized Ion-Imprinted Polymer, *Adsorpt. Sci. Technol.* 30 (2012) 205–215.
- [49] S.C.L. Pinheiro, A.B. Descalzo, I.M.R. Jr, G. Orellana, M.C. Moreno-Bondi, Fluorescent ion-imprinted polymers for selective Cu(II) optosensing, *Anal. Bioanal. Chem.* 402 (2011) 3253–3260.
- [50] S. Ashraf, A. Cluley, C. Mercado, A. Mueller, Imprinted polymers for the removal of heavy metal ions from water, *Water Sci. Technol.* 64 (2011) 1325–1332.
- [51] M. Ghanei-Motlagh, M.A. Taher, A. Heydari, R. Ghanei-Motlagh, V.K. Gupta, A novel voltammetric sensor for sensitive detection of mercury(II) ions using glassy carbon electrode modified with graphene-based ion imprinted polymer, *Mater. Sci. Eng. C.* 63 (2016) 367–375.
- [52] M. Roushani, T.M. Beygi, Z. Saedi, Synthesis and application of ion-imprinted polymer for extraction and pre-concentration of iron ions in environmental water and food samples, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 153 (2016) 637–644.
- [53] H. Yavuz, R. Say, A. Denizli, Iron removal from human plasma based on molecular recognition using imprinted beads, *Mater. Sci. Eng. C.* 25 (2005) 521–528.
- [54] W. Kuchen, J. Schram, Metal-Ion-Selective Exchange Resins by Matrix Imprint with Methacrylates, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1695–1697.
- [55] R. Say, E. Birlik, A. Ersöz, F. Yılmaz, T. Gedikbey, A. Denizli, Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads, *Anal. Chim. Acta.* 480 (2003) 251–258.
- [56] N. Tajodini, A. Moghimi, Preconcentration and Determination of Ultra Trace Cobalt(II) in Water Samples Using Co(II)-Imprinted Diazoaminobenzene-Vinylpyridine Copolymers, *Asian J. Chem.* 22 (2010) 3335–3344.
- [57] S. Aslıyüce, N. Bereli, L. Uzun, M.A. Onur, R. Say, A. Denizli, Ion-imprinted supermacroporous cryogel, for in vitro removal of iron out of human plasma with beta thalassemia, *Sep. Purif. Technol.* 73 (2010) 243–249.
- [58] M. Fayazi, M.A. Taher, D. Afzali, A. Mostafavi, M. Ghanei-Motlagh, Synthesis and application of novel ion-imprinted polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective solid phase extraction of lead(II) ions, *Mater. Sci. Eng. C.* 60 (2016) 365–373.
- [59] G.Z. Kyzas, D.N. Bikiaris, Characterization of binding properties of silver ion-imprinted polymers with equilibrium and kinetic models, *J. Mol. Liq.* 212 (2015) 133–141.

- [60] E.Ç. Demiralay, M. Andac, R. Say, G. Alsancak, A. Denizli, Nickel(II)-imprinted monolithic columns for selective nickel recognition, *J. Appl. Polym. Sci.* 117 (2010) 3704–3714.
- [61] T. Rosatzin, L.I. Andersson, W. Simon, K. Mosbach, Preparation of Ca²⁺ selective sorbents by molecular imprinting using polymerisable ionophores, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* (1991) 1261–1265.
- [62] G.D. Saunders, S.P. Foxon, P.H. Walton, M.J. Joyce, S.N. Port, A selective uranium extraction agent prepared by polymer imprinting, *Chem. Commun.* (2000) 273–274.
- [63] S. Güney, O. Güney, A novel electrochemical sensor for selective determination of uranyl ion based on imprinted polymer sol–gel modified carbon paste electrode, *Sens. Actuators B Chem.* 231 (2016) 45–53.
- [64] Y. Liu, X. Chang, S. Wang, Y. Guo, B. Din, S. Meng, Solid-phase extraction and preconcentration of cadmium(II) in aqueous solution with Cd(II)-imprinted resin (poly-Cd(II)-DAAB-VP) packed columns, *Anal. Chim. Acta.* 519 (2004) 173–179.
- [65] M. Andaç, E. Özyapı, S. Şenel, R. Say, A. Denizli, Ion-Selective Imprinted Beads for Aluminum Removal from Aqueous Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 1780–1786.
- [66] A.H. Demircelik, M. Andac, C.A. Andac, R. Say, A. Denizli, Molecular recognition-based detoxification of aluminum in human plasma, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 20 (2009) 1235–1258.
- [67] H. Chen, M.M. Olmstead, R.L. Albright, J. Devenyi, R.H. Fish, Metal-Ion-Templated Polymers: Synthesis and Structure of N-(4-Vinylbenzyl)-1,4,7-Triazacyclononanezinc(II) Complexes, Their Copolymerization with Divinylbenzene, and Metal-Ion Selectivity Studies of the Demetalated Resins—Evidence for a Sandwich Complex in the Polymer Matrix, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 642–645.
- [68] Y. Liu, X. Chang, D. Yang, Y. Guo, S. Meng, Highly selective determination of inorganic mercury(II) after preconcentration with Hg(II)-imprinted diazoaminobenzene–vinylpyridine copolymers, *Anal. Chim. Acta.* 538 (2005) 85–91.
- [69] J. Liu, X. Yang, X. Cheng, Y. Peng, H. Chen, Synthesis and application of ion-imprinted polymer particles for solid-phase extraction and determination of trace scandium by ICP-MS in different matrices, *Anal. Methods.* 5 (2013) 1811.
- [70] J. Fasihi, M. Shamsipur, A. Khanchi, M. Mahani, K. Ashtari, Imprinted polymer grafted from silica particles for on-line trace enrichment and ICP OES determination of uranyl ion, *Microchem. J.* 126 (2016) 316–321.
- [71] A. Darroudi, M.H.A. Zavar, M. Chamsaz, G. Zohuri, N. Ashraf, Ion-imprinted polymer mini-column for on-line preconcentration of thallium(III) and its determination by flame atomic absorption spectrometry, *Anal. Methods.* 4 (2012) 3798–3803.
- [72] S. Büyüktiryaki, R. Say, A. Ersöz, E. Birlik, A. Denizli, Selective preconcentration of thorium in the presence of UO₂²⁺, Ce³⁺ and La³⁺ using Th(IV)-imprinted polymer, *Talanta.* 67 (2005) 640–645.
- [73] S. Daniel, R.S. Praveen, T.P. Rao, Ternary ion-association complex based ion imprinted polymers (IIPs) for trace determination of palladium(II) in environmental samples, *Anal. Chim. Acta.* 570 (2006) 79–87.
- [74] A.-S. Chauvin, J.-C.G. Bünzli, F. Bochud, R. Scopelliti, P. Froidevaux, Use of Dipicolinate-Based Complexes for Producing Ion-Imprinted Polystyrene Resins for the Extraction of Yttrium-90 and Heavy Lanthanide Cations, *Chem. – Eur. J.* 12 (2006) 6852–6864.
- [75] J. Pan, S. Wang, R. Zhang, A novel Pb(II)-imprinted IPN for selective preconcentration of lead from water and sediments, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 86 (2006) 855–865.
- [76] N. Zhang, B. Hu, C. Huang, A new ion-imprinted silica gel sorbent for on-line selective solid-phase extraction of dysprosium(III) with detection by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta.* 597 (2007) 12–18.
- [77] X. Chang, N. Jiang, H. Zheng, Q. He, Z. Hu, Y. Zhai, Y. Cui, Solid-phase extraction of iron(III) with an ion-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique, *Talanta.* 71 (2007) 38–43.

- [78] S. Wang, R. Zhang, Selective Solid-Phase Extraction of Trace Copper Ions in Aqueous Solution with a Cu(II)-Imprinted Interpenetrating Polymer Network Gel Prepared by Ionic Imprinted Polymer (IIP) Technique, *Microchim. Acta.* 154 (2006) 73–80.
- [79] S. Özkara, R. Say, C. Andaç, A. Denizli, An Ion-Imprinted Monolith for in Vitro Removal of Iron out of Human Plasma with Beta Thalassemia, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 7849–7856.
- [80] Y. Zhai, D. Yang, X. Chang, Y. Liu, Q. He, Selective enrichment of trace copper(II) from biological and natural water samples by SPE using ion-imprinted polymer, *J. Sep. Sci.* 31 (2008) 1195–1200.
- [81] M. Saraji, H. Yousefi, S. Meghdadi, Preparation and evaluation of an ion imprinted sol–gel material for selective solid-phase extraction of Ni(II), *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 89 (2009) 305–317.
- [82] H. Ebrahimzadeh, E. Moazzen, M.M. Amini, O. Sadeghi, Novel ion imprinted polymer coated multiwalled carbon nanotubes as a high selective sorbent for determination of gold ions in environmental samples, *Chem. Eng. J.* 215-216 (2013) 315–321.
- [83] H.R. Rajabi, M. Shamsipur, M.M. Zahedi, M. Roushani, On-line flow injection solid phase extraction using imprinted polymeric nanobeads for the preconcentration and determination of mercury ions, *Chem. Eng. J.* 259 (2015) 330–337.
- [84] P.G. Krishna, J.M. Gladis, T.P. Rao, G.R. Naidu, Selective recognition of neodymium (III) using ion imprinted polymer particles, *J. Mol. Recognit.* 18 (2005) 109–116.
- [85] M. Kato, H. Nishide, E. Tsuchida, T. Sasaki, Complexation of metal ion with poly(1-vinylimidazole) resin prepared by radiation-induced polymerization with template metal ion, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 19 (1981) 1803–1809.
- [86] A. Tobiasz, S. Walas, B. Trzewik, P. Grzybek, M.M. Zaitz, M. Gawin, H. Mrowiec, Cu(II)-imprinted styrene–divinylbenzene beads as a new sorbent for flow injection-flame atomic absorption determination of copper, *Microchem. J.* 93 (2009) 87–92.
- [87] D. Singh, S. Mishra, Synthesis of a New Cu(II)-Ion Imprinted Polymer for Solid Phase Extraction and Preconcentration of Cu(II), *Chromatographia.* 70 (2009) 1539–1545.
- [88] G. Wu, G. Song, D. Wu, Y. Shen, Z. Wang, C. He, Synthesis of ion-imprinted mesoporous silica gel sorbent for selective adsorption of copper ions in aqueous media, *Microchim. Acta.* 171 (2010) 203–209.
- [89] Z. Wang, G. Wu, M. Wang, C. He, An imprinted organic–inorganic hybrid sorbent for selective separation of copper ion from aqueous solution, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 2694–2699.
- [90] A. Ersöz, R. Say, A. Denizli, Ni(II) ion-imprinted solid-phase extraction and preconcentration in aqueous solutions by packed-bed columns, *Anal. Chim. Acta.* 502 (2004) 91–97.
- [91] J. Otero-Romani, A. Moreda-Pineiro, P. Bermejo-Barrera, A. Martin-Esteban, Ionic imprinted polymer for nickel recognition by using the bi-functionalized 5-vinyl-8-hydroxyquinoline as a monomer: Application as a new solid phase extraction support, *Microchem. J.* 93 (2009) 225–231.
- [92] N. Garcia-Otero, C. Teijeiro-Valino, J. Otero-Romani, E. Pena-Vazquez, A. Moreda-Pineiro, P. Bermejo-Barrera, On-line ionic imprinted polymer selective solid-phase extraction of nickel and lead from seawater and their determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 395 (2009) 1107–1115.
- [93] J. Otero-Romani, A. Moreda-Pineiro, P. Bermejo-Barrera, A. Martin-Esteban, Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry/mass spectrometry for the determination of Cu, Ni, Pb and Zn in seawater after ionic imprinted polymer based solid phase extraction, *Talanta.* 79 (2009) 723–729.
- [94] M. Saraji, H. Yousefi, Selective solid-phase extraction of Ni(II) by an ion-imprinted polymer from water samples, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 1152–1157.
- [95] L.R. Nacano, M.G. Segatelli, C.R.T. Tarley, Selective sorbent enrichment of nickel ions from aqueous solutions using a hierarchically hybrid organic-inorganic polymer based on double imprinting concept, *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 419–430.
- [96] D.K. Singh, S. Mishra, Synthesis, characterization and removal of Cd(II) using Cd(II)-ion imprinted polymer, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1547–1551.

- [97] M.G. Segatelli, V.S. Santos, A.B.T. Presotto, I.V.P. Yoshida, C.R.T. Tarley, Cadmium ion-selective sorbent preconcentration method using ion imprinted poly(ethylene glycol dimethacrylate-co-vinylimidazole), *React. Funct. Polym.* 70 (2010) 325–333.
- [98] M. Gawin, J. Konefal, B. Trzewik, S. Walas, A. Tobiasz, H. Mrowiec, E. Witek, Preparation of a new Cd(II)-imprinted polymer and its application to determination of cadmium(II) via flow-injection-flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*. 80 (2010) 1305–1310.
- [99] J. Wang, F. Liu, Synthesis and application of ion-imprinted interpenetrating polymer network gel for selective solid phase extraction of Cd²⁺, *Chem. Eng. J.* 242 (2014) 117–126.
- [100] X. Cai, J. Li, Z. Zhang, F. Yang, R. Dong, L. Chen, Novel Pb²⁺ Ion Imprinted Polymers Based on Ionic Interaction via Synergy of Dual Functional Monomers for Selective Solid-Phase Extraction of Pb²⁺ in Water Samples, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 305–313.
- [101] X. Zhu, Y. Cui, X. Chang, X. Zou, Z. Li, Selective solid-phase extraction of lead(II) from biological and natural water samples using surface-grafted lead(II)-imprinted polymers, *Microchim. Acta*. 164 (2009) 125–132.
- [102] Y. Liu, Y. Zai, X. Chang, Y. Guo, S. Meng, F. Feng, Highly selective determination of methylmercury with methylmercury-imprinted polymers, *Anal. Chim. Acta*. 575 (2006) 159–165.
- [103] Z. Wang, G. Wu, C. He, Ion-imprinted thiol-functionalized silica gel sorbent for selective separation of mercury ions, *Microchim. Acta*. 165 (2008) 151–157.
- [104] M. Soleimani, M.G. Afshar, Highly selective solid phase extraction of mercury ion based on novel ion imprinted polymer and its application to water and fish samples, *J. Anal. Chem.* 70 (2014) 5–12.
- [105] S. Xu, L. Chen, J. Li, Y. Guan, H. Lu, Novel Hg²⁺-imprinted polymers based on thymine–Hg²⁺–thymine interaction for highly selective preconcentration of Hg²⁺ in water samples, *J. Hazard. Mater.* 237–238 (2012) 347–354.
- [106] D.K. Singh, S. Mishra, Synthesis and characterization of Fe(III)-ion imprinted polymer for recovery of Fe(III) from water samples, *J. Sci. Ind. Res.* 69 (2010) 767–772.
- [107] Q. He, X. Chang, Q. Wu, X. Huang, Z. Hu, Y. Zhai, Synthesis and applications of surface-grafted Th(IV)-imprinted polymers for selective solid-phase extraction of thorium(IV), *Anal. Chim. Acta*. 605 (2007) 192–197.
- [108] C. Lin, H. Wang, Y. Wang, Z. Cheng, Selective solid-phase extraction of trace thorium(IV) using surface-grafted Th(IV)-imprinted polymers with pyrazole derivative, *Talanta*. 81 (2010) 30–36.
- [109] H. Zheng, Z. De, W.Y. Wang, Y.Q. Fan, J. Li, H.P. Han, Highly selective determination of palladium(II) after preconcentration using Pd(II)-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique, *Microchim. Acta*. 157 (2007) 7–11.
- [110] S.Y. Bae, G.L. Southard, G.M. Murray, Molecularly imprinted ion exchange resin for purification, preconcentration and determination of UO₂²⁺ by spectrophotometry and plasma spectrometry, *Anal. Chim. Acta*. 397 (1999) 173–181.
- [111] R. Kala, T. Prasada Rao, Ion imprinted polymer particles for separation of yttrium from selected lanthanides, *J. Sep. Sci.* 29 (2006) 1281–1287.
- [112] J. Zhao, B. Han, Y. Zhang, D. Wang, Synthesis of Zn(II) ion-imprinted solid-phase extraction material and its analytical application, *Anal. Chim. Acta*. 603 (2007) 87–92.
- [113] F. An, B. Gao, Adsorption characteristics of Cr(III) ionic imprinting polyamine on silica gel surface, *Desalination*. 249 (2009) 1390–1396.
- [114] B. Leśniewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, A.Z. Wilczewska, Separation and preconcentration of trace amounts of Cr(III) ions on ion imprinted polymer for atomic absorption determinations in surface water and sewage samples, *Microchem. J.* 105 (2012) 88–93.
- [115] B. Godlewska-Żyłkiewicz, E. Zambrzycka, B. Leśniewska, A.Z. Wilczewska, Separation of ruthenium from environmental samples on polymeric sorbent based on imprinted Ru(III)-allyl acetoacetate complex, *Talanta*. 89 (2012) 352–359.
- [116] E. Zambrzycka, B. Godlewska-Żyłkiewicz, A new ion imprinted polymer based on Ru(III)-thiobarbituric acid complex for solid phase extraction of ruthenium(III) prior to its determination by ETAAS, *Microchim. Acta*. 181 (2014) 1019–1027.

- [117] H. Ebrahimzadeh, E. Moazzen, M. M.Amini, O. Sadeghi, Novel ion-imprinted polymer coated on nanoporous silica as a highly selective sorbent for the extraction of ultratrace quantities of gold ions from mine stone samples, *Microchim. Acta.* 180 (2013) 445–451.
- [118] X. Chang, X. Wang, N. Jiang, Q. He, Y. Zhai, X. Zhu, Z. Hu, Silica gel surface-imprinted solid-phase extraction of Zr(IV) from aqueous solutions, *Microchim. Acta.* 162 (2008) 113–119.
- [119] B. Yang, T. Zhang, W. Tan, P. Liu, Z. Ding, Q. Cao, Determination of rhodium by resonance light-scattering technique coupled with solid phase extraction using Rh(III) ion-imprinted polymers as sorbent, *Talanta.* 105 (2013) 124–130.
- [120] M. Li, C. Feng, M. Li, Q. Zeng, Q. Gan, Synthesis and application of a surface-grafted In (III) ion-imprinted polymer for selective separation and pre-concentration of indium (III) ion from aqueous solution, *Hydrometallurgy.* 154 (2015) 63–71.
- [121] Z. Zhang, H. Zhang, Y. Hu, X. Yang, S. Yao, Novel surface molecularly imprinted material modified multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbent for selective extraction gallium ion from fly ash, *Talanta.* 82 (2010) 304–311.
- [122] Y.-K. Tsoi, Y.-M. Ho, K.S.-Y. Leung, Selective recognition of arsenic by tailoring ion-imprinted polymer for ICP-MS quantification, *Talanta.* 89 (2012) 162–168.
- [123] E. Birlik, A. Ersöz, A. Denizli, R. Say, Preconcentration of copper using double-imprinted polymer via solid phase extraction, *Anal. Chim. Acta.* 565 (2006) 145–151.
- [124] S. Daniel, P.E.J. Babu, T.P. Rao, Preconcentrative separation of palladium(II) using palladium(II) ion-imprinted polymer particles formed with different quinoline derivatives and evaluation of binding parameters based on adsorption isotherm models, *Talanta.* 65 (2005) 441–452.
- [125] C.R. Preetha, J.M. Gladis, T.P. Rao, G. Venkateswaran, Removal of toxic uranium from synthetic nuclear power reactor effluents using uranyl ion imprinted polymer particles, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 3070–3074.
- [126] V.M. Biju, J.M. Gladis, T.P. Rao, Ion imprinted polymer particles: synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical applications, *Anal. Chim. Acta.* 478 (2003) 43–51.
- [127] V.M. Biju, J.M. Gladis, T.P. Rao, Effect of γ -irradiation of ion imprinted polymer (IIP) particles for the preconcentrative separation of dysprosium from other selected lanthanides, *Talanta.* 60 (2003) 747–754.
- [128] Y. Fujii, H. Maie, S. Kumagai, T. Sugai, Preparation of Palladium(II) and Copper(II) Selective Chelating Resin Bearing 2-Acetylphenol Ligand., *Chem. Lett.* (1992) 995–998.
- [129] H. Ebrahimzadeh, A.A. Asgharinezhad, E. Moazzen, M.M. Amini, O. Sadeghi, A magnetic ion-imprinted polymer for lead(II) determination: A study on the adsorption of lead(II) by beverages, *J. Food Compos. Anal.* 41 (2015) 74–80.
- [130] M. Behbahani, A. Bagheri, M. Taghizadeh, M. Salarian, O. Sadeghi, L. Adlnasab, K. Jalali, Synthesis and characterisation of nano structure lead (II) ion-imprinted polymer as a new sorbent for selective extraction and preconcentration of ultra trace amounts of lead ions from vegetables, rice, and fish samples, *Food Chem.* 138 (2013) 2050–2056.
- [131] S. Daniel, J.M. Gladis, T.P. Rao, Synthesis of imprinted polymer material with palladium ion nanopores and its analytical application, *Anal. Chim. Acta.* 488 (2003) 173–182.
- [132] R. Kala, J. Mary Gladis, T. Prasada Rao, Preconcentrative separation of erbium from Y, Dy, Ho, Tb and Tm by using ion imprinted polymer particles via solid phase extraction, *Anal. Chim. Acta.* 518 (2004) 143–150.
- [133] K. Ramakrishnan, T.P. Rao, Ion Imprinted Polymer Solid Phase Extraction (IIP-SPE) for Preconcentrative Separation of Erbium(III) From Adjacent Lanthanides and Yttrium, *Sep. Sci. Technol.* 41 (2006) 233–246.
- [134] M. Hossein Beyki, F. Shemirani, M. Shirkhodaie, Aqueous Co(II) adsorption using 8-hydroxyquinoline anchored γ -Fe₂O₃@chitosan with Co(II) as imprinted ions, *Int. J. Biol. Macromol.* 87 (2016) 375–384.
- [135] M. Behbahani, M. Salarian, A. Bagheri, H. Tabani, F. Omid, A. Fakhari, Synthesis, characterization and analytical application of Zn(II)-imprinted polymer as an efficient solid-phase

- extraction technique for trace determination of zinc ions in food samples, *J. Food Compos. Anal.* 34 (2014) 81–89.
- [136] Ö. Saatçılar, N. Şatıroğlu, R. Say, S. Bektaş, A. Denizli, Binding behavior of Fe³⁺ ions on ion-imprinted polymeric beads for analytical applications, *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2006) 3520–3528.
- [137] M. Zhang, Z. Zhang, Y. Liu, X. Yang, L. Luo, J. Chen, S. Yao, Preparation of core–shell magnetic ion-imprinted polymer for selective extraction of Pb(II) from environmental samples, *Chem. Eng. J.* 178 (2011) 443–450.
- [138] M.J. Kuras, E. Więckowska, Synthesis and characterization of a new copper(II) ion-imprinted polymer, *Polym. Bull.* 72 (2015) 3227–3240.
- [139] J. Wang, Z. Li, Enhanced selective removal of Cu(II) from aqueous solution by novel polyethylenimine-functionalized ion imprinted hydrogel: Behaviors and mechanisms, *J. Hazard. Mater.* 300 (2015) 18–28.
- [140] F. Liu, Y. Liu, Y. Xu, L. Ni, X. Meng, Z. Hu, G. Zhong, M. Meng, Y. Wang, J. Han, Efficient static and dynamic removal of Sr(II) from aqueous solution using chitosan ion-imprinted polymer functionalized with dithiocarbamate, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 1061–1071.
- [141] N. Jiang, X. Chang, H. Zheng, Q. He, Z. Hu, Selective solid-phase extraction of nickel(II) using a surface-imprinted silica gel sorbent, *Anal. Chim. Acta.* 577 (2006) 225–231.
- [142] Q. Li, H. Liu, T. Liu, M. Guo, B. Qing, X. Ye, Z. Wu, Strontium and calcium ion adsorption by molecularly imprinted hybrid gel, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 401–407.
- [143] E. Zambrzycka, D. Roszko, B. Leśniewska, A.Z. Wilczewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Studies of ion-imprinted polymers for solid-phase extraction of ruthenium from environmental samples before its determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 66 (2011) 508–516.
- [144] B. Yang, T. Zhang, W. Tan, P. Liu, Z. Ding, Q. Cao, Determination of rhodium by resonance light-scattering technique coupled with solid phase extraction using Rh(III) ion-imprinted polymers as sorbent, *Talanta.* 105 (2013) 124–130.
- [145] D.K. Singh, S. Mishra, Synthesis, characterization and analytical applications of Ni(II)-ion imprinted polymer, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 7632–7637.
- [146] M. Behbahani, M. Taghizadeh, A. Bagheri, H. Hosseini, M. Salarian, A. Tootoonchi, A nanostructured ion-imprinted polymer for the selective extraction and preconcentration of ultra-trace quantities of nickel ions, *Microchim. Acta.* 178 (2012) 429–437.
- [147] T. Alizadeh, An imprinted polymer for removal of Cd²⁺ from water samples: Optimization of adsorption and recovery steps by experimental design, *Chin. J. Polym. Sci.* 29 (n.d.) 658–669.
- [148] M. Andaç, S. Mirel, S. Şenel, R. Say, A. Ersöz, A. Denizli, Ion-imprinted beads for molecular recognition based mercury removal from human serum, *Int. J. Biol. Macromol.* 40 (2007) 159–166.
- [149] V. Yılmaz, Z. Arslan, O. Hazer, H. Yılmaz, Selective solid phase extraction of copper using a new Cu(II)-imprinted polymer and determination by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), *Microchem. J.* 114 (2014) 65–72.
- [150] H.R. Rajabi, S. Razmpour, Synthesis, characterization and application of ion imprinted polymeric nanobeads for highly selective preconcentration and spectrophotometric determination of Ni²⁺ ion in water samples, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 153 (2016) 45–52.
- [151] G. Vasapollo, R.D. Sole, L. Mergola, M.R. Lazzoi, A. Scardino, S. Scorrano, G. Mele, Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective, *Int. J. Mol. Sci.* 12 (2011) 5908–5945.
- [152] S. Özkara, M. Andaç, V. Karakoç, R. Say, A. Denizli, Ion-imprinted PHEMA based monolith for the removal of Fe³⁺ ions from aqueous solutions, *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 1829–1836.

III.3 Les IIP spécifiques aux lanthanides : Ln-IIP

Parmi les très nombreux articles déjà parus sur les IIP, il en existe un certain nombre, assez faible en pourcentage, dédié aux IIP spécifiques aux lanthanides. Bien qu'à la base ces supports aient été destinés à l'extraction des lanthanides de matrices complexes, d'autres applications comme celle des capteurs sont également apparues ces dernières années [28–32]. Dans le cadre de ce manuscrit, seul les IIP utilisés dans le domaine du traitement de l'échantillon seront présentés. Le Tableau II.2 présente les conditions de synthèse de ces IIP ainsi que les conditions de leur caractérisation et leurs performances du point de vue capacité, facteur d'enrichissement et application aux échantillons réels.

III.3.1 Synthèse des Ln-IIP

Dans la littérature, les IIP spécifiques aux lanthanides ont été obtenus soit par polymérisation radicalaire, soit par procédé sol-gel permettant d'avoir des « polymères » inorganiques. Le choix des réactifs (monomère, réticulant et porogène) pour ces deux méthodes de polymérisation est important puisqu'il détermine les performances de l'IIP obtenu.

III.3.1.1 Les ligands

Comme le montre le Tableau II.2, l'approche de piégeage a été très largement utilisée pour la synthèse des REE-IIP, par voie radicalaire classique, suivant une polymérisation en masse [33–43], ou par précipitation [44–46]. Le premier IIP obtenu selon cette approche a été décrit en 2003 par Prasada Rao et al. Il s'agit du Dy-IIP reposant sur l'utilisation du 5,7-dichlorohydroxyquinolin-8-ol (DCQ) comme ligand non vinylique [33]. Ce ligand a ensuite été utilisé par cette équipe à de nombreuses reprises et avec différents ions lanthanide empreintes, puis par d'autres équipes pour la synthèse d'IIP spécifiques à Er^{3+} [35–37], Nd^{3+} [39,41] et Sm^{3+} [40]. Le ratio molaire de Ln^{3+} : DCQ a été dans tous les exemples égal à 1: 3, sauf dans le cas de Dy-IIP où il était de 1:2 [33]. La complexation de l'ion empreinte avec le DCQ a été généralement réalisée en présence de 4-VP. Shirvani et al. ont synthétisé des Sm-IIP à base de complexes binaires (Sm-DCQ ou Sm-4-VP) et d'un complexe ternaire (Sm-DCQ-4-VP) [40]. Les IIP synthétisés avec les complexes binaires ont montré en milieu pur et en batch de faibles rendements d'extraction contrairement à celui synthétisé en présence du complexe ternaire. Il a aussi été observé que l'IIP obtenu en absence de 4-VP était très hydrophobe, empêchant sa bonne mise en contact avec la solution étudiée. La présence de la 4-VP permet donc de diminuer l'hydrophobie du polymère et d'améliorer les rendements d'extraction. La stœchiométrie du complexe ternaire impliquant Ln^{3+} /DCQ/4-VP a été déterminée par Kala et al. à l'aide de la méthode de ratio molaire et celle de la variation continue [36]. Les deux méthodes ont permis de définir un ratio molaire de 1/3/2 pour Ln^{3+} /DCQ/4-VP. D'autres ligands qui n'ont pas de fonction vinylique ont aussi été utilisés, comme le 1,4- l'acétylacétone pour la synthèse d'un Lu-IIP [42] et 2,2':6',6''-terpyridine (terpy) dans le cas de La-IIP [47].

Afin de s'assurer du bon piégeage de tous ces ligands non vinyliques, et donc non liés de manière covalente à la matrice de polymère, plusieurs techniques (spectroscopie infrarouge, analyse thermogravimétrique, analyse thermodifférentielle, UV-Vis, analyse multiélémentaire, chromatographie sur couche mince) ont été utilisées. Toutes ces études ont montré que le ligand d'intérêt n'a pas été perdu lors de l'élimination de l'ion empreinte ce qui semble prouver le potentiel de cette technique.

La synthèse d'un IIP par immobilisation chimique, contrairement à l'approche précédente par piégeage, est exempte de tout risque de perte des ligands puisqu'elle ne se base que sur des monomères ou des ligands qui ont des fonctions vinyliques et qui sont donc immobilisés dans la matrice de polymère par liaisons covalentes. Dans la littérature, le seul monomère commercialisé qui a été utilisé pour synthétiser un IIP spécifique aux lanthanides a été l'acide acrylique (AA) [48], qui est souvent utilisé pour la synthèse des MIP. Ensuite, d'autres ligands qui ont été obtenus par synthèse organique mais ne sont pas commercialisés ont été utilisés comme les dérivés d'EDTA et de DTPA [48–51] et l'acide N-méthacryloylamido folique [52].

La première étude qui s'est intéressée à l'étude d'un Ln-IIP selon l'approche d'immobilisation chimique a été réalisée en 1998 par l'équipe de Lemaire et al. [48]. Pour cela, la synthèse d'un Gd-IIP a été faite dans un mélange méthanol/eau (8/2), en utilisant AA comme ligand et le styrène et le DVB comme monomère et agent réticulant. L'IIP synthétisé selon le ratio styrène/DVB optimum a été caractérisé en batch et a donné des rendements d'extraction de 79 % et 57 % respectivement pour les ions Gd^{3+} et La^{3+} alors que le NIP n'a retenu aucun de ces deux cations, ce qui démontre une très bonne sélectivité de ces supports imprimés. Un autre Gd-IIP synthétisé en utilisant cette fois un dérivé de DTPA comme ligand a présenté des rendements d'extraction de 89 % et 67 % respectivement pour les ions Gd^{3+} et La^{3+} [50]. Cependant, ces deux lanthanides ont été retenus par des interactions non spécifiques puisqu'ils ont présentés respectivement des rendements d'extraction de 85 % et 60 % sur le NIP. Cela peut être expliqué par la grande affinité du DTPA envers les lanthanides ce qui favorise les interactions non spécifiques.

L'approche basée sur la réticulation de longues chaînes de polymères comportant des groupements complexants a été appliquée pour la synthèse de Ce-IIP par [53–55] en utilisant le chitosane, un polysaccharide qui possède des groupements amines et hydroxyles pouvant complexer les lanthanides. Ces IIP ont été obtenus par impression de surface. Un Ce-IIP, a été synthétisé en fonctionnalisant la surface de l'attapulgite, utilisé comme un matériel sacrificiel, en présence de chitosane [55]. Après l'élimination des ions empreinte, l'attapulgite a été dissoute donnant lieu à des particules d'IIP creuses. L'IIP et son NIP ont été caractérisés en batch en milieu pur, et des rendements d'extraction des ions Ce^{3+} de $100,4 \pm 0,2$ et $73,2 \pm 0,1$ % ($n=6$) ont été respectivement obtenus avec les deux supports. Cela démontre donc une faible sélectivité. Ce manque de sélectivité a aussi été observé avec Dy-IIP synthétisé par impression de surface d'un gel de silice en utilisant le thényltrifluoroacétane comme agent complexant [56].

III.3.1.2 Monomère et réticulant

L'étape de polymérisation a été souvent effectuée en utilisant un couple de monomère/réticulant, bien que pour quelques Ln-IIP, un monomère, autre que le monomère complexant, n'a pas été ajouté [42,47,52]. Styrène/DVB [33,34,37,39–41,48] et MMA/EGDMA [35–37] sont les couples monomère/réticulant les plus utilisés pour la synthèse des Ln-IIP.

L'influence de la nature du monomère et du réticulant sur la sélectivité et la capacité d'un IIP synthétisé avec Er^{3+} a été étudiée par Prasada Rao et al. [36]. Pour cela, trois IIP ont été synthétisés dans le 2-méthoxyéthanol avec DCQ et 4-VP comme ligands et en variant les couples monomère/réticulant : HEMA/EGDMA, MMA/EGDMA et styrène/DVB. Une capacité plus élevée ($283 \mu\text{mol g}^{-1}$) et de meilleurs rendements d'extraction en milieu pur de l'IIP vis-à-vis de l'ion empreinte par rapport aux autres

lanthanides ont été obtenus avec le couple styrène/DVB. Cependant, une meilleure sélectivité a été obtenue avec le couple MMA/EGDMA puisque les rendements d'extraction des ions Er^{3+} ont été respectivement de 88 et 66 % avec l'IIP et le NIP contre 99 et 86 % lorsque le couple styrène/DVB avait été utilisé.

Shirvani et al. ont étudié l'influence du ratio styrène/DVB sur la rétention et la sélectivité d'un Sm-IIP obtenu à partir d'un complexe ternaire $(\text{Sm}(\text{DCQ})_3(4\text{-VP})_2$ [40]. Il a été montré que si le ratio molaire de styrène: DVB est supérieur à 1, la structure du polymère obtenu n'est pas rigide et les rendements d'extraction de Sm^{3+} sont respectivement de 60 et 45% sur l'IIP et le NIP. Par contre, si ce ratio est inférieur à 1, l'IIP obtenu est très rigide mais la forte réticulation empêche également la rétention des ions cibles. Le ratio molaire de styrène:DVB sélectionné a alors été égal à 1 menant à des rendements d'extraction de Sm^{3+} de 98 et 70 % sur l'IIP et son NIP dans l'eau pure, et donc à une faible sélectivité. Il est à noter qu'aucune donnée n'a été rapportée sur la répétabilité des procédures d'extraction avec Sm-IIP.

III.3.1.3 Porogène

Comme il a été montré dans la revue, le solvant utilisé pour réaliser le complexe et/ou la polymérisation a également un effet sur la sélectivité des supports imprimés. Dans le cas des Ln-IIP, la complexation et la polymérisation a été soit réalisée dans le même solvant [35–40,42,47,48], soit dans deux solvant différents [33,34,41,52,56,57]. Les porogènes les plus utilisés pour la synthèse des Ln-IIP ont été le 2-méthoxyéthanol [35–40] et le méthanol [42,50,52]. Le premier a été souvent utilisé dans l'approche de piégeage selon une polymérisation en masse. Malheureusement, il n'y a aucune étude qui s'est intéressée à l'étude de l'influence du porogène sur les performances d'un Ln-IIP. Shamsipur et al. ont tout de même recommandé l'utilisation d'un porogène de polarité moyenne à élevée comme l'acetonitrile, DMF et DMSO [47]. Ces auteurs ont ainsi utilisé le DMF pour la synthèse de La-IIP à base de 2,2':6',6"-terpyridine (terpy) et d'EGDMA comme ligand et réticulant.

Dans le cas des IIP synthétisés en mode sol-gel, l'eau a été utilisée comme solvant de polymérisation en présence d'acide acétique, qui a été choisi comme catalyseur afin de contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation [53–55].

III.3.2 Elimination des ions empreintes

L'élimination des ions empreintes est une étape clé puisqu'elle permet de libérer les cavités spécifiques des IIP. Généralement, cette étape est réalisée en mettant en contact les particules de polymère avec une solution acide très concentrée comme HCl (2 M [26] et 3 M [53]) et HNO_3 (4 M [57] et 5 M [52]). Dans le cas des IIP synthétisés à base de $\text{Ln}(\text{DCQ})_3(4\text{-VP})_2$, l'élimination des ions empreinte a toujours été effectuée avec une solution de HCl 6 M [33,34,36–41]. Des solutions acides moins concentrées ont aussi été utilisées comme HNO_3 0,1 M dans le cas de La-IIP préparé dans le DMF en utilisant le 2,2':6',6"-terpyridine comme ligand et EGDMA comme réticulant [47] et HNO_3 0,5 M dans le cas de Nd-IIP synthétisé par impression de surface de nanoparticules d'alumine via du mercaptan [58].

Une solution contenant un bon complexant des ions empreintes peut aussi être utilisée pour libérer les cavités spécifiques des IIP [59–61]. Dans le cas des Ln-IIP, un seul exemple témoigne de l'utilisation de cette approche avec l'EDTA (EDTA 0,1 M pendant 2h) [42].

III.3.3 Mise en œuvre

III.3.3.1 Conditions d'adsorption (batch) ou de percolation (SPE)

L'optimisation de la procédure d'extraction en batch ou en SPE repose sur plusieurs paramètres comme le pH de la solution analysée, le temps d'agitation ou le débit de percolation, le volume de fin de fixation et la capacité du support. Cependant, le paramètre le plus important lors de l'optimisation de l'étape d'adsorption/percolation semble être le pH de la solution analysée. La connaissance de la nature des interactions entre l'ion empreinte et les monomères fonctionnels est donc indispensable. Par exemple, dans le cas des Ln-IIP synthétisés à base du complexe ternaire $\text{Ln}(\text{DCQ})_3(4\text{-VP})_2$, le pH des solutions analysées a été toujours compris entre 7 et 8, puisque les pKa du DCQ et de la 4-VP sont, respectivement de 7,5 et 5,6 [33–37,39–41]. La Figure II.7, présente l'effet de pH sur la préconcentration des ions Er^{3+} par un Er-IIP synthétisé à partir de $\text{Er}(\text{DCQ})_3(4\text{-VP})_2$, MMA et EGDMA. Les auteurs ont choisi un pH de percolation égal à 8 malgré la forte contribution des interactions non spécifiques (rendements d'extraction des ions Er^{3+} de 100 et 70 % respectivement sur l'IIP et son NIP).

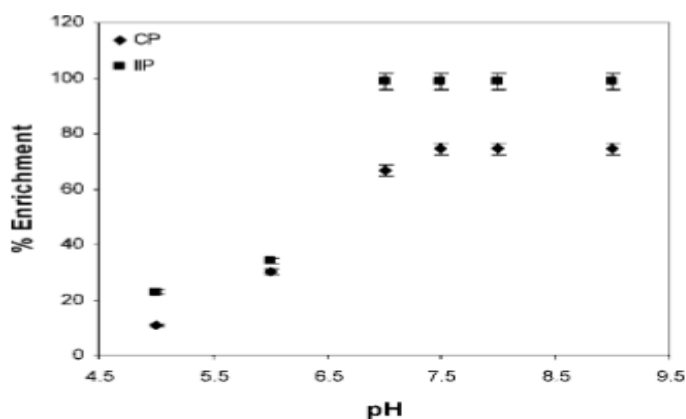


Figure II.7 : Effet du pH sur l'adsorption des ions Er^{3+} (25 μg) sur Er-IIP et son NIP (CP) (étude en batch, masse des polymères : 75 mg, Volume de la solution analysée: 200 mL), (n=3)[37]

Le pH optimum pour la rétention des lanthanides cibles a été en revanche de 3,5 dans le cas d'un La-IIP synthétisé avec terpy et EGDMA [47], 5,5 dans le cas d'un Lu-IIP obtenu avec la 4-VP, l'acétylacétone et l'EGDMA [42] ou encore 6 dans le cas d'un Ce-IIP préparé avec du chitosane et le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane comme réticulant [53]. Cependant, dans ces études [42,47,53], il est à noter que l'étude du pH de percolation a été réalisée seulement avec l'IIP et donc en absence du NIP. Les auteurs ont souvent privilégié la rétention à la sélectivité.

Pour les études en batch, le temps de contact entre les particules d'IIP et la solution étudiée contenant les ions cibles est aussi un paramètre important qui a été souvent optimisé dans le cas des Ln-IIP. Le temps nécessaire pour une extraction quantitative a été généralement compris entre 8 et 30 min [33,34,40–42,47,52,54,55], ce qui témoigne d'une cinétique rapide d'extraction. Dans d'autres cas, le temps de contact nécessaire a été plus long et allant jusqu'à 24h comme dans le cas du Gd-IIP synthétisé avec de l'acide acrylique, de styrène et du DVB [48] ou avec un dérivé de DTPA, du styrène et du DVB [49].

En SPE, cet aspect cinétique intervient via le débit de percolation. En effet, il a été observé qu'une augmentation du débit peut diminuer la rétention des ions cibles [26]. En utilisant un débit de

percolation élevé, le temps nécessaire pour la diffusion des ions cibles dans les pores de l'IIP n'est pas suffisant et leur sortie de la colonne se fait avant l'atteinte de l'équilibre. Les auteurs ont alors choisi un débit de percolation de 1 mL min^{-1} pour caractériser 0,1 g de Dy-IIP conditionné sous forme de colonne en verre (150 x 10 mm di) ce qui correspond à une vitesse linéaire de $1,3 \text{ cm min}^{-1}$. Le même débit a été utilisé avec 0,16 g des particules de Sm-IIP introduites dans une colonne de 7 mm de diamètre, soit une vitesse de $2,6 \text{ cm min}^{-1}$. Le débit de percolation optimum obtenu avec 40 mg de Dy-IIP, rempli dans une colonne (20 x 3 mm di), a été quant à lui de 2.5 mL min^{-1} , soit une vitesse plus élevée puisque égale à $35,4 \text{ cm min}^{-1}$ [40].

Lorsque la caractérisation des IIP est réalisée en SPE, c'est plutôt le volume de la solution analysée qui doit être optimisé. Cependant, il existe une seule étude qui s'est intéressée à la détermination du volume de fin de fixation en utilisant Ln-IIP [56]. Pour cela, différents volumes de solutions contenant 0,8 mg des ions Dy^{3+} ont été percolés sur Dy-IIP, synthétisé par impression de surface d'un gel de silice. Le volume de fin de fixation a été de 20 mL conduisant à un facteur d'enrichissement de 100 dans le milieu pur.

III.3.3.2 Conditions de lavage

Comme déjà dit précédemment, l'étape de lavage est une étape clé qui permet de favoriser la rétention spécifique des ions cibles sur l'IIP tout en les éliminant du NIP. Cependant, cette étape a été mise en œuvre dans une seule étude concernant les Ln-IIP. De plus, elle a consisté en un simple rinçage à l'eau [56].

III.3.3.3 Conditions de désorption (batch) ou d'élution (SPE)

Comme dans le cas de l'élimination des ions empreintes, la désorption/élution des lanthanides des IIP a été souvent effectuée en milieu acide. HCl 1 M a été la solution la plus utilisée [33–36,39,40], mais elle a aussi été utilisée à d'autres concentration comme 1,5 M [56] et 2 M [26].

Comme pour l'adsorption, le temps nécessaire en batch pour une désorption complète a été souvent étudié dans le cas des Ln-IIP [37,39,41]. Un temps plus long avait généralement pour conséquence une augmentation de la désorption. Dans les exemples cités précédemment, le temps de désorption était compris entre 20 et 60 min. En ce qui concerne la caractérisation des Ln-IIP en SPE, le débit d'élution a été soit égal au débit de percolation [38,40] soit inférieur [26,56].

Chapitre II- Les polymères à empreintes ioniques

Tableau II. 2 : Description des conditions de synthèse et de caractérisation comme support d'extraction des IIP synthétisés avec comme ion empreinte un lanthanide

Ln	A	Polym	Solvant ^a	Ligands	M	A.R	Batch/ SPE	quantité du support	Perco/ Adsor	Lavage	Elution/ desorp	Capacité ($\mu\text{mol/g}$)	FE	Ech réel	Ref
Dy	P	masse	méthanol/ 2-méthoxyéthanol	DCQ+ 4-VP	Sty	DVB	batch	25 mg	acétate d'ammonium (250 mL) à pH 8 t=10 min	nd	1 M HCl (25 mL) t=20min	247	10	nd	[33]
Dy ^b	P	masse	2-méthoxyéthanol	DCQ+ 4-VP	Sty	DVB	batch	25 mg	acétate d'ammonium (250 mL) à pH 8 t=10 min	nd	1 M HCl (25 mL) t=20min	241	10	nd	[34]
Er/ Y/ Tm	P	masse	2-méthoxyéthanol	DCQ+ 4-VP	MMA	EGDMA	batch	50 mg	acétate d'ammonium (250 mL) à pH 7,5 t=10 min	nd	1 M HCl (25 mL) t=20min	80	10	nd	[35]
												nd			
												nd			
Er	P	masse	2-méthoxyéthanol	DCQ+ 4-VP	MMA	EGDMA	batch	200 mg	solution aqueuse (500 mL) à pH 7,5 t=20 min	nd	1 M HCl (20 mL) t=20min	33	25	nd	[36]
					HEMA	EGDMA		100 mg				241	25		
					Sty*	DVB*		30 mg				283	25		
Er/ Y/ Ho	P	masse	2-méthoxyéthanol	DCQ+ 4-VP	MMA	EGDMA	batch	75 mg	acétate d'ammonium (500 mL) à pH 7,5 t=20 min	nd	1 M HCl (20 mL) t=20min	36	10	nd	[37]
												nd			
												nd			
Y/ Dy/ Gd/ Tb	P	masse	2-méthoxyéthanol	DCQ+4-VP	Sty	DVB	batch	25 mg	acétate d'ammonium (100 mL) à pH 7,5 t=20 min	nd	1 M HCl (20 mL) t=20min	(batch) Y-IIP : 522 Dy-IIP: 243 Gd-IIP: 29 Tb-IIP: 36	Dy-Gd-IIP 25	concentrât d'yttrium synthétique (SPE)	[38]
							SPE	50 mg (7x100 mm)	acétate d'ammonium (100 mL) à pH 7,5 à 1,2 mL/min		1 M HCl (20 mL) à 1,2 mL/min				
Nd	P	masse	2-méthoxyéthanol	DCQ+ 4-VP	Sty	DVB	batch	25 mg	acétate d'ammonium (500 mL) à pH 7,7 t=10 min	nd	1 M HCl (25 mL) t=20min	229	20	nd	[39]

Chapitre II- Les polymères à empreintes ioniques

Sm	P	masse	2-méthoxyéthanol	DCQ+ 4-VP	Sty	DVB	batch	80 mg	acétate d'ammonium (200 mL) à pH 7 t=30 min	nd	1 M HCl (25 mL) t=60min	nd	20	nd	[40]
							SPE	150 mg	acétate d'ammonium (100 mL) à pH 7 à 1mL/min		1 M HCl (25 mL) à 1 mL/min				
Nd	P	masse	1,4 dioxane/DMF	DCQ+ 4-VP	Sty	DVB	batch	100 mg	solution d'échantillon (v=nd) à pH 7,3 t=20 min	nd	5 M HCl (5 mL) t=nd	244	nd	matériaux de référence certifiés de sol GBW07401 (GSS-1) et de sédiment (GBW07301a)	[41]
Lu	P	masse	méthanol	Actylac+ 4 -VP	-	EGDMA	batch	50 mg	solution aqueuse (V=10 mL) à pH 5,5 t=30 min	nd	nd	367	nd	nd	[42]
La	P	precipitation	DMF	terpy	-	EGDMA	batch	20 mg	solution d'échantillon (V=10 mL) à pH 3,5 t=30 min	nd	0,5 M HNO ₃ (5 mL) t=30 min	962	17.5	solution synthétique contenant des ions interférents, eau de puit, eau de robinet	[47]
La/ Ce/ Dy	P	émulsion	toluène/eau	acide di-ély-phosphorique	-	DVB	batch	100 mg	solution aqueuse (V=5 mL) à pH 1,5(Dy-IIP) et 2,3 (La-IIP et Ce-IIP) t=24h, T°=30°C	nd	nd	nd	nd	nd	[57]
Gd	I	masse	méthanol/eau	AA/ dérivé de DTPA*	-	DVB	batch	250 mg	solution aqueuse (V=10 mL) t=24h	nd	nd	nd	nd	nd	[48]
Gd	I	masse	méthanol/eau	dérivé de DTPA	EtSty	DVB	batch	390 mg pour IIP et 20 mg pour NIP	solution aqueuse (V=10 mL) t=24h	nd	nd	nd	nd	nd	[49]
Nd	I	suspension	chloroforme/ eau+DMSO+ toluène	MAFol	-	EGDMA	batch	25 mg	solution d'échantillon (V=2 mL) à pH 5,5 t=30 min	nd	nd	101	nd	solution de bastnaésite	[52]
Gd	I	masse	méthanol	dérivé d'EDTA/ dérivé de DTPA*	Ethyl-sty	DVB	batch	10 mg	solution aqueuse (V=10 mL) t=24h	nd	nd	156	nd	nd	[50]

Chapitre II- Les polymères à empreintes ioniques

Ce	I / S	Impression de surface	méthanol+eau	4-VP	-	EGDMA	batch	10 mg	solution aqueuse (V=50 mL) à pH 5, t=1h	nd	2 M HCl (10 mL) t=nd	322	10	eau de rivière (SPE)	[26]
							SPE	100 mg (10x150 mm)	solution d'échantillon (50 mL) à pH 5 à 1mL/min		2 M HCl (10 mL) à 0,013 mL/min	nd			
Dy	S	Sol-gel	méthanol/ formaldéhyde	TTA	-	APTES	batch	40 mg	solution aqueuse (V=10 mL) à pH 3,5, t=30 min	nd	nd	278	nd	matériaux de référence certifiés de sol GBW07401 (GSS-1) et de sédiment (GBW07301a)	[56]
							SPE	40 mg (3x20 mm)	solution d'échantillon (2 mL) à pH 3,5 à 2,5mL/min	eau	1,5 M HCl (0,2 mL) à 1,5 mL/min	205	10		
Nd	S	sol-gel	méthanol	MPS	-	TEOS	batch	50 mg	solution aqueuse (V=50 mL) ajusté à pH 6,5 avec l'acétate de sodium/acide acétique, t=4h	nd	nd	2893	nd	nd	[58]
Ce	R / S	sol-gel	acide acétique	chitosane	-	KH-560	batch	50 mg	solution de l'échantillon (V=50 mL) ajusté à pH 6, t=13min	nd	1 M HCl (10 mL) t=nd	305	5	eau de rivière sédiment	[53]
Ce	R / S	Sol-gel	acide acétique	chitosane	-	KH-560	batch	20 mg	solution de l'échantillon (V=50 mL) ajusté à pH 4, t=8min	nd	3 M HCl (10 mL) t=30min	928	20	sédiment	[55]
Ce	R / S	Sol/gel	acide acétique	chitosane	-	KH-560	batch	120 mg	solution aqueuse (V=nd) ajusté à pH 4, t=15min	nd	nd	928	nd	nd	[54]

* donne les meilleurs résultats

^a Si deux solvant sont cités comme suit A/B : A : solvant de complexation, B : solvant de polymérisation

^b Polymères irradiés après la synthèse par les rayons γ

nd : non déterminé

- : non utilisé

A: approche de synthèse des IIP, A.R : agent réticulant, éch réel : échantillons réels étudiés, élution/desorp : conditions d'élution (SPE) et désorption (batch), FE : facteur d'enrichissement, I: immobilisation chimique, Ln : lanthanide empreinte, Perco/adsorp : conditions de percolation (SPE) ou d'adsorption (batch), P : approche de piégeage, Polym : mode de polymérisation, M : monomère, R : réticulation de longue chaine de polymères, S : impression de surface.

AA : acide acrylique, Actylac : acétylacétone, APTES : (3-aminopropyl)triéthoxysilane, DCQ : 5,7 dichloroquinoline-8-ol, 4-VP : 4-vinylpyridine, DMSO : diméthylsulfoxyde, DMF : N,N-diméthylformamide, DVB : divinylbenzène, ETsty : éthylstyrène, EGDMA : éthylèneglycol diméthylacrylate, HEMA : 2-hydroxyéthyl méthacrylate, MAA : acide méthacrylique, MAA : Méthacrylate de méthyle, KH-560 : 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane, MAFol : acide N-méthacryloyamido folique, MPS : (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane, Sty : styrène, TEOS : tétraéthylortosilicate, terpy : 2,2':6',6''-terpyridine, TTA : thényltrifluoroacétane.

III.3.4 Evaluation des performances analytiques des Ln-IIP

Comme dit précédemment, la plupart des Ln-IIP obtenus selon l'approche de piégeage ont été préparés à partir du complexe $\text{Ln}(\text{DCQ})_3(4\text{-VP})_2$. Afin d'améliorer la sélectivité du Dy-IIP synthétisé dans méthanol/2-méthoxyéthanol avec ce complexe, du styrène et du DVB, l'effet d'une irradiation aux rayons γ après l'étape d'élimination de l'ion empreinte a été étudiée et la spécificité du Dy-IIP vis-à-vis des ions Dy^{3+} par rapport aux autres lanthanides a été améliorée [33,34]. Cependant, la différence entre les pourcentages d'extraction des ions Dy^{3+} par le Dy-IIP et son NIP est restée faible (de l'ordre de 20%), traduisant une forte contribution des interactions non spécifiques à la rétention des ions d'intérêt. D'autres études souffrent de ce même problème que ce soit des IIP à base de styrène/DVB ou MMA/EGDMA [35–37,40].

Une rétention plus spécifique a, en revanche, été obtenue avec un Nd-IIP, synthétisé dans les mêmes conditions (styrène, DVB et 2-méthoxyéthanol) où la différence des pourcentages d'extraction des ions Nd^{3+} entre l'IIP et son NIP a été de 46% [39]. Un autre Nd-IIP synthétisé avec le DCQ et la 4-VP mais en faisant cette fois le complexe dans le 1,4 dioxane puis en polymérisant dans le DMF a donné des pourcentages d'extraction des ions Nd^{3+} de 99%, en présence des ions La^{3+} , contre 40 % dans le cas du NIP [41].

Pour conclure, l'approche de piégeage en utilisant des IIP basés sur le complexe $\text{Ln}(\text{DCQ})_3(4\text{-VP})_2$ a donné des IIP peu spécifiques. Cependant, ils ont été généralement caractérisés en batch (à l'exception de l'exemple [38]) sans application d'une étape de lavage. Il est donc difficile de conclure si cette faible sélectivité est due aux choix des ligands/monomères/réticulants/porogène ou au fait que les protocoles n'ont pas été optimisés pour éliminer les interactions non-spécifiques. Le risque de perdre le ligand non intégré de manière covalente au polymère n'est pas à écarter et peut être aussi responsable de ce manque de sélectivité. En effet, malgré la confirmation des différents auteurs de son bon piégeage au sein de la matrice de polymère, cette confirmation a été basée sur une analyse qualitative (IR, ATG, ATD...). Une étude dédiée au suivi quantitatif de la perte éventuelle de ligand piégé lors des étapes de préparation des polymères ou durant les cycles de SPE/batch serait intéressante afin de confirmer le potentiel de cette approche. Une étude de leur sélectivité vis-à-vis d'autres ions appartenant à d'autres familles confirmerait d'avantage la présence des cavités spécifiques dans les IIP.

Ainsi, pour les IIP La-IIP [47] et Lu-IIP [42] qui ont été synthétisés selon l'approche de piégeage (2,2':6',6''-terpyridine, et acétylacétone), la sélectivité vis-à-vis de l'ion empreinte en présence de cations autres que les lanthanides a été évaluée. Malheureusement, dans le cas de Lu-IIP, aucune caractérisation du NIP n'a été rapportée ce qui rend impossible la confirmation de la sélectivité de l'IIP. En ce qui concerne La-IIP, bien que la rétention des ions La^{3+} a été supérieure à celle des autres cations étudiés (Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zr^{4+} et Hf^{4+}), les rendements d'extraction de cet ion empreinte a été de 80 % sur le NIP, ce qui montre que la rétention est essentiellement due à des interactions non spécifiques. Il semble donc difficile de conclure.

En ce qui concerne l'approche par immobilisation chimique, de bonnes sélectivités ont été observées. Ainsi, des rendements d'extraction de 87 et 34% pour Gd^{3+} et La^{3+} ont été obtenu avec Gd-IIP, synthétisé avec un dérivé de DTPA et DVB, contre 33 et 10 % dans le cas du NIP [48]. Cependant, dans

une autre étude avec un Gd-IIP similaire (dérivé de DTPA, DVB et éthylstyrène), des rendements d'extraction similaires ont été obtenus pour l'IIP et le NIP [50].

Une meilleure sélectivité a été obtenue avec Nd-IIP, synthétisé en suspension, en utilisant l'acide N-méthacryloyamidofolique comme ligand et EGDMA comme réticulant [52]. L'IIP a conduit à une extraction spécifique de l'ion empreinte par rapport aux autres lanthanides avec des rendements d'extraction, en batch, de 99, 30, 47 et 29 %, respectivement pour les ions Nd^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} et Eu^{3+} . Les rendements d'extraction de ces lanthanides ont été de 30, 40, 30 et 37 % sur le NIP correspondant, ce qui démontre une sélectivité uniquement pour l'ion empreinte.

Un autre Ce-IIP a été synthétisé par impression de surface en greffant la surface de la silice mésoporeuse [26]. Les rendements d'extraction des ions Ce^{3+} , obtenus en batch en milieu pur, en présence d'autres ions (La^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Cs^+ et Co^{2+}) ont été respectivement de 55 et 3 % pour l'IIP et son NIP. Ces résultats témoignent d'une rétention faible mais sélective. Cela est plutôt dû aux conditions d'extraction non optimisées en batch, puisque le même IIP conditionné sous forme de colonne, a permis d'avoir des rendements d'extraction des ions Ce^{3+} compris entre $102,3 \pm 1,1$ et $98,9 \pm 1,0$ dans des eaux de rivière. Malheureusement, les résultats sur le NIP n'ont pas été rapportés.

L'approche d'immobilisation chimique a l'avantage d'incorporer d'une manière covalente le ligand dans la matrice de polymère. Cependant, comme dit précédemment, il n'existe pas un large choix de ligands fonctionnels commercialisés. Une attention plus particulière doit alors être accordée au protocole d'extraction afin de tirer avantage au mieux des performances analytiques des IIP synthétisés, ce qui est pour l'instant a été très rarement le cas dans la littérature et peut expliquer peut être que dans certains cas aucune sélectivité n'a été observée [50,56].

III.3.5 Applications

L'extraction des ions cibles en utilisant les Ln-IIP a toujours été optimisée en milieu pur. Cependant, dans la plupart des études, cette extraction n'a pas été appliquée en milieu réel afin d'évaluer le potentiel réel du support (Tableau II.2).

Un Nd-IIP synthétisé avec l'acide N-méthacryloyamino folique a été appliqué avec succès pour l'extraction en batch des ions Nd^{3+} d'un extrait de minerais dopé avec $18 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Nd^{3+} . Les taux d'extraction ont été de 100 % pour l'IIP et 48 % pour son NIP ce qui témoigne d'une bonne sélectivité en milieu réel (Figure II.8) [52]. Cependant, aucune étude de désorption ou de répétabilité d'extraction n'a été réalisée.

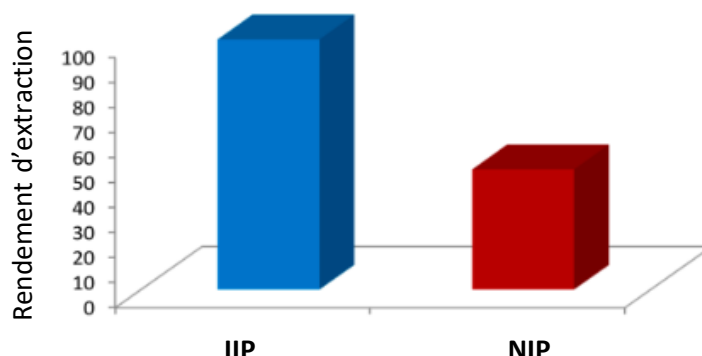


Figure II.8 : Rendement d'extraction de $18 \mu\text{g mL}^{-1}$ Nd^{3+} à partir de bastnasite, masse de Nd-IIP : 25 mg, pH 5.5, t=30 min, T=25°C [52].

L'exemple précédant est la seule étude qui s'est intéressée à l'extraction sélective d'un lanthanide à partir d'un échantillon réel. Dans toutes les autres publications dédiées aux Ln-IIP, le comportement du NIP n'a pas été observé en parallèle. La sélectivité de l'extraction ne peut donc pas être confirmée.

IV. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons montré le potentiel des IIP pour l'extraction sélective des cations d'échantillons environnementaux. Dans plusieurs études s'intéressant aux Ln-IIP, un manque de sélectivité entre l'IIP et son NIP a été observé. Cependant, il est difficile de dire si ce manque de sélectivité est dû aux propriétés propres du support solide imprimé ou si cela provient d'un protocole non réellement optimisé dans le but de supprimer les interactions non spécifiques. En effet, peu d'études se sont intéressées à l'étape de lavage et, dans les rares cas où une étape de lavage a été mise en œuvre, cela se limitait souvent à la percolation de quelques mL d'eau, alors qu'il semble nécessaire de jouer sur le pH et la force ionique, voire la nature et la concentration en ions complexant ou compétiteur.

Les IIP obtenus par impression de surface comme méthode de polymérisation, sont caractérisés par des capacités d'adsorption élevées par rapport aux deux autres approches. Cependant, lors de l'étude des éléments à l'état de traces, ce paramètre n'est pas très recherché. Dans ce cas, la sélectivité et le facteur d'enrichissement sont contre plus importants puisqu'ils permettent d'améliorer les limites de quantification des éléments dans les matrices réelles.

L'approche par piégeage a été la plus utilisée pour la synthèse des Ln-IIP, car le choix des ligands complexant l'ion empreinte est large et diversifié. Néanmoins, un risque de perte de ces ligands qui n'ont pas de fonctions vinyliques au cours des étapes d'élimination de l'ion empreinte et des cycles d'extraction n'est pas écarté.

Enfin, toutes les approches ont été testées pour l'extraction des lanthanides des échantillons environnementaux. Cependant, une seule étude s'est intéressée à l'évaluation de la sélectivité de l'extraction en comparant les résultats obtenus avec l'IIP avec ceux de son NIP correspondant. De plus, dans la plupart des études, les données concernant la répétabilité des résultats ont été manquantes et aucune étude de la reproductibilité de synthèse n'a été rapportée. L'investigation de ces paramètres est donc indispensable pour évaluer le potentiel réel des IIP comme supports SPE.

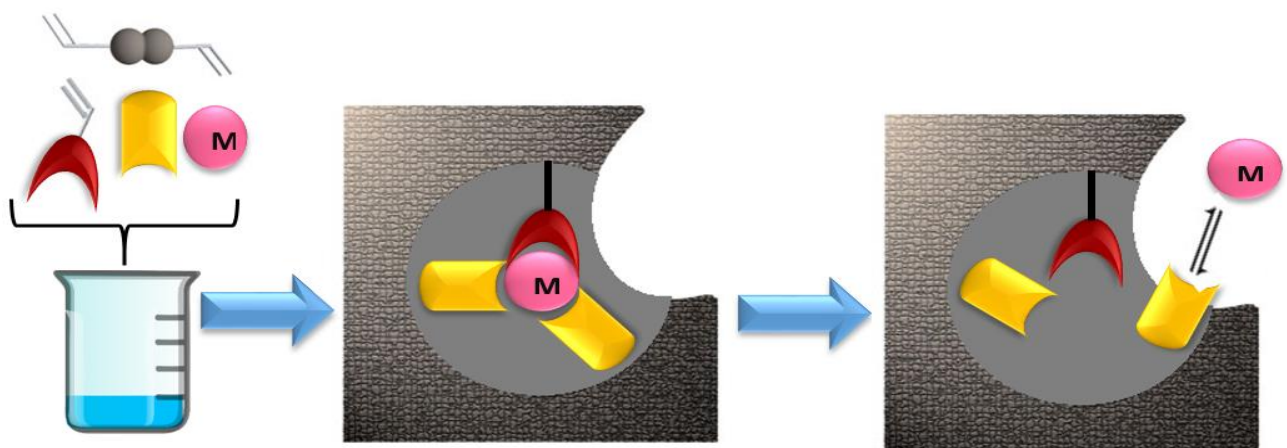
Références du chapitre II

- [1] K. Haupt, Peer Reviewed: Molecularly Imprinted Polymers: The Next Generation, *Anal. Chem.* 75 (2003) 378 A
- [2] Wulff, G. and Sarhan, Use of polymers with enzyme-analogous structures for resolution of racemates, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 341.
- [3] V. Pichon, Selective sample treatment using molecularly imprinted polymers, *J. Chromatogr. A.* 1152 (2007) 41–53.
- [4] H. Yan, K.H. Row, Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer, *Int. J. Mol. Sci.* 7 (2006) 155–178.
- [5] V. Pichon, F. Chapuis-Hugon, Role of molecularly imprinted polymers for selective determination of environmental pollutants-A review, *Anal. Chim. Acta.* 622 (2008) 48–61.
- [6] C. Alexander, H.S. Andersson, L.I. Andersson, R.J. Ansell, N. Kirsch, I.A. Nicholls, J. O'Mahony, M.J. Whitcombe, Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including 2003, *J. Mol. Recognit.* 19 (2006) 106–180.
- [7] E. Turiel, A. Martin-Esteban, Molecularly imprinted polymers for sample preparation: A review, *Anal. Chim. Acta.* 668 (2010) 87–99.
- [8] N. Masque, R.M. Marce, F. Borrull, Molecularly imprinted polymers: new tailor-made materials for selective solid-phase extraction, *TrAC Trends Anal. Chem.* 20 (2001) 477–486.
- [9] F. Qiao, H. Sun, H. Yan, K. Row, Molecularly Imprinted Polymers for Solid Phase Extraction, *Chromatographia.* 64 (2006) 625–634.
- [10] A. Beltran, F. Borrull, R.M. Marce, P.A.G. Cormack, Molecularly-imprinted polymers: useful sorbents for selective extractions, *TrAC Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 1363–1375.
- [11] C. He, Y. Long, J. Pan, K. Li, F. Liu, Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of analytes from real samples, *J. Biochem. Biophys. Methods.* 70 (2007) 133–150.
- [12] A.C.B. Dias, E.C. Figueiredo, V. Grassi, E.A.G. Zagatto, M.A.Z. Arruda, Molecularly imprinted polymer as a solid phase extractor in flow analysis, *Talanta.* 76 (2008) 988–996.
- [13] H. Ebrahimzadeh, M. Behbahani, A novel lead imprinted polymer as the selective solid phase for extraction and trace detection of lead ions by flame atomic absorption spectrophotometry: Synthesis, characterization and analytical application, *Arab. J. Chem.* (2013).
- [14] S.H.Y. Won Jo Cheong, Molecular imprinted polymers for separation science: A review of reviews, *J. Sep. Sci.* 36 (2013) 609-628.
- [15] B. Sellergren, Direct Drug Determination by Selective Sample Enrichment on an Imprinted Polymer, *Anal. Chem.* 66 (1994) 1578–1582.
- [16] L. Chen, S. Xu, J. Li, Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 2922–2942.
- [17] C. Branger, W. Meouche, A. Margailan, Recent advances on ion-imprinted polymers, *React. Funct. Polym.* 73 (2013) 859–875.
- [18] H. Nishide, J. Deguchi, E. Tsuchida, Selective Adsorption of Metal Ions on Crosslinked Poly(vinylpyridine) Resin Prepared with a Metal Ion as a Template, *Chem. Lett.* 5 (1976) 169–174.
- [19] T.P. Rao, S. Daniel, J. Mary Gladis, Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (IIP-SPE), *TrAC Trends Anal. Chem.* 23 (2004) 28–35.
- [20] T.P. Rao, R. Kala, S. Daniel, Metal ion-imprinted polymers-Novel materials for selective recognition of inorganics, *Anal. Chim. Acta.* 578 (2006) 105–116.
- [21] X. Wu, Molecular imprinting for anion recognition in aqueous media, *Microchim. Acta.* 176 (2011) 23–47.
- [22] L.D. Mafu, T.A.M. Msagati, B.B. Mamba, Ion-imprinted polymers for environmental monitoring of inorganic pollutants: synthesis, characterization, and applications, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2012) 790–802.

- [23] P.E. Hande, A.B. Samui, P.S. Kulkarni, Highly selective monitoring of metals by using ion-imprinted polymers, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 7375–7404
- [24] J. Fu, L. Chen, J. Li, Z. Zhang, Current status and challenges of ion imprinting, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 13598–13627.
- [25] I. Dakova, T. Yordanova, I. Karadjova, Non-chromatographic mercury speciation and determination in wine by new core–shell ion-imprinted sorbents, *J. Hazard. Mater.* 231–232 (2012) 49–56.
- [26] M. Meng, X. Meng, Y. Liu, Z. Liu, J. Han, Y. Wang, M. Luo, R. Chen, L. Ni, Y. Yan, An ion-imprinted functionalized SBA-15 adsorbent synthesized by surface imprinting technique via reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization for selective removal of Ce(III) from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 278 (2014) 134–143.
- [27] M. Shamsipur, J. Fasihi, K. Ashtari, Grafting of Ion-Imprinted Polymers on the Surface of Silica Gel Particles through Covalently Surface-Bound Initiators: A Selective Sorbent for Uranyl Ion, *Anal. Chem.* 79 (2007) 7116–7123.
- [28] B.B. Prasad, D. Jauhari, Double-ion imprinted polymer @magnetic nanoparticles modified screen printed carbon electrode for simultaneous analysis of cerium and gadolinium ions, *Anal. Chim. Acta.* 875 (2015) 83–91.
- [29] K. Prasad, R. Kala, T. Prasada Rao, G.R.K. Naidu, Ion imprinted polymer based ion-selective electrode for the trace determination of dysprosium(III) ions, *Anal. Chim. Acta.* 566 (2006) 69–74.
- [30] T. Alizadeh, M.R. Ganjali, H. Alizadeh, Competitive extraction of Gd(III) into a carbon paste electrode impregnated with a nano-sized Gd(III)-imprinted polymer as a new method for its indirect voltammetric determination, *Microchim. Acta.* 182 (2014) 1205–1212.
- [31] H. Kim, Y. Kim, J.Y. Chang, Preparation of a molecularly imprinted polymer containing Europium(III) ions for luminescent sensing, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 50 (2012) 4990–4994.
- [32] Novel Potentiometric Sensors of Ion Imprinted Polymers for Specific Binding of Yttrium(III), *Asian J. Chem.* 26 (2014).
- [33] V.M. Biju, J.M. Gladis, T.P. Rao, Ion imprinted polymer particles: synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical applications, *Anal. Chim. Acta.* 478 (2003) 43–51.
- [34] V.M. Biju, J.M. Gladis, T.P. Rao, Effect of I^{137} -irradiation of ion imprinted polymer (IIP) particles for the preconcentrative separation of dysprosium from other selected lanthanides, *Talanta.* 60 (2003) 747–754.
- [35] R. Kala, J. Mary Gladis, T. Prasada Rao, Preconcentrative separation of erbium from Y, Dy, Ho, Tb and Tm by using ion imprinted polymer particles via solid phase extraction, *Anal. Chim. Acta.* 518 (2004) 143–150.
- [36] R. Kala, V.M. Biju, T.P. Rao, Synthesis, characterization, and analytical applications of erbium(III) ion imprinted polymer particles prepared via γ -irradiation with different functional and crosslinking monomers, *Anal. Chim. Acta.* 549 (2005) 51–58.
- [37] K. Ramakrishnan, T.P. Rao, Ion Imprinted Polymer Solid Phase Extraction (IIP-SPE) for Preconcentrative Separation of Erbium(III) From Adjacent Lanthanides and Yttrium, *Sep. Sci. Technol.* 41 (2006) 233–246.
- [38] R. Kala, T.P. Rao, Ion imprinted polymer particles for separation of yttrium from selected lanthanides, *J. Sep. Sci.* 29 (2006) 1281–1287.
- [39] P.G. Krishna, J.M. Gladis, T.P. Rao, G.R. Naidu, Selective recognition of neodymium (III) using ion imprinted polymer particles, *J. Mol. Recognit.* 18 (2005) 109–116.
- [40] S. Shirvani-Arani, S.J. Ahmadi, A. Bahrami-Samani, M. Ghannadi-Maragheh, Synthesis of nano-pore samarium (III)-imprinted polymer for preconcentrative separation of samarium ions from other lanthanide ions via solid phase extraction, *Anal. Chim. Acta.* 623 (2008) 82–88.
- [41] J. Guo, J. Cai, Q. Su, Ion imprinted polymer particles of neodymium: synthesis, characterization and selective recognition, *J. Rare Earths.* 27 (2009) 22–27.
- [42] X. Lai, Y. Hu, Y. Fu, L. Wang, J. Xiong, Synthesis and Characterization of Lu(III) Ion Imprinted Polymer, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 22 (2012) 112–118.

- [43] J. Liu, X. Yang, X. Cheng, Y. Peng, H. Chen, Synthesis and application of ion-imprinted polymer particles for solid-phase extraction and determination of trace scandium by ICP-MS in different matrices, *Anal. Methods*. 5 (2013) 1811.
- [44] P. Sarabadani, M. Sadeghi, M. Payehghadr, Z. Es'haghi, Synthesis and characterization of a novel nanostructured ion-imprinted polymer for pre-concentration of Y(III) ions, *Anal. Methods*. 6 (2014) 741–749.
- [45] P. Sarabadani, M. Payehghadr, M. Sadeghi, K. Abbasi, F. Bolourinovin, Ion-imprinted polymeric nanoparticles as a novel sorbent to separate radioyttrium from Sr target, *Radiochim. Acta*. 101 (2013) 725–731.
- [46] M. Abedi, S. Shirvani-Arani, M.R. Nabid, A. Bahrami-Samani, Synthesis and characterization of a novel acryl amide-based yttrium imprinted sorbent via the ATRP approach for the preparation of medical-grade 90Y, *Radiochim. Acta*. 104 (2015) 117–129.
- [47] A. Besharati-Seidani, M. Shamsipur, Ion-imprinted polymeric nanoparticles for fast and selective separation of lanthanum(III), *Microchim. Acta*. 182 (2015) 1747–1755
- [48] R. Garcia, C. Pinel, C. Madic, M. Lemaire, Ionic imprinting effect in gadolinium/lanthanum separation, *Tetrahedron Lett*. 39 (1998) 8651–8654.
- [49] O. Vigneau, C. Pinel, M. Lemaire, Solid-Liquid Separation of Lanthanide/Lanthanide and Lanthanide/Actinide Using Ionic Imprinted Polymer Based on a DTPA Derivative, *Chem. Lett*. (2002) 202–202.
- [50] O. Vigneau, C. Pinel, M. Lemaire, Ionic imprinted resins based on EDTA and DTPA derivatives for lanthanides(III) separation, *Anal. Chim. Acta*. 435 (2001) 75–82.
- [51] R. Garcia, O. Vigneau, C. Pinel, M. Lemaire, Solid–Liquid Lanthanide Extraction with Ionic-Imprinted Polymers, *Sep. Sci. Technol*. 37 (2002) 2839–2857.
- [52] İ. Dolak, R. Keçili, D. Hür, A. Ersöz, R. Say, Ion-Imprinted Polymers for Selective Recognition of Neodymium(III) in Environmental Samples, *Ind. Eng. Chem. Res*. 54 (2015) 5328–5335.
- [53] X. Zhang, C. Li, Y. Yan, J. Pan, P. Xu, X. Zhao, A Ce³⁺-imprinted functionalized potassium tetratitanate whisker sorbent prepared by surface molecularly imprinting technique for selective separation and determination of Ce³⁺, *Microchim. Acta*. 169 (2010) 289–296.
- [54] C.X. Li, J.M. Pan, J. Gao, Y.S. Yan, G.Q. Zhao, An ion-imprinted polymer supported by attapulgite with a chitosan incorporated sol–gel process for selective separation of Ce(III), *Chin. Chem. Lett*. 20 (2009) 985–989.
- [55] J. Pan, X. Zou, C. Li, Y. Liu, Y. Yan, J. Han, Synthesis and applications of Ce(III)-imprinted polymer based on attapulgite as the sacrificial support material for selective separation of cerium(III) ions, *Microchim. Acta*. 171 (2010) 151–160.
- [56] N. Zhang, B. Hu, C. Huang, A new ion-imprinted silica gel sorbent for on-line selective solid-phase extraction of dysprosium(III) with detection by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta*. 597 (7) 12–18.
- [57] K. Uezu, T. Kuwabara, M. Yoshida, M. Goto, S. Furusaki, Lanthanoid Element Recognition on Surface-Imprinted Polymers Containing Dioleoylphosphoric Acid as a Functional Host, *Anal. Sci*. 20 (2004) 1593–1597.
- [58] P.K. Mahboobeh Manoochehri, Synthesis and Evaluation of Ion Imprinted Mercapto-Functionalized Nano Alumina as a Selective Sorbent for Nd(III) Removal from Water Samples., *World Appl. Sci. J*. 19 (2012) 215–222.
- [59] H. Yavuz, R. Say, A. Denizli, Iron removal from human plasma based on molecular recognition using imprinted beads, *Mater. Sci. Eng. C*. 25 (2005) 521–528.
- [60] W. Kuchen, J. Schram, Metal-Ion-Selective Exchange Resins by Matrix Imprint with Methacrylates, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. 27 (1988) 1695–1697.
- [61] R. Say, E. Birlik, A. Ersöz, F. Yılmaz, T. Gedikbey, A. Denizli, Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads, *Anal. Chim. Acta*. 480 (2003) 251–258.

Chapitre III - Synthèse de polymères à empreintes ioniques par piégeage de ligands



I. Introduction

L'objectif de ces travaux est de développer des polymères à empreintes ioniques pour l'extraction sélective de toute la famille des lanthanides d'échantillons environnementaux. La technique de piégeage a déjà été utilisée à de nombreuses reprises pour la synthèse d'IIP spécifiques aux Nd, Sm, Er, Lu et Dy (Tableau II.2). Cette approche semble être prometteuse, d'autant que les auteurs indiquent le bon piégeage du ligand qui n'a pas de fonction vinyle. Le potentiel de ces IIP comme support de SPE en cartouche pour l'extraction sélective des lanthanides va donc être évalué. La SPE devrait permettre d'augmenter la sélectivité du protocole via la mise en œuvre d'étapes optimisées de lavage entre la percolation de l'échantillon et l'étape d'élution des ions piégés, permettant d'éliminer de potentiels ions interférents retenus par des interactions spécifiques.

Une première partie présente les résultats préliminaires. Puis, la suite des travaux est présentée sous forme d'un article scientifique soumis à Talanta. Enfin, des résultats complémentaires seront discutés à la fin avant de clore ce chapitre.

II. Mise au point des conditions d'analyse des lanthanides

II.1 Analyse des lanthanides en spectrophotométrie UV-Vis

L'évaluation des performances des différents IIP synthétisés nécessite la mise au point d'une méthode d'analyse des Ln afin de quantifier ceux-ci dans les différentes fractions de SPE. Comme il a été vu dans le premier chapitre, l'analyse des lanthanides en absorption UV-Vis est une technique qui a été largement utilisée grâce à sa simplicité, sa rapidité et à son faible coût. Dans les travaux publiés sur les Nd-IIP [1], Er-IIP [2-4] et Dy-IIP [5,6], la détection des lanthanides a été réalisée en spectrophotométrie UV-Vis en utilisant l'arsénazo I comme chromophore. Dans le cadre de cette thèse, cette technique a été évaluée pour la caractérisation des IIP avec une solution contenant l'ion empreinte, avant de pouvoir étudier ultérieurement le comportement du support solide par rapport à toute la famille des lanthanides. Ces tests préliminaires ne nécessitent pas alors une analyse multiélémentaire. Notre choix s'est porté sur l'arsénazo III, un dérivé de l'arsénazo I, qui se caractérise par la formation de complexes plus stables dans un domaine de pH large [7,8]. Les conditions opératoires de la quantification du Nd³⁺, notre ion empreinte, par l'arsénazo III sont présentées dans l'Annexe 3. En travaillant avec un nombre de moles d'arsénazo III égal à deux fois le nombre maximal de moles de Nd³⁺, plusieurs courbes d'étalonnage ont été réalisées en fonction des teneurs en Nd³⁺ étudiées. Deux exemples de droite d'étalonnage sont présentés en Annexe 3 (Figure A.2), une correspondant à des teneurs en Nd³⁺ allant de 0,3 à 3 µg mL⁻¹ et l'autre pour des teneurs en Nd³⁺ plus faibles, comprises entre 0,05 et 0,5 µg mL⁻¹. Ces courbes d'étalonnage ont été utilisées pour les premiers tests des IIP en SPE.

II.2 Analyse des lanthanides en ICP-MS

Comme mentionné précédemment, l'ICP-MS est une technique multiélémentaire qui se caractérise par de très bonnes limites de détection et une large gamme dynamique. Cependant, l'analyse des lanthanides avec cette technique est limitée par des problèmes d'interférences des lanthanides légers sur les lanthanides lourds et par la formation d'oxydes de lanthanides. Dans le cadre de ce travail de thèse, afin d'évaluer le comportement des polymères synthétisés par rapport à tous les lanthanides, 9

lanthanides ont été choisis comme représentatifs de toute la famille des lanthanides : La, Ce, Nd, Sm et Gd qui appartiennent aux LREE, et Dy, Er, Tm et Lu qui font partie des HREE (Figure III.1).

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	-------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

Figure III.1 : Présentation des lanthanides étudiés au cours de ce travail de thèse

La détection de ces lanthanides durant ces travaux de thèse a été réalisée en ICP-MS. L'optimisation des paramètres expérimentaux de l'ICP-MS a été effectuée avec une solution appelée "solution tune", qui comporte 1 ng mL⁻¹ de Tl⁺, Ce³⁺, Y³⁺, Mg²⁺ et Li⁺ dans HNO₃ 2 % (v/v %). La formation des ions doublement chargés et des oxydes a été contrôlée en suivant, au début de chaque analyse, les rapports Ce²⁺/Ce⁺ et CeO⁺/Ce⁺ qui ont toujours été respectivement inférieurs à 2 % et proche de 1 %. Les conditions expérimentales pour la détection de ces 9 lanthanides sont présentées dans l'Annexe 4. Les limites de détection instrumentales obtenues dans ces conditions sont respectivement comprises entre 0,03 et 0,34 pg mL⁻¹ pour Tm et Nd. Des courbes d'étalonnage externes avec des solutions étalons des Ln dans HNO₃ 2 % avec des concentrations comprises entre 0,01 et 1 ng mL⁻¹ ont été réalisées pour un mélange des 9 lanthanides d'un côté et pour chaque lanthanide seul de l'autre côté afin d'évaluer les interférences entre lanthanides. Dans les cas de Nd, Gd, Dy et Er, plusieurs isotopes ont été étudiés simultanément (¹⁴³Nd, ¹⁴⁵Nd, ¹⁴⁶Nd, ¹⁵⁵Gd, ¹⁵⁷Gd, ¹⁶²Dy, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁶Er et ¹⁶⁷Er). Aucune différence significative n'a été observée entre les résultats obtenus avec les différents isotopes d'un même élément, et entre l'analyse des lanthanides seuls ou en mélange. Les isotopes qui ont été choisis pour les 9 lanthanides sont alors : ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵⁷Gd, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm et ¹⁷⁵Lu. Deux exemples de courbes d'étalonnage obtenues avec ¹⁶⁶Er seul ou dans un mélange avec les autres lanthanides cités précédemment, sont présentés dans l'Annexe 4 (Figure A.3). Ces courbes montrent l'absence d'interférences liées à la présence des autres lanthanides lors de la quantification de l'erbium. L'étude de l'absence de l'effet de matrice en ICP-MS avec le protocole choisi, incluant toujours des étapes de dilution des échantillons avec HNO₃ 2 % (Annexe 4, Figure A.4) et la préparation des échantillons avant leur analyse, sont également décrites dans l'Annexe 4.

III. La synthèse des IIPs

Comme le montre le Tableau II.2, la plupart des IIP synthétisés selon la technique de piégeage ciblant des Ln repose sur la complexation d'un ion Ln³⁺ empreinte avec du DCQ et de la 4-VP [1,3,5,6,9,10]. Dans la littérature, la polymérisation de ce complexe a été réalisée en présence de styrène et de DVB dans du 2-méthoxyéthanol. Le Nd-IIP synthétisé en passant par une étape de complexation de Nd³⁺, DCQ et 4-VP dans du DMF, suivie par un isolement du complexe Nd(DCQ)₃(4-VP)₂ par filtration et une polymérisation dans le 1,4 dioxane, a présenté une rétention sélective des ions Nd³⁺ [10]. De plus, la méthode d'extraction a été validée en utilisant des matériaux de référence certifiés de sol et de sédiment. Cependant, les quantités de styrène, DVB et d'AIBN n'ont pas été précisées. De même, une étape de lavage du complexe au méthanol a été effectuée après sa filtration ce qui risque d'entraîner la perte du DCQ avant la polymérisation, puisqu'à ce stade, il n'a pas encore été piégé au sein de la matrice de polymère. Pour ces différentes raisons, la synthèse en une seule étape dans le 2-

méthoxyéthanol a été retenue. Malgré les faibles sélectivités entre IIP et NIP obtenues dans la littérature avec l'approche de piégeage (Chapitre II), une amélioration de cette sélectivité est espérée en utilisant ces polymères comme supports de SPE, ce qui permet d'introduire une étape de lavage supplémentaire afin de diminuer les interactions non spécifiques. En effet, il est important de rappeler que l'utilisation du NIP dans les mêmes conditions que l'IIP permet d'évaluer les interactions non spécifiques qui se développent entre le support solide et les Ln et qui participent aussi à la rétention des analytes. L'étape de lavage vise donc à éliminer au maximum ces interactions non spécifiques car seule une meilleure rétention sur l'IIP que sur le NIP permet d'avoir un protocole d'extraction réellement sélectif. Un IIP avec Nd^{3+} comme ion empreinte a donc été synthétisé dans le 2-méthoxyéthanol en utilisant DCQ et 4-VP comme ligand et monomère fonctionnels et Sty et DVB comme monomère et agent réticulant. La Figure III.2 schématise le principe de cette technique de piégeage avec les différents réactifs qui ont été utilisés dans cette étude.

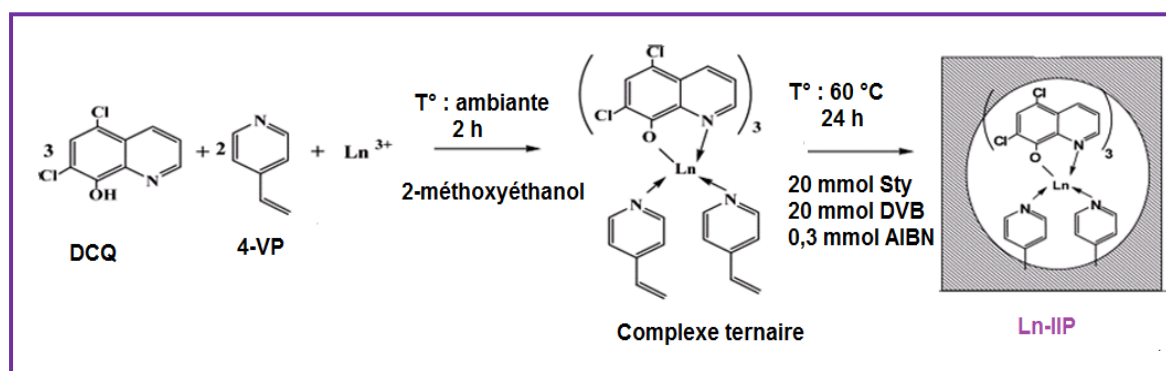


Figure III.2 : Schéma de principe de la synthèse du Nd-IIP selon l'approche de piégeage en utilisant DCQ et 4-VP comme ligands et Sty et DVB comme monomère et agent réticulant. Figure inspirée de [2].

La stœchiométrie du complexe $[\text{Ln}(\text{DCQ})_3(4\text{-VP})_2]$ a été déterminée par Kala et al. en utilisant les méthode de variation continue et de rapport molaire [2]. Shirvani-Arani et al. ont étudié quant à eux, l'influence du ratio molaire de Sty et de DVB. Ils ont trouvé que l'IIP synthétisé avec 20 mmol de chacun de ces deux réactifs conduit au pourcentage d'extraction le plus élevé par rapport aux autres IIP synthétisés avec 15 mmol de Sty et 25 de DVB et inversement [9]. Les ratios molaires des réactifs par rapport à l'ion empreinte choisis pour cette étude, sont alors 1/3/2/20/20 pour $\text{Nd}^{3+}/\text{DCQ}/4\text{-VP}/\text{Sty}/\text{DVB}$. L'ordre de l'introduction des réactifs s'est avéré très important puisqu'on a été confronté dans certains cas à la précipitation de la 4-VP. Des tests préliminaires ont donc été menés afin de déterminer l'ordre correct de l'introduction des réactifs. Les conditions de la synthèse des Nd-IIP puis des étapes pour leur mise en cartouche sont présentées dans l'Annexe 5. Le premier Nd-IIP et son NIP qui ont été synthétisés sont respectivement notés IIP 1 et NIP 1.

IV. Développements des protocoles SPE pour les IIP synthétisés par piégeage

IV.1 Observations faites avec les supports obtenus avec la 1ère synthèse

IV.1.1 Traitement après synthèse

L'élimination de l'ion empreinte de l'IIP 1 a été réalisée après le remplissage des cartouches, en passant 100 mL de HCl 6 M. Cette solution a été choisie puisqu'elle est la plus utilisée dans la littérature dans le cas des Ln-IIP synthétisés avec l'approche de piégeage en présence du DCQ et 4-VP [2–6,10,9,11].

A cette concentration en HCl, les interactions entre les ligands et l'ion empreinte sont rompues sous l'effet du pH très acide et la compétition des ions H^+ . En effet, comme le montre la Figure III.3, les pKa du DCQ sont de 7,5 et 2 alors que le pKa de la 4-VP est de 5,6. A pH très acides, le DCQ et la 4-VP sont chargés positivement, ce qui favorise l'élimination des ions empreintes.

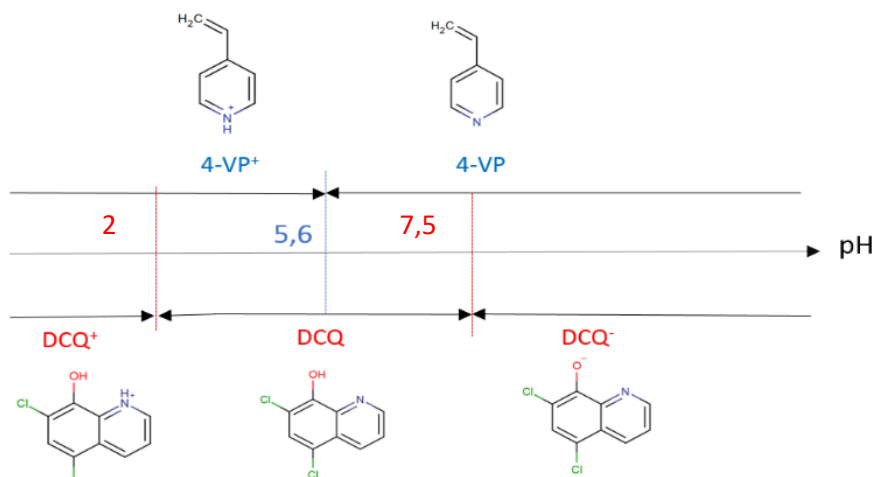


Figure III.3 : Diagramme de prédominance des complexants DCQ et 4-VP en fonction du pH

Le dernier mL d'élimination de l'ion empreinte a été analysé en UV-Vis selon les conditions décrites dans l'Annexe 3 (courbe d'étalonnage pour le domaine $0,3-3 \mu\text{g mL}^{-1}$), après son évaporation et sa reprise dans le tampon chloroacétate de sodium. Puisque la valeur de l'absorbance obtenue était égale à l'absorbance de l'arsénazo III seul, il avait été conclu que l'élimination de l'ion empreinte avait été effectuée avec succès.

IV.1.2 Développement d'une procédure SPE

Chaque étape de SPE doit être optimisée afin d'obtenir une extraction sélective avec des rendements d'extraction élevés. Puisque l'IIP 1 est synthétisé avec comme ligands le DCQ et la 4-VP, un conditionnement des supports et une percolation à des pH supérieurs à 7 est donc nécessaire (Figure III.3). Dans ces conditions, le DCQ se trouve sous sa forme basique et la 4-VP sous sa forme neutre favorisant la complexation des lanthanides. Dans la littérature, les valeurs de pH utilisées pour favoriser la rétention des lanthanides sur les IIP à base de 4-VP et DCQ ont été comprises entre 7 et 8 [1–6,10,9]. Les solutions étudiées ont été des solutions aqueuses dont le pH avait été ajusté avec de l'acétate d'ammonium 100 mM. Notre choix s'est tout d'abord porté sur un pH de percolation de 7,5. Comme les valeurs de capacité des IIP synthétisés dans la littérature dans les mêmes conditions sont de l'ordre de 30 mg de Ln^{3+} par g de polymère, ce qui serait donc équivalent à 0,9 mg pour 30 mg, (quantité d'IIP introduite dans les cartouches), une première SPE avec 50 μg de Nd^{3+} (correspondant à $3,4 \cdot 10^{-7}$ mol) dans 1 mL d'une solution d'acétate d'ammonium 100 mM à pH 7,5 a été réalisée. Après un lavage avec 1 mL de la solution d'acétate d'ammonium à pH 7,5, l'élution a été effectuée avec 3 mL de HCl 1 M. La quantité de Nd^{3+} récupérée dans les fractions de SPE a été déterminée en UV-Vis, en utilisant la courbe d'étalonnage faite sur une gamme $0,3-3 \mu\text{g mL}^{-1}$ (Annexe 3). Il a été observé que 60 % du Nd^{3+} n'a pas été fixé lors de l'étape de percolation sur IIP 1 et NIP 1. Cela peut provenir soit d'un dépassement de la capacité des supports qui s'avère plus faible dans notre cas que dans la littérature, soit de la complexation des ions acétates avec le Nd^{3+} ce qui défavorise la rétention de ce dernier lors

de la percolation. L'hypothèse de la précipitation du Nd^{3+} à pH 7,5 a été en revanche écartée puisque la valeur mesurée par spectrométrie d'une solution de concentration égale à $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ a été de $49 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Afin de tester les deux hypothèses restantes, une SPE a été faite sur IIP 1 et NIP 1 avec 100 ng de Nd^{3+} dans les mêmes conditions que précédemment, et une avec 20 ng de Nd^{3+} dans 1 mL d'une solution de Bis-Tris à pH 7,5 ($I = 20 \text{ mM}$), un tampon cationique avec un pK_a de 6,5. Le lavage a été réalisé avec 1 mL de la même solution tampon que celle utilisée à la percolation et l'élution avec 3 mL de HCl 1 M et 3 mL de HNO_3 0,5 M pour la première et deuxième SPE, respectivement. Pour la première SPE, la quantification de Nd^{3+} a été réalisée en utilisant la spectrophotométrie UV-Vis avec la courbe d'étalonnage faite sur la gamme $0,05\text{-}0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ plus adaptée pour les faibles concentrations. Une étape d'évaporation des fractions de SPE de 1 mL et de reprise dans $950 \mu\text{L}$ de tampon chloroacétate de sodium et $50 \mu\text{L}$ d'Arsénazo III a été nécessaire lors de ces analyses afin de se situer dans la gamme d'étalonnage. Face à la limitation de l'utilisation de cette technique pour la quantification de faibles concentrations en Nd^{3+} , l'ICP-MS a ensuite été privilégié car il offre de plus faibles limites de détection, mais aussi, une analyse multiélémentaire qui sera utile lors de l'étude du comportement des polymères vis-à-vis de l'ensemble de la famille des lanthanides.

Les fractions de la seconde SPE réalisée avec le Bis-Tris ont donc été analysées en ICP-MS. Comme HNO_3 2 % (v/v %), correspondant à 0,44 M, est la matrice recommandée en ICP-MS, 3 mL de HNO_3 0,5 M ont été utilisés pour l'étape d'élution, au lieu de HCl 1 M. Les deux profils SPE obtenus sont présentés dans la Figure III.4.

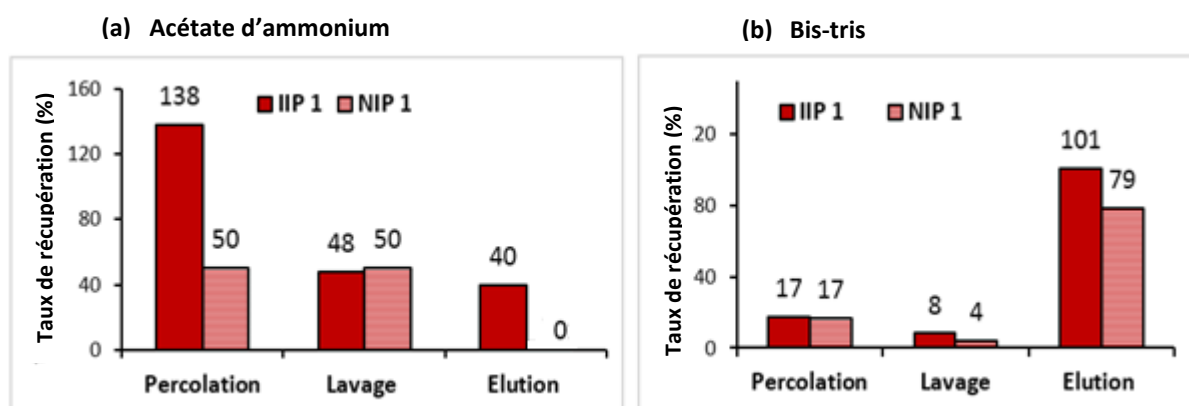


Figure III.4 : Profils SPE obtenus sur IIP 1 et NIP 1. (a) Percolation : 1 mL d'acétate d'ammonium 100 mM pH 7,5 contenant 100 ng de Nd^{3+} , lavage : 1 mL d'acétate d'ammonium 100 mM pH 7,5, élution : 3 mL HCl 1 M, (b) Percolation : 1 mL de Bis-Tris ($I = 20 \text{ mM}$) pH 7,5 contenant 20 ng de Nd^{3+} , lavage : 1 mL de Bis-Tris ($I = 20 \text{ mM}$) pH 7,5, élution : 3 mL HNO_3 0,5 M.

Le profil SPE (Figure III.4- a) montre une perte de 138 % de Nd^{3+} lors de l'étape de percolation. En tout, 236 % de Nd^{3+} a été récupéré sur l'IIP 1. Ce taux excédant largement les 100 % est sans doute dû au relargage d'ions empreintes. Des ions Nd^{3+} étant toujours présents dans les cavités, ils peuvent défavoriser la rétention lors de la percolation, diminuer la capacité d'adsorption du support et fausser les rendements d'extraction si des faibles concentrations en Nd^{3+} sont utilisées. En ce qui concerne le deuxième profil (Figure III.2- b), seulement 17 % de Nd^{3+} ont été perdus lors de percolation sur IIP 1 et NIP 1, mais il y a eu un taux de recouvrement de 126 % sur l'IIP 1. Même si la SPE en utilisant le Bis-Tris comme tampon a été réalisée avec une quantité en Nd^{3+} plus faible que celle avec l'acétate

d'ammonium, il semble que l'utilisation d'un tampon cationique permet de favoriser la rétention des ions Nd^{3+} lors de la percolation par rapport au tampon anionique. On peut aussi remarquer que des ions empreintes semblent encore être présents sur l'IIP 1 et risquent donc de fausser les rendements d'extraction lors de leur relargage aléatoire. Devant les profils SPE similaires obtenus Figure III.4-b pour l'IIP 1 et son NIP, des interrogations concernant le bon piégeage du DCQ ont commencé à apparaître, d'autant plus que lors du broyage des IIP 1 et NIP 1, de l'acétone a été utilisé afin d'éviter la dispersion des fines particules de polymères. Ce solvant semble être un mauvais choix puisqu'il peut favoriser le départ du DCQ. Pour cela, une autre synthèse a été effectuée dans les mêmes conditions que celles des IIP 1 et NIP 1.

IV.2 Observations faites avec les supports issus de la 2nde synthèse

Les polymères obtenus lors de la seconde synthèse sont dénommés IIP 2 et NIP 2. Le broyage de ces polymères a été fait à sec. Puisque l'étape de sédimentation implique l'utilisation d'un mélange hydro-organique méthanol/eau (80/20), des premières cartouches SPE ont été remplies avec 30 mg de IIP 2 et NIP 2 juste après le broyage à sec et le tamisage, de peur de perdre le DCQ lors de la sédimentation. Malheureusement, les très fines particules résiduelles (diamètre inférieur à 25 μm) ont colmaté les frittés de 20 μm de pores. Ce colmatage a empêché de percoler des solutions à travers les cartouches, même en utilisant un système d'extraction sous vide. Par conséquent, l'étape de sédimentation ne peut pas être évitée.

Après sédimentation, 30 mg de IIP 2 et NIP 2 ont été introduits dans des cartouches SPE et 200 mL de HCl 6 M ont été introduits pour éliminer l'ion empreinte, puisque 100 mL n'avaient pas été suffisants dans le cas de IIP 1. Le même protocole SPE qui consiste à percoler 20 ng de Nd^{3+} dans 1 mL de Bis-Tris à pH 7,5, lavé avec la même solution de percolation et élué avec 3 mL de HNO_3 à 0,5 M, a été par la suite appliqué sur IIP 2 et NIP 2. Les profils SPE correspondants (Figure III.5) sont similaires à ceux obtenus avec les phases stationnaires de la 1^{ère} synthèse et présentent un taux de récupération de 141 % dans la fraction d'élué de l'IIP 2, ce qui prouve que les 200 mL de HCl 6 M n'ont pas été suffisants pour éliminer la totalité des ions empreintes.

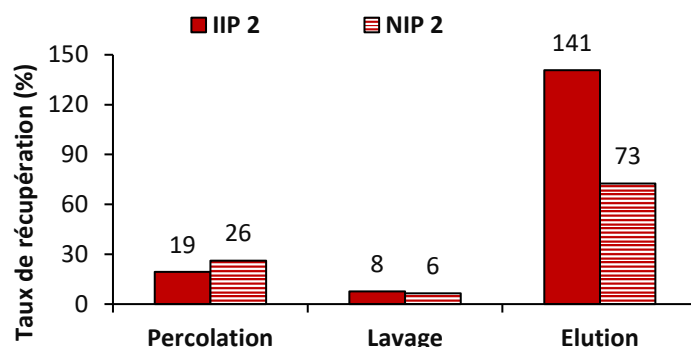


Figure III.5 : Profils SPE obtenus sur IIP 2 et NIP 2. Percolation : 1 mL de Bis-Tris ($I = 20$ mM) pH 7,5 contenant 20 ng de Nd^{3+} , lavage : 1 mL de Bis-Tris ($I = 20$ mM) pH 7,5, élution : 3 mL HNO_3 0,5 M.

Une étude de la cinétique de l'élimination de l'ion empreinte a été effectuée en passant 1 mL de HCl 1 M sur IIP 2. L'acide a été mis en contact avec le polymère pendant différentes durées durant une semaine. Notre choix s'est porté sur une concentration en acide plus faible que celle utilisée précédemment lors de l'élimination de l'ion empreinte afin d'éviter la dégradation des polymères avec HCl 6 M, puisque l'exposition sera longue et prolongée. Les fractions récupérées ont été par la suite analysées et les résultats obtenus ont montré que la quantité de Nd^{3+} récupérée est aléatoire et n'est pas très importante (Figure III.6). Au bout du quatrième jour, la quantité relarguée restant pratiquement constante et de l'ordre de 3 ng. Une procédure à blanc a confirmé le relargage négligeable de l'ion empreinte.

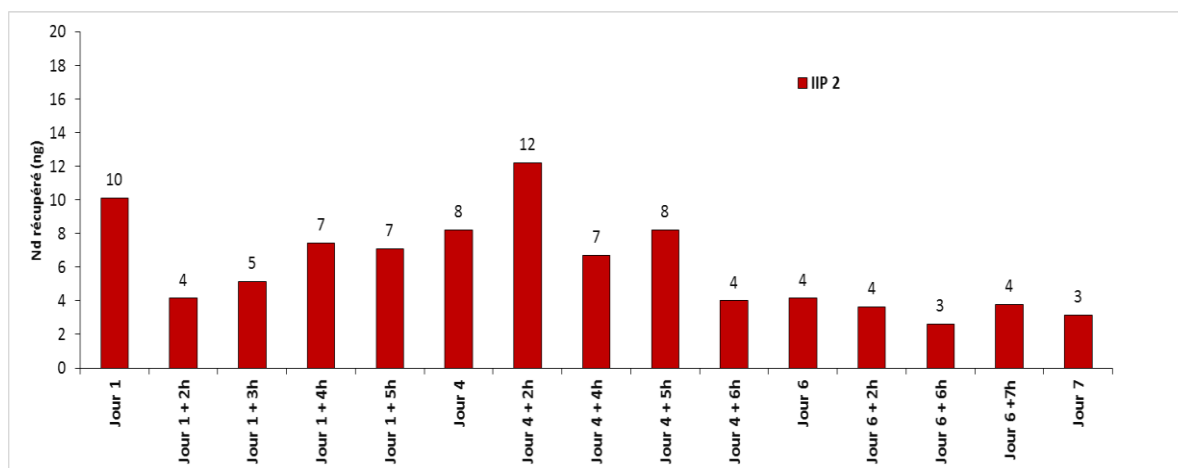


Figure III.6 : Suivi du relargage de l'ion empreinte en fonction du temps

Afin que ces faibles quantités de Nd^{3+} relarguées ne fassent pas les rendements d'extraction, 100 ng de Nd^{3+} ont été percolés sur les polymères IIP 2 et NIP 2 dans 1 mL de Bis-Tris pH 7,5 au lieu des 20 ng précédents. La percolation a été suivie par une élution progressive avec des solutions de HNO_3 à pH 4, 3, 2,5 et enfin à une concentration à 1 M. Les profils d'élution (Figure III.7) montrent que les rendements d'extraction obtenus, après de longues étapes d'élimination de l'ion empreinte, sont respectivement de 100 % et 98 % dans le cas d'IIP 2 et NIP 2. Une rétention importante de Nd^{3+} est

observée sur NIP 2 et sur IIP 2. Cela indique qu'il n'y a aucune sélectivité avec ce support et ce protocole et que la rétention n'est pas alors due à des interactions spécifiques. Il est également important de préciser que la rétention de Nd^{3+} sur IIP 2 et NIP 2 à pH 4, qui est en-dessous des valeurs de pKa de DCQ et 4-VP, doit être due au fait que la vraie valeur de pH dans la cartouche est supérieure à 4, puisque l'acide est précédé par une solution de Bis-Tris à pH 7,5. Les valeurs de pH données sont alors les valeurs de pH mesurées avant de les passer à travers les cartouches mais elles ne sont pas directement celles de la solution en contact des polymères puisqu'il y a un volume mort d'environ 200 μL .

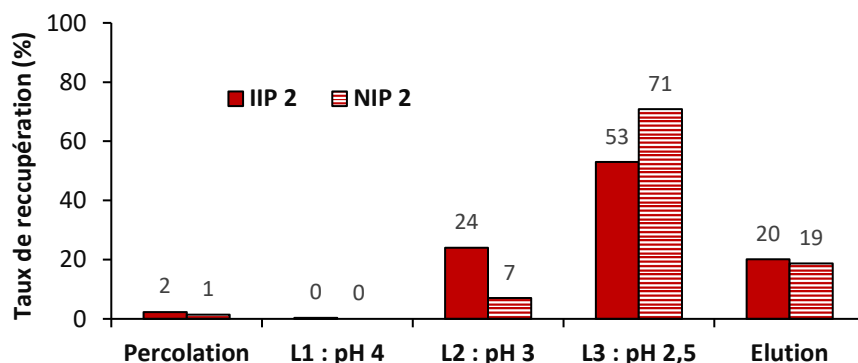


Figure III.7 : Profils SPE obtenus sur IIP 2 et NIP 2. Percolation : 1 mL de Bis-Tris ($I = 20 \text{ mM}$) pH 7,5 contenant 100 ng de Nd^{3+} , L1 : 1 mL de HNO_3 pH 4, L2 : 1 mL de HNO_3 pH 3, L3 : 1 mL de HNO_3 pH 2,5, Elution : 3 mL HNO_3 0,5 M

IV.3 Bilan des études préliminaires

La caractérisation de ces polymères n'a pas mis en évidence la présence d'interactions spécifiques pour les polymères imprimés, ce qui est en contradiction avec les résultats décrits dans la littérature, qui montrent une sélectivité, quoique faible, entre l'IIP et le NIP par rapport à l'ion empreinte, en utilisant le DCQ et la 4-VP comme complexant. Bien que, comme il a été dit précédemment, les résultats publiés ont été obtenus en batch, la caractérisation en SPE devrait favoriser la sélectivité et non pas le contraire. La perte de DCQ lors de l'étape de sédimentation, de l'élimination de l'ion empreinte ou encore lors des étapes de SPE peut être à l'origine de ce manque de sélectivité. Le développement du suivi du DCQ en HPLC-UV s'est donc avéré indispensable pour pouvoir tirer des conclusions fiables. Afin d'évaluer aussi la contribution du DCQ à la sélectivité, d'autres polymères peuvent être synthétisés en présence soit de 4-vinylpyridine soit de DCQ seulement. L'étude de l'effet du solvant porogène sur la sélectivité des polymères obtenus peut également être faite.

Puisque l'étape de l'élimination de l'ion empreinte s'est avérée être une étape fastidieuse, son optimisation doit aussi être effectuée. Une élimination de l'ion empreinte a donc été réalisée en batch et le suivi de la quantité de Nd^{3+} éliminée a été effectuée. De plus, HCl 1 M a été réutilisé au lieu de HNO_3 0,5 M afin d'éviter la dégradation des polymères par le contact prolongé avec HNO_3 qui est un acide oxydant. En effet, les deux acides ont permis une élution quantitative des ions Nd^{3+} . De plus, il a été vérifié (Figure A.4) l'absence de l'effet de matrice lié à HCl 1 M en effectuant une dilution avec HNO_3 2 % d'un facteur 20 avant l'analyse en ICP-MS. Tous ces travaux sont présentés dans la partie suivante sous forme d'article en anglais soumis à Talanta.

V. Article : Potentiel des polymères à empreintes ioniques synthétisés selon l'approche de piégeage pour l'extraction des lanthanides en SPE

Potential of Ion Imprinted Polymers synthesized by trapping approach for selective solid phase extraction of lanthanides

Manel Moussa^{a,b}, Valérie Pichon^{a,b}, Clarisse Mariet^c, Thomas Vercoouter^c, Nathalie Delaunay^{a,d*}

^aLaboratory of Analytical, Bioanalytical Sciences and Miniaturization (LSABM), UMR CBI 8231 ESPCI ParisTech/CNRS, PSL Research University, ESPCI Paris, Paris, France

^bUPMC, Sorbonne Universités, Paris, France

^cCEA Saclay, DEN, DANS, DPC, SEARS, LANIE, Gif-sur-Yvette, France

^dCNRS, UMR CBI 8231, Paris, France

Corresponding author: Nathalie Delaunay, UMR CBI, ESPCI ParisTech, 10 rue Vauquelin, 75213 Paris cedex 05, France. nathalie.delaunay@espci.fr

Abstract

Ion imprinted polymers (IIPs) specific to lanthanides were synthesized using neodymium ions (Nd^{3+}) as template ions. Nd^{3+} ions form binary complex ions with 5,7-dichloroquinoline-8-ol (DCQ) or vinylpyridine (VP), or ternary complex ions with both DCQ and VP in 2-methoxyethanol, before copolymerization in the presence of styrene and divinylbenzene as monomer and cross-linker, respectively. DCQ was expected to be trapped in the synthesized polymers pores. The template ion removal was then optimized. For the first time, the DCQ leakage was determined by HPLC-UV during the template removal and the sedimentation steps before solid-phase extraction (SPE) packing. It was observed that the trapped DCQ was unfortunately lost in significant amount, up to 51%, and that this amount varied from one synthesis to another. The grinded and sieved polymers were next packed in SPE cartridges. The study of the SPE profile of the IIPs obtained either with the binary or the ternary complex confirmed the prominent role of DCQ on the selectivity of IIP in comparison with a non-imprinted polymer (NIP), *i.e.* a polymer synthesized under the same conditions as those of the IIP but without template ions. The influence of the porogenic solvent on selectivity was also investigated by replacing 2-methoxyethanol by acetonitrile or dimethylsulfoxide (DMSO). The polymers synthesized in DMSO led to the most repeatable results when elution solutions gradually decreasing pH were percolated through the cartridge. This is why it was used to optimize the SPE protocol in order to maximize the extraction yield difference between the IIP and the NIP, *i.e.* promoting selective retention on IIP. A value of about 30% was obtained for La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , and Sm^{3+} . Nevertheless, with the optimized SPE protocol, IIPs from different syntheses did not have the same SPE behavior, which may result from different random leakages of DCQ. This demonstrates for the first time the main limitation of the IIPs synthesized in bulk with the trapping approach for their use in SPE.

V.1 Introduction

The lanthanide (Ln) group includes the 15 elements from lanthanum ($Z = 57$) to lutetium ($Z = 71$) that are frequently encountered in the form of trivalent cations Ln^{3+} . Thanks to their interesting chemical, optical, and magnetic properties, their fields of application are numerous, such as automotive, oil industries, and green technologies [1]. Recently, lanthanide applications in industry have dramatically increased, which increased their accumulation in soils and plants, especially in mining areas [2,3], and amplified the risk of their penetration into humans and animals, affecting their metabolic processes [4]. Indeed, physiological effects of lanthanides result from the similarity of their cationic radii with that of calcium ions, thus lanthanides can block calcium channels in human and animal cells [4]. Therefore, their analysis in environmental and biological samples is necessary. As they are found at trace-level in complex samples, preliminary extraction and preconcentration steps are required, even if highly sensitive and selective ICP-MS measurements are carried out, to prevent dramatic matrix effects [5,6].

Solid-phase extraction (SPE) is a purification and preconcentration technique, now replacing liquid-liquid extraction, as SPE allows a reduced consumption of organic solvents, automation, and low costs [7]. Molecularly imprinted polymers (MIPs) are synthetic polymers with specific cavities designed for a target molecule and based on the key-lock model. They have been largely applied as SPE sorbents to selectively extract target analytes from complex matrices [8–10]. Ion imprinted polymers (IIPs) are similar to MIPs, but they target ions. They have also been used as SPE sorbents to provide selectivity towards inorganic ions as described in different reviews dealing with the IIPs and their applications [11–17]. For each IIP, a non-imprinted polymer (NIP) is synthesized under the same conditions but in the absence of the template ions. Indeed, non-specific interactions occur on the surface of the IIP outside the created cavities, which can be evaluated by comparing the analyte retention on the IIP and NIP polymers.

Prasada Rao et al. presented a classification of the different methods to synthesize an IIP into four approaches: (1) cross-linking of linear chains of polymers that carry groups able to form complexes with ions, (2) chemical immobilization of ligands with a vinyl moiety to complex the template ions in the presence of a cross-linker, (3) surface imprinting conducted by emulsion polymerization involving a ligand having or not a vinyl group with an aqueous-organic interface, and (4) trapping of a non-vinylated ligand inside a polymer network [11]. This trapping approach, introduced by Prasada Rao et al., has been the most used technique for the synthesis of IIPs specific to lanthanide ions [18–26]. As an example, dysprosium ions form a complex with 5,7-dichloroquinoline-8-ol (DCQ), a non vinylated ligand, and with 4-vinylpyridine (4-VP). This ternary complex was copolymerized with styrene and divinylbenzene (DVB) in the presence of azo-*N,N'*-diisobutyronitrile (AIBN) as initiator in 2-methoxyethanol [18]. The stoichiometry of the ternary complex was established by Kala et al. using mole ratio and continuous variation methods and both approaches led to a $1/3/2:\text{Ln}^{3+}/\text{DCQ}/4\text{-VP}$ ratio [20].

The characterization of Ln^{3+} -IIP and their corresponding NIPs synthesized according to the trapping approach was generally carried out with batch extraction procedures [18,19,21,23–25], which are based on mixing a few milligrams of solid sorbents with a few micrograms of tested ions in solution and stirring until the adsorption equilibrium is reached. In some cases, the analysis of the supernatant is performed to quantify the adsorbed rate; in other cases, the sorbent is separated from the solution

by filtration, centrifugation or decantation, washed, introduced into an elution solution until total desorption, and the eluent is collected at the end for subsequent analysis. Since the batch extraction procedure is based on equilibrium conditions, it is time-consuming and labor-intensive. Furthermore, large samples and reagent volumes are required and an increased risk of contamination and sorbent loss exists if different steps are involved during the batch protocol. Moreover, batch experiments do not involve intermediate appropriate washing steps to reduce or suppress the non-specific interactions in order to promote only specific interactions by removing the maximum of analytes from the NIP and the minimum from the IIP. This is why IIP particles introduced into a cartridge or a precolumn, associated with a SPE protocol involving at least three optimized steps (sample percolation, washing, and elution) is definitely a better alternative to batch techniques for routine analysis. It allows an improved selectivity, a lower consumption of sample and reagents, a faster exchange kinetics, a better reproducibility, no risk of loss of the sorbent, less risk of contamination, a possible automation, and an on-line coupling with the analytical step, and therefore a higher throughput.

In the case of Ln-IIPs, Prasada Rao et al. showed their preference for the use of Pd-IIP particles packed in a column instead of a batch approach, since it resulted in a higher enrichment factor, an improved precision, and faster extractions [27]. Higher enrichment factors using column format instead of batch and involving a washing step between sample percolation and elution were also obtained with Cd-IIP [28] and Hg-IIP [29]. This explains the choice of the column format for the applications with real samples, even when the characterization of the IIPs were performed previously on batch [27–29]. In the case of Ln-IIP, Shirvani-Arani et al. were the first to compare the extraction recovery percentages of Sm, Eu, Nd, Ce, La, and Y by Sm³⁺-IIP in batch and in column methods [24]. The column studies were conducted under the same percolation and elution conditions as those which have been optimized in batch and recovery data were comparable in both methods. This similarity of results may be explained by the absence of an intermediary washing step, which would have allowed the removal of the analytes retained by non-specific interactions and would have thus enhanced the selectivity on the IIP. Indeed, Shirvani-Arani et al. did not study the NIP when they compared the SPE and the batch procedures and therefore did not optimized the washing step.

In this paper, the potential of IIPs synthesized with Nd³⁺ as template ion and a trapping approach and packed in SPE cartridges was evaluated to perform selective SPE extractions of all lanthanide ions. All the synthesized IIPs were grinded, sieved, and sedimented before being packed between two frits in SPE cartridges. The role of binary and ternary complexes of Nd³⁺ with DCQ and/or vinylpyridine (VP) used for the IIP synthesis in 2-methoxyethanol was investigated by comparing the SPE performances of the resulting IIPs and NIPs. Other porogens such as acetonitrile (ACN) and dimethylsulfoxide (DMSO) were also tested. Moreover, for the first time, the percentages of loss of the trapped ligand DCQ were determined by HPLC-UV and the repeatability of the synthesis was studied. Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) was used as a multi-element technique to quantify lanthanide ions in all SPE fractions.

V.2 Material and methods

V.2.1 Reagents and Solutions

HPLC-grade acetonitrile, HPLC-grade methanol, and formic acid (analytical grade, 99%) were purchased from Carlo Erba Reactifs-SDS (Val De Reuil, France). 5,7-dichloroquinoline-8-ol (DCQ), 4-vinylpyridine (4-VP) (95%), and azo-*N,N'*-diisobutyronitrile (AIBN) (98%) were purchased from Fischer Scientific (Strasbourg, France). Neodymium(III) nitrate hexahydrate (99.9%), HPLC grade 2-methoxyethanol, technical grade divinylbenzene (DVB) (80%), styrene ReagentPlus[®], 2-vinylpyridine (2-VP) (97%), and hydrochloric acid (HCl) (32%) were from Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France). Ultra-pure grade 2,2-bis(hydroxymethyl)-2,2',2''-nitrilotriethanol (Bis-Tris), Emsure nitric acid 65%, and ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (EDTA) were purchased from VWR (Strasbourg, France). Spectroscopy grade dimethylsulfoxide (DMSO) was obtained from Spectrosol (Lyon, France). Ultra-pure water was obtained using a Milli-Q purification system (Millipore, Molsheim, France).

Individual SPEX stock solutions of La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, and Lu in HNO₃ 2% (v/v) at 1 mg mL⁻¹ each one were provided by SCP SCIENCE (Courtaboeuf, France). A mixture of these 8 lanthanides at a concentration of 30 µg mL⁻¹ each was prepared in HNO₃ 2% every week. Calibration solutions for ICP-MS were prepared by diluting this mixture with HNO₃ 2%. The concentration of the calibration solutions ranged from 0.01 to 1 ng mL⁻¹. A DCQ stock solution at 1 mg mL⁻¹ was prepared in methanol. Calibration solutions of DCQ were prepared by diluting this stock solution with the HPLC mobile phase. The concentration of the calibration solutions ranged from 1 to 30 µg mL⁻¹ for the first HPLC system and from 1.5 to 10 µg mL⁻¹ for the second HPLC system. All solutions were stored at 4°C.

V.2.2 HPLC conditions

In this work, two HPLC systems were used for the DCQ analysis. The first one was used for the quantitation of the DCQ loss during the optimization of the template ion removal and consisted in an Agilent system 1200 series including a DAD detector (Agilent Technologies, les Ulis, France). The column was an Xbridge™ Shield RP 18 (3.5 µm, 150 mm × 2.1 mm i.d.), maintained at 40°C with a column oven (Croco-cil, Interchim, Montluçon, France). The mobile phase was a mixture of methanol and water containing 0.1% of formic acid (65:35, v/v). The flow rate was set at 0.3 mL min⁻¹ and the injection volume was 20 µL. The UV detection of DCQ was carried out at 254 nm.

A second HPLC system was used for the determination of DCQ in all the liquid fractions after methanol washing, template removal (once optimized), grinding, sieving, and sedimentation of the polymers. It consisted of an autosampler (715 Ultra Wisp, Waters, St Quentin en Yvelines, France), a solvent delivery system (LC-10AD), and a diode array detector (SPD-M10A) (Shimadzu, Croissy-Beaubourg, France). The column was a Polaris 5 C-18-A (5 µm, 100 mm × 2.1 mm i.d.), maintained at 40°C with a column oven (Croco-cil, Interchim). The mobile phase was a mixture of methanol and water (65:35, v/v) and the pH of the aqueous phase was adjusted at 2.2 with formic acid. The flow rate was set at 0.2 mL min⁻¹ and the injection volume was 2 µL. The DCQ detection was carried out at 249 nm. A calibration curve of DCQ and a typical chromatogram of DCQ (5 µg mL⁻¹) obtained with this HPLC system are presented in Figure III.S1 A and B (see Supplementary Material). The washing fractions with 6 M HCl used to remove the template ions were neutralized with 2 M NaOH and diluted with the mobile phase before their injection (the dilution factor was adjusted in each case for the concentration

of DCQ to fall within the calibration curve range). The fractions resulting from washing step with methanol and the sedimentation were diluted with the mobile phase before injection. Each fraction was filtered with PTFE 0.2 μm filters (Thermo Scientific, Villebon, France) before its injection in HPLC.

V.2.3 ICP-MS conditions

The analysis of lanthanides was performed using an Agilent 7700 Series ICP-MS system with the following parameters: RF power : 1550 W; sampling depth : 8 mm; plasma gas flow rate : 15 L min^{-1} ; auxiliary gas flow rate : 0.1 L min^{-1} ; carrier gas flow rate : 0.99 L min^{-1} . Each measurement was replicated five times with 100 sweeps per replicate, and an integration time/mass of 1 s. ^{139}La , ^{140}Ce , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{157}Gd , ^{163}Dy , ^{166}Er , and ^{175}Lu were selected as isotopes to avoid isobaric interferences.

V.2.4 Synthesis of ion imprinted polymers

Syntheses of the different IIPs and NIPs were carried out with different reagents and the conditions are described in Table III.1.

Table III.1: Recipes for preparation of Nd^{3+} imprinted polymers and their NIPs

Polymer	Porogen	Nd^{3+} (mmol)	DCQ (mmol)	4-VP (mmol)	2-VP (mmol)	Naphthalene (mmol)	Styrene (mmol)	DVB (mmol)	AIBN (mmol)
IIP ME 1	2-methoxy- ethanol	0.2	0.6	0.4	-	-	4	4	0.06
NIP ME 1		-	0.6	0.4	-	-	4	4	0.06
IIP ME 2		0.2	0.6	0.4	-	-	4	4	0.12
NIP ME 2		-	0.6	0.4	-	-	4	4	0.12
NIP naphthalene		-	-	0.4	-	0.6	4	4	0.12
IIP VP		0.2	-	-	0.4	-	4	4	0.12
NIP VP		-	-	-	0.4	-	4	4	0.12
IIP DCQ		0.2	0.6	-	-	-	4	4	0.12
NIP DCQ		-	0.6	-	-	-	4	4	0.12
IIP DMSO		DMSO	0.2	0.6	0.4	-	-	4	4
NIP DMSO	-		0.6	0.4	-	-	4	4	0.12
IIP ACN	acetonitrile	0.2	0.6	-	0.4	-	4	4	0.12
NIP ACN		-	0.6	-	0.4	-	4	4	0.12

The stoichiometry 1/3/2 of the Ln^{3+} -DCQ-VP complex that was previously established [20] was used for the synthesis of the IIP polymers based on the ternary complex.

For each IIP, neodymium(III) nitrate (0.2 mmol) was dissolved in 1 mL of porogen and added dropwise to a stirring solution containing a mixture of DCQ (0.6 mmol) and/or vinylpyridine (0.4 mmol) in 1 mL of porogen. 2-VP or 4-VP were used according to their solubility in the synthesis mixture. The complex formation occurred under magnetic stirring during 2 h. Styrene, DVB, and AIBN were afterwards added. The polymerization mixture was stirred until AIBN was solubilized, the placed in an ice bath and degassed with nitrogen for 10 min. The vial was next sealed and heated at 60°C during 24 h under

magnetic stirring. All the NIPs were synthesized under the same conditions as their corresponding IIPs but without Nd^{3+} ions.

After polymerization, vials were crushed and polymers (except for IIP ME 1 S2 and NIP ME 1 S2) were firstly pre-grinded and stirred during 20 h in 6 M HCl to remove the template ions. Then, the polymer particles were filtered under vacuum using a Buchner funnel and cellulose filter papers with pore size of 2.5 μm (Whatman, Sigma-Aldrich). The particles recovered on the filter paper were then washed with water until neutralization of the solution collected in the filter flask. Polymers were then dried in an oven at 60°C. The dried particles were grinded in a mortar and manually sieved using two analytical stainless steel sieves of 25 and 36 μm . The particle size fraction 25-36 μm was collected, suspended in MeOH/water (80/20, v/v) for 30 min (sedimentation step), and dried. 30 mg of each polymer were packed between two polyethylene frits (Sigma-Aldrich) into 1 mL polypropylene SPE cartridges (Interchim). A few milligrams were set aside for scanning electron microscopy (SEM) (MAGELLAN 400, FEI, Eindhoven, The Netherlands) with a magnification of 60,000x and a voltage of 1 kV.

V.2.5 Optimization of template ion removal

The optimization of the template ion removal was performed with IIP ME 1 and its control NIP ME 1. Ultrasound-assisted extraction (UAE) was tested at 35 kHz with a Transonic 460/H system (Elma, Singen, Germany). Pre-grinded polymers were magnetically stirred either with 25 mL of 6 M HCl, or with 25 mL of 100 mM EDTA at pH 10, during 6 cycles of 3 h each in both cases. Polymer particles were filtered under vacuum. Solutions collected in the filter flask were filtered with a PTFE filter. One fraction was diluted with 2 % HNO_3 and analyzed by ICP-MS to quantify the removed Nd^{3+} ions, a second fraction was neutralized with 2 M HCl in the case of EDTA or 3 M NaOH in the case of HCl, diluted with the mobile phase, and analyzed by HPLC-UV to determine the potential loss of DCQ.

V.2.6 SPE procedure

The IIPs and their corresponding NIPs were conditioned with 3 mL of Bis-Tris buffer (83 mM) at pH 7.5. Then, 1 mL of the same buffer spiked with 0.1 μg of Sm^{3+} (used as an analogue of Nd^{3+}) was percolated. Different washing solutions of Bis-Tris buffer with decreasing pH (7, 6.5, and 6) adjusted by addition of 2 M HCl to the 83 mM Bis-Tris buffer pH 7.5 were percolated through the cartridges in order to compare the behavior of the IIPs and NIPs. The elution was carried out with 3 mL of 1 M HCl. The optimized SPE profiles obtained with IIP DMSO and NIP DMSO were obtained with the same conditions as those used for the gradual elution profiles but by performing only one washing step with 3 mL of Bis-Tris buffer at pH 6.8. After each use, the cartridges were washed with water until the pH of the eluate solution become neutral, before storage in water at ambient temperature.

V.3 Results and discussion

In the literature dealing with IIPs dedicated to lanthanide ions and synthesized with the trapping approach, numerous papers used 2-methoxyethanol as porogen for the synthesis since it has a moderate polarity [20,21,24,26,30]. Prasado Rao et al. also investigated the influence of the nature of the monomers and of the cross-linker on the IIP performance by copolymerizing a ternary complex of Ln^{3+} , DCQ, and 4-VP, in the presence of styrene-DVB, 2-hydroxyethylmethacrylate-ethyleneglycol-

dimethacrylate (EGDMA) or methacrylic acid-EGDMA [20]. The selectivity coefficients and the capacity of these three IIPs were studied in batch mode for Er *versus* Dy, Ho, Tm, and Y, and the IIP synthesized with styrene and DVB led to the highest values. For this reason, the first IIPs (IIPs ME 1) in this work were synthesized with 2-methoxyethanol, Nd^{3+} was used as the template ion, DCQ and 4-VP as ligands, and styrene and DVB as monomer and cross-linker, respectively. 0.06 mmol of AIBN, the initiator, was used as described in the literature [18,20,24]. Before starting the characterization of the SPE performances of these solid sorbents, the template ion removal after synthesis was first optimized.

V.3.1 Optimization of template ion removal

After the IIP synthesis, the removal of template ions constitutes a key step since it frees the specific cavities that will allow the selective extraction of lanthanide ions. In addition, non-removed template ions can bleed during analytical applications inducing false positive results [31]. For the IIPs synthesized with the trapping approach, special attention should be given at this stage to avoid the loss of the trapped ligand, i.e. the DCQ molecules.

In the case of IIPs that will be used in SPE cartridges, the removal of template ions can be performed either after packing by percolating through the SPE cartridge an efficient removal solution [32–34] or before packing by stirring the polymer particles in a removal solution [35–37]. In a first attempt, the template ion removal was performed after grinding, sieving, and packing in a SPE cartridge 30 mg of IIP ME 1 S1 (S1 for the first synthesis) resulting from a first synthesis. A solution of 6 M HCl was selected since it is the most commonly used solution to remove the template ions from an IIP in batch mode according to the literature [18–21,23,24,26]. A large volume (100 mL) was passed through the cartridge. Next, first SPE procedures were performed but Nd(III) bleeding was very high resulting in total Nd(III) recoveries superior to 200 % with the IIP. This is why the removal of template ions in batch mode before packing was next studied with IIPs ME 1 S2 and ME 1 S3, resulting from a second and a third synthesis (S2 for the second synthesis and S3 for the third one).

In the case of the MIPs, ultrasound-assisted extraction (UAE) was presented as one of the most promising techniques for the template removal [31]. Therefore, two template removal solutions, 6 M HCl and 100 mM EDTA at pH 10, were tested either with magnetic stirring or UAE. Unfortunately, UAE induced a dramatic disintegration of the polymer particles, which then floated to the surface of the solution, thus preventing an effective ion removal. The magnetic stirring technique was then selected. The percentages of removed Nd^{3+} ions are reported in Table III.2.

Table III.2: Percentages of removed template ions (measured by ICP-MS) and DCQ loss (measured by HPLC) using different conditions of template ions removal (3 h for each cycle) (S2 for the second synthesis and S3 for the third one).

	Removal with 6 M HCl			Removal with 100 mM EDTA (pH 10)		
	IIP ME 1 S2		NIP ME 1 S2	IIP ME 1 S3		NIP ME 1 S3
	(%) Nd removed	(%) DCQ lost	(%) DCQ lost	(%) Nd removed	(%) DCQ lost	(%) DCQ lost
Cycle 1	76.2	5	^a >25	38.3	5	>4
Cycle 2	3.9	7	>6	9.0	3	>3
Cycle 3	0.2	2	>7	3.4	3	>3
Cycle 4	0.2	3	>3	2.0	2	>3
Cycle 5	0.4	3	>3	1.8	2	>3
Cycle 6	0.3	2	>3	1.2	2	>3
Total loss	81.2	22	>47	56.2	17	>19

^a>: DCQ loss was underestimated in the case of NIPs because of suspected precipitation of DCQ in the resulting supernatant

The template removal with 6 M HCl was more efficient than with 100 mM EDTA at pH 10. Nevertheless, about 20% of the template ions remained, which can induce false positives during subsequent SPE experiments. This is why Sm³⁺ ions were used in the following SPE experiments, as an analogue of Nd³⁺ ions. After 11 SPE cycles with Sm³⁺ ions, it was observed that about 0.4 ng of Nd³⁺ ion was detected in the percolation, washing or elution fractions. This amount is negligible when compared to 1 mg of Nd³⁺ ions initially used for the synthesis of the amount of IIP corresponding to the content of one SPE cartridge (about 30 mg).

V.3.2 DCQ leaching

A potential problem with the trapping approach is the risk of loss of the trapped ligand after IIP synthesis. This risk of DCQ loss was already investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) characterization [18,19,23,24,26], thermogravimetric analysis (TGA) [18,19,24] or microanalysis [18–20,24,38]. IR spectra of IIPs before and after the template ion removal showed in both cases a strong bond corresponding to the C-Cl bond. However, this could not confirm that the total amount of trapped DCQ was preserved. In addition, TGA plots of IIPs before and after template ion removal showed that in the first case, decomposition started around 150°C whereas, in the second case, it started at higher temperatures. This difference was attributed to the degradation of the target ion-DCQ complex within the IIP before the template ion removal. A loss of DCQ could also explain these results because the DCQ thermal degradation occurs around 150-180°C [20]. Looking at the microanalysis study in the case of UO₂²⁺-IIP using DCQ, 4-VP, styrene, and DVB as ligand, complexing monomer, monomer, and cross-linker, respectively, the C/N ratio determined for the IIP was 40% before template removal and 48 % after template removal with 50 % HCl (v/v) [38]. Since DCQ contains nitrogen atoms, this could be an indication of its loss. The same trend was observed with an even more important rise in the C/N ratio when DCQ, methacrylic acid, and EGDMA were used as ligand,

monomer, and cross-linker respectively [20,30]. In another study, the loss of a trapped ligand, quinaldic acid, was observed with Cd-IIP by comparison of the heights of the bonds corresponding to C=O and C-O, before and after washing with ethanol and 4 M HCl, which demonstrated also a partial leaching of the trapped ligand [39]. Nevertheless, until today, all the studies on the eventual loss of a trapped ligand in an IIP polymer have been qualitative rather than quantitative.

In this work, HPLC-UV was chosen to quantify for the first time the potential loss of trapped DCQ. With the two IIPs and their corresponding NIPs (ME 1 S2 and ME 1 S3), DCQ was determined in the supernatant after each cycle involving 6 M HCl (Table III.2 and Figure III.S1-C in Supplementary Material). DCQ precipitation was observed when the supernatants of the NIPs were diluted with the mobile phase before their injection in the HPLC system (Figure III.S2 in Supplementary Material). Another filtration was then performed after dilution and, consequently, the percentages of DCQ loss were underestimated in the case of the NIPs. This phenomenon was not observed in the case of the IIPs, which could be explained by the formation of a complex between DCQ and Nd^{3+} ions that improved the DCQ solubility. However, even if DCQ losses were underestimated in the case of NIPs, its leakage was always higher than in the case of IIPs. This could confirm the formation of specific cavities in the IIPs, where DCQ would be better trapped. About 20 % of DCQ was leached regardless of the solution used to remove the template ions. 6 M HCl was the most effective and it was therefore selected as the template removal solution. Finally, only one cycle of 20 h with 6 M HCl was kept for the subsequent synthesis to save time and prevent from additional polymer losses that take place at each filtration step.

V.3.3 Study of percolation and elution conditions of the SPE protocol

The SPE protocols were optimized using IIP ME 2 and NIP ME 2, synthesized in 2-methoxyethanol with an increase in the initiator content (S1 for the first synthesis and S2 for the second one). Indeed, IIPs ME 1 and NIPs ME 1 synthesized with 10 mg of AIBN were very friable, which caused a significant polymer loss (more than 80%) during the grinding and filtration steps. As a consequence, the AIBN initiator percentage was increased to 1 % of AIBN moles with respect to the total number of moles of polymerizable double bonds, which is the most commonly used ratio in the case of MIP synthesis [40] and that was also already used for the synthesis of Nd-IIP [26].

In previous articles, it was observed that the stability of the $[\text{Ln}(\text{DCQ})_3(4\text{-VP})_2]$ complex depends on the pH of the solution [18–21,23,24,26]. Since the pK_a values of DCQ are around 2 for its basic moiety and 7.5 for its acidic one [21] and since 4-VP has a basic moiety with a pK_a of 5.6 [41], at least 10 % of DCQ is in its deprotonated anionic form, and 4-VP is in its neutral form, at pH values higher than 6.5, which would favor interactions with Ln^{3+} ions. However, pH values higher than 8 have to be avoided since they induce the precipitation of lanthanides. Bis-Tris was chosen since it is a cationic buffer with a pK_a value of 6.5, which is more suitable than anionic buffers that may form complexes with lanthanide ions, reducing their interactions with the IIP. The ionic strength of Bis-Tris buffer was fixed at 20 mM, which corresponds to a total concentration of 83 mM at pH 7. Percolation was carried out with Sm^{3+} , as an analogue of Nd^{3+} , to avoid any bias due to incomplete Nd^{3+} template removal. Three pH values were tested for the Bis-Tris percolation solution: 7.5, 7, and 6.5. The fixed amounts of 100 ng of Sm^{3+} on IIP ME 2 S1 were 98.0 ± 0.4 (n=3), 96.0 ± 1.0 (n=3), and 64.0 (n=1), respectively. Hence, a percolation with 1 mL of Bis-Tris (83 mM, pH 7.5) containing 100 ng of Sm^{3+} was applied in all the following tests.

At acidic pH values (<4), both ligands are protonated and become positively charged, which decreases the Ln^{3+} retention. This is why 1 M HCl was tested for elution. Another approach to release the Ln^{3+} ions retained on the IIP consists in introducing in the elution solution a high concentration of a complexing agent of Ln^{3+} . This is why we also evaluated the elution with a solution of 100 mM EDTA at pH 10. Recovery yields of $92 \pm 4\%$ ($n=3$) and $94 \pm 2\%$ ($n=3$) were obtained in the elution fractions in the case of IIP ME S1, after using 3 mL of 100 mM EDTA at pH 10 and 3 mL of 1 M HCl, respectively. Both solutions are efficient for elution. However, a complete removal of EDTA ions from SPE cartridges after each SPE was tedious. Indeed, even after an extensive washing of the SPE cartridges with water leading to a neutral effluent, subsequent SPE procedures were not repeatable: a random significant loss of the 100 ng of Sm^{3+} contained in 1 mL of Bis-Tris was observed during the percolation step. This lack of repeatability during the percolation step could result from the presence of residual EDTA ions in the cartridges that prevented the retention of Ln^{3+} . Therefore, 3 mL of 1 M HCl was selected for the elution.

V.3.4 Effect of DCQ on IIP selectivity

The main objective of synthesizing an IIP is the creation of specific cavities for the target ions, but one can wonder if, unlike MIPs, these cavities are really necessary when a good complexing ligand of target ions is introduced during the polymer synthesis. Moreover, since the NIP is synthesized under the same conditions as the IIP, the contribution of this complexing agent to the retention of the lanthanides has to be evaluated. This is why, binary complex-based polymers (IIP VP and IIP DCQ and their corresponding NIPs) with only one complexing agent were first synthesized in order to study the effect of each ligand on the selectivity of its corresponding IIP.

As seen previously in Table III.2, a significant percentage of the initial DCQ (about 20%) is released from IIPs during the template ion removal step. This release seems to be more pronounced for NIPs. Nevertheless, the remaining DCQ molecules trapped in the NIP may induce non-specific interactions with the target ions, not because of the well-defined cavities, but because of the presence of a ligand specific to lanthanide ions in the polymer matrix. As the $[\text{Ln}(\text{DCQ})_3(4\text{-VP})_2]$ complex involves 3 molecules of DCQ and 2 molecules of 4-VP around one Ln^{3+} ion [20], one can expect that the created cavities in the IIP can develop a sum of different interactions with a Ln^{3+} ion with an energy higher than that developed by one or two DCQ and/or 4-VP molecules isolated in the NIP pores or on its surface.

In order to investigate this phenomenon, a NIP based on naphthalene instead of DCQ was synthesized under the same conditions used for the ternary NIP (NIP ME 2). Both molecules, naphthalene and DCQ, have the same bone structure and similar polarity ($\log P$ of 3.1 and 3.0, respectively), but naphthalene does not have any functional moiety to complex Ln^{3+} ions. The NIP naphthalene was then prepared and conditioned under the same procedures (*i.e.* template removal, grinding, sieving, and sedimentation) as for the NIP and IIP ME 2. It was expected that naphthalene would be partially lost during these steps as was the DCQ, freeing pores of about the same size and shape as those created by DCQ in the case of NIP ME 2. Indeed, the goal of these experiences was to discuss what should or could be an ideal NIP as a control for the IIP.

All the synthesized polymers were packed in SPE cartridges according to the procedure described in Section V.2.4. Using the optimized percolation and elution solutions, all IIPs and NIPs were characterized by studying their SPE profiles with a washing step based on 1 mL of Bis-Tris at pH 7 plus 1 mL of Bis-Tris at pH 6.5. By decreasing the pH, a small increase in the elution strength was expected, which may allow the discrimination between specific (*i.e.* high sum of interactions with several well-

prepositioned moieties) and non-specific retention (*i.e.* lower interactions) of the Sm^{3+} ions. Results are reported in Figure III.8.

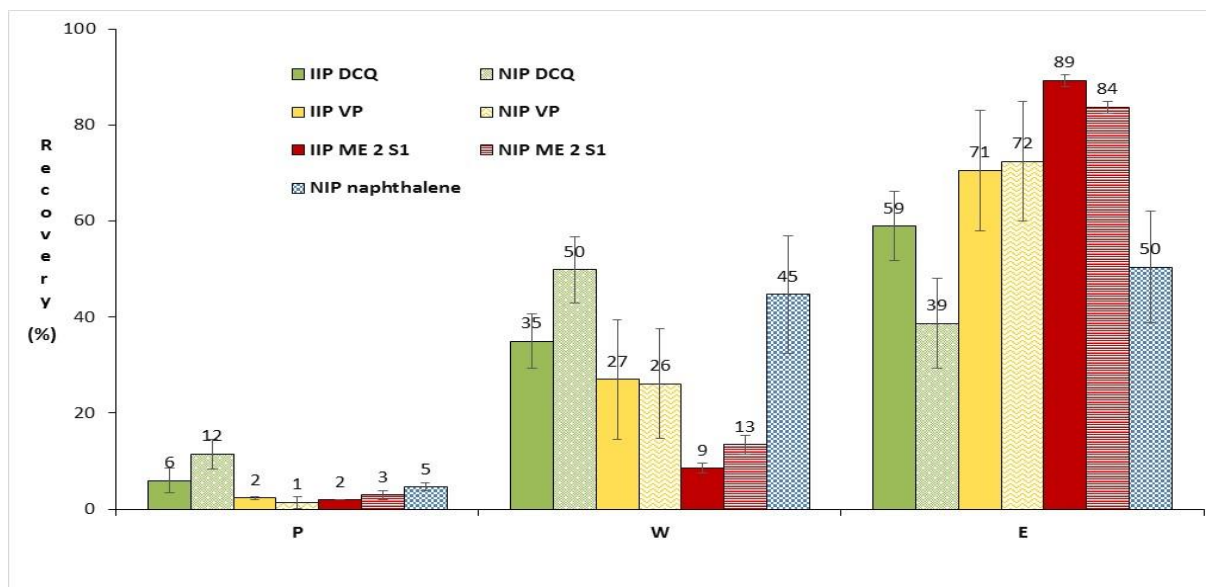


Figure III.8: SPE profiles obtained on IIP ME S1, IIP DCQ, IIP VP, and their corresponding NIPs (30 mg of sorbent each). P: percolation of 100 μg of Sm^{3+} in 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7.5, W: washing with 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7 and 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 6.5, E: elution with 3 mL of 1 M HCl ($n=3$).

It can be observed that IIP VP and NIP VP have the same SPE profiles, there is therefore no selectivity towards Sm^{3+} ions with IIP VP. Using VP alone as a complexing agent does not create specific cavities and, consequently, Sm^{3+} ions cannot be retained specifically.

When DCQ was used alone as ligand in the polymerization mixture, a difference of about 20% for Sm^{3+} extraction recoveries was obtained between the IIP DCQ and the NIP DCQ. Though weak, this effect confirms an increase in selectivity via the formation of specific cavities in the case of IIP DCQ allowing the specific retention of Sm^{3+} . When the ternary complex was used, a higher retention and a small difference of about 5% between the IIP ME 2 S1 and the NIP ME 2 S1 were observed for the Sm^{3+} extraction recoveries in the elution fraction. By comparing IIP ME 2 S1 and the NIP based on naphthalene, a much higher selectivity was obtained (with a difference of about 40 % between the Sm^{3+} recovery percentages in the elution fractions), which confirms again that DCQ plays a key role in the IIP selectivity. This difference of behavior suggests that the retention of Sm^{3+} in the case of the NIP ME 2 S1 might not be caused by the presence of cavities, but by the DCQ trapped in its pores, as DCQ has a high affinity for Sm^{3+} . The NIP naphthalene would be a more appropriate NIP for IIP ME 2 S1, since it offers less non-specific interactions. However, in the literature, the classical NIP is always synthesized exactly under the same conditions as those of the corresponding IIP, *i.e.* in the presence of all the complexing agents. This classical approach leads to an ideal NIP when it is used as a reference for a MIP, since the target analytes are organic molecules. However, in the case of IIPs, small inorganic ions make this reference more questionable. Another issue with the IIPs synthesized according to the trapping approach is that the trapped ligand may have some mobility in the specific cavities, which may reduce the selectivity [42].

The enhanced retention of the IIP obtained with the ternary $[\text{Ln}^{3+}(\text{DCQ})_3(\text{VP})_2]$ complex was also observed by Metilda et al., who compared the enrichment percentages of different IIP- UO_2^{2+} synthesized with binary (4-VP or DCQ) or ternary complexes (4-VP and DCQ) [38]. The UO_2^{2+} enrichment percentages were 99%, 79%, and 40%, for DCQ-4-VP-IIP, 4-VP-IIP, and DCQ-IIP respectively. This is why the ternary complex-based IIP was selected to ensure both selectivity and retention with a good repeatability of results comparing to the other polymers (standard deviation of 1% in the elution fraction for IIP and NIP ME 2 S1). For the following experiments, the ternary complex-based NIP (VP + DCQ) was kept as the reference of its corresponding IIP as it is customary according to the literature despite the fact that this NIP is far from being the ideal control polymer, as stated previously.

V.3.5 Effect of the porogenic solvent on the IIP

V.3.5.1 Choice of the porogenic solvent

The porogen is a key parameter since it is responsible for the porosity of the polymer, which may affect the accessibility of ions to the binding sites and the specific surface area [13]. In our case it also affects the interactions between the template ion and the monomeric ligands during the complex formation and the DCQ leaching. Rao et al. compared 2-methoxyethanol, methanol, tetrahydrofuran, acetic acid, dichloroethane, N-N dimethylformamide, and toluene as porogens for uranium-IIPs made with the same monomers as in this work [43]. The IIP synthesized with 2-methoxyethanol had better selectivity coefficients and a higher retention capacity. Godlewska et al. synthesized Pd-IIPs based on ternary complexes with different chelating ligands plus 4-VP, styrene, and DVB in chloroform, ethanol or cyclohexanol [44]. It was observed that the porogen did not considerably impact the retention of Pd^{2+} ions, but the authors recommended the use of a polar porogen for applications involving the extraction of ions from aqueous samples. As our targeted environmental application field includes aqueous samples, we finally investigated three porogens: 2-methoxyethanol, ACN, and DMSO. The last two are more polar (see Table III.S1 in Supplementary Material) and have never been applied for Ln-IIP synthesis with the trapping approach.

Ln-IIP syntheses with Nd^{3+} as template ions were repeatedly performed with these three solvents. It was observed that the IIPs synthesized with ACN and 2-methoxyethanol were yellow and the IIP synthesized in DMSO was orange whereas all the NIPs were white (see Figure III.S3 in Supplementary Material). This difference in color between the IIPs on one hand and between IIPs and their NIPs on the other hand was due to the presence of $[\text{Nd}^{3+}(\text{DCQ})_3(\text{VP})_2]$ complexes in the IIPs, possibly of different nature depending on the porogen or could also be linked to the solvating power of the solvent (bathochromic effect). After the template ion removal, the IIP colors became lighter, as expected and already observed with other IIPs synthesized according to the trapping approach [45-48].

V.3.5.2 SEM characterization of synthesized polymers

The SEM characterization of the IIPs and NIPs was carried out (see Figure III.S4 in Supplementary Material). No obvious differences were observed between the different polymers. All of them have rough surfaces and pores that should provide high specific surface areas, which is important for the retention of target ions. Each porogen seems to lead to very similar structures for the IIPs and NIPs. Qualitatively, a slightly higher macroporosity seems to exist for each IIP as compared with its NIP.

V.3.5.3 Porogen and DCQ leaching

The percentages of DCQ leaching were evaluated by HPLC-UV (see section V.2.2.) for the IIPs synthesized with the three porogens. Table III.3 presents the sum of the DCQ loss percentages determined during template removal but also sedimentation steps.

Table III.3: Percentages of DCQ loss for IIPs (S1, S2 and S3 resulting from the 1st, the 2nd and the 3rd synthesis respectively) during the template removal and the sedimentation steps, plus eventually an additional washing with methanol before the template ion removal (IIP with an "M"). nd, not determined.

Polymer	Porogen	DCQ loss (%)
IIP ME 2 S1	2-methoxyethanol	nd
IIP ME 2 S2		21
IIP ME 2 S3 M		39
IIP DMSO S1	DMSO	nd
IIP DMSO S2		2
IIP DMSO S3 M		51
IIP ACN S1	Acetonitrile	4
IIP ACN S2		16
IIP ACN S3 M		18

In this work, as polymers were to be used for SPE in packed cartridges, a sedimentation step with a mixture of methanol and water (8/2:v/v) was necessary to remove small particles that were still present even after sieving. Indeed, first cartridges were packed without sedimentation in order to avoid the contact of the polymers with methanol, which could lead to the loss of DCQ. However, even after a long sieving, small particles of diameters less than 25 μm were still present, thereby clogging the cartridge frit and hindering the percolation of solutions. The results obtained with the NIPs are not presented since all values were underestimated because of DCQ precipitation as previously noted. Nevertheless, in all cases, the DCQ losses quantified for the NIPs were superior to the values obtained with their corresponding IIPs. As it can be seen in Table III.3, the DCQ loss was higher for IIP ME 2 (21%) than for IIP DMSO and IIP ACN.

The repeatability of the DCQ loss was investigated with IIPs synthesized in ACN. 4% was leaked from IIP S1 against 16% in the case of IIP S2. This demonstrated the difficulty to carry out repeatable syntheses with the trapping approach. Indeed, if the DCQ leaching varies from one synthesis to another one, significant changes in ulterior SPE experiments can be expected. It is worthwhile to notice that there is no other published works about the repeatability of synthesis of IIP with trapping approach to our knowledge.

The effect on DCQ leaching of an additional methanol washing step, to remove the excess of reagents before SPE packing, was also studied. Indeed, this step was carried out during IIP synthesis in several papers even when the trapping approach was used [37,39,49,50]. In this work, the polymers were washed three times with 15 mL of methanol, because this solvent was already used in the sedimentation step and because it is well suited to the quantitation of DCQ by HPLC-UV. For the polymers washed with methanol (IIP ME 2 S3 M, IIP DMSO S3 M, and IIP ACN S3 M), the DCQ loss was

enhanced regardless of the porogen. It can be concluded that this additional step is not recommended in the case of polymers synthesized with DCQ and the trapping approach.

V.3.5.4 SPE characterization

The IIPs and NIPs were next characterized by studying their SPE extraction profiles (Figure III.9, 10 and 11). Sm^{3+} was again used as an analogue of the Nd^{3+} template ion used in the synthesis. Percolation (P) at pH 7.5 in Bis-Tris buffer and elution (E) with 3 mL of 1 M HCl were performed as previously optimized. In between, three successive washing steps (W1, W2, and W3) were involved with Bis-Tris buffer at decreasing pH values (7, 6.5, and 6), in order to gradually decrease the interactions between Sm^{3+} and the polymers and to desorb the Sm^{3+} ions more rapidly from the NIPs than from the IIPs if imprinted cavities have been successively formed. Indeed, the retention of Sm^{3+} on the NIPs results from non-specific interactions with the polymer surface only. These non-specific interactions can also occur in the case of the IIPs, with DCQ trapped in the pores or with the VP moieties present at the polymer surface. However, they should be weaker than the interactions between Sm^{3+} , DCQ and VP immobilized in the specific cavities of the IIP, with the hypothesis that the complex formed during polymerization involves 5 ligand molecules around the Nd^{3+} ion ($[\text{Nd}^{3+}(\text{DCQ})_3(\text{VP})_2]$). Therefore, a comparison of SPE profiles obtained with the IIPs and the NIPs allows the evaluation of the selectivity of the extraction process.

Figure III.9 presents the SPE profiles for polymers synthesized in 2-methoxyethanol. For ME 2 S1, a maximum difference of 5% was observed for the Sm^{3+} extraction recoveries between the IIP and its NIP (Figure III.9-A). A slightly higher selectivity of 9 % was obtained with the IIP ME S2 if W2, W3, and E fractions were associated (Figure III.9-B), but this is still a low selectivity.

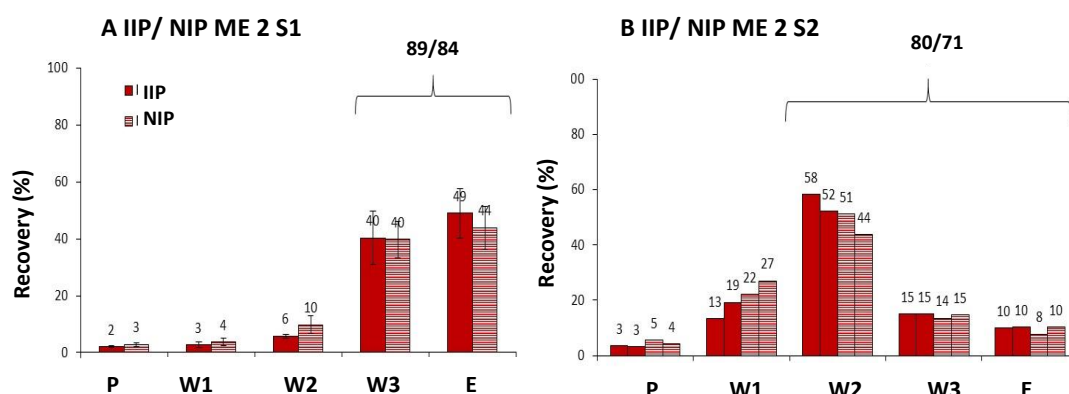


Figure III.9: SPE profiles obtained on IIPs ME and NIPs ME (30 mg of sorbent). P: percolation of 100 μg of Sm^{3+} in 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7.5, W1: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7, W2: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 6.5, W3: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 6, and E: elution with 3 mL of 1 M HCl. (A): IIP ME S1 and NIP ME S1 ($n=3$), (B) IIP ME S2 and NIP ME S2 ($n=2$).

On one hand, this lack of selectivity may result from the comparison of the IIP with a non-ideal NIP containing also DCQ, which is a good ligand for lanthanide ions and, on the other hand, the lack of efficiency of the 2-methoxyethanol to generate specific cavities. Moreover, as can be seen on Figure III.9, the SPE profiles obtained with the IIPs synthesized under the same protocol are dramatically different. Indeed, the Sm^{3+} recovery percentages in the IIP elution fraction are about 50% and 10% for

S1 and S2, respectively. A similar difference is observed when comparing the NIPs. This indicates that the syntheses of polymers in 2-methoxyethanol and/or DCQ leaching were not repeatable.

Similar SPE procedures were applied to sorbents synthesized in ACN (Figure III.10). A difference of 13% was obtained for the Sm^{3+} extraction recoveries between IIP ACN S1 and its NIP if W2, W3, and E fractions were associated (Figure III.10-A), while no significant difference was observed between IIP ACN S2 and its NIP (Figure III.10-B).

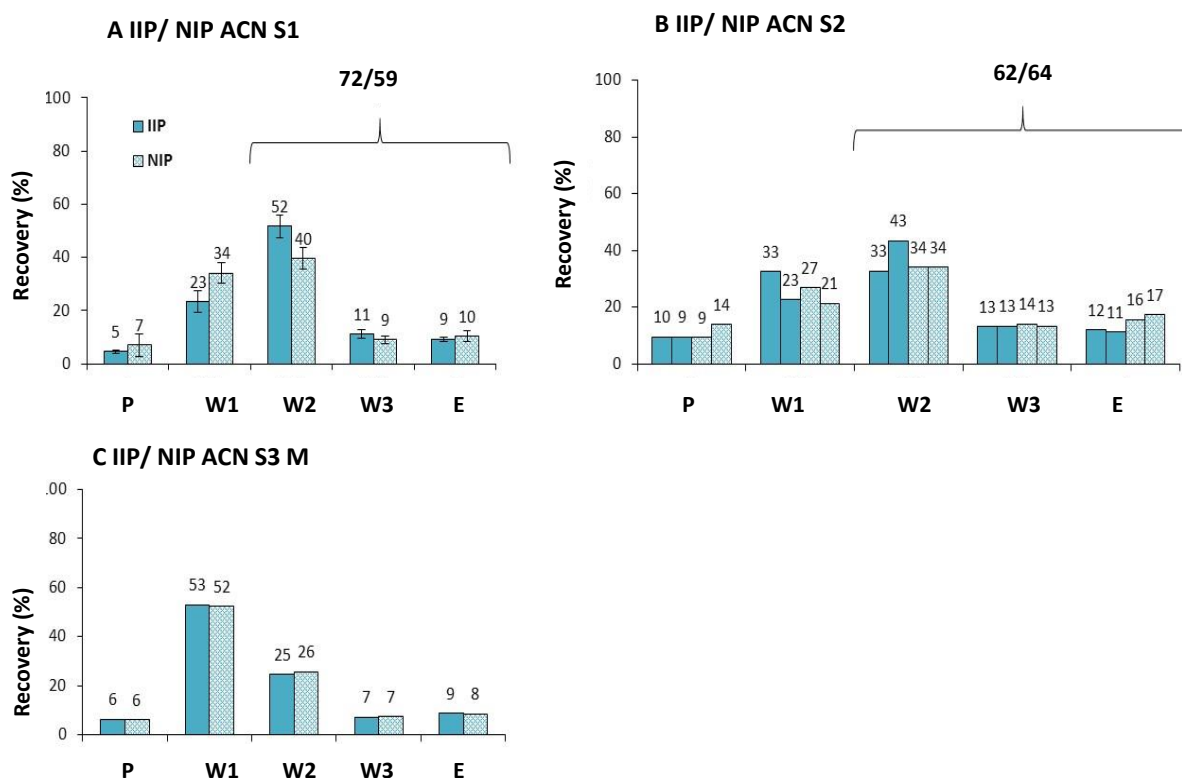


Figure III.10 : SPE profiles obtained on IIPs ACN and NIPs ACN (30 mg of sorbent). P: percolation of 100 μg of Sm^{3+} in 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7.5, W1: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7, W2: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 6.5, W3: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 6, and E: elution with 3 mL of 1 M HCl. (A) IIP ACN S1 and NIP ACN S1 ($n=3$), (B) IIP ACN S2 and NIP ACN S2 ($n=2$), (C) IIP ACN S3 M and NIP S3 ACN M ($n=1$).

The SPE behaviors of these polymers obtained from two syntheses carried out under the same conditions were different from each other, which may be explained by the fact that the DCQ leaching in S2 (16%) was larger than in S1 (4%). The SPE profile with a polymer from a fourth synthesis (IIP and NIP ACN S4) confirmed this lack of repeatability, with around 96% of Sm^{3+} recoveries when W2, W3, and E fractions were associated for both IIP and NIP (see Figure III.S5 in Supplementary Material). These results confirm the difficulty to prepare repeatable SPE cartridges with ACN as porogen. Since no selectivity was observed between IIP ACN and NIP ACN in two of three cases, it seems that ACN was not a good choice to create specific cavities. Figure III.10-C presents the SPE profile that was obtained for polymers with a synthesis protocol including an additional step, *i.e.* the removal of the reagent excess with methanol after polymerization. It can be seen that this step induced a dramatic decrease in the retention property of the polymers, which is consistent with an increased loss of DCQ as previously observed.

Similar SPE protocols were carried out with sorbents synthesized in DMSO (Figure III.11).

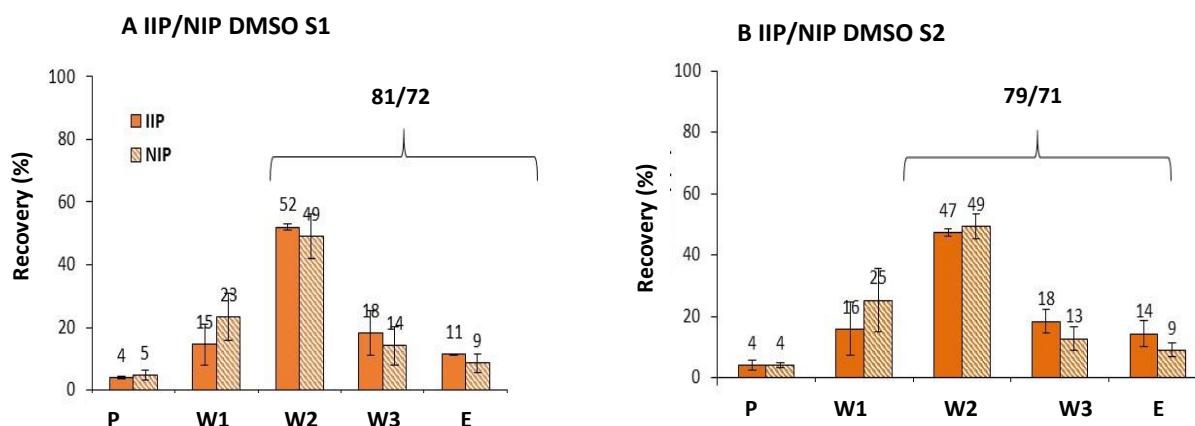


Figure III.11 : SPE profiles obtained on IIPs DMSO and NIPs DMSO (30 mg of sorbent). P: percolation of 100 μg of Sm^{3+} in 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7.5, W1: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7, W2: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 6.5, W3: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 6, and E: elution with 3 mL of 1 M HCl. (A) IIP DMSO S1 and NIP DMSO S1 (n=3), (B) IIP DMSO S2 and NIP DMSO S2 (n=3).

SPE profiles show almost a 10% difference for Sm^{3+} extraction recoveries between IIPs and their corresponding NIPs, when W2, W3, and E fractions are associated. A good repeatability is also observed between S1 and S2. This seems to indicate that in both cases DCQ stays well trapped in the IIP cavities, as determined for S2 with only 2% of DCQ loss (Table III.3). DMSO is indeed more polar than 2-methoxyethanol and ACN, which may explain the recommendation of Godlewska et al. to use a polar porogen when extractions deal with aqueous samples [43].

V.3.6 SPE protocol optimization with polymers synthesized in DMSO

The SPE procedure was then optimized with polymers synthesized in DMSO in order to maximize selectivity. Indeed, with an ideal selective SPE behavior, target ions are supposed to be retained during percolation by the specific cavities of the IIP. However, in reality, the target ions can also be retained on the IIP by non-specific interactions. Therefore it is necessary to involve a washing step allowing the removal of the ions retained by non-specific interactions only, *i.e.* fixed outside the specific cavities of the IIP. In order to evaluate the contribution of these non-specific interactions, a comparison with the NIP was performed with the same SPE protocol. The purpose was to find the optimal washing conditions that allow a total elimination of the target ions from the NIP while keeping a maximum of target ions in the IIP, in order to recover them in the elution fraction. A maximum difference of target ion recoveries between the IIP and its NIP was expected.

To maximize the selectivity between the IIP and NIP DMSO S1, different SPE procedures were tested, keeping a percolation at pH 7.5 and an elution with 3 mL of 1 M HCl, but varying the pH of the solution used for the washing step (7.5, 7.2, 6.8, and 6.5). Once the pH of the washing solution offering the maximal of selectivity was determined, *i.e.* 6.8, the volume of the washing solution was increased from

1 to 3 mL. A volume of 3 mL of Bis-Tris buffer at pH 6.8 was found to be the optimum washing condition for S1.

This optimized protocol was used with the IIP and NIP DMSO S1 and a mixture of 8 lanthanide ions (La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , and Lu^{3+}) at 30 ng each (Figure III.12-A). A difference of 9% was observed between the average percentage recoveries of Sm^{3+} and Nd^{3+} on the IIP, demonstrating that the Sm^{3+} ion was a good choice as an analog of the Nd^{3+} ion to evaluate the synthesized sorbents. A difference of about 30% was observed between average extraction recoveries obtained with the IIP and NIP DMSO S1 for La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , and Sm^{3+} , which confirms the successful formation of specific cavities associated with an appropriate SPE protocol to promote the selectivity for these four light lanthanides. It is important to emphasize that in this work the lack of specificity between the different lanthanide ions was not a drawback, since our objective was to selectively extract all the lanthanide ions present at trace-level in the presence of concentrated interfering ions in environmental samples (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ...). Our results show a range of 10 to 30 % difference in the lanthanide SPE extraction yields between the IIP and the NIP; they are consistent with previous papers dealing with Ln-IIP synthesized with the trapping approach [18,20,21,24,30], that reported a maximum of selectivity of about 30% between the IIP and its NIPs and up to around 45% in two studies [23,26]. With the polymers synthesized in the present work and characterized by SPE, it was found that the IIP DMSO S1 was not specific to the heavy lanthanide ions Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , and Lu^{3+} .

The SPE protocol optimized with IIP DMSO S1 was next used with IIP and NIP DMSO S2, in order to evaluate the synthesis repeatability. Different SPE profiles were obtained (Figure III.12-B). A smaller difference between average extraction recoveries of about 15% was obtained with La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , and Gd^{3+} , and retention was significantly reduced. In fact, when only 1 mL of Bis-Tris buffer at pH 6.8 was used as washing step, and consequently the two subsequent washing (W2 and W3) fractions were associated with the elution (E) fraction (Figure III.12-C), similar average extraction recoveries were obtained for the eight lanthanide ions for the IIP and NIP DMSO S2 as compared with those of IIP and NIP DMSO S1, respectively. This means that both IIPs synthesized in DMSO have globally the same selective properties, but with finely tuned SPE protocols, significant changes in extraction recoveries are observed, which precludes a commercial use in SPE. This may come from a random leaching of DCQ during the syntheses, the preparations of SPE cartridges their and/or uses. This lack of repeatability is a key aspect for applications in the selective extraction of lanthanide ions from real samples, and that needs further research. Nevertheless, the existence of specific cavities and the possibility to implement selective SPE protocols was demonstrated.

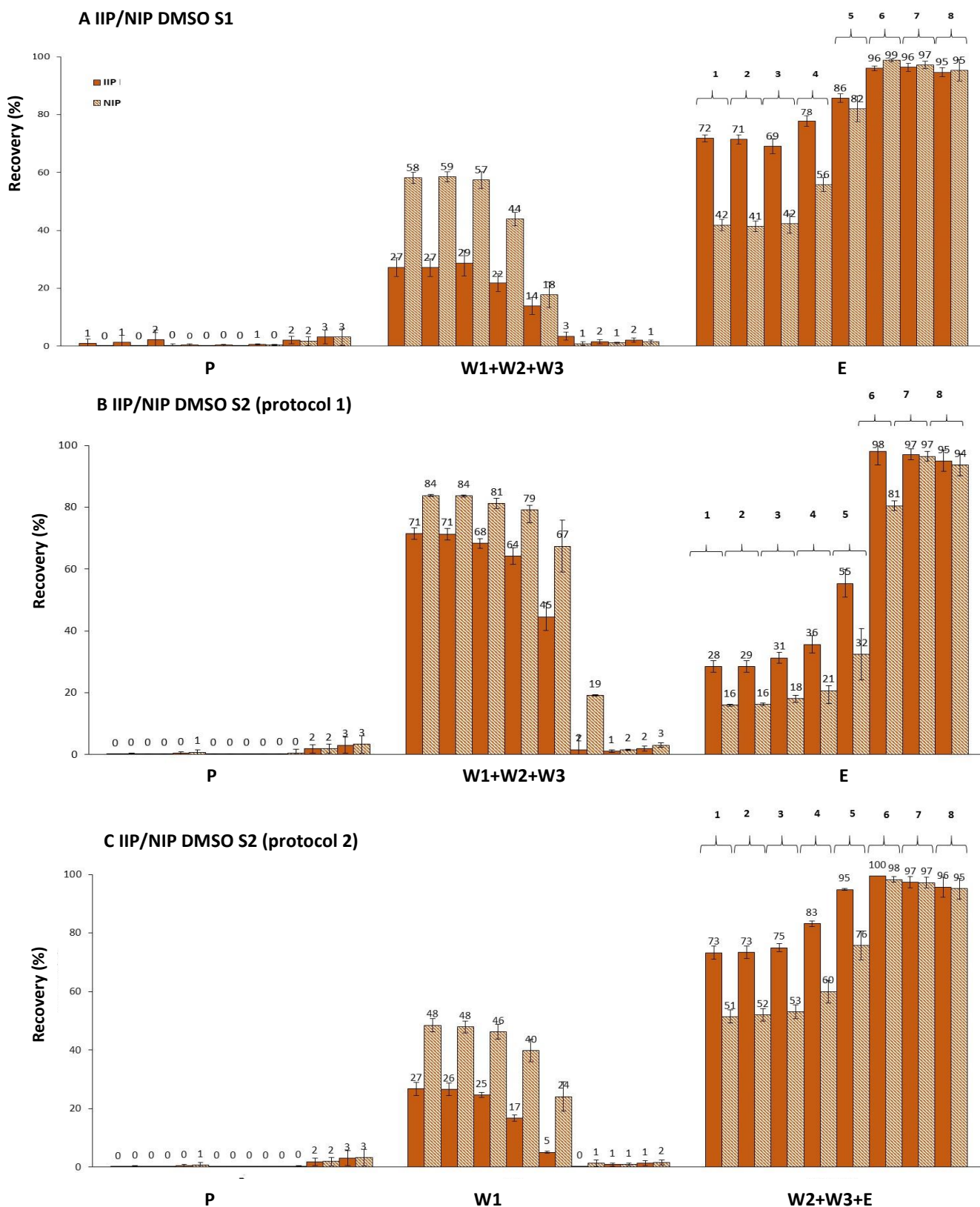


Figure III.12 : SPE profiles on IIPs DMSO and NIPs DMSO obtained with two different syntheses (S1 and S2, 30 mg of sorbent). P: percolation of 8 Ln³⁺ (30 ng each) in 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7.5, W1, W2, and W3: 3x1 mL of Bis-Tris (83 mM) each at pH 6.8, E: elution with 3 mL of 1 M HCl. (A) IIP DMSO S1 and NIP DMSO S1 (n=3), (B) IIP DMSO S2 and NIP DMSO S2 (protocol 1) (n=3), and (C) IIP DMSO S2 and NIP DMSO S2 (protocol 2) (n=3). 1, La³⁺; 2, Ce³⁺; 3, Nd³⁺; 4, Sm³⁺; 5, Gd³⁺; 6, Dy³⁺; 7, Er³⁺; 8, Lu³⁺.

V.4 Conclusion

In this work, IIPs were developed according to the trapping approach and, for the first time, the loss of DCQ was determined by HPLC-UV, during the template removal and the sedimentation steps, and even during an additional washing step with methanol involved after polymerization to remove an excess of reagent. DCQ losses between 2 to 51% were measured and the leaching from the NIPs was always superior to the one from the IIPs, which points towards the the creation of specific cavities in IIPs where DCQ is better trapped than in NIP pores. It was also demonstrated that DMSO and ACN as porogens led to reduced DCQ leakages. Unfortunately, as was demonstrated with ACN, this leakage was not repeatable when tested with two other syntheses under the same conditions. It was also demonstrated that a washing step to remove an excess of reagent with an organic solvent such as methanol was not a judicious choice since it amplified the DCQ leakage.

With DMSO as porogen, two different syntheses led to two SPE cartridges having the same SPE profile when successive washing steps were involved with a gradual decrease in pH from 7 to 6. After having finely optimized the SPE protocol to maximize the difference in extraction recovery between the IIP and the NIP, values of about 30% were reached for La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , and Sm^{3+} . These results confirm that IIPs with specific cavities can be obtained with the trapping approach, which is in agreement with the numerous papers reporting the successful use of this method to extract lanthanide ions in batch mode [19,23,24,26]. Once the IIP particles were packed in a cartridge, it was possible to reuse them with a good repeatability at least during 30 SPE cycles. However, when the optimized protocol was used with a cartridge filled with a polymer resulting from a second synthesis, the selectivity between the IIP and the NIP was only about 15 % for the 4 lanthanide ions cited above, which can be explained by a random loss of DCQ. Moreover, a higher selectivity was difficult to reach, since the NIP contained also DCQ trapped in its pores and DCQ is a good ligand for lanthanide ions. It was indeed demonstrated that a NIP synthesized without the template ion and with a molecule structurally similar to the trapped ligand but without complexing properties may lead to a more appropriate NIP, since it offers less non-specific interactions.

Despite the observed selectivity, no published studies so far have been reported about the repeatability of IIP syntheses but our results demonstrate for the first time that polymerization in bulk with a trapping approach is not appropriate for the synthesis of repeatable IIPs dedicated to SPE. Surface imprinting or polymerization approaches such as suspension polymerization leading to spherical particles with an appropriate size should suppress the grinding, sieving, and sedimentation steps, thus should possibly reducing the DCQ leaching. The chemical immobilization of all the ligands in the polymer matrix may also solve this lack of repeatability between the different syntheses and allows the use of IIPs in SPE.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the Région Ile-de-France and the Dim Analytics for their financial support. They also thank Armel Descamps-Mandine, Laboratoire de Physique et d'Etude des Matériaux, UMR 8213, ESPCI, France, for the SEM experiments.

References

- [1] S. Massari, M. Ruberti, Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies, *Resour. Policy*. 38 (2013) 36–43.
- [2] H.M. Anawar, M. do C. Freitas, N. Canha, I. Dionisio, H.M. Dung, C. Galinha, A. M. G. Pacheco, Assessment of bioaccumulation of REEs by plant species in a mining area by INAA, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 294 (2012) 377–381.
- [3] X. Li, Z. Chen, Z. Chen, Y. Zhang, A human health risk assessment of rare earth elements in soil and vegetables from a mining area in Fujian Province, Southeast China, *Chemosphere*. 93 (2013) 1240–1246.
- [4] A. Palasz, P. Czekaj, Toxicological and cytophysiological aspects of lanthanides action, *Acta Biochim. Pol.* 47 (2000) 1107–1114.
- [5] E.H. Evans, J.J. Giglio, Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 8 (1993) 1–18.
- [6] H. Niu, R.S. Houk, Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta B.* 51 (1996) 779–815.
- [7] M.C. Hennion, Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 856 (1999) 3–54.
- [8] V. Pichon, Selective sample treatment using molecularly imprinted polymers, *J. Chromatogr. A.* 1152 (2007) 41–53.
- [9] E. Turiel, A. Martin-Esteban, Molecularly imprinted polymers for sample preparation: A review, *Anal. Chim. Acta.* 668 (2010) 87–99.
- [10] W.J. Cheong, S.H. Yang, F. Ali, Molecular imprinted polymers for separation science: A review of reviews, *J. Sep. Sci.* 36 (2013).
- [11] T.P. Rao, R. Kala, S. Daniel, Metal ion-imprinted polymer-Novel materials for selective recognition of inorganics, *Anal. Chim. Acta.* 578 (2006) 105–116.
- [12] C. Branger, W. Meouche, A. Margailan, Recent advances on ion-imprinted polymers, *React. Funct. Polym.* 73 (2013) 859–875.
- [13] P.E. Hande, A.B. Samui, P.S. Kulkarni, Highly selective monitoring of metals by using ion-imprinted polymers, *Environ. Sci. Pollut. R.* 22 (2015) 7375–7404.
- [14] X. Wu, Molecular imprinting for anion recognition in aqueous media, *Microchim. Acta.* 176 (2011) 23–47.
- [15] T.P. Rao, S. Daniel, J.M. Gladis, Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (IIP-SPE), *TrAC Trends Anal. Chem.* 23 (2004) 28–35.
- [16] L.D. Mafu, T.A.M. Msagati, B.B. Mamba, Ion-imprinted polymers for environmental monitoring of inorganic pollutants: synthesis, characterization, and applications, *Environ. Sci. Pollut. R.* 20 (2012) 790–802.
- [17] J. Fu, L. Chen, J. Li, Z. Zhang, Current status and challenges of ion imprinting, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 13598–13627
- [18] V.M. Biju, J.M. Gladis, T.P. Rao, Ion imprinted polymer particles: synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical applications, *Anal. Chim. Acta.* 478 (2003) 43–51.
- [19] V.M. Biju, J.M. Gladis, T.P. Rao, Effect of γ -irradiation of ion imprinted polymer (IIP) particles for the preconcentrative separation of dysprosium from other selected lanthanides, *Talanta.* 60 (2003) 747–754.
- [20] R. Kala, J.M. Gladis, T.P. Rao, Preconcentrative separation of erbium from Y, Dy, Ho, Tb and Tm by using ion imprinted polymer particles via solid phase extraction, *Anal. Chim. Acta.* 518 (2004) 143–150.
- [21] R. Kala, V.M. Biju, T.P. Rao, Synthesis, characterization, and analytical applications of erbium(III) ion imprinted polymer particles prepared via γ -irradiation with different functional and crosslinking monomers, *Anal. Chim. Acta.* 549 (2005) 51–58.

- [21] X. Lai, Y. Hu, Y. Fu, L. Wang, J. Xiong, Synthesis and characterization of Lu(III) ion imprinted polymer, *J. Inorg. Organomet. P.* 22 (2012) 112–118.
- [23] J. Guo, J. Cai, Q. Su, Ion imprinted polymer particles of neodymium: synthesis, characterization and selective recognition, *J. Rare Earth.* 27 (2009) 22–27.
- [24] S. Shirvani-Arani, S.J. Ahmadi, A. Bahrami-Samani, M. Ghannadi-Maragheh, Synthesis of nano-pore samarium (III)-imprinted polymer for preconcentrative separation of samarium ions from other lanthanide ions via solid phase extraction, *Anal. Chim. Acta.* 623 (2008) 82–88.
- [25] I. Dolak, R. Keçili, D. Hür, A. Ersöz, R. Say, Ion imprinted polymers for selective recognition of neodymium(III) in environmental samples, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 5328–5335.
- [26] P.G. Krishna, J.M. Gladis, T.P. Rao, G.R. Naidu, Selective recognition of neodymium (III) using ion imprinted polymer particles, *J. Mol. Recognit.* 18 (2005) 109–116.
- [27] S. Daniel, R.S. Praveen, T.P. Rao, Ternary ion-association complex based ion imprinted polymers (IIPs) for trace determination of palladium(II) in environmental samples, *Anal. Chim. Acta.* 570 (2006) 79–87.
- [28] Y. Liu, X. Chang, D. Yang, Y. Guo, S. Meng, Highly selective determination of inorganic mercury(II) after preconcentration with Hg(II)-imprinted diazoaminobenzene–vinylpyridine copolymers, *Anal. Chim. Acta.* 538 (2005) 85–91.
- [29] Y. Liu, X. Chang, S. Wang, Y. Guo, B. Din, S. Meng, Solid-phase extraction and preconcentration of cadmium(II) in aqueous solution with Cd(II)-imprinted resin (poly-Cd(II)-DAAB-VP) packed columns, *Anal. Chim. Acta.* 519 (2004) 173–179.
- [30] K. Ramakrishnan, T.P. Rao, Ion imprinted polymer solid phase extraction (IIP-SPE) for preconcentrative separation of erbium(III) from adjacent lanthanides and yttrium, *Separ Sci Technol.* 41 (2006) 233–246.
- [31] R.A. Lorenzo, A.M. Carro, C. Alvarez-Lorenzo, A. Concheiro, To remove or not to remove? The challenge of extracting the template to make the cavities available in Molecularly Imprinted Polymers (MIPs), *Int. J. Mol. Sci.* 12 (2011) 4327–4347.
- [32] E. Zambrzycka, B. Godlewska-Żyłkiewicz, A new ion imprinted polymer based on Ru(III)-thiobarbituric acid complex for solid phase extraction of ruthenium(III) prior to its determination by ETAAS, *Microchim. Acta.* 181 (2014) 1019–1027.
- [33] B. Godlewska-Żyłkiewicz, E. Zambrzycka, B. Leśniewska, A.Z. Wilczewska, Separation of ruthenium from environmental samples on polymeric sorbent based on imprinted Ru(III)-allyl acetoacetate complex, *Talanta.* 89 (2012) 352–359.
- [34] J. Otero-Romani, A. Moreda-Pineiro, P. Bermejo-Barrera, A. Martin-Esteban, Ionic imprinted polymer for nickel recognition by using the bi-functionalized 5-vinyl-8-hydroxyquinoline as a monomer: Application as a new solid phase extraction support, *Microchem. J.* 93 (2009) 225–231.
- [35] Y.-K. Tsoi, Y.-M. Ho, K.S.-Y. Leung, Selective recognition of arsenic by tailoring ion-imprinted polymer for ICP-MS quantification, *Talanta.* 89 (2012) 162–168.
- [36] V. Yilmaz, O. Hazer, Ş. Kartal, Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer for selective solid phase extraction of copper(II) ions from high salt matrices prior to its determination by FAAS, *Talanta.* 116 (2013) 322–329.
- [37] B. Leśniewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, A.Z. Wilczewska, Separation and preconcentration of trace amounts of Cr(III) ions on ion imprinted polymer for atomic absorption determinations in surface water and sewage samples, *Microchem. J.* 105 (2012) 88–93.
- [38] P. Metilda, J.M. Gladis, T.P. Rao, Influence of binary/ternary complex of imprint ion on the preconcentration of uranium(VI) using ion imprinted polymer materials, *Anal. Chim. Acta.* 512 (2004) 63–73.
- [39] T. Alizadeh, An imprinted polymer for removal of Cd²⁺ from water samples: Optimization of adsorption and recovery steps by experimental design, *Chin. J. Polym. Sci.* 29 (2011) 658–669.
- [40] H. Yan, K.H. Row, Characteristic and synthetic approach of molecularly imprinted polymer, *Int. J. Mol. Sci.* 7 (2006) 155–178.
- [41] S. Romand, J. Schappler, J.L. Veuthey, P.A. Carrupt, S. Martel, cIEF for rapid pKa determination of small molecules: A proof of concept, *Eur. J. Pharm. Sci.* 63 (2014) 14–21.

- [42] J. Otero-Romani, A. Moreda-Pineiro, P. Bermejo-Barrera, A. Martin-Esteban, Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry/mass spectrometry for the determination of Cu, Ni, Pb and Zn in seawater after ionic imprinted polymer based solid phase extraction, *Talanta*. 79 (2009) 723–729.
- [43] J.M. Gladis, T.P. Rao, Effect of Porogen Type on the Synthesis of Uranium ion imprinted polymer materials for the preconcentration/separation of traces of uranium, *Microchim. Acta*. 146 (2004) 251–258.
- [44] B. Godlewska-Żyłkiewicz, B. Leśniewska, I. Wawreniuk, Assessment of ion imprinted polymers based on Pd(II) chelate complexes for preconcentration and FAAS determination of palladium, *Talanta*. 83 (2010) 596–604.
- [45] H.R. Rajabi, S. Razmpour, Synthesis, characterization and application of ion imprinted polymeric nanobeads for highly selective preconcentration and spectrophotometric determination of Ni²⁺ ion in water samples, *Spectrochim. Acta. A*. 153 (2016) 45–52.
- [46] S. Abbasi, M. Roushani, H. Khani, R. Sahraei, G. Mansouri, Synthesis and application of ion-imprinted polymer nanoparticles for the determination of nickel ions, *Spectrochim. Acta. A*. 140 (2015) 534–543.
- [47] M. Roushani, T.M. Beygi, Z. Saedi, Synthesis and application of ion-imprinted polymer for extraction and pre-concentration of iron ions in environmental water and food samples, *Spectrochim. Acta. A*. 153 (2016) 637–644.
- [48] M. Shamsipur, H.R. Rajabi, S.M. Pourmortazavi, M. Roushani, Ion imprinted polymeric nanoparticles for selective separation and sensitive determination of zinc ions in different matrices, *Spectrochim. Acta. A*. 117 (2014) 24–33.
- [49] M. Behbahani, M. Salarian, A. Bagheri, H. Tabani, F. Omid, A. Fakhari, Synthesis, characterization and analytical application of Zn(II)-imprinted polymer as an efficient solid-phase extraction technique for trace determination of zinc ions in food samples, *J. Food Compos. Anal.* 34 (2014) 81–89.
- [50] J. Otero-Romani, A. Moreda-Pineiro, P. Bermejo-Barrera, A. Martin-Esteban, Synthesis, characterization and evaluation of ionic-imprinted polymers for solid-phase extraction of nickel from seawater, *Anal. Chim. Acta*. 630 (2008) 1–9.

Supplementary Data

Table III.S1 : Dielectric constants and Hansen solubility parameters of the three studied porogens: 2-methoxyethanol, ACN, and DMSO. δ is the solubility parameter of the solvent, δ_d , δ_p , and δ_h are the dispersion, polar, and H-bonding forces, respectively [1-3].

Solvent	ϵ_r (20°C)	δ (MPa) ^{1/2}	δ_d (MPa) ^{1/2}	δ_p (MPa) ^{1/2}	δ_h (MPa) ^{1/2}
2-methoxyethanol	17.35	23.4	16.2	9.2	16.0
ACN	37.5	24.3	15.3	18.0	6.1
DMSO	47	24.5	18.4	16.4	10.2

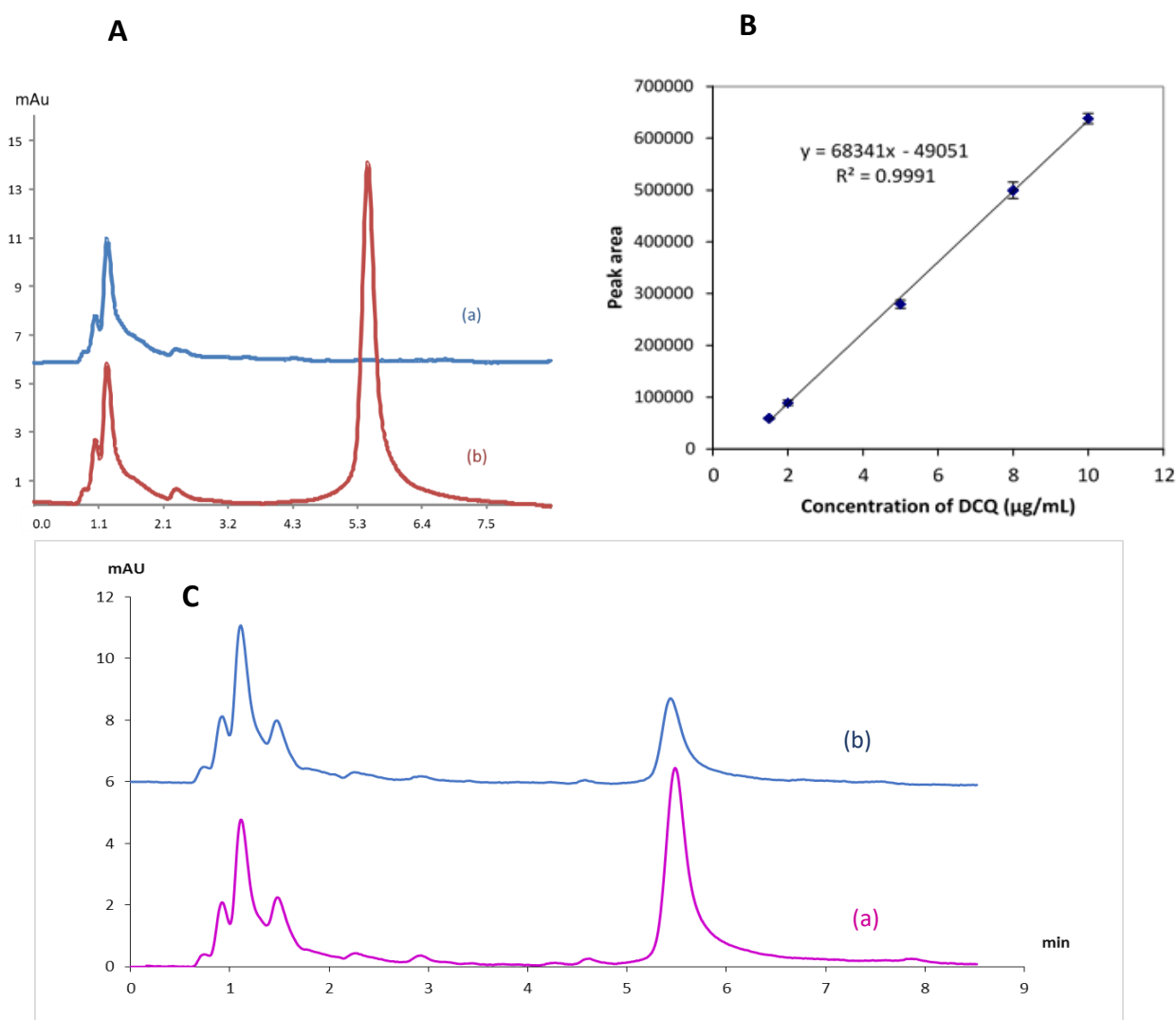


Figure III.S1 : (A) Typical chromatogram of (a) a blank and (b) a DCQ ($5 \mu\text{g mL}^{-1}$) standard solution analysis, (B) calibration curve of DCQ with the conditions listed in the Experimental Section ($n=3$, 2nd HPLC system), and (C) Example of chromatograms obtained by HPLC-UV analysis of the (a) 1st (dilution x200) and (b) 3rd (dilution x100) sedimentation fractions of the IIP ME S2.

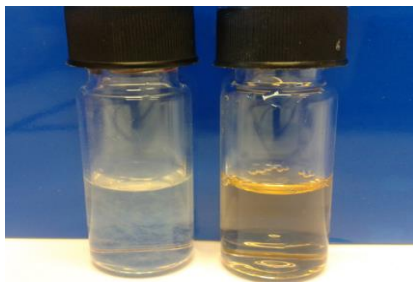


Figure III.S2 : Pictures of the solutions of template ion removal after dilution with the HPLC mobile phase, with a factor of 50 and 1000 for the IIP and NIP, respectively, showing the DCQ precipitation in the case of the NIP ME S2 (left) and the improved DCQ solubility in the case of the IIP ME S2 due to the co-leaching of Nd^{3+} ions (right).



Figure III.S3 : Synthesized NIPs and IIPs with (a) DMSO, (b) ACN, and (c) 2-methoxyethanol In each picture, the NIP is on the left

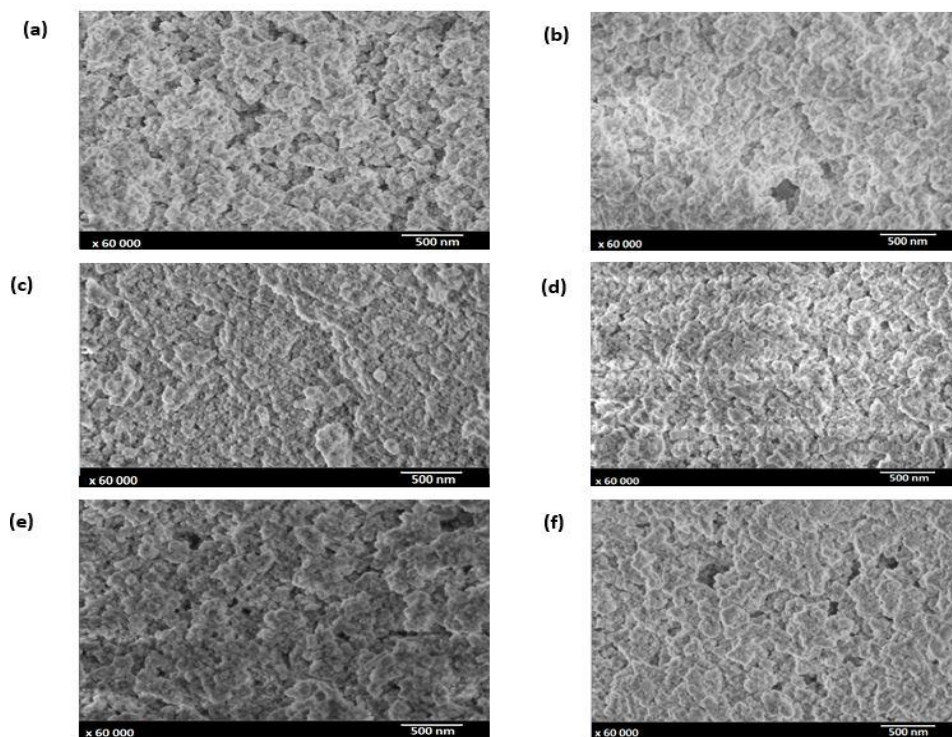


Figure III.S4 : SEM micrographs of (a) IIP ME 2 S2, (b) NIP ME 2 S2, (c) IIP ACN S1, (d) NIP ACN S1, (e) IIP DMSO S1, and (f) NIP DMSO S1, after Nd^{3+} removal, grinding, and sieving.

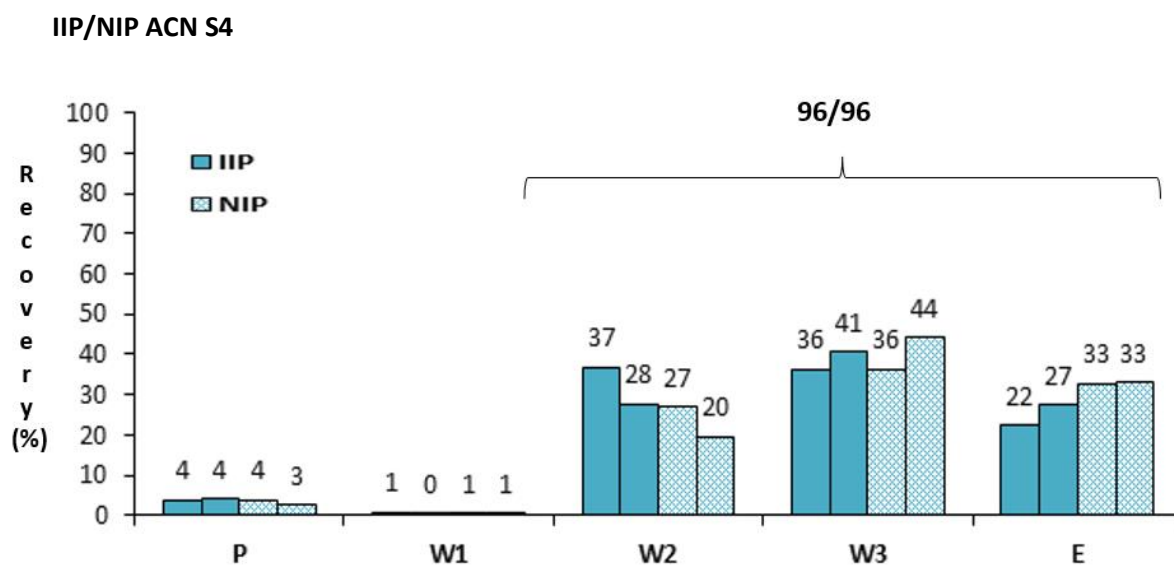


Figure III.S5 : SPE profiles obtained on IIP ACN S4 and on NIP ACN S4 (30 mg of sorbent). P: percolation of 100 μg of Sm^{3+} in 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7.5, W1: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7, W2: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 6.5, W3: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 6, and E: elution with 3 mL of 1 M HCl ($n=2$).

- [1] F. Corradini, A. Marchetti, M. Tagliacucchi, L. Tassi, G. Tosi, Dielectric behaviour of the N,N-dimethylformamide–2-methoxyethanol–1, 2-dimethoxyethane ternary solvent system from -10 to +20 °C, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90 (1994) 1089–1094
- [2] P. Cheremisinoff, Handbook of Engineering Polymeric Materials, CRC Press, 1997.
- [3] R. Rosset, M. Claude, A. Jardy, Chromatographies en phases liquide et supercritique: Edition Masson Paris, 1991

VI. Etudes complémentaires

Les principaux résultats ont été décrits dans la publication précédente. Néanmoins, certains résultats intermédiaires ont été cités sans pour autant être présentés dans l'article. Ces résultats sont développés dans cette partie.

VI.1 Etude de l'effet du pH sur la percolation

La percolation de 100 ng de Sm^{3+} , utilisé comme analogue aux ions Nd^{3+} , a été étudiée à pH 6,5, 7 et 7,5 pour les polymères IIP ME S1, IIP DCQ, IIP VP et leurs NIP respectifs (Figure III.13). On remarque qu'il y a une rétention similaire du Sm^{3+} sur les six polymères. A pH 6,5, le DCQ qui a un pKa de 7,5 commence à être protoné et les ions H^+ un peu plus présents entrent en compétition avec les ions Sm^{3+} ce qui explique la perte de plus de 30 % de Sm^{3+} lors de la percolation sur l'IIP DCQ. Une perte similaire d'environ 40 % se produit également au même pH dans le cas de l'IIP VP et de son NIP synthétisés en absence de DCQ. Le pKa de la 2-VP non polymérisé est de 4,8, et donc à un pH de 6,5, un faible pourcentage de ce ligand se trouve sous sa forme protonée. Cela nous laisse penser que la rétention des lanthanides n'est pas seulement liée à l'état d'ionisation des ligands. En effet, le Bis-Tris qui a un pKa de 6,5, est à cette valeur de pH autant neutre que chargé positivement puisque son degré de dissociation est de 0.5. Les pourcentages de la forme protonée cationique sont plus faibles à pH 7,5 et 7 qu'à 6,5. Un phénomène de compétition d'échange d'ions pourrait expliquer les valeurs de rétentions faibles dans le cas des polymères VP. Cette hypothèse sera étudiée dans le chapitre suivant. Pour l'IIP ME, qui combine à la fois du DCQ et de la 4-VP, dont le pKa est de 5,6, une perte d'environ 40 % est observée si le pH de percolation est de seulement 6,5. Une valeur minimale de 7 est donc recommandée.

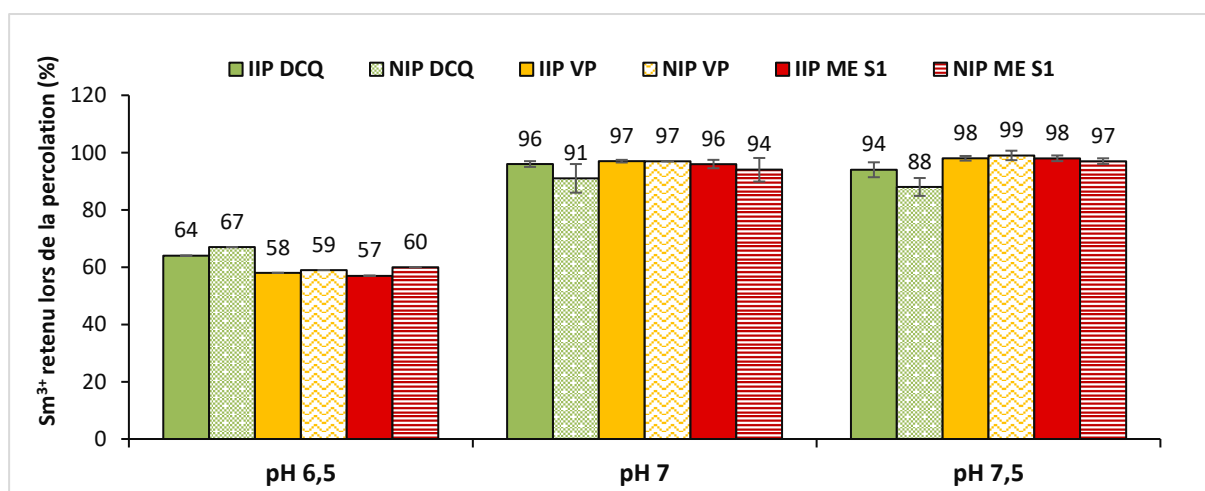


Figure III.13 : Pourcentages de recouvrement de 100 ng de Sm^{3+} dans 1 mL de Bis-Tris à pH 6,5, 7 et 7,5 en éluant avec 3 mL de HCl 1 M (pH 7,5 et 7 ($n=3$), pH 6,5 ($n=1$)).

VI.2 Etude du lavage et de l'élution avec l'EDTA

Dans le cas des polymères synthétisés à partir d'un complexe ternaire $[\text{Nd}(\text{DCQ})_3(4\text{-VP})_2]$ dans le 2-méthoxyéthanol, aucune sélectivité n'a été obtenue avec une élution progressive à pH décroissant. Un essai avec une élution progressive avec une concentration croissante en EDTA a été alors réalisée. L'idée était, par effet de compétition entre la fixation sur le support solide et la complexation dans la

solution de lavage, de rompre préférentiellement les interactions non spécifiques par rapport à celles plus fortes qui doivent exister dans les cavités spécifiques de l'IIP. Cependant, comme le montre la Figure III.14-A, avec 1 mL de 0,5 mM d'EDTA à pH 10 (fraction W1), 24 % de Sm^{3+} sont élués de l'IIP ME S1 contre 16 % dans le cas du NIP ME S1. Cela peut être dû au petit nombre de cavités spécifiques ou à la perte du DCQ dans le cas d'IIP ME S1.

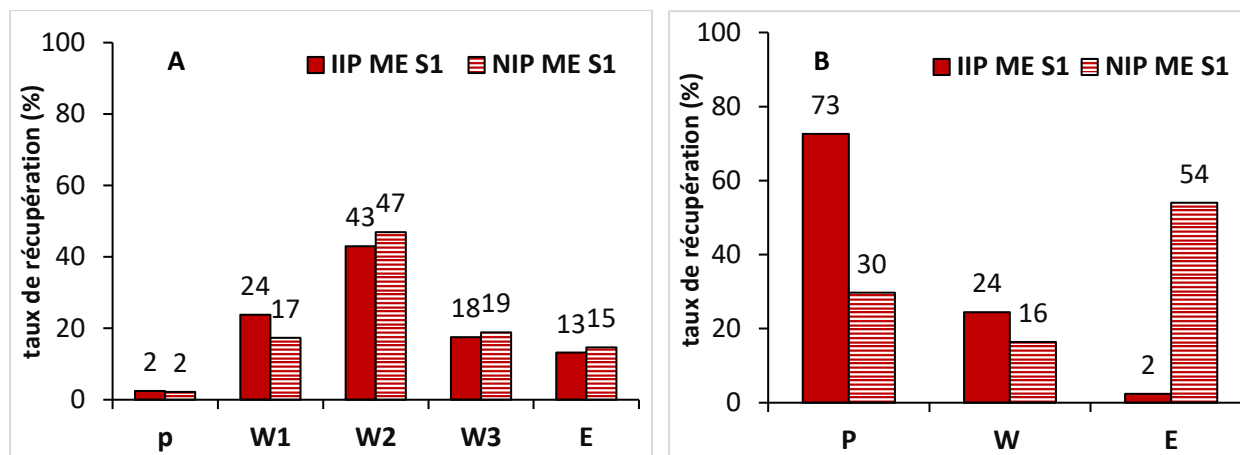


Figure III.14 : (A) : Profil d'élution obtenu après percolation d'une solution de 1 mL de Bis-tris pH 7,5 dopée avec 100 ng de Sm^{3+} . W1, W2 et W3 : des solutions d'EDTA à 0,5 mM, 5mM et 10 mM respectivement à pH 10 (1mL), E : 3mL EDTA 100mM, (B) : Profil d'élution obtenu après percolation d'une solution de 1 mL de Bis-tris pH 7,5 dopée avec 100 ng de Sm^{3+} . W : 1mL Bis-Tris pH 7, E : 3mL EDTA 100mM à pH 10

Il est à noter aussi que dans ce cas, l'élution a été effectuée en utilisant 3 mL d'EDTA 100 mM à pH 10. Les pourcentages de taux de récupération en utilisant l'EDTA ont été proches des 100 %. Cependant, il s'est avéré que le rinçage des cartouches a été très fastidieux. En effet, après l'utilisation de l'EDTA comme solution d'élution, des pertes en rétention lors de l'étape de percolation suivante ont été régulièrement observées (Figure III.14-B), même après rinçage avec d'important volumes d'eau (40 mL) entre chaque SPE. Lors de l'élution avec HCl 1 M le contrôle de l'efficacité du rinçage à l'eau entre chaque SPE se fait en vérifiant l'obtention d'un pH neutre en sortie de cartouche. Avec l'EDTA 100 mM, le passage d'un pH 10 à un pH neutre ne donne pas forcément une indication sur l'élimination de totale l'EDTA, puisque même à un pH neutre et à une faible concentration, l'EDTA reste complexant. Il peut alors complexer les lanthanides lors de la percolation et diminuer considérablement la rétention (Figure III.14-B). Des rétentions similaires aux précédentes ont été obtenues si un rinçage était abondant avec l'eau (100 mL d'eau). Cependant, la perte des ions Sm^{3+} lors de la percolation a été aléatoirement rencontrée. Le rinçage de l'EDTA des cartouches étant de plus chronophage, HCl 1M a alors été privilégiée pour l'étape d'élution.

VI.3 Prise de conscience de la perte du DCQ

Bien que l'approche de piégeage nous ait semblé être au départ une approche idéale combinant un large choix de ligands sélectifs et la facilité de synthèse, il s'est avéré au cours de nos travaux que cela n'a pas été un choix judicieux pour la synthèse de supports destinés à l'extraction sur phase solide. En effet, bien que quasiment tous les auteurs aient affirmé avoir observé un bon piégeage du DCQ au sein de la matrice polymère, le suivi du DCQ par UV-HPLC lors des étapes de sédimentation et de l'élimination de l'ion empreinte, a confirmé sa perte. Comme il a été vu précédemment dans l'article « *Potentiel des polymères à empreintes ioniques synthétisés selon l'approche de piégeage pour*

l'extraction des lanthanides en SPE », une relecture plus critique de ces articles rend plus sceptique quant à l'exactitude des interprétations permettant de conclure sur un bon piégeage du DCQ.

L'utilisation des IIP obtenus par piégeage en bloc comme supports SPE est limitée par l'étape de sédimentation qui nécessite un solvant organique. Cette étape n'a pas pu être évitée dans notre cas. Cependant, on aurait pu diminuer le pourcentage du méthanol, mais sans garantie d'une bonne sédimentation des particules de polymère et du maintien en suspension des plus fines.

Devant cette perte de DCQ, l'ajout d'une fonction vinyle permettant à ce ligand de réagir avec les autres monomères au cours de la polymérisation, est apparu pertinent. Afin de garder les propriétés complexantes, aucun changement ne doit être effectué sur les deux atomes de chlore présents en position C5 et C7. Une fonctionnalisation du DCQ en position C4 a été alors envisagée. Cependant, la présence de la liaison C-H à cette position complique extrêmement l'ajout d'une fonction vinyle à la molécule de DCQ commercialisée. Afin d'introduire une fonction vinyle, l'hydrogène doit être substitué par un chlore en effectuant une synthèse à partir d'autres molécules de départ. Cette synthèse demandant des compétences dans le domaine de la chimie organique, il a été fait appel à une société spécialisée en chimie organique (*Orga-link*) afin de synthétiser le DCQ fonctionnalisé. Le schéma réactionnel qui a été testé est présenté dans l'Annexe 6 en utilisant le 2,2-diméthyl-1,3-dioxane-4,6-dione comme réactif de départ. Un couplage impliquant une catalyse par le fer nous a été proposé entre la liaison C-Cl et un organomagnésien en position C4. Puisque le bromure de vinylmagnésium est difficile à impliquer dans cette réaction, un alkylmagnésium a été proposé comme substituant, afin d'obtenir un DCQ fonctionnalisé en position C4 avec une fonction 5-hexenyle. Une quantité de 100 g de 2,2-diméthyl-1,3-dioxane-4,6-dione a été utilisée au départ. Cependant, après les différentes étapes de synthèse (condensation, cyclisation, chloration, couplage, déméthylation et purification), seulement 14,5 mg non purifiés de DCQ modifié ont été obtenus. Malheureusement, cette quantité n'est pas suffisante pour une synthèse d'IIP et encore moins pour son NIP. L'obtention, à une échelle plus importante, du même produit avec les mêmes rendements a été décrite comme incertaine par la société *orga-link*. Cette voie a alors été abandonnée à cause des délais de livraison longs, mais aussi à cause du coût élevé que demandent ces prestations avec l'incertitude d'avoir la quantité désirée du produit recherché à la fin.

VII. Conclusion

Des Nd-IIP à base de DCQ et de 4-VP comme ligands ont été synthétisés, en premier lieu dans le 2-méthoxyéthanol, dans le but de développer des cavités spécifiques des lanthanides. Face au comportement SPE similaire de l'IIP et de son NIP, deux autres Nd-IIP ont été synthétisés cette fois en impliquant deux complexes binaires : le Nd-DCQ d'un côté et le Nd-2-VP de l'autre côté. En comparant les profils d'extraction obtenus avec le polymère ternaire et ceux des deux polymères binaires, l'importance du DCQ dans la sélectivité de l'IIP a été mise en évidence. Ce dernier, n'ayant pas de fonction vinyle, est piégé de manière non covalente au sein de la matrice polymère. Cependant, bien que la plupart des auteurs affirment son piégeage intégral, les techniques de caractérisation des polymères qui ont été décrites et mises en œuvre n'étaient pas quantitatives pour bien affirmer cette conclusion. De plus, dans notre cas, l'utilisation de ces polymères comme supports d'extraction sur phase solide a nécessité une étape supplémentaire de sédimentation en présence d'un mélange méthanol/eau ce qui a accentué la perte de DCQ. Afin de suivre cette perte au cours des différentes

étapes d'élimination de l'ion empreinte et de sédimentation, une méthode de quantification du DCQ en HPLC-UV a été développée. Il a été démontré que l'utilisation de l'ACN et du DMSO comme porogène diminue la perte de DCQ dans le cas des IIP. Quel que soit le porogène utilisé, la perte du DCQ piégé a toujours été plus importante dans le cas des NIP, ce qui tend à prouver la formation des cavités spécifiques dans le cas des IIP. Néanmoins, la mise en évidence de la perte du DCQ d'une manière plus importante dans le cas des NIP que dans le cas des IIP présente un réel obstacle quant à la rigueur de l'interprétation des résultats, puisque dans ces conditions, la composition d'un IIP et de son analogue NIP sont différentes, ce qui limite sa qualité de référence. Malheureusement, il a été montré dans le cas de l'ACN comme porogène que cette perte de DCQ, même si elle était réduite pour l'IIP, n'était pas répétable, ce qui conduit à un manque de répétabilité des cartouches SPE faites à partir de plusieurs synthèses quand elles sont mises en œuvres avec un protocole donné de SPE.

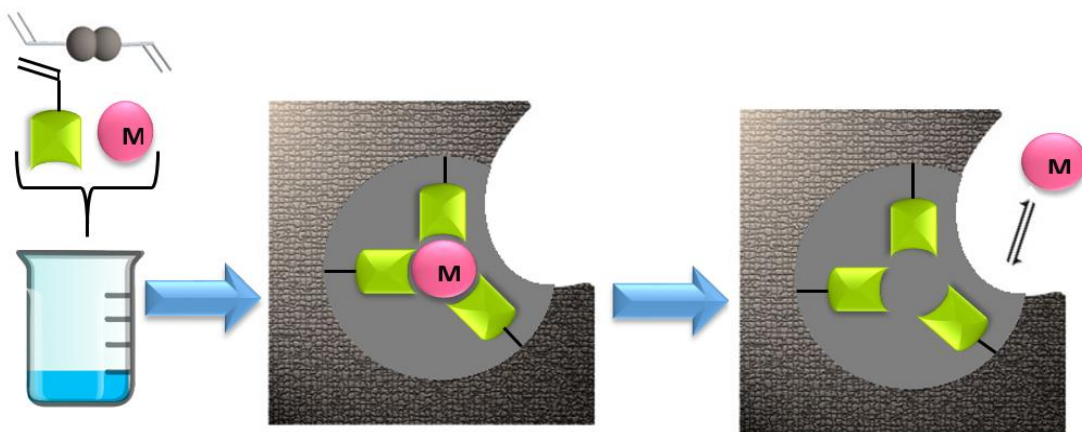
En deuxième lieu, l'IIP synthétisé dans le DMSO a montré en appliquant un protocole d'élution gradué, un début de sélectivité et de répétabilité de synthèse, puisque les deux polymères synthétisés dans le DMSO ont conduit à deux profils d'élution similaires. Cependant, avec un protocole SPE optimisé et nécessitant un lavage à une valeur très précise de pH, les deux synthèses ont conduits à deux profils SPE différents. Il est à noter que cette étude de la répétabilité de synthèse a été la première réalisée non seulement dans le cas des IIP synthétisés selon la technique de piégeage, mais aussi dans le cas de tous les IIP décrits dans la littérature.

L'approche de piégeage serait peut-être plus adaptée si une autre méthode de polymérisation donnant des particules sphériques était choisie au lieu de la polymérisation en masse mise en œuvre dans ce travail comme la polymérisation par précipitation. N'ayant plus besoin de broyer, tamiser et surtout de sédimenter les particules de polymères, le DCQ resterait peut-être piégé dans les cavités. Avec la technique de l'impression de surface, l'étape d'élimination de l'ion empreinte serait aussi plus facile, ce qui limiterait l'utilisation de solutions extrêmement acides qui non seulement peuvent dégrader les polymères mais aussi favoriser la perte de DCQ. L'utilisation des ligands commercialisés selon l'approche de l'immobilisation chimique semble être aussi une alternative intéressante, puisqu'une fois le monomère immobilisé dans la matrice de polymère par des liaisons covalentes, sa perte devient impossible. Les deux prochains chapitres sont ainsi dédiés à cette autre voie de synthèse d'IIP spécifique aux Ln.

Références du chapitre III

- [1] P.G. Krishna, J.M. Gladis, T.P. Rao, G.R. Naidu, Selective recognition of neodymium (III) using ion imprinted polymer particles, *J. Mol. Recognit.* 18 (2005) 109–116.
- [2] R. Kala, V.M. Biju, T.P. Rao, Synthesis, characterization, and analytical applications of erbium(III) ion imprinted polymer particles prepared via γ -irradiation with different functional and crosslinking monomers, *Anal. Chim. Acta.* 549 (2005) 51–58.
- [3] R. Kala, J. M. Gladis, T. P. Rao, Preconcentrative separation of erbium from Y, Dy, Ho, Tb and Tm by using ion imprinted polymer particles via solid phase extraction, *Anal. Chim. Acta.* 518 (2004) 143–150.
- [4] K. Ramakrishnan, T.P. Rao, Ion Imprinted Polymer Solid Phase Extraction (IIP-SPE) for Preconcentrative Separation of Erbium(III) From Adjacent Lanthanides and Yttrium, *Sep. Sci. Technol.* 41 (2006) 233–246.
- [5] V.M. Biju, J.M. Gladis, T.P. Rao, Ion imprinted polymer particles: synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical applications, *Anal. Chim. Acta.* 478 (2003) 43–51.
- [6] V.M. Biju, J.M. Gladis, T.P. Rao, Effect of γ -irradiation of ion imprinted polymer (IIP) particles for the preconcentrative separation of dysprosium from other selected lanthanides, *Talanta.* 60 (2003) 747–754.
- [7] N.N. Basargin, V.M. Ivanov, V.V. Kuznetsov, A.V. Mikhailova, 40 years since the discovery of the arsenazo III reagent, *J. Anal. Chem.* 55 (2000) 204–210.
- [8] H. Rohwer, N. Collier, E. Hosten, Spectrophotometric study of arsenazo III and its interactions with lanthanides, *Anal. Chim. Acta.* 314 (1995) 219–223.
- [9] S. Shirvani-Arani, S.J. Ahmadi, A. Bahrami-Samani, M. Ghannadi-Maragheh, Synthesis of nano-pore samarium (III)-imprinted polymer for preconcentrative separation of samarium ions from other lanthanide ions via solid phase extraction, *Anal. Chim. Acta.* 623 (2008) 82–88.
- [10] J. Guo, J. Cai, Q. Su, Ion imprinted polymer particles of neodymium: synthesis, characterization and selective recognition, *J. Rare Earths.* 27 (2009) 22–27.
- [11] R. Kala, T.P. Rao, Ion imprinted polymer particles for separation of yttrium from selected lanthanides, *J. Sep. Sci.* 29 (2006) 1281–1287.

Chapitre IV - Synthèse des Ln-IIP par immobilisation chimique d'un complexe binaire



I. Introduction

Les résultats présentés dans le chapitre précédent ont mis en évidence la difficulté d'obtenir des synthèses et des supports SPE répétables en utilisant la technique de piégeage. L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier le potentiel de l'approche d'immobilisation chimique pour la synthèse répétable d'IIP spécifiques à toute la famille des lanthanides. Dans le cas où la sélectivité et la répétabilité des IIP étaient démontrées, il s'agira alors d'appliquer ces IIP pour l'extraction des lanthanides à partir d'échantillons réels.

Comme il a été vu précédemment, la plupart des ligands commercialisés n'ont pas de fonctions vinyloxy. Notre tentative de synthèse d'une molécule de DCQ modifiée pour y ajouter une fonction vinyle n'a pas été couronnée de succès. Dans la littérature, quelques publications ont déjà présenté des IIP spécifiques aux lanthanides synthétisés selon l'approche de l'immobilisation chimique (Tableau II.2). Les ligands utilisés ont été l'EDTA modifié [1], le DTPA modifié [1,2] et l'acide N-méthacryloyl amidofolique [3]. Malheureusement, ces ligands modifiés l'ont été à façon par les auteurs et ils ne sont pas disponibles commercialement. En fait, le seul monomère disponible commercialement qui a été utilisé pour la synthèse de Ln-IIP est l'acide acrylique (AA) [2]. Malgré le manque de sélectivité de l'AA pour les ions Ln^{3+} , les résultats obtenus semblent démontrer que l'effet de cavité a permis d'obtenir une certaine sélectivité. C'est pourquoi, dans cette partie, des monomères de type acide acrylique ou acide méthacrylique, qui sont classiquement utilisés pour la synthèse des MIP, ont été testés comme monomères complexant grâce à la présence d'un groupement ionisable et porteur d'hétéroatomes (oxygène) pour pouvoir interagir avec les ions Ln^{3+} .

II. Etudes préliminaires

L'IIP synthétisé dans la littérature en utilisant l'AA a montré une sélectivité vis-à-vis de l'ion empreinte (Gd^{3+}) par rapport à leurs NIP correspondants [2]. Gd -IIP a été obtenu en deux étapes. La première étape est celle de complexation qui a consisté, dans les deux cas, à mélanger l'oxyde de Gd avec une solution d'AA dans de l'eau à 50°C pendant 72 h, suivie par une isolation du complexe et sa dissolution dans le solvant de polymérisation en présence de styrène et de DVB comme monomère et réticulant. L'IIP a été synthétisé dans un mélange méthanol/eau (80/20) et il a été caractérisé en batch. Des pourcentages d'extraction de 79% et de 57% pour Gd^{3+} et La^{3+} ont été obtenus lorsque le ratio AA, styrène et DVB était 15/40/45. Le NIP, lui, ne retenait ni Gd^{3+} ni La^{3+} . Une bonne sélectivité avait donc été obtenue.

II.1 Essais de synthèses à base du porogène eau-méthanol

Comme l'article de Garcia et al. sur la synthèse et la caractérisation d'un IIP à base de Gd^{3+} et d'AA a mis en évidence une bonne sélectivité des supports imprimés, nous avons tenté de reproduire ces expériences. Cependant, cela a été difficile puisque plusieurs détails expérimentaux n'ont pas été communiqués dans l'article, comme le volume total de solvant de polymérisation et la masse d'AIBN introduit. De plus, il n'est pas indiqué si les pourcentages mentionnés sont massiques ou molaires.

En considérant un volume du solvant de polymérisation de 5 mL et des pourcentages molaires, nous avons effectué une première synthèse A en bloc, en utilisant Nd^{3+} comme ion empreinte avec un ratio molaire de 1/3/8/9 pour Nd^{3+} /AA/styrène/DVB, c'est-à-dire un ratio correspondant à celui qui avait

donné les meilleurs résultats dans l'article [2]. La complexation a été réalisée avec le nitrate de néodyme hexahydrate à la place de l'oxyde de Gadolinium. La polymérisation a été initiée avec 25 mg d'AIBN (0,5% du nombre total des fonctions polymérisables) à 60°C. Après 48 h de polymérisation, l'IIP A et le NIP A obtenus étaient visuellement non homogènes et présentaient deux phases : l'une blanche et friable, l'autre jaunâtre et vitreuse. Afin d'améliorer les conditions de synthèse pour obtenir des polymères de structure homogène et si possible friables, plusieurs essais ont alors été réalisés. Pour des raisons de coût et de temps, au départ, seuls les NIP ont été synthétisés. Les différentes conditions de synthèse testées lors de cette étude préliminaire sont détaillées dans l'Annexe 7.

Le Tableau IV.1 résume les différentes conditions de synthèse testées et les observations effectuées sur les phases solides après polymérisation. Les NIP B et C ont été synthétisés dans les mêmes conditions que le NIP A, mais en changeant le ratio méthanol/eau. Ces deux NIP ont présenté une structure homogène, mais très friable. Afin d'avoir une structure plus rigide, le pourcentage molaire d'AIBN introduit par rapport au nombre total des fonctions polymérisables a été augmenté de 0.5 à 2 % pour les NIP D, E et F. Seul le NIP E a présenté une phase homogène et rigide. Son IIP a alors été synthétisé avec le Nd³⁺ comme ion empreinte. Néanmoins, lors de l'ajout du DVB dans le mélange de polymérisation, une émulsion est apparue, conduisant après polymérisation à un IIP non homogène présentant deux phases.

Tableau IV.1 : Conditions de synthèse et observations faites sur les différents NIP réalisés dans un porogène méthanol/eau en utilisant, respectivement, le styrène et le DVB comme monomère et réticulant.

	méthanol/eau (v/v)	styrène mmol	DVB mmol	AA mmol	AIBN (% molaire)	observations
NIP B	90/10	8	9	3	0.5	Une phase friable
NIP C	95/5	8	9	3	0.5	Une phase friable
NIP D	85/15	8	9	3	2	Deux phases friables
NIP E	90/10	8	9	3	2	Une phase
NIP F	95/5	8	9	3	2	Une phase friable
NIP G	80/20	-	9	3	2	Deux phases
NIP H	90/10	-	9	3	2	Une phase friable
NIP I	85/15	-	9	3	2	Deux phases

L'apparition des deux phases pouvait être liée à l'utilisation du styrène et du DVB, tous les deux apolaires, avec un porogène constitué d'un mélange méthanol/eau. En effet, la solubilisation de tous les réactifs dans le mélange de polymérisation est indispensable pour l'obtention d'une structure homogène et, dans le cas des IIP, pour avoir une bonne distribution des cavités spécifiques. Afin de diminuer l'hydrophobicité du mélange, les NIP G, H et I ont été synthétisés en l'absence de styrène avec différents ratios méthanol/eau. Ces trois NIP ont présenté deux phases et donc des structures non homogènes.

D'autres synthèses ont été effectuées en parallèle en remplaçant cette fois le styrène et le DVB par le MMA (méthacrylate de méthyle) et l'EGDMA, qui sont plus polaires. Les conditions de synthèse de ces polymères, réalisées toujours dans 5 mL de porogène, sont présentées dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Conditions de synthèse et observations faites sur les différents NIP réalisés dans un porogène méthanol/eau en utilisant, respectivement, le MMA et l'EGDMA comme monomère et réticulant.

	Nd ³⁺ mmol	méthanol/ eau (v/v)	MMA mmol	EGDMA mmol	AA mmol	AIBN (% mol)	Observations
IIP K	1	80/20	8	9	3	2	Une phase
NIP K	-	80/20	8	9	3	2	Deux phases
IIP L	1	80/20	8	9	3	2	Deux phases
NIP L	-	80/20	8	9	3	2	Deux phases

Seul l'IIP K a eu une structure homogène et rigide. Cependant, puisque son NIP avait deux phases, ces conditions n'ont pas été retenues. En effet, pour que le NIP puisse être utilisé comme un polymère de contrôle ou de référence, il doit présenter une structure similaire à l'IIP.

Finalement, avec tous les polymères synthétisés, il n'a pas été possible d'obtenir un IIP et son NIP correspondant ayant une structure similaire, rigide et homogène. En ce qui concerne les derniers essais avec le MMA et l'EGDMA, il n'était peut-être pas judicieux d'utiliser à la fois deux monomères ligands avec, en plus, un nombre total de moles supérieur au nombre de moles du réticulant EGDMA. Ainsi, face au nombre important de synthèses non réussies, il a été décidé de suivre une approche de synthèse plus classique utilisée dans le laboratoire pour synthétiser des MIP performants et efficaces et utilisant l'acétonitrile comme porogène.

II.2 Synthèses à base d'acétonitrile comme porogène

L'acétonitrile est un solvant aprotique et moyennement polaire, qui a été largement utilisé pour la synthèse de polymère à empreintes ioniques [4–9]. Dans notre cas, le néodyme a été choisi comme ion empreinte, AA ou MAA comme monomère et EGDMA comme réticulant avec un ratio molaire ion empreinte/monomère/agent réticulant de 1/5/25 dans 6 mL d'acétonitrile. La masse d'AIBN ajoutée par la suite a été de 25 mg, ce qui correspond à un pourcentage de 0,28 % par rapport au nombre total de fonctions polymérisables. Le Tableau IV.3 présente les conditions de synthèse de ces IIP et de leur NIP correspondants.

Tableau IV.3: Conditions de synthèse des différents IIP et NIP réalisés dans l'acétonitrile.

	Nd ³⁺ mmol	AA mmol	MAA mmol	EGDMA mmol	AIBN (% molaire)	Observations
IIP AA	1	3	-	25	0,28	Une seule phase rigide
NIP AA	-	3	-	25	0,28	Une seule phase rigide
IIP MAA	1	-	3	25	0,28	Une seule phase rigide
NIP MAA	-	-	3	25	0,28	Une seule phase rigide

Il est important de préciser que ces polymères ont été synthétisés en parallèle avec les polymères obtenus selon l'approche de piégeage IIP 1 et NIP 1. Ne se référant pas à l'époque au nombre total des fonctions polymérisables, on a choisi pour les IIP AA et IIP MAA 25 mg d'AIBN, ce qui correspond à peu près à la moitié de la quantité introduite lors de la synthèse de IIP 1 préparé dans 10 mL de porogène. Bien que la quantité d'AIBN soit inférieure à la quantité recommandée dans la littérature (égale à 1 %

des nombres de fonctions polymérisables), les polymères obtenus ont tous été homogènes et rigides. Ils ont donc été caractérisés en SPE.

II.3 Caractérisation des polymères synthétisés dans l'acétonitrile en SPE

Les polymères MAA et AA ont été broyés en grosses particules (quelques millimètres de diamètre) et mis dans un flacon pour procéder à l'élimination de l'ion empreinte afin de libérer les cavités spécifiques des IIP générées lors de la synthèse. La procédure d'élimination de l'ion empreinte a consisté à mettre dans un flacon les particules de polymères récupérées avec 20 mL de HCl 3 M, en laissant le mélange sous agitation magnétique. Les particules de polymère ont été par la suite filtrées sur papier filtre (2.5 μm de taille de pores) et remis de nouveau dans 20 mL de HCl 3 M. Les filtrats ont été dilués et les ions Nd^{3+} ont été suivi en ICP-MS. Le dernier cycle a été réalisé avec 20 mL de HCl 6 M. Le Tableau IV.4 présente la quantité de Nd^{3+} mesurée dans le surnageant à la fin des procédures d'élimination des ions Nd^{3+} des IIP MAA et IIP AA. Les NIP respectifs de ces deux IIP ont été traités de la même manière, malgré l'absence d'ions empreintes lors de leur synthèse. En effet, ces lavages avec des milieux très acides peuvent altérer ou modifier la structure de ces supports. Cela permet de comparer des supports ayant subi le même traitement.

Tableau IV.4 : Détermination de la quantité d'ions empreintes éliminée à chaque cycle pour IIP AA et IIP MAA.

Polymères	Cycle	Durée	Milieu	Masse de Nd^{3+} éliminée (mg)	% Nd^{3+} éliminé
IIP AA	1	1 h	20 mL HCl 3 M	Non déterminée	Non déterminé
	2	1 h		14,8	10,3
	3	1 h		2,5	1,7
	4	15 h		13,8	9,6
IIP MAA	1	1 h	20 mL HCl 3 M	Non déterminée	Non déterminé
	2	1h		42,3	29,4
	3	1 h		14,2	9,8
	4	15 h		5,9	4,1
	5	15 h	20 mL HCl 6 M	0	0

Comme le montre le Tableau IV.4, les fractions des premiers cycles d'élimination des ions empreintes n'ont pas pu être récupérées. Les polymères ont été ensuite broyés, tamisés et sédimentés (Annexe 5). Ensuite, 30 mg de polymère ont été conditionnés entre deux frittés dans des cartouches SPE de 1 mL. 1 mL de HCl 6 M a été passé à travers les cartouches contenant IIP AA et NIP AA pour s'assurer de la bonne élimination des ions empreintes. Les ions Nd^{3+} n'ont pas été détectés par ICP-MS dans l'éluant ce qui prouve la bonne l'élimination des ions empreintes.

II.3.1 Observations faites avec IIP AA et NIP AA

Comme dans le chapitre précédent, chaque étape de SPE doit être optimisée afin d'avoir une extraction sélective avec des rendements élevés. L'IIP AA a été synthétisé avec comme ligand l'acide acrylique qui a un pKa de 4,25 à 25 °C [10]. Un pH de conditionnement et de percolation de 7 a d'abord été choisi en utilisant, comme avec les polymères obtenus selon l'approche de piégeage, une solution de Bis-Tris à 220 mM. Bien que le dernier mL de HCl 6 M passé sur l'IIP AA ne contenait pas de Nd^{3+} , la caractérisation des supports a été réalisée avec des ions Sm^{3+} afin d'éviter les erreurs positives. Une solution d'EDTA (100 mM) ajustée à pH 10 avec une solution de KOH a été choisie comme solution

d'élution. Comme précisé dans le paragraphe précédent, il faut garder à l'esprit que la caractérisation des polymères obtenus selon l'approche de piégeage et celle de ces polymères ont été réalisées durant la même période. L'EDTA était dans ce temps-là utilisé lors de l'étape d'élution. Ainsi, après un conditionnement des supports avec 3 mL de Bis-Tris (220 mM) à pH 7, 100 ng de Sm^{3+} contenus dans 1 mL de Bis-Tris (220 mM) à pH 7 ont été percolés. Ensuite, un lavage avec 1 mL de la même solution tampon a été effectué avant l'élution avec 3 x 1 mL d'EDTA (100 mM) à pH 10. La Figure IV.1 présente le profil d'élution résultant de deux SPE.

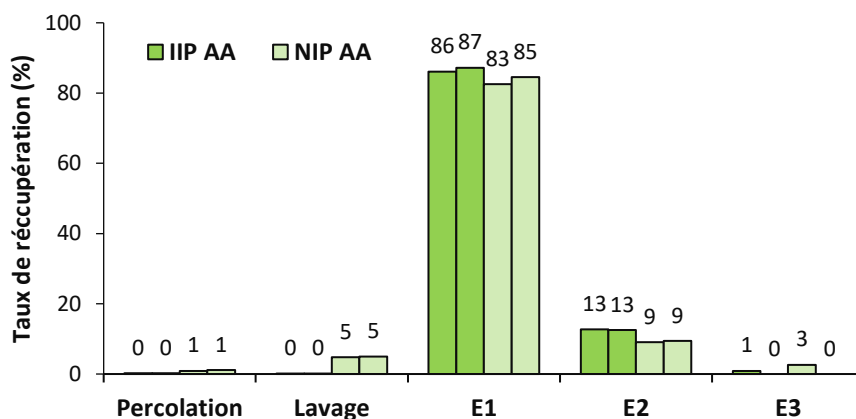


Figure IV.1 : Profil SPE obtenu par percolation d'une solution de 1 mL de Bis-Tris pH 7 contenant 100 ng de Sm^{3+} , un lavage avec 1 mL de Bis-Tris 220 mM à pH 7 et l'élution E1, E2 et E3 avec 3 x 1 mL EDTA 100 mM à pH 10 (n=2).

Ces profils d'élution montrent la forte rétention des ions Sm^{3+} sur les supports lors des étapes de percolation et de lavage. Les taux de récupération obtenus pour chacune des fractions de NIP sont similaires à ceux de l'IIP, ce qui démontre l'absence de sélectivité du polymère imprimé avec cette procédure SPE. Une optimisation de la procédure d'extraction a donc été envisagée.

Une seconde caractérisation a alors été effectuée en tentant d'augmenter la force éluante de l'étape de lavage en rinçant tout d'abord avec de l'eau, puis en passant une solution contenant une concentration plus faible en EDTA. La Figure IV.2 a été alors obtenue.

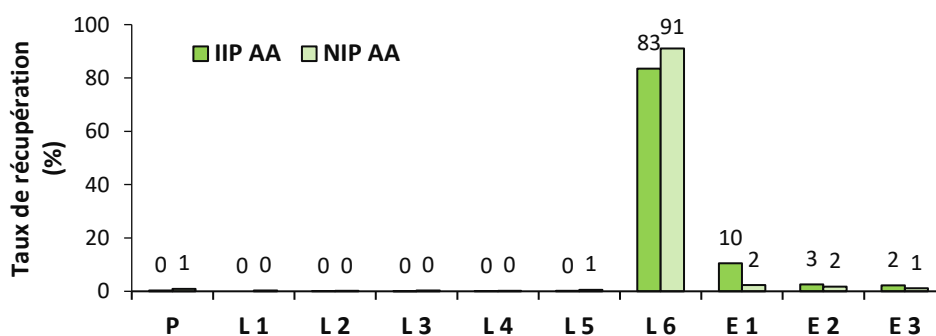


Figure IV.2 : Profil SPE obtenu après percolation (P) d'une solution de 1 mL de Bis-Tris pH 7 contenant 100 ng de Sm^{3+} , L 1, L 2 : 2 x 1 mL de Bis-Tris 220 mM à pH 7, L 3, L 4 et L 5 : 3 x 1 mL d'eau, L 6 : 1 mL d'EDTA 10 mM à pH 10, E1, E2 et E3 : 3 x 1 mL EDTA 100 mM à pH 10.

La nouvelle procédure utilisée a montré une différence d'environ 10 % entre les deux supports dans les fractions d'élution. Bien que cette différence soit faible, elle est encourageante. L'optimisation de l'étape de lavage a été poursuivie.

Cette dernière a consisté à réaliser un lavage gradué en utilisant l'EDTA à pH 10 avec différentes concentrations (Figure IV.3).

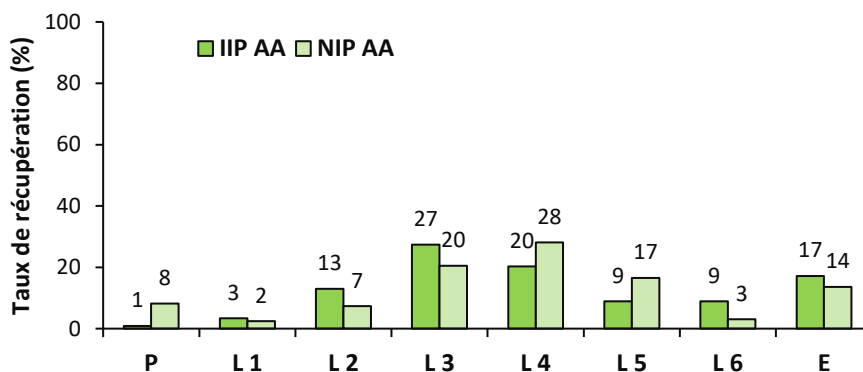


Figure IV.3 : Profil d'élution obtenu après percolation (P) d'une solution de 1 mL de Bis-Tris pH 7 contenant 100 ng de Sm^{3+} , L 1 : 1 mL de Bis-Tris (220 mM) pH, L 2, L 3, L 4, L 5 et L 6 : 1 mL d'EDTA (pH 10), respectivement de concentration 1 mM, 5 mM, 10 mM, 20 mM et 50 mM. E : 3mL EDTA 100 mM à pH 10.

Comme le montre la Figure IV.3, les profils d'élution de l'IIP et du NIP sont assez similaires. Cependant, en associant L 4, L 5, L 6 avec l'élution, on obtient des taux de récupération de 55 % et 61 % pour le NIP AA et l'IIP AA. La différence reste donc très faible. Aucune autre optimisation de la procédure d'extraction n'a pu malheureusement être envisagée par la suite car certaines particules du support étaient trop fines et il n'était plus possible de percoler des liquides sur ces cartouches (grande résistance à l'écoulement).

II.3.2 Observations faites avec IIP MAA et NIP MAA

IIP MAA a été synthétisé dans les mêmes conditions que IIP AA, mais en utilisant l'acide méthacrylique, au lieu de l'acide acrylique. Le pKa de MAA est de 4,6 à 20 °C [11]. Ainsi, le conditionnement et la percolation ont été réalisés avec la solution de Bis-Tris (220 mM) à pH 7. IIP MAA et son NIP ont, en premier lieu, été étudiés avec le même protocole que celui utilisé avec les supports à base d'acide acrylique, consistant à percoler une solution de 1 mL de Bis-Tris pH 7 contenant 100 ng de Sm^{3+} , suivi par un lavage avec 1 mL de Bis-Tris (220 mM) à pH 7 et une élution avec 3 mL d'EDTA 100 mM à pH 10. Le profil SPE obtenu (Figure IV.4-A) a montré une perte des ions Sm^{3+} lors de l'étape de percolation sur le NIP MAA et leur rétention sur IIP MAA. La différence de pourcentage de Sm^{3+} récupéré lors de l'étape d'élution a été de 63 % montrant une grande sélectivité de cet IIP. Deux autres SPE ont été effectuées dans le but de confirmer les résultats obtenus. Cependant, les profils d'élution de la deuxième SPE (Figure IV.4-B) et la troisième SPE (Figure IV.4-C) ont été différents entre eux, et par rapport à la première SPE.

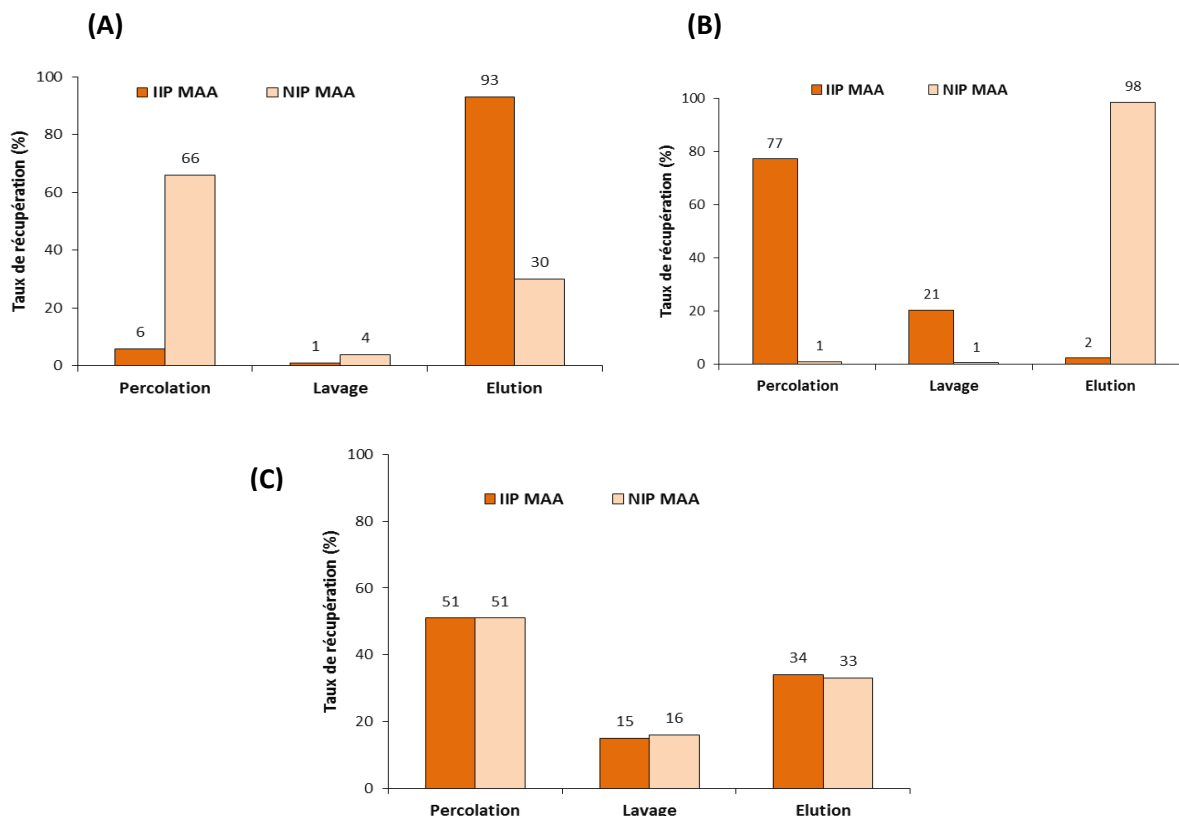


Figure IV.4 : Profil SPE obtenu après percolation d'une solution de 1 mL de Bis-Tris pH 7 contenant 100 ng de Sm³⁺, lavage : 1 mL de Bis-Tris 220 mM à pH 7, élution : 3 mL EDTA 100 mM à pH 10, (A), (B) et (C) : 3 SPE différentes.

En effet, dans les cas des polymères synthétisés avec AA, quelques profils d'élution (2 SPE sur 6) ont montré une perte importante des ions Sm³⁺ sur l'IIP ou sur son NIP lors de l'étape de percolation. Cependant, puisque d'autres SPE ont inversement présenté une forte rétention durant cette étape, les résultats avec une faible rétention lors de la percolation ont été considérés comme aberrants et dus à des erreurs de manipulation. Seulement, un problème similaire a été rencontré avec les polymères IIP MAA et NIP MAA, ce qui a conduit à s'intéresser à l'origine de la non répétabilité de la rétention des ions Sm³⁺. Puisque ce manque de répétabilité concernait essentiellement l'étape de percolation, un mauvais conditionnement a été envisagé.

II.3.2.1 Nouveau conditionnement

En effet, Pour envisager un nouveau conditionnement il faut observer la forme du polymère. En effet, bien que le pKa de l'acide méthacrylique soit de 4,6 à 20°C, l'acide polyméthacrylique, lui, a un pKa plus élevé [12]. Puisque la rétention des lanthanides par le polymère est favorisée par la présence des fonctions -COO⁻, une augmentation du pH peut augmenter la rétention. Un nouveau protocole a donc été envisagé. Ainsi, 10 mL d'eau ont été utilisés avant chaque SPE afin de bien rincer les supports, suivi par 2 mL de HCl (2 mM) pH 2 pour régénérer les fonctions acides. Les supports ont été par la suite rincés de nouveau avec 10 mL d'eau. Afin d'avoir les groupements fonctionnels sous forme -COO⁻, 3 mL de Tris 220 mM pH 8,3 ont été percolés à travers les cartouches. Une élution progressive avec des concentrations croissantes d'EDTA à pH 10 a été faite (Figure IV.5).

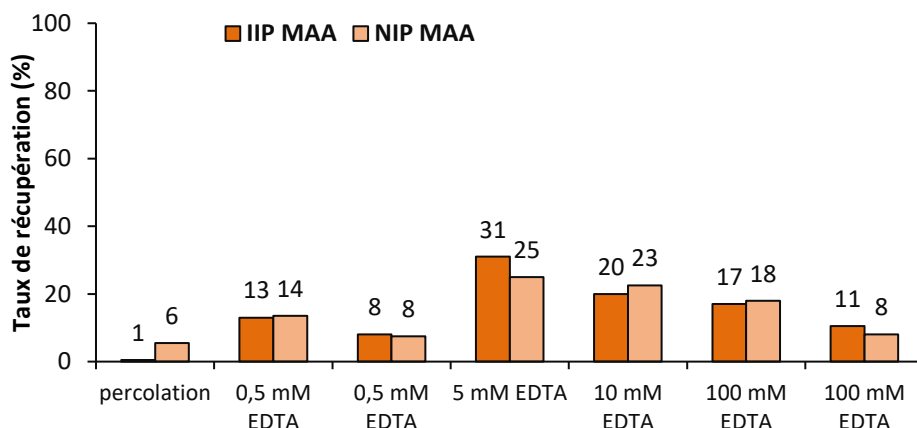


Figure IV.5 : Profil SPE obtenu après percolation sur IIP MMA et son NIP d'une solution de 1 mL de Bis-Tris pH 7 contenant 100 ng de Sm^{3+} suivie d'une élution progressive à l'EDTA (pH 10) (fractions de 1 mL).

En appliquant ces nouvelles conditions de conditionnement, les ions Sm^{3+} ont été retenus sur IIP MAA et son NIP correspondant. Cependant, la comparaison des profils d'élution indique qu'il n'y a aucune sélectivité.

II.3.2.2 Etude de la cinétique

Il a été vu dans le deuxième chapitre, que le débit de percolation des solutions à travers les supports de SPE est un paramètre très important à prendre en compte lors de l'optimisation de la procédure SPE. Dans le cadre de ce projet de thèse, toutes les procédures SPE ont été faites manuellement avec un débit d'environ $0,4 \text{ mL min}^{-1}$, qu'il est difficile d'ajuster d'une manière précise et répétable. Une procédure SPE a été réalisée avec 1 h de temps d'attente entre chaque étape.

Durant cette période, les supports restent imbibés par la solution utilisée et l'influence de la durée de contact peut être étudiée. Le protocole impliquant l'élution progressive avec l'EDTA à pH 10 a alors été appliqué avec 1 h d'attente entre chaque étape.

Aucune différence ne peut être observée en comparant les profils SPE obtenus sans temps d'attente (Figure IV.5) et avec un temps d'attente d'une heure (Figure IV.6). La cinétique n'était donc pas responsable dans ce manque de sélectivité de l'IIP MAA. Une élimination des interactions non spécifiques en jouant plutôt sur le pH que sur la concentration d'un complexant éluant a donc été envisagée.

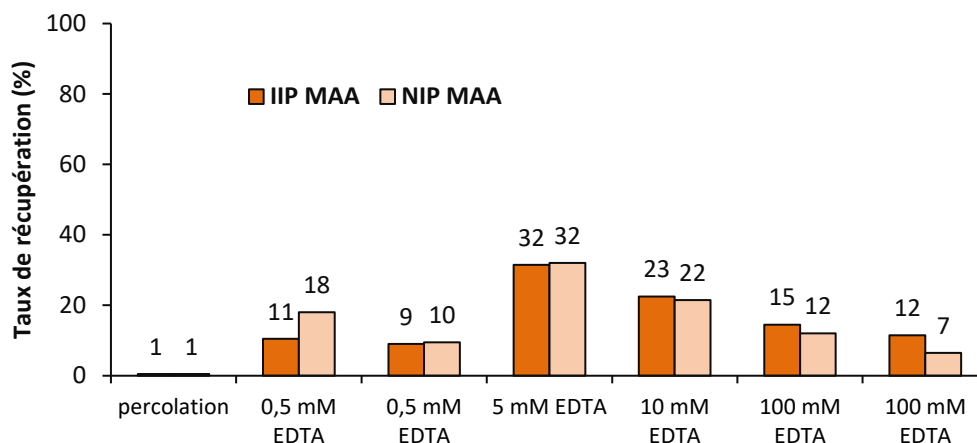


Figure IV.6 : Profil SPE obtenu après percolation sur IIP MMA et son NIP d'une solution de 1 mL de Bis-Tris pH 7 contenant 100 ng de Sm^{3+} suivie d'une élution progressive à l'EDTA (pH 10) (fractions de 1 mL), temps d'attente entre chaque étape : 1 h.

II.3.2.3 Etude du pH de lavage

L'objectif de cette étude était de trouver la solution de lavage qui permettrait d'éliminer le maximum d'ions Sm^{3+} du NIP tout en les laissant fixés sur l'IIP lors de l'élution. En diminuant le pH de la solution de lavage, les groupements carboxyliques des supports se protonent et ainsi défavorisent les interactions non-spécifiques.

II.3.2.3.1 Lavage avec l'acide chlorhydrique

L'influence du pH de solutions d'acide chlorhydrique comme solution de lavage a été étudiée en gardant les mêmes conditions de percolation et d'élution que précédemment (Tableau IV.5).

Tableau IV.5 : Protocole SPE en utilisant des solutions de HCl à différents pH comme solution de lavage.

Etapes du protocole	Solution
Rinçage	10 mL d'eau
	2 mL HCl (0.02M) pH 2
	10 mL d'eau
Conditionnement	3 mL de Tris (I= 20 mM) pH 8,3
Percolation	1 mL de samarium dans le Bis-Tris (I = 20 mM) pH 7
Lavage	1 mL HCl pH variable (entre 3 et 4)
Elution	2 mL d'EDTA 100mM pH 10

La Figure IV.7-A montre le pourcentage des ions Sm^{3+} récupérés lors de l'étape d'éluion sur l'IIP MAA et son NIP en fonction du pH de la solution de HCl de lavage avec le protocole détaillé dans le Tableau IV.5. Contrairement aux résultats trouvés avec l'EDTA comme solution de lavage, les rendements d'extraction de l'IIP MAA et de son NIP sont différents. La meilleure sélectivité a été obtenue avec 1 mL de HCl à un pH 3,1 comme solution de lavage avec une différence de 60 % entre les rendements d'extraction de Sm^{3+} sur l'IIP MAA et son NIP. Figure IV.7-B montre le profil SPE du Sm^{3+} en utilisant cette solution de lavage optimale ($n=3$).

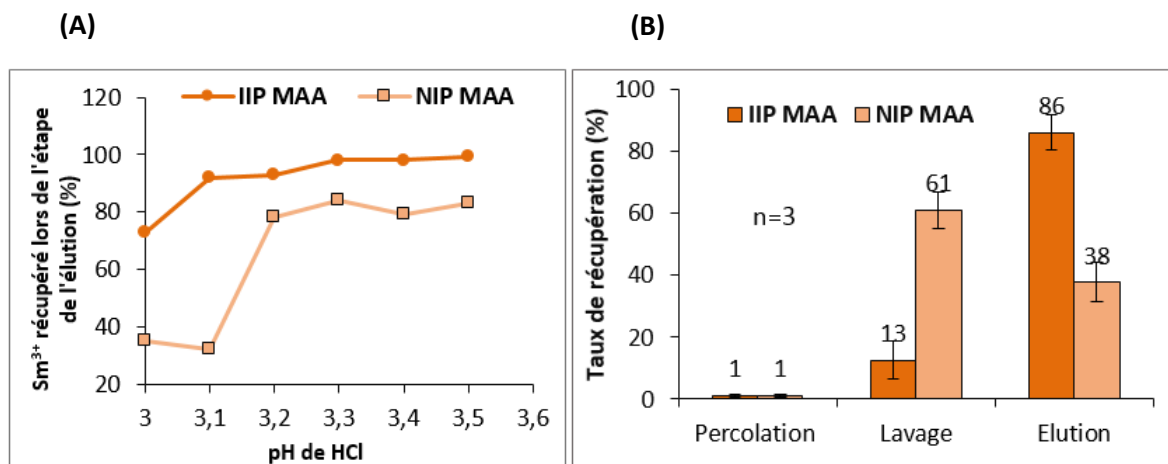


Figure IV.7 : (A) Evaluation de l'influence de pH de 1 mL de HCl sur le pourcentage d'éluion de Sm^{3+} sur IIP MAA et son NIP (B). Profil SPE obtenu après percolation sur IIP MMA et son NIP d'une solution de 1 mL de Bis-Tris pH 7 ($I = 20$ mM) contenant 100 ng de Sm^{3+} , lavage : 1 mL HCl à pH 3,1, éluion : 2 mL d'EDTA 100 mM ($n=3$).

Les taux de récupération obtenus dans les fractions d'éluion sur IIP MAA et NIP MAA sont d'environ 86 ± 6 % et 38 ± 6 % respectivement, ce qui démontre une bonne sélectivité. Afin de l'améliorer encore, un autre protocole SPE a été envisagé, toujours avec les mêmes conditions de conditionnement, percolation et éluion que dans le Tableau IV.5, mais en lavant avec 2 mL de HCl pH 3,1 (Figure IV.8).

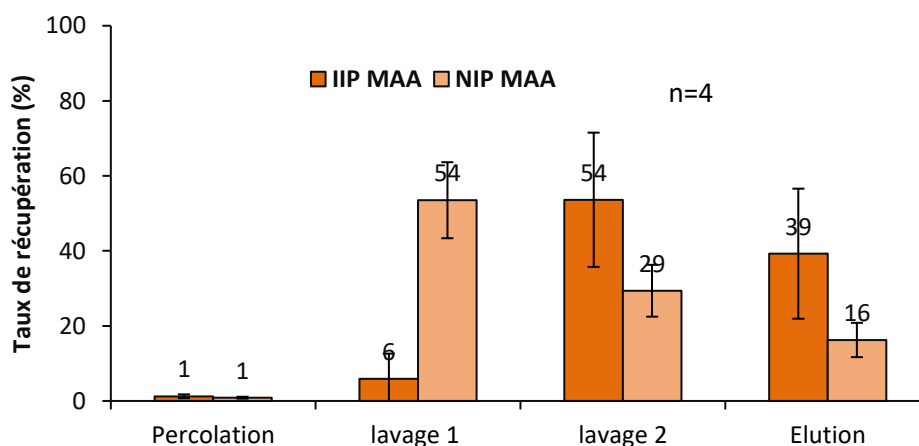


Figure IV.8 : Profil d'éluion obtenu après percolation sur IIP MMA et son NIP d'une solution de 1 mL de Bis-Tris pH 7 ($I = 20$ mM) contenant 100 ng de Sm^{3+} , lavage 1 et 2: 1 mL HCl à pH 3,1 chacun, éluion : 2 mL d'EDTA 100 mM ($n=4$).

Ces rendements d'extraction montrent que la perte des ions Sm^{3+} sur l'IIP est importante dès le deuxième mL de HCl pH 3,1, ce qui a conduit à ces rendements d'extraction de 39 ± 17 % sur les IIP.

Bien que l'utilisation de 1 mL de HCl à pH 3,1 comme solution de lavage, ait conduit à un protocole sélectif (Figure IV.7-B), d'autres études ont été menées dans le but d'avoir des protocoles de SPE mettant en œuvre l'utilisation des solutions tampons permettant de contrôler mieux les conditions opératoires.

II.3.2.3.2 Lavage avec la β -alanine

Comme déjà dit précédemment, seuls les tampons cationiques ont été envisagés afin de limiter la complexation des ions du tampon avec les lanthanides. La β -alanine est un tampon biologique qui a un pKa de son groupement acide de 3,6 à 20°C, ce qui permet de travailler dans une zone de pH proche de 3,1. L'influence de pH de la solution tampon de β -alanine a été étudiée, comme précédemment avec HCl, en passant à chaque fois 1 mL de β -alanine ($I=20$ mM) d'un pH différent et en éluant avec 2 mL d'EDTA 100 mM à pH 10. Les différents rendements d'extractions obtenus en fonction du pH de 1 mL de β -alanine ($I=20$ mM), sont présentés dans la Figure IV.9.

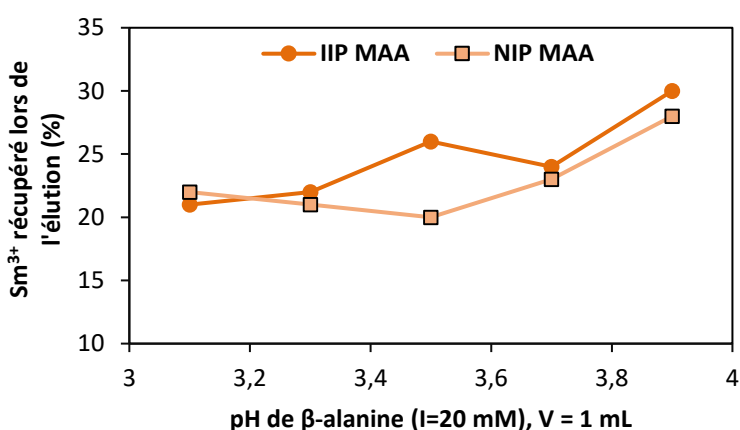


Figure IV.9 : Evaluation de l'influence de pH de 1 mL de β -alanine ($I = 20$ mM) sur le rendement d'extraction de Sm^{3+} sur IIP MAA et son NIP.

Figure IV.9 présente des rendements d'élué similaires de Sm^{3+} sur IIP MAA et son NIP. De plus, ils sont faibles (inférieurs à 30 %), même à un pH de lavage de 3,9. Cela peut être dû à la structure de ce tampon présentant une fonction carboxylique capable de complexer les lanthanides.

Afin de confirmer ces hypothèses, deux SPE ont été réalisées dans les mêmes conditions de conditionnement, de percolation et d'élué (Tableau IV.5) et en utilisant comme solution de lavage 1 mL de β -alanine ou 1 mL de créatinine (pKa 4,8 à 20°C), un tampon qui n'a pas de fonction carboxylique, avec la même force ionique (20 mM). Le pH de lavage a été fixé à 4,5 afin d'étudier également l'influence de son augmentation sur les rendements d'extraction de Sm^{3+} . Une étude à un pH plus élevé aurait été intéressante, cependant, cela ne permettrait pas de garder un bon pouvoir tampon. La Figure IV.10 montre les deux profils SPE obtenus.

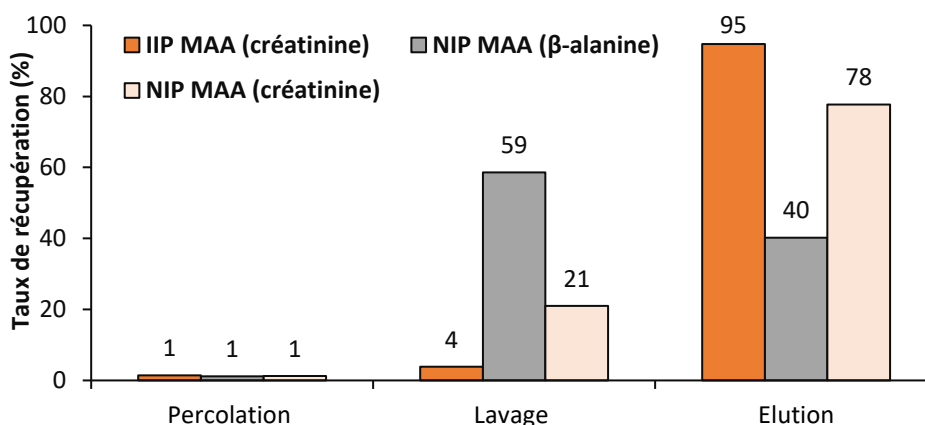


Figure IV.10 : Profils SPE obtenus après percolation sur IIP MMA et son NIP d'une solution de 1 mL de Bis-Tris pH 7,5 ($I = 20$ mM) contenant 100 ng de Sm^{3+} , lavage : 1 mL de β -alanine ($I=20$ mM) ou de créatinine ($I=20$ mM) à pH 4,5, élution : 2 mL d'EDTA 100 mM.

Les taux de récupération des ions Sm^{3+} sur NIP MAA lors de l'élution ont été de 40 et 78 % en utilisant, respectivement, 1 mL de β -alanine et 1 mL de créatinine. Ces résultats semblent être en faveur de la β -alanine, qui permet d'avoir plus de pertes sur le NIP lors du lavage. Néanmoins, la confirmation que ce tampon complexe les lanthanides n'encourage pas son utilisation. La créatinine a alors été retenue pour la suite des expériences.

II.3.2.3.3 Lavage avec la créatinine

Afin de trouver les conditions optimales de lavage, l'effet du pH de la solution de créatinine ($I = 20$ mM), sur la sélectivité a été étudiée en remplaçant la solution de β -alanine par celle de créatinine. La Figure IV.11 présente les différents pourcentages d'extraction en fonction du pH (entre 4 et 4,7) de 1 mL de créatinine.

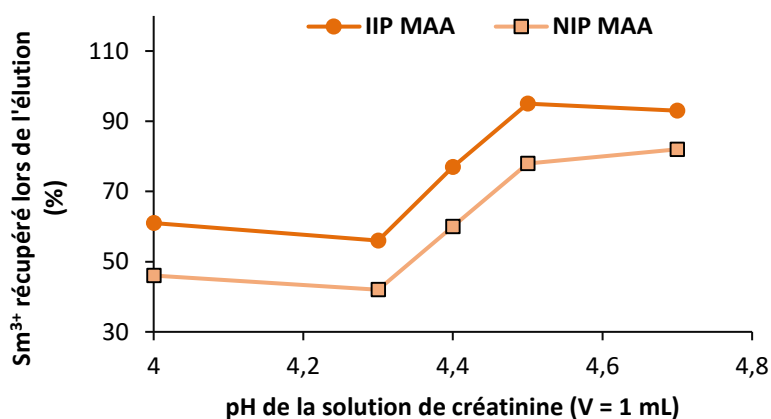


Figure IV.11 : Influence du pH de 1 mL de créatinine ($I = 20$ mM) sur le pourcentage d'extraction de Sm^{3+} sur IIP MAA et son NIP (autres conditions : Tableau IV.5).

Le maximum de sélectivité a été obtenu avec 1 mL de créatinine à pH 4,4 et 4,5 où la différence entre les rendements d'extraction sur IIP MAA et son NIP a été de 17 %, mais ce n'est pas suffisant pour

éliminer les ions Sm^{3+} retenus d'une manière non spécifique sur le NIP MAA, contrairement à une solution de HCl à pH 3,1 qui a permis d'éliminer plus que 48 % des interactions non spécifiques.

III. Bilan des études préliminaires

Les études préliminaires ont montré la difficulté de synthétiser des polymères à empreintes ioniques spécifiques au Nd^{3+} et leurs NIP dans un milieu hydro-organique selon une polymérisation en masse. Les deux Nd-IIP retenus ont été synthétisés en utilisant AA ou MAA comme monomère fonctionnel et EGDMA, comme réticulant dans l'acétonitrile. Les études préliminaires effectuées sur les polymères synthétisés avec de l'acide acrylique (IIP AA et NIP AA) n'ont pas montré une sélectivité de l'IIP AA pour Sm^{3+} , utilisé comme analogue au Nd^{3+} . D'autres études d'optimisation n'ont malheureusement pas pu être effectuées sur ces supports, qui étaient devenus très résistants à l'écoulement.

Les polymères synthétisés avec MAA comme monomère fonctionnel, ont montré quant à eux deux comportements différents en utilisant 1 mL de HCl à pH 3,1 comme solution de lavage. Cependant, HCl n'étant pas une solution tampon, on peut craindre que tout changement du pH de percolation, change les rendements d'extraction sur IIP MAA et son NIP, ce qui modifierait par conséquent la sélectivité de l'IIP. Malgré cet inconvénient, HCl a été retenu pour la suite des expériences à défaut d'avoir trouvé une meilleure solution. Un rinçage avec de l'eau après la percolation dans le but d'éliminer la solution de percolation a été envisagé afin de pouvoir rendre le protocole SPE plus robuste.

Une autre contrainte consistant en des pertes aléatoires de la rétention des ions Sm^{3+} sur l'IIP MAA et son NIP correspondant a été observée lors de la percolation. Il s'est avéré par la suite que cela était dû à la présence d'ions EDTA résiduels. Avec le nouveau protocole utilisé, le volume total d'eau appliqué avant chaque SPE a été de 30 mL, ce qui explique la diminution des pertes des ions Sm^{3+} observée lors de la percolation. Cependant, puisque l'EDTA est un très bon complexant, même s'il reste à l'état de trace sur le support, il se complexe avec les ions d'intérêt ce qui conduit à leur élution lors de la percolation. De plus, rincer les supports avec 30 mL d'eau est chronophage. Pour ces raisons, pour les prochaines expériences, HCl 1 M sera utilisé comme éluant.

La suite des résultats avec ces nouvelles modifications sont présentés dans l'article suivant. IIP MAA et NIP MAA seront simplement présentés comme IIP et NIP.

IV. Article: Synthèse de polymères à empreintes ioniques à base d'un complexe binaire Nd-MAA pour l'extraction sélective des lanthanides à partir de l'eau naturelle

Ion imprinted polymers for selective solid phase extraction of lanthanides from natural waters

Manel Moussa^{a,b}, Massamba Mbacké NDIAYE^a, Valérie Pichon^{a,b}, Thomas Vercoüter^c, Nathalie Delaunay^{a,d*}

^aLaboratory of Analytical, Bioanalytical Sciences and Miniaturization (LSABM), UMR CBI 8231 ESPCI Paris/CNRS, PSL Research University, ESPCI Paris, Paris, France

^bUPMC, Sorbonne Universités, Paris, France

^cCEA Saclay, DEN, DANS, DPC, SEARS, LANIE, Gif-sur-Yvette, France

^dCNRS, UMR CBI 8231, Paris, France

Abstract

An ion imprinted polymer (IIP) specific to all the lanthanide ions was successfully synthesized in acetonitrile using Nd^{3+} as a template ion, methacrylic acid (MAA) as a complexing monomer, and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as a cross-linker. A non-imprinted polymer (NIP) was synthesized in the same condition as IIP, but in the absence of the template ion. After leaching the template ion, grinding and sieving, IIP particles were packed in solid phase extraction (SPE) cartridge. Selectivity of the IIP was evaluated by comparing its behavior with the behavior of NIP. Every SPE step (percolation, washing, and elution) was optimized in order to have the maximum of specific retention. Using the optimized SPE conditions, the selective extraction of all the lanthanide ions was successfully performed with a recovery percentage higher to 77 % in the elution fraction. The repeatability of the syntheses was evaluated with statistic tests. Finally, the imprinted polymer was used to selectively extract lanthanides from tap water and river water.

IV.1 Introduction

Lanthanides (Ln) are the 15 chemical elements with atomic numbers from 57 to 71. Together with Y and Sc, which have similar properties, they form the rare earth element group (REE). REEs are often divided into "Heavy Rare Earth Elements" (HREEs) and "Light Rare Earth Elements"(LREEs). Based on electronic configurations, LREEs are La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, and Gd and HREEs, include Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu [1]. With some exceptions, lanthanides are commonly found in the trivalent oxidation state Ln^{3+} . Their 4f electronic shell leads to interesting optical and magnetic properties which induces their increased application in both modern and green technologies. This rise results in an increased amount of Human exposure. The anthropogenic presence of REEs has recently been reported in natural waters and even in tap water [2–4].

The analysis of REEs is thus important to evaluate their presence in our environment. Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) has become the most powerful technique used for the determination of inorganic elements owing to its high sensitivity and multi-element capability. However, ICP-MS suffers from spectral and non-spectral interferences in addition to the clogging of the sample introduction system when the percentage of the dissolved salt is greater than 0.2% (w/v)[5]. To prevent from matrix effect, many sample pretreatment techniques are applied before ICP-MS analysis for the determination of lanthanides in environmental samples, such as liquid-liquid extraction (LLE) [6,7], solid phase extraction (SPE) [6–8], and co-precipitation [11–14]. Currently, SPE is the most popular sample preparation method due to the large availability of sorbents, the use of small volumes of organic solvents compared to LLE, its simple and rapid implementation and the ability to be automated and combined on-line with analytical techniques [15–17]. Many SPE sorbents were used for the matrix removal and/or preconcentration of REEs prior to their determination by ICP-MS as octadecyl silica modified with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) [18], Amberlite XAD-4 functionalized with 2,6-diacetylpyridine [19], polyaminopolycarboxylic acid group-based resin [20], polyhydroxamic acid-based resin [21], dispersive multi-walled carbon nanotubes [22], alkylphosphonic acid based resin [23] and monolith modified with iminodiacetic acid [24]. However, these chelates are not specific to REEs. For example, C18 bonded silica loaded with PAN were used to extract Cu, Fe, Ni, Mn, Pb, and Zn from environmental water samples [25], iminodiacetic acid chelating resin was used to extract In [26], and 2,6-diacetylpyridine functionalized Amberlite XAD-4 was applied to preconcentrate and separate Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, U, and Zn [27].

Ion imprinted polymers (IIPs) represent a new class of sorbents based on imprinting technology, which results in specific recognition sites with-in a polymer matrix. The principle of ion imprinting is based on complex formation between a template ion and appropriate ligands followed by polymerization in the presence of a cross-linker. Finally, template ions are eliminated in order to strip the specific cavities [28]. A non-imprinted polymer (NIP) is synthesized under the same conditions as IIP, but in the absence of the template ion in order to evaluate the selectivity of the IIP. According to Prasada Rao, there are four different methods to synthesize an IIP: (1) cross-linking of linear chains of polymers which contain complexing groups, (2) chemical immobilization of a complex composed by polymerizable ligands and template ions in the presence of a cross-linker, (3) surface imprinting involving a ligand having or not a vinyl group with an aqueous-organic interface, and (4) trapping of a non-vinylated ligand complexing the template ion inside the polymer network [29]. The three latter methods were used to synthesize IIPs specific to lanthanides (Ln-IIP). The trapping approach has been used to selectively extract

Dy³⁺[30,31], Er³⁺[32–34], Nd³⁺[35,36], Lu³⁺[37], and Sm³⁺[38]. The chemical immobilization method was used to selectively extract Gd³⁺[39–41] and Nd³⁺[42], and surface imprinting was applied to synthesize Ce³⁺-IIPs [43,44].

The loss of the non-vinylated ligand used to synthesize a Nd-IIP with the trapping approach was demonstrated for the first time [*Potential of Ion Imprinted Polymers synthesized by trapping approach for selective solid phase extraction of lanthanides*]. This induced a dramatic lack of synthesis repeatability. Using the chemical immobilization approach seems to be a good alternative.

Gd-IIPs [39–41,45] and Nd-IIP [42] were prepared with this latter approach. Acrylic acid was the only commercially available monomer used in the Ln-IIP applied for sample preparation [40,45]. In the other examples, ligands were functionalized with vinyl moieties such as the case for EDTA and DTPA [39–41,45] and folic acid [42].

IIPs can be characterized with a batch process or as a SPE sorbent. The first technique is based on mixing an amount of solid sorbents with a solution containing the tested ions. The solution and the sorbent are stirred until the adsorption equilibrium is reached. Sometimes, the adsorbed rate is determined either by analyzing the supernatant or the sorbent is separated from the solution by filtration, centrifugation or decantation and washed, and the ions are desorbed from the solid particles using a desorption solution, which is next analyzed. The batch extraction procedure is time-consuming and labor-intensive, since it is based on equilibrium conditions. Furthermore, the risk of contamination and sorbent loss is often encountered if different steps are involved during the batch protocol. Moreover, since analytes can be retained by non-specific interactions, a washing step is required to reduce or eliminate them by removing the maximum amount of target ions from the NIP and the minimum from the IIP. However, batch experiments are not appropriate for the washing step since it increases the risk of contamination and polymer loss and the total time extraction. This is why IIP particles packed into a cartridge or a precolumn, associated with a SPE protocol involving a washing step, is definitely a better alternative to batch techniques for routine analysis. It improves selectivity and offers a lower consumption of sample and reagents, faster exchange kinetics, higher reproducibility, no risk of loss of the sorbent and analytes, reduced contamination, possible automation and on-line coupling with an analytical step, and higher throughput.

In this paper, IIPs synthesized with Nd³⁺, methacrylic acid (MAA), ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), and 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN), as template ion, functional monomer, cross-linker, and initiator, respectively, were packed in cartridges and characterized as SPE sorbent. If in the other papers, the synthesized IIPs showed some selectivity toward the template lanthanide in the presence of the other lanthanides, the object of this work was to selectively extract all lanthanide ions and not only the template ion, since they may occur together in nature. The SPE protocol involving the three classical steps was optimized in order to promote selective extraction on the IIP, which means the lowest retention on the NIP. Lanthanide quantification following extraction was conducted by ICP-MS. For the first time, the repeatability of the syntheses was investigated. Finally applications to real tap, mineral, and river samples were carried out.

IV.2 Materials and methods

IV.2.1 Reagents

HPLC-grade acetonitrile was purchased from Carlo Erba Reactifs-SDS (Val De Reuil, France). Neodymium (III) nitrate hexahydrate (99.9 %), hydrochloric acid (HCl) (32 %), MgSO_4 (> 98 %), NaCl (99 %), ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) (98 %), and methacrylic acid (MAA) (99 %) were from Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France). Ultra-pure grade 2,2-Bis(hydroxymethyl)-2,2',2''-nitrilotriethanol (Bis-Tris), ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (EDTA), and Nitric acid (65%) for analysis Emsure[®] were purchased from VWR (Strasbourg, France). 200 mL of EGDMA was washed twice with 100 mL of a solution of NaOH (10 % v/v) and then washed twice with an equal volume of water. EGDMA was dried with 100 mL of saturated sodium chloride aqueous solution. NaCl (99 %). Residual water was finally removed with MgSO_4 (> 98 %). Washed EGDMA and MAA were distilled under argon and stored at 4 °C. Azo-N,N'-bis-isobutyronitrile (AIBN) was purchased from Acros Organics (Noisy-le-Grand, France). Ultra-pure water was obtained using a Milli-Q purification system (Millipore, Molsheim, France).

Individual SPEX stock solutions of La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, and Lu in 2% (v/v) HNO_3 at 1 mg mL⁻¹ each were provided by SCP SCIENCE (Courtaboeuf, France). A mixture of the 8 lanthanides at a concentration of 30 µg mL⁻¹ each was prepared in 2% (v/v) HNO_3 . Calibration solutions for ICP-MS were prepared by diluting this mixture in 2% (v/v) HNO_3 . The concentration of the calibration solutions ranged from 0.01 to 1 ng mL⁻¹.

IV.2.2 Synthesis of the IIPs

IIPs were synthesized according to a molar ratio of 1/5/25 for the template/ monomer/cross-linker in 6 mL of acetonitrile. First, neodymium (III) nitrate hexahydrate and methacrylic acid were dissolved in acetonitrile. The complex formation was done under magnetic stirring during 2 h. Afterwards, EGDMA and AIBN (1% of AIBN moles with respect to the total number of moles of polymerizable double bonds) were added. The polymerization mixture was placed in an ice bath and was degassed with nitrogen for 10 min. The vial was next sealed and heated at 60°C during 24 h under magnetic stirring. The IIP was synthesized with the same conditions but without template ions.

After polymerization, vials were crushed and polymers were grounded and stirred for 20 h in 3 M HCl to remove the imprinted ions. Then, the polymer particles were filtrated under vacuum using a Buchner funnel and cellulose filter papers with pore size of 2.5 µm (Whatman, Sigma-Aldrich). The particles were recovered on the filter paper and were washed with water until the filtrate collected in the filter flask was neutral (followed by pH paper). Polymers particles were then dried in a hot air oven at 60 °C, ground with a ball mill, and manually sieved. The particle size fraction of 25-36 µm was collected and, slurried in MeOH/water (8/2 (v/v)) (3 times for 30 min) and then dried. 30 mg of each polymer were packed between two polyethylene frits (Sigma Aldrich) into polypropylene 1 mL cartridges (Interchim).

IV.2.3 Lanthanide analysis

The analysis of lanthanides was performed using an Agilent 7700x Series inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) system (Agilent Technologies, les Ulis, France) with the following parameters: RF power: 1550 W, sampling depth: 8 mm, plasma gas flow rate: 15 L min⁻¹, auxiliary gas flow rate: 0.9 L min⁻¹, carrier gas flow rate: 0.99 L min⁻¹. The measurements were done with five replicates with 100 sweeps per replicate with an integration time of 1 s. The following isotopes of the lanthanides elements were monitored: ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵⁷Gd, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁶Er, and ¹⁷⁵Lu. The oxide and the double-charged ion formation was followed by monitoring the CeO⁺/Ce⁺ and the Ce²⁺/Ce⁺ ratio couple during the daily performance check. Measurements were executed only when these both ratios were less than 2%. ⁵⁹Co, ⁷Li, ⁸⁹Y, and ²⁰⁵Tl were analyzed with the same conditions.

IV.2.4 SPE procedure

Three optimized SPE procedures (n=3) were performed on each cartridge in order to evaluate the repeatability. IIPs and their NIPs were conditioned with 3 mL of Bis-Tris buffer (220 mM), 1 mL of the same buffer at pH 6.5 containing 50 ng of Sm³⁺ was then percolated in. The washing step consisted in 5 mL of deionized water, followed by 2.5 mL of HCl at pH 3.8. Finally, the elution was done with 3 mL of 1 M HCl. After each use, cartridges were washed with water until neutralization before being stored in water. The recovery of each SPE fraction was determined by comparing the initial amount of lanthanides collected with the amount of lanthanides present in the elution fraction. The study of the selectivity for the lanthanide family was performed with 1 mL of solution containing 30 ng of La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Er³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺, Er³⁺, and Lu³⁺. Each SPE fraction was diluted before ICP-MS analysis using 2% HNO₃ in order to fit in the calibration curve range.

IV.2.5 Real sample pretreatment

Tap water sample was collected from our laboratory, and river water sample was collected from Seine river in Paris, France. The water samples were collected in Polyethylene terephthalate bottles and filtered (with a 0.45 μm polytetrafluoroethylene filter membrane, sigma-Aldrich). In order adjust the sample for percolation, 4.6 g of Bis-Tris was directly dissolved in 100 mL of each water sample. The final concentration of the buffer was then 220 mM and the pH was then adjusted to 6.5 using a solution of HCl 2 M. 1 mL of a Bis-Tris solution (220 mM) at pH 6.5 containing 30 ng of La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Er³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺, Er³⁺, and Lu³⁺ ions was next added to the water samples to have a final volume of 30 mL. The final concentration of each lanthanide was therefore 1 ng mL⁻¹.

IV.3 Results and discussion

IV.3.1 Optimization of a selective SPE protocol

In order to have a selective SPE protocol, each SPE step has to be optimized to maximize the extraction recovery difference between IIP and NIP. Indeed, target analytes can be retained on the IIP in the specific cavities but also by non-specific interactions with the surface. A comparison with the NIP where retention is only due to non-specific interactions is thus necessary to evaluate the contribution of the non-specific interactions to the retention of lanthanides on the IIP.

IV.3.1.1 Optimization of the percolation step

The key parameters of the percolation step are the pH, the nature, and the volume of the percolated solution. As the target samples are different kinds of waters, an aqueous media was selected. A cationic buffer (Bis-Tris) was preferred to limit its potential complex property with Ln^{3+} ions. As the breakthrough volume and the capacity of the IIP were not known at that time, the pH of the percolation solution was optimized with a small percolated volume (1 mL) and a small amount of Ln^{3+} ions (50 ng). Sm^{3+} ions were selected as the tested ions to prevent from error of quantitation if some residual leaching of the template ion, Nd^{3+} , occurred. The studied pH range was 5.5-7.5. As Bis-Tris has a pKa value of 6.5, the studied pH range corresponds to the good buffer property of Bis-Tris. The ionic strength of the Bis-Tris buffer was fixed at 20 mM, which corresponds to a total concentration of 220 mM at pH 7.5. Percolated solutions at pH 6.5, 6, and 5.5 were obtained by acidifying the solution of Bis-Tris pH 7.5 (220 mM) with 3 M HCl. The results are shown in Figure IV.12.

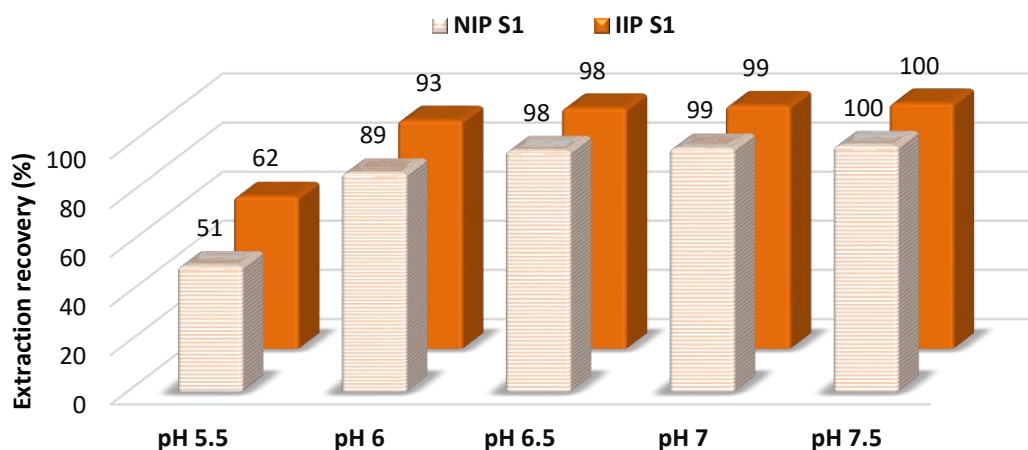


Figure IV.12 : Effect of the pH of the percolated solution (Bis-Tris 220 mM) on the extraction recovery of 50 ng of Sm(III) on IIP and its NIP obtained with a first synthesis (S1). P, 1 mL Bis-Tris 220 mM adjusted at indicated pH. E, 3 mL of HCl 3 M.

At pH 5.5, only 62% of Sm was retained on IIP. This lack of retention may come from a low ionization rate of the acidic moieties in the IIP cavities. Indeed, if the pKa of the monomer MAA is about 4.65 at 25°C, the pKa of polymeric acids are different from their monomer due to the additional bonds formed between the monomer units, the additional van der Waals and electrostatic interactions, and the potential hydrogen bonds formed among the functional groups [46]. For example, Qian et al. found that the predicted pKa values for the dimer and trimer of MAA are higher by about 0.8 units than the pKa monomer value [46]. At pH 6, 93 % of Sm was retained on the IIP and NIP resulting from the increased deprotonation of the acid groups, and reached about 100 % at pH 6.5, 7 and 7.5. A pH value of 6.5 was chosen for the further experiences in order to avoid lanthanide precipitation. It can be seen that with this simple SPE protocol (no washing step) at pH 7.5, 7, and 6.5, there is no difference between the extraction recovery of Sm^{3+} on IIP and NIP. This is why the washing step is very important to eliminate the non-specific interactions that occurred outside the specific cavities on the IIP.

IV.3.1.2 Optimization of the elution step

Elution can be performed either using mineral acids [47–49], complexing agents [50,51] or a mixture of both eluents [52,53]. In this work, the effect of the volume of 1 M HCl and 0.1 M EDTA (adjusted to pH 10 with NaOH) on the elution of 100 ng of Sm^{3+} fixed after percolation in 1 mL of Bis-Tris buffer at pH 6.5 was investigated. At strongly acidic pH values, acid functions are expected to be protonated and a high concentrations of H^+ may induce the release of the retained Sm^{3+} ions. A high concentration of a good complexing agent of Ln^{3+} as EDTA should also enable the elution of Sm^{3+} ions by competitive complexation. The study of the elution volume required to desorb Sm^{3+} showed that 2 mL of EDTA are sufficient for the quantitative of 98 % of Sm^{3+} ions (Figure IV.13). However, the rinsing of EDTA solution from the cartridges was a tedious task, which required a large volume of water (30 mL). The total removal of EDTA was crucial to ensure Sm^{3+} ions retention during the following SPE cycle. If a small quantity of EDTA was still present on the cartridges during percolation, it prevented from retention of Sm^{3+} ions, since it is a good complexing agent. For this reason, 3 mL of HCl 1M was chosen as the elution condition.

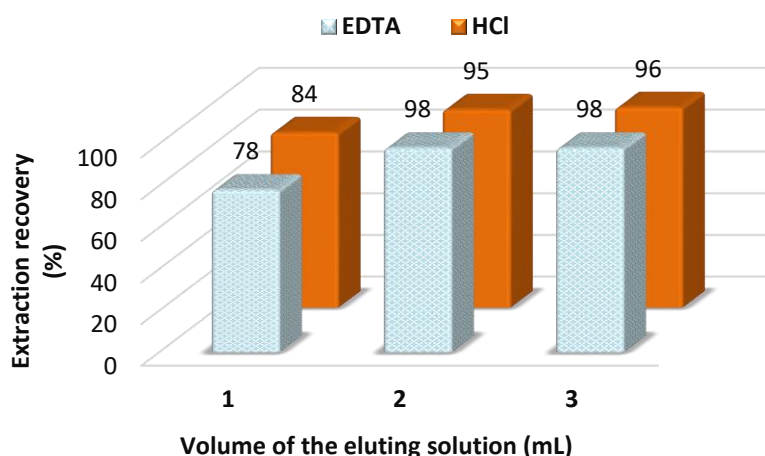


Figure IV.13 : Effect of the nature and the volume of the elution solution on the desorption of Sm^{3+} (100 ng) percolated in 1 mL of Bis-Tris buffer at pH 6.5 on IIP S1.

IV.3.1.3 Optimization of the washing step

The washing step is important in order to eliminate the non-specific interactions that occurred on the IIP. A good washing solution has to be strong enough to disrupt the non-specific interactions but without eluting the analytes retained in the specific cavities of the IIP. Therefore, an optimized washing leads to the maximum of difference between the extraction recoveries of the target ions obtained with the IIP and its NIP. In literature, water was the most used washing solution [47,49,54–57], whereas other authors preferred to use the same solution that the one used for percolation [58–61]. In this work, after the percolation of 50 ng of Sm^{3+} in Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 6.5, solid supports were washed with water and the pH of the water at the output of the cartridges was followed with pH paper. 5 mL of water was necessary to have a neutral downstream. The water fractions were analyzed in ICP-MS and no Sm^{3+} were detected. Godlewska-zylkiewicz *et al.* tested H_2O , 0.01 M HNO_3 , 0.05 M HNO_3 , 0.05 M EDTA, 0.05 M tartaric acid, 0.05 M oxalic acid, and 0.05 M acetic acid as washing solutions [62]. The latter solution was the only one that allowed the removal of the interferent ions without eluting Ru^{3+} ions.

In this work, a washing using an increasing concentration of EDTA from 0.5 to 10 mM, each at pH 10 was first applied on the IIP and its NIP (Figure IV.S1 in Supplementary Data). There was no difference between the resulting SPE profiles. This may be explained by the fact that the affinity of Sm^{3+} to EDTA, is too high. For this reason, an adjustment of the pH of the washing solution seemed to be more appropriate to eliminate the non-specific interactions. Indeed, pH affects the ionization state of the acid groups present at the surface and in the cavities. These non-specific interactions are expected to be weaker than the interactions between Ln^{3+} and the several well-positioned acid moieties in the specific cavities of the IIP. 1 mL of HCl solution at pH 4.5, 4, 3.8 or 3.5 was passed through the cartridges. As it appears in Figure IV.14-A, with 1 mL of HCl at pH 4 or 4.5, no significant difference was observed between the IIP and its NIP, and more than 96 % of Sm^{3+} was recovered in the elution step. However, using 1 mL of HCl at pH 3.8, the extraction recovery of Nd was 97 % for the IIP against 82 % in the case of its NIP. By decreasing again the washing pH to 3.5, the difference between both supports increased from 15 to 22 % but the extraction recovery of Sm^{3+} ions on the IIP was below 70 %. The best compromise between selectivity and extraction recovery was finally a washing pH of 3.8. The volume of HCl at pH 3.8 was next optimized. Figure IV.14-B shows that 2.5 mL was the optimum washing volume ensuring a difference of about 65% of Sm^{3+} extraction recovery between the IIP and its NIP.

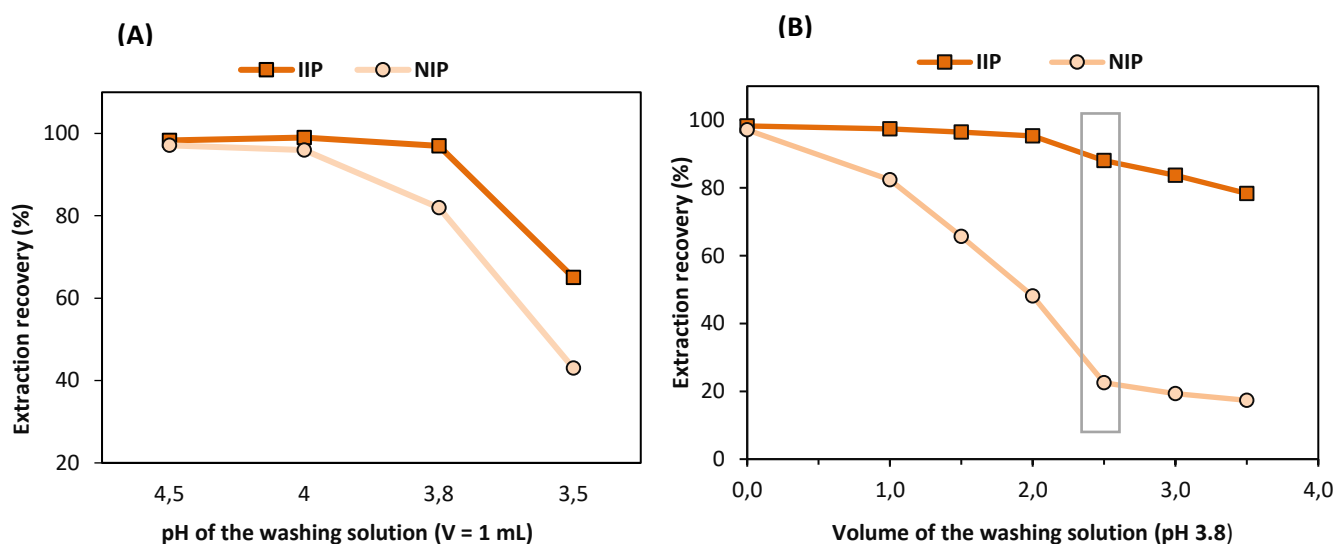


Figure IV.14 : Optimization of (A) the pH and (B) the volume of the HCl washing solution. Percolation of 50 ng of Sm^{3+} ions in 1 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) pH 6.5 on the IIP and its NIP. Elution with 3 mL of 1 M HCl.

IV.3.2 Repeatability of the optimized SPE profile

In order to evaluate the repeatability of the optimized IIP-SPE procedure, three extraction procedures were performed with IIP S1 and NIP S1. The resulting SPE profiles (Figure IV.15) are very repeatable as the standard deviations were less than 4 % for both sorbents. In the percolation step, 99 % of Sm^{3+} was retained and the retention kinetic was fast, as the estimated percolation flow rate was about 0.4 mL min^{-1} . The optimized SPE protocol led to high selectivity as only 24 % of Sm^{3+} was retained with non-specific interactions on the IIP.

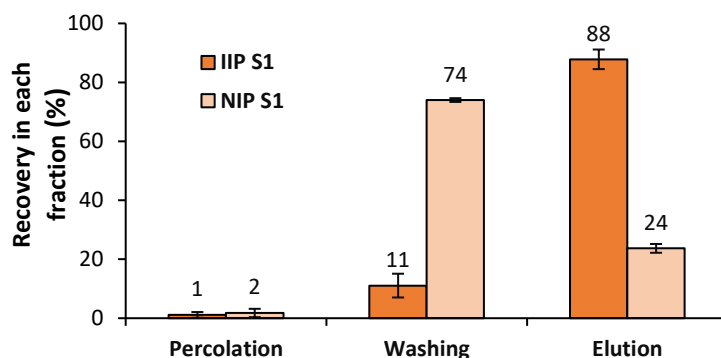


Figure IV.15 : Evaluation of the repeatability of the optimized SPE profiles with IIP S1 and NIP S1 (30 mg of sorbent). Percolation of 50 ng of Sm³⁺ in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, washing with 2.5 mL of HCl pH 3.8, and elution with 3 mL of 1 M HCl (n=3).

IV.3.3 Selectivity study

In order to study the selectivity of the IIP toward other lanthanides, La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺, and Sm³⁺ were selected as LREEs and Gd³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ and Lu³⁺ as HREE. At this time, no more Nd³⁺ ions were detected in the SPE fraction, so the study of their behavior on the synthesized sorbents was possible. The optimized SPE procedure was used with IIP S1 and NIP S1. As it can be seen in Figure IV.16, all lanthanides were selectively extracted with more than 77 % recovery in the elution fraction with IIP S1 whereas, in the case of NIP S1, recoveries were between 14 % and 36 % for La and Lu, respectively. Standard deviations were below 5% (n=3). The extraction recovery of Sm³⁺ and Nd³⁺ with IIP were 87 % and 83 %, respectively, which confirms that Sm³⁺ ion was a good analogue of the Nd³⁺ ion.

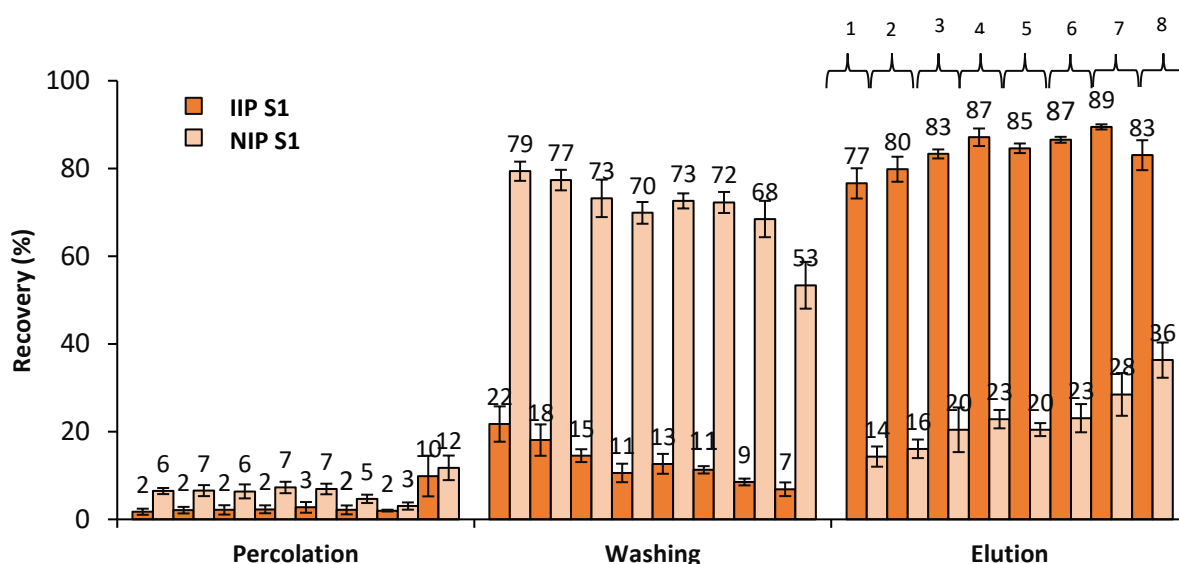


Figure IV.16 : SPE profiles on IIP S1 and NIP S1 (30 mg of sorbent) of 8 Ln³⁺. Percolation : 8 Ln³⁺ (30 ng each) in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, Washing : 2.5 mL of HCl pH 3.8, Elution: 3 mL of 1 M HCl. (n=3), 1, La³⁺; 2, Ce³⁺; 3, Nd³⁺; 4, Sm³⁺; 5, Gd³⁺; 6, Dy³⁺; 7, Er³⁺; 8, Lu³⁺.

The selectivity of Nd-IIP toward Ce^{3+} and Nd^{3+} in presence of Co^{2+} , Li^+ , Tl^+ , Y^{3+} ions was also investigated. Co^{2+} , Li^+ , and Tl^+ are representative of transition metals, alkali metals, and post-transition metal groups. Y^{3+} , as seen previously, belongs to the REEs. It is regrouped with HREEs according to its similar ionic radius and chemical properties [63]. Figure IV.17 presents the resulting SPE profiles. The extraction recovery of Li^+ , Tl^+ , Co^{2+} were close to 0 %, showing the high selectivity of the Nd-IIP. High recovery percentages of REEs (Ce^{3+} , Nd^{3+} , and Y^{3+}) were obtained, even in presence of other metals. The IIP-SPE is thus specific to REEs.

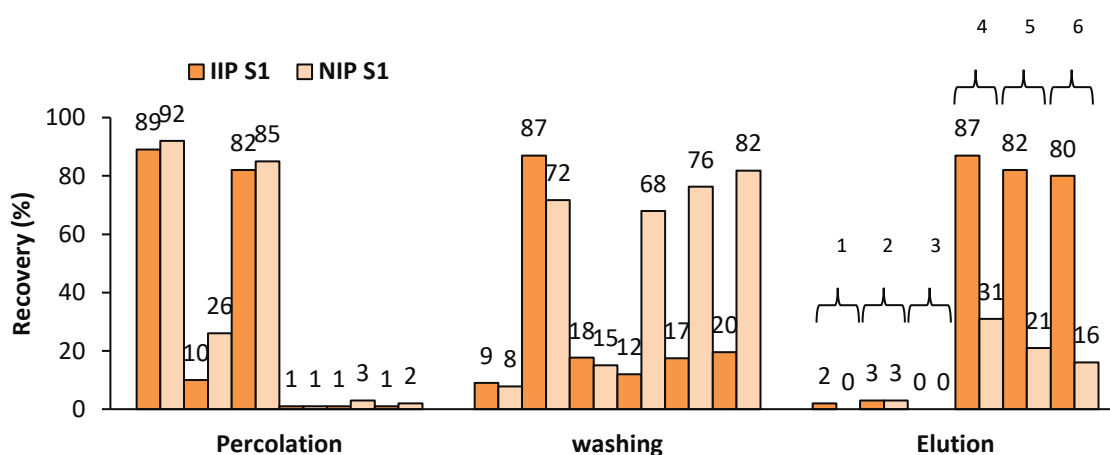


Figure IV.17 : SPE profiles on IIP S1 and NIP S1 (30 mg of sorbent). Percolation: Li^+ , Co^{2+} , Tl^+ , Y^{3+} , Nd^{3+} and Ce^{3+} (30 ng each) in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) pH 6.5, Washing: 2.5 mL of HCl pH 3.8, Elution: 3 mL of 1 M HCl ($n=3$), 1-6 are corresponding to Li^+ , Co^{2+} , Tl^+ , Y^{3+} , Nd^{3+} and Ce^{3+} , respectively.

IV.3.4 Study of the synthesis repeatability

For MIPs, the repeatability of the synthesis has been already demonstrated in many papers [64–66]. However, for IIPs, to the best of our knowledge it is not the case. This is why, a second synthesis (IIP S2 and NIP S2) was carried out on another day. The optimized SPE procedure was next applied (Figure IV.18).

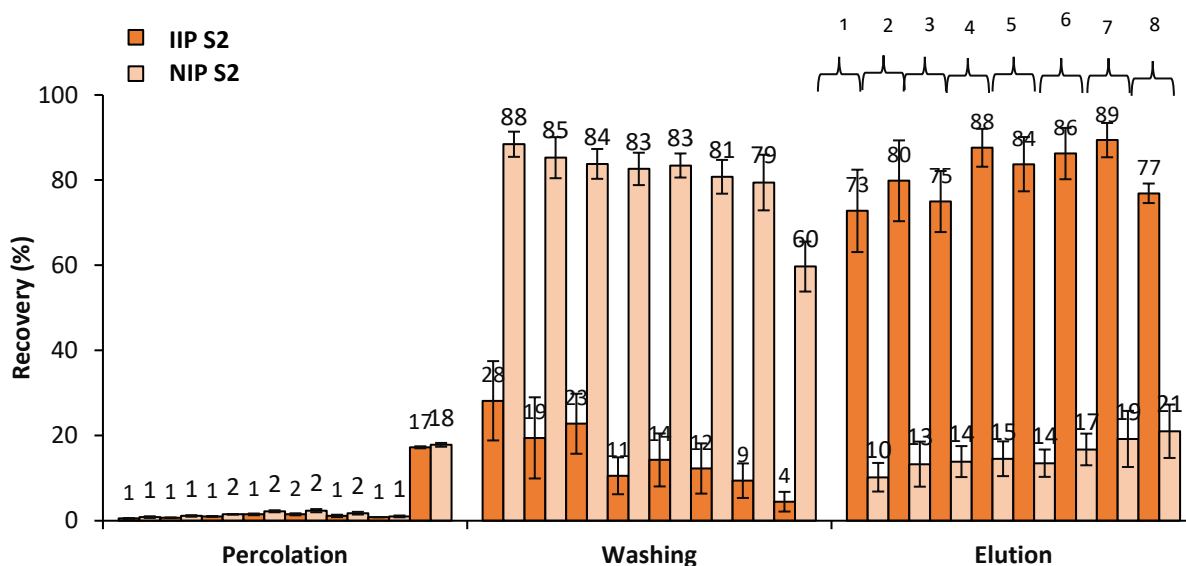


Figure IV.18 : SPE profiles on IIP S2 and NIP S2 (30 mg of sorbent). Percolation : 8 Ln³⁺ (30 ng each) in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, Washing : 2.5 mL of HCl pH 3.8, Elution: 3 mL of 1 M HCl (n=3), 1, La³⁺; 2, Ce³⁺; 3, Nd³⁺; 4, Sm³⁺; 5, Gd³⁺; 6, Dy³⁺; 7, Er³⁺; 8, Lu³⁺.

The repeatability of the extraction recoveries with IIP S2 and its NIP is good as the standard deviations were lower than 10 % (Figure IV.18). If we compare Figure IV.16 and Figure IV.18, the extraction recoveries obtained on the two IIPs resulting from different syntheses were very similar. An Analysis Of VAriance (ANOVA) was performed to investigate more carefully on the repeatability of the synthesis [67]. This test showed that for quasi all the Ln³⁺ ions (7/8), the repeatability of synthesis of the IIP was excellent. Indeed, for IIPs, the effect of the synthesis was significant only in the case of Lu³⁺ where p-value was 0.03 < 0.05. This constitutes the first promising results about the repeatability of synthesis of IIPs as SPE sorbents.

IV.3.5 Study of the capacity

The evaluation of the bounding capacity of the IIP is important since it represents the maximum amount of the analytes that can be retained. The capacity was determined by measuring the extraction recoveries on the IIP and its NIP of increasing amounts of Nd^{3+} percolated in 1 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 6.5. The optimized washing step was performed to promote specific retention on IIP and elution was performed as previously optimized with 3 mL of 1 M HCl. The curve (Figure IV.19) obtained with the IIP shows two different parts. The first one presents a linear shape and corresponds to low amounts of Nd^{3+} . Its slope corresponds to constant extraction recovery of 90 %. For higher percolated amounts, a second linear curve is observed with a lower slope, which corresponds only to non-specific interactions. The point of the interception of both linear parts of the IIP curve is therefore the maximum amount of Nd^{3+} that is retained in the specific cavities.

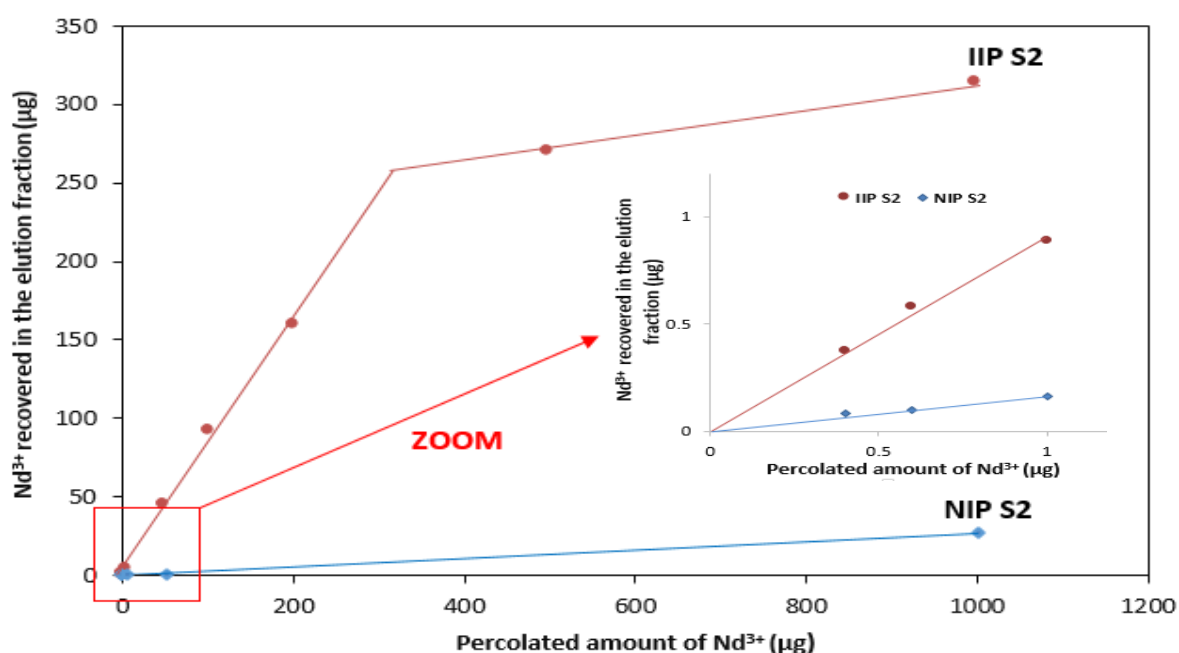


Figure IV.19 : Capacity curves obtained with the percolation of increasing amounts of Nd^{3+} on IIP S2 and NIP S2. The amounts of Nd^{3+} recovered in the elution fraction were found after applying the optimized extraction procedure (see Experimental section). A Zoom was done for 0.4, 0.6, and 1 μg of Nd^{3+} .

For percolated amounts higher than the determined capacity, the slope of the curve obtained with the IIP is greater than the one obtained with the NIP where only non-specific interactions occur. This could be explained by the presence of other recognition sites of lower energy and lower specificity, as already observed by other authors [68]. In this work, the capacity can be estimated at 0.27 mg of Nd^{3+} for 30 mg of sorbent, which corresponds to 60 μmol per g (8.8 mg g^{-1}). This capacity value is lower than the ones found with Ln-IIP in the literature characterized by the dynamic or static method. There are many parameters that control the capacity of an IIP such as the polymerization method [69], the nature of the porogen [70], and the nature of the monomer and the cross-linker [32]. By taking into account only Ln-IIP synthesized with the chemical immobilization, in the literature, capacities were around 101 μmol per g in the case of Nd-IIP [42] and 154 μmol per g in the case of Gd-IIP [41]. In the latter example, the specific capacity which results from a subtraction of the capacity value obtained with the corresponding NIP from the one obtained with the IIP, was equal to 11 μmol per g. In the case of Nd-

IIP, the NIP capacity value was not unfortunately reported [42]. Since no washing step and no comparison with the NIP capacity were performed, the obtained capacity value with this IIP is expected to be superior to the specific one. In our work, with applying this key step and comparing to the NIP, the amount of specific cavities is not over-estimated. Moreover, since the aim of our IIPs is to extract trace of lanthanide ions from environmental water samples, this capacity seems to be sufficient.

IV.3.6 Study of the breakthrough volume

The study of the breakthrough volume was performed with 30 ng of La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , and Lu^{3+} in different volumes (from 1 to 40 mL) of the percolation solution (Figure IV.20).

As it can be seen, recovery percentages were higher than 70 % for all the lanthanides when the percolation volume was 1, 10, 20, and 30 mL. However, when the percolation volume was 40 mL, extraction recoveries of La^{3+} , Ce^{3+} , and Nd^{3+} , 3 LREEs, were 58, 61, and 65 %, respectively. These results were quite surprising since the IIP was synthesized with Nd^{3+} . However, the polymerization was achieved in acetonitrile, while the extraction was performed in Bis-Tris buffer. The solvated radius of Nd^{3+} ions should not be the same in both cases, which could explain this behavior.

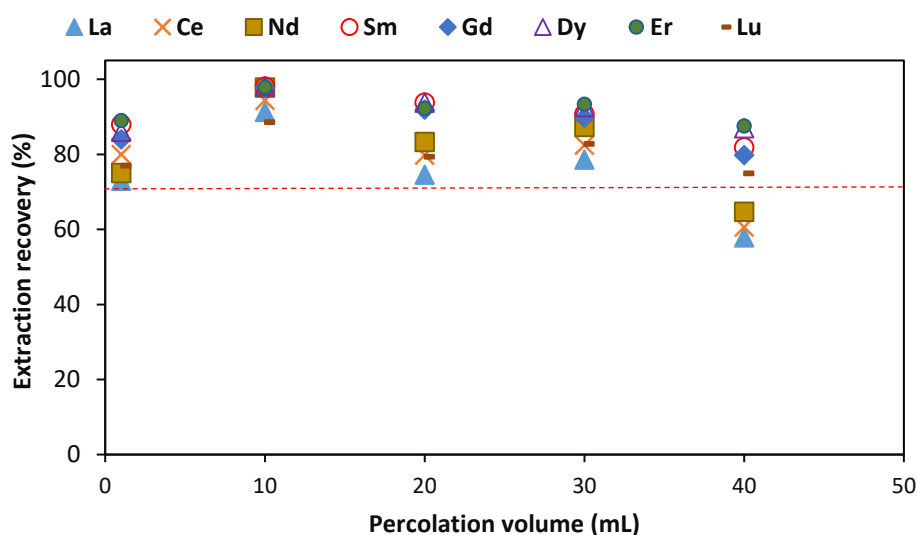


Figure IV.20 : Extraction recoveries of each lanthanide (30 ng) percolated in different Bis-Tris buffer volume on IIP S2. Washing: 2.5 mL of HCl pH 3.8, Elution: 3 mL of 1 M HCl ($n=3$).

As seen previously, 2 mL of HCl 1 M used as an elution solution are sufficient to recover 95 % of the fixed Sm^{3+} during percolation. In that case, an enrichment factor of 15 is obtained, which is in the same order of magnitude of values found in the literature with Ln-IIP [31,34,71].

IV.3.7 Determination of lanthanide ions in real waters

To evaluate the IIP-SPE procedure with real samples, it was used with tap water. The percolation volume was 30 mL and the elution volume was reduced to 2 mL. It was observed that 2.5 mL of HCl pH 3.8 was not sufficient to eliminate the non-specific interactions in the case of tap water (the difference of the Ln³⁺ extraction recoveries between IIP and NIP was only 28 %). The washing step was modified to remove the non-specific interactions. 5 mL of HCl at pH 3.8 led to a quantitative and selective retention of Ln³⁺ ions on the IIP. This new SPE procedure was next used with tap and river waters and the resulting extraction recoveries of the 8 lanthanides are presented in Tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Extraction recoveries of 8 Ln³⁺ ions from tap water (n=3) and river water (n=3), Percolation: 30 mL of water sample adjusted at pH 6.5 with Bis-Tris buffer and spiked with 8 Ln³⁺ (30 ng each), Washing : 2.5 mL of HCl pH 3.8, Elution: 2 mL of 1 M HCl (n=3).

		Extraction recoveries ± standard deviations (%)							
		La ³⁺	Ce ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Gd ³⁺	Dy ³⁺	Er ³⁺	Lu ³⁺
Tap water (n=3)	IIP	90±2	96±2	93±3	82±2	85±1	94±1	97±0	82±1
	NIP	9±1	10±1	11±2	10±1	11±1	12±1	15±1	16±1
River water (n=3)	IIP	74±6	79±6	80±3	78±1	76±2	74±1	64±1	47±1
	NIP	13±4	14±3	13±3	17±1	16±1	16±2	19±6	22±7

Ln³⁺ recoveries from tap water were between 82 and 96 % with the IIP and between 9 and 16 % with the NIP which demonstrates a selective extraction for all lanthanides. Standard deviations were below 3 %, which show again a good SPE repeatability. In the case of river water, the recoveries of La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, and Gd³⁺ were higher than 74 %. However, the recoveries of Er³⁺ and Lu³⁺ were 64 and 47 %, respectively. Nevertheless, the recoveries with the NIP were between 13 and 22 %. This demonstrates that despite the decrease in Er³⁺ and Lu³⁺ retention even with a complex sample, the selectivity is present. In fact, lanthanides were lost during the percolation step. Their breakthrough volumes in river water were maybe surpassed. In that case, a decrease of the percolation volume or an increase of the IIP mass in cartridge would improve their extraction recoveries.

IV.3.8 Regeneration and reusability of IIPs

IIP S1 was used for the optimization of the SPE procedure and the study of the selectivity but many other SPE cycles were performed also. A decrease in the recoveries and in capacity was observed after around 100 cycles which show a degradation of the support with time. This degradation may come from the use of highly acidic solutions during the template ion elimination and the elution steps. This is why the determination of the IIP capacity and the breakthrough volume was performed on IIP S2 during their first uses.

IV.4 Conclusion

A Ln³⁺ imprinted polymer was synthesized by the radical polymerization of MAA, EGDMA, and AIBN as monomer, cross-linker, and initiator, respectively, in acetonitrile using Nd³⁺ as ion template. The imprinted polymer showed a good selectivity toward LREE and HREE compared to the non-imprinted polymer using the optimized SPE procedure. For the first time, the repeatability of syntheses was investigated and satisfying results were obtained and confirmed with statistical studies. A capacity of

60 μmol of Nd^{3+} per g of sorbent and an enrichment factor of 15 were obtained with IIP. Selective extraction with tap water and river water were next successfully performed.

References

- [1] V. Zepf, Rare Earth Elements: What and Where They Are, in: Rare Earth Elem., Springer Berlin Heidelberg, 2013: pp. 11–39.
- [2] S. Kulaksız, M. Bau, Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities, *Appl. Geochem.* 26 (2011) 1877–1885.
- [3] G. Merschel, M. Bau, L. Baldewein, E.L. Dantas, D. Walde, B. Bühn, Tracing and tracking wastewater-derived substances in freshwater lakes and reservoirs: Anthropogenic gadolinium and geogenic REEs in Lake Paranoá, Brasilia, *Comptes Rendus Geosci.* 347 (2015) 284–293.
- [4] S. Kulaksız, M. Bau, Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers, *Earth Planet. Sci. Lett.* 362 (2013) 43–50.
- [5] C. Agatemor, D. Beauchemin, Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review, *Anal. Chim. Acta.* 706 (2011) 66–83.
- [6] M.B. Shabani, T. Akagi, H. Shimizu, A. Masuda, Determination of trace lanthanides and yttrium in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after preconcentration with solvent extraction and back-extraction, *Anal. Chem.* 62 (1990) 2709–2714.
- [7] C.W. Noack, D.A. Dzombak, A.K. Karamalidis, Determination of Rare Earth Elements in Hypersaline Solutions Using Low-Volume, Liquid–Liquid Extraction, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 9423–9430.
- [8] Y. Zhu, A. Hioki, K. Chiba, Development of an automatic pH-adjustment system for solid phase extraction prior to the determination of REEs in seawater by ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 883–889.
- [9] F. Zereen, V. Yilmaz, Z. Arslan, Solid phase extraction of rare earth elements in seawater and estuarine water with 4-(2-thiazolylazo) resorcinol immobilized Chromosorb 106 for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Microchem. J.* 110 (2013) 178–184.
- [10] Y. Li, J. Yang, Y. Jiang, Trace Rare Earth Element Detection in Food and Agricultural Products Based on Flow Injection Walnut Shell Packed Microcolumn Preconcentration Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 3033–3041.
- [11] D. Taicheng, C. Hangting, Z. Xianjin, Determination of rare and rare earth elements in soils and sediments by ICP-MS using $\text{Ti}(\text{OH})_4\text{-Fe}(\text{OH})_3$ co-precipitation preconcentration, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 410–413.
- [12] N. Freslon, G. Bayon, D. Birot, C. Bollinger, J.A. Barrat, Determination of rare earth elements and other trace elements (Y, Mn, Co, Cr) in seawater using Tm addition and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ co-precipitation, *Talanta.* 85 (2011) 582–587.
- [13] L. Qi, M.-F. Zhou, J. Malpas, M. Sun, Determination of Rare Earth Elements and Y in Ultramafic Rocks by ICP-MS After Preconcentration Using $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Coprecipitation, *Geostand. Geoanalytical Res.* 29 (2005) 131–141.
- [14] Y. Li, W. Guo, Z. Wu, L. Jin, Y. Ke, Q. Guo, S. Hu, Determination of ultra-trace rare earth elements in high-salt groundwater using aerosol dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after iron hydroxide co-precipitation, *Microchem. J.* 126 (2016) 194–199.
- [15] D. Das, M. Dutta, M.L. Cervera, M. de la Guardia, Recent advances in on-line solid-phase preconcentration for inductively-coupled plasma techniques for determination of mineral elements, *TrAC Trends Anal. Chem.* 33 (2012) 35–45.
- [16] M.-C. Hennion, Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 856 (1999) 3–54.
- [17] K. Pyrzynska, A. Kubiak, I. Wysocka, Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples, *Talanta.* 154 (2016) 15–22.
- [18] N. Bahramifar, Y. Yamini, On-line preconcentration of some rare earth elements in water samples using C18-cartridge modified with 1-(2-pyridylazo) 2-naphthol (PAN) prior to simultaneous determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP–OES), *Anal. Chim. Acta.* 540 (2005) 325–332.

- [19] C. Karadaş, D. Kara, A. Fisher, Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with off-line column preconcentration using 2,6-diacetylpyridine functionalized Amberlite XAD-4, *Anal. Chim. Acta.* 689 (2011) 184–189.
- [20] Y. Zhu, A. Itoh, E. Fujimori, T. Umemura, H. Haraguchi, Determination of rare earth elements in seawater by ICP-MS after preconcentration with a chelating resin-packed minicolumn, *J. Alloys Compd.* 408–412 (2006) 985–988.
- [21] S.A. Kumar, S.P. Pandey, N.S. Shenoy, S.D. Kumar, Matrix separation and preconcentration of rare earth elements from seawater by poly hydroxamic acid cartridge followed by determination using ICP-MS, *Desalination.* 281 (2011) 49–54.
- [22] J. Cho, K. Chung, M.S. Choi, H. Kim, Analysis of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after pre-concentration using TSKTM-HD-MW-CNTs (highly dispersive multi-walled carbon nanotubes), *Talanta.* 99 (2012) 369–374.
- [23] Q. Fu, L. Yang, Q. Wang, On-line preconcentration with a novel alkyl phosphinic acid extraction resin coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of trace rare earth elements in seawater, *Talanta.* 72 (2007) 1248–1254.
- [24] L. Zhang, B. Chen, M. He, B. Hu, Polymer monolithic capillary microextraction combined on-line with inductively coupled plasma MS for the determination of trace rare earth elements in biological samples, *J. Sep. Sci.* 36 (2013) 2158–2167.
- [25] R.N.C.S. Carvalho, G.B. Brito, M.G.A. Korn, J.S.R. Teixeira, F. de S. Dias, A.F. Dantas, L.S.G. Teixeira, Multi-element determination of copper, iron, nickel, manganese, lead and zinc in environmental water samples by ICP OES after solid phase extraction with a C18 cartridge loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, *Anal. Methods.* 7 (2015) 8714–8719.
- [26] M.C.B. Fortes, A.H. Martins, J.S. Benedetto, Selective separation of indium by iminodiacetic acid chelating resin, *Braz. J. Chem. Eng.* 24 (2007) 287–292.
- [27] D. Kara, A. Fisher, S.J. Hill, Preconcentration and determination of trace elements with 2,6-diacetylpyridine functionalized Amberlite XAD-4 by flow injection and atomic spectroscopy, *Analyst.* 130 (2005) 1518–1523.
- [28] M. Fayazi, M. Ghanei-Motlagh, M.A. Taher, R. Ghanei-Motlagh, M.R. Salavati, Synthesis and application of a novel nanostructured ion-imprinted polymer for the preconcentration and determination of thallium(I) ions in water samples, *J. Hazard. Mater.* 309 (2016) 27–36.
- [29] T.P. Rao, R. Kala, S. Daniel, Metal ion-imprinted polymers-Novel materials for selective recognition of inorganics, *Anal. Chim. Acta.* 578 (2006) 105–116.
- [30] V.M. Biju, J.M. Gladis, T.P. Rao, Ion imprinted polymer particles: synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical applications, *Anal. Chim. Acta.* 478 (2003) 43–51.
- [31] V.M. Biju, J.M. Gladis, T.P. Rao, Effect of γ -irradiation of ion imprinted polymer (IIP) particles for the preconcentrative separation of dysprosium from other selected lanthanides, *Talanta.* 60 (2003) 747–754.
- [32] R. Kala, V.M. Biju, T.P. Rao, Synthesis, characterization, and analytical applications of erbium(III) ion imprinted polymer particles prepared via γ -irradiation with different functional and crosslinking monomers, *Anal. Chim. Acta.* 549 (2005) 51–58.
- [33] K. Ramakrishnan, T.P. Rao, Ion Imprinted Polymer Solid Phase Extraction (IIP-SPE) for Preconcentrative Separation of Erbium(III) From Adjacent Lanthanides and Yttrium, *Sep. Sci. Technol.* 41 (2006) 233–246.
- [34] R. Kala, J. Mary Gladis, T.P. Rao, Preconcentrative separation of erbium from Y, Dy, Ho, Tb and Tm by using ion imprinted polymer particles via solid phase extraction, *Anal. Chim. Acta.* 518 (2004) 143–150.
- [35] J. Guo, J. Cai, Q. Su, Ion imprinted polymer particles of neodymium: synthesis, characterization and selective recognition, *J. Rare Earths.* 27 (2009) 22–27.
- [36] P.G. Krishna, J.M. Gladis, T.P. Rao, G.R. Naidu, Selective recognition of neodymium (III) using ion imprinted polymer particles, *J. Mol. Recognit.* 18 (2005) 109–116.

- [37] X. Lai, Y. Hu, Y. Fu, L. Wang, J. Xiong, Synthesis and Characterization of Lu(III) Ion Imprinted Polymer, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 22 (2012) 112–118.
- [38] S. Shirvani-Arani, S.J. Ahmadi, A. Bahrami-Samani, M. Ghannadi-Maragheh, Synthesis of nano-pore samarium (III)-imprinted polymer for preconcentrative separation of samarium ions from other lanthanide ions via solid phase extraction, *Anal. Chim. Acta.* 623 (2008) 82–88.
- [39] O. Vigneau, C. Pinel, M. Lemaire, Solid-Liquid Separation of Lanthanide/Lanthanide and Lanthanide/Actinide Using Ionic Imprinted Polymer Based on a DTPA Derivative, *Chem. Lett.* (2002) 202–202.
- [40] R. Garcia, C. Pinel, C. Madic, M. Lemaire, Ionic imprinting effect in gadolinium/lanthanum separation, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 8651–8654.
- [41] O. Vigneau, C. Pinel, M. Lemaire, Ionic imprinted resins based on EDTA and DTPA derivatives for lanthanides(III) separation, *Anal. Chim. Acta.* 435 (2001) 75–82.
- [42] İ. Dolak, R. Keçili, D. Hür, A. Ersöz, R. Say, Ion-Imprinted Polymers for Selective Recognition of Neodymium(III) in Environmental Samples, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 5328–5335.
- [43] C.X. Li, J.M. Pan, J. Gao, Y.S. Yan, G.Q. Zhao, An ion-imprinted polymer supported by attapulgite with a chitosan incorporated sol-gel process for selective separation of Ce(III), *Chin. Chem. Lett.* 20 (2009) 985–989.
- [44] X. Zhang, C. Li, Y. Yan, J. Pan, P. Xu, X. Zhao, A Ce³⁺-imprinted functionalized potassium tetratitanate whisker sorbent prepared by surface molecularly imprinting technique for selective separation and determination of Ce³⁺, *Microchim. Acta.* 169 (2010) 289–296.
- [45] R. Garcia, O. Vigneau, C. Pinel, M. Lemaire, Solid-Liquid Lanthanide Extraction with Ionic-Imprinted Polymers, *Sep. Sci. Technol.* 37 (2002) 2839–2857.
- [46] H. Dong, H. Du, X. Qian, Theoretical Prediction of pKa Values for Methacrylic Acid Oligomers Using Combined Quantum Mechanical and Continuum Solvation Methods, *J. Phys. Chem. A.* 112 (2008) 12687–12694.
- [47] V. Yilmaz, O. Hazer, Ş. Kartal, Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer for selective solid phase extraction of copper(II) ions from high salt matrices prior to its determination by FAAS, *Talanta.* 116 (2013) 322–329.
- [48] Y.-K. Tsoi, Y.-M. Ho, K.S.Y. Leung, Selective recognition of arsenic by tailoring ion-imprinted polymer for ICP-MS quantification, *Talanta.* 89 (2012) 162–168.
- [49] A.-S. Chauvin, J.-C.G. Bünzli, F. Bochud, R. Scopelliti, P. Froidevaux, Use of Dipicolinate-Based Complexes for Producing Ion-Imprinted Polystyrene Resins for the Extraction of Yttrium-90 and Heavy Lanthanide Cations, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 6852–6864.
- [50] M. Soleimani, M.G. Afshar, Highly selective solid phase extraction of mercury ion based on novel ion imprinted polymer and its application to water and fish samples, *J. Anal. Chem.* 70 (2014) 5–12.
- [51] J. Zhao, B. Han, Y. Zhang, D. Wang, Synthesis of Zn(II) ion-imprinted solid-phase extraction material and its analytical application, *Anal. Chim. Acta.* 603 (2007) 87–92.
- [52] M.J. Kuras, E. Więckowska, Synthesis and characterization of a new copper(II) ion-imprinted polymer, *Polym. Bull.* 72 (2015) 3227–3240.
- [53] B. Godlewska-Żyłkiewicz, E. Zambrzycka, B. Leśniewska, A.Z. Wilczewska, Separation of ruthenium from environmental samples on polymeric sorbent based on imprinted Ru(III)-allyl acetoacetate complex, *Talanta.* 89 (2012) 352–359.
- [54] J. Wang, F. Liu, Synthesis and application of ion-imprinted interpenetrating polymer network gel for selective solid phase extraction of Cd²⁺, *Chem. Eng. J.* 242 (2014) 117–126.
- [55] M.C. Barciela-Alonso, V. Plata-García, A. Rouco-López, A. Moreda-Piñeiro, P. Bermejo-Barrera, Ionic imprinted polymer based solid phase extraction for cadmium and lead pre-concentration/determination in seafood, *Microchem. J.* 114 (2014) 106–110.
- [56] M. Saraji, H. Yousefi, Selective solid-phase extraction of Ni(II) by an ion-imprinted polymer from water samples, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 1152–1157.

- [57] M. Saraji, H. Yousefi, S. Meghdadi, Preparation and evaluation of an ion imprinted sol-gel material for selective solid-phase extraction of Ni(II), *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 89 (2009) 305–317.
- [58] J. Otero-Romani, A. Moreda-Pineiro, P. Bermejo-Barrera, A. Martin-Esteban, Ionic imprinted polymer for nickel recognition by using the bi-functionalized 5-vinyl-8-hydroxyquinoline as a monomer: Application as a new solid phase extraction support, *Microchem. J.* 93 (2009) 225–231.
- [59] J. Otero-Romani, A. Moreda-Pineiro, P. Bermejo-Barrera, A. Martin-Esteban, Inductively coupled plasma optical emission spectrometry/mass spectrometry for the determination of Cu, Ni, Pb and Zn in seawater after ionic imprinted polymer based solid phase extraction, *Talanta*. 79 (2009) 723–729.
- [60] J. Otero-Romani, A. Moreda-Pineiro, P. Bermejo-Barrera, A. Martin-Esteban, Synthesis, characterization and evaluation of ionic-imprinted polymers for solid-phase extraction of nickel from seawater, *Anal. Chim. Acta.* 630 (2008) 1–9.
- [61] N. Garcia-Otero, C. Teijeiro-Valino, J. Otero-Romani, E. Pena-Vazquez, A. Moreda-Pineiro, P. Bermejo-Barrera, On-line ionic imprinted polymer selective solid-phase extraction of nickel and lead from seawater and their determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 395 (2009) 1107–1115.
- [62] E. Zambrzycka, D. Roszko, B. Leśniewska, A.Z. Wilczewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Studies of ion-imprinted polymers for solid-phase extraction of ruthenium from environmental samples before its determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 66 (2011) 508–516.
- [63] G.J. Simandl, Geology and market-dependent significance of rare earth element resources, *Miner. Deposita.* 49 (2014) 889–904.
- [64] P. Svoboda, A. Combes, J. Petit, L. Nováková, V. Pichon, B. group, Synthesis of a molecularly imprinted sorbent for selective solid-phase extraction of β -N-methylamino-l-alanine, *Talanta*. 144 (2015) 1021–1029.
- [65] M. Lopez-Nogueroles, S. Lordel-Madeleine, A. Chisvert, A. Salvador, V. Pichon, Development of a selective solid phase extraction method for nitro musk compounds in environmental waters using a molecularly imprinted sorbent, *Talanta*. 110 (2013) 128–134.
- [66] S. Lordel, F. Chapuis-Hugon, V. Eudes, V. Pichon, Development of imprinted materials for the selective extraction of nitroaromatic explosives, *J. Chromatogr. A.* 1217 (2010) 6674–6680.
- [67] D.L. Massart, BGM. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. De Jong, P.J. Lewi and J. Smeyers-Verbeke, ed., Chapter 6 Analysis of variance, in: *Data Handl. Sci. Technol.*, Elsevier, 1998: pp. 121–150.
- [68] F. Chapuis, J.-U. Mullot, V. Pichon, G. Tuffal, M.-C. Hennion, Molecularly imprinted polymers for the clean-up of a basic drug from environmental and biological samples, *J. Chromatogr. A.* 1135 (2006) 127–134.
- [69] S. Daniel, P. Prabhakara Rao, T.Rao, Investigation of different polymerization methods on the analytical performance of palladium(II) ion imprinted polymer materials, *Anal. Chim. Acta.* 536 (2005) 197–206.
- [70] J.M. Gladis, T.P. Rao, Effect of Porogen Type on the Synthesis of Uranium Ion Imprinted Polymer Materials for the Preconcentration/Separation of Traces of Uranium, *Microchim. Acta.* 146 (2004) 251–258.
- [71] N. Zhang, B. Hu, C. Huang, A new ion-imprinted silica gel sorbent for on-line selective solid-phase extraction of dysprosium(III) with detection by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta.* 597 (2007) 12–18.

Supplementary data

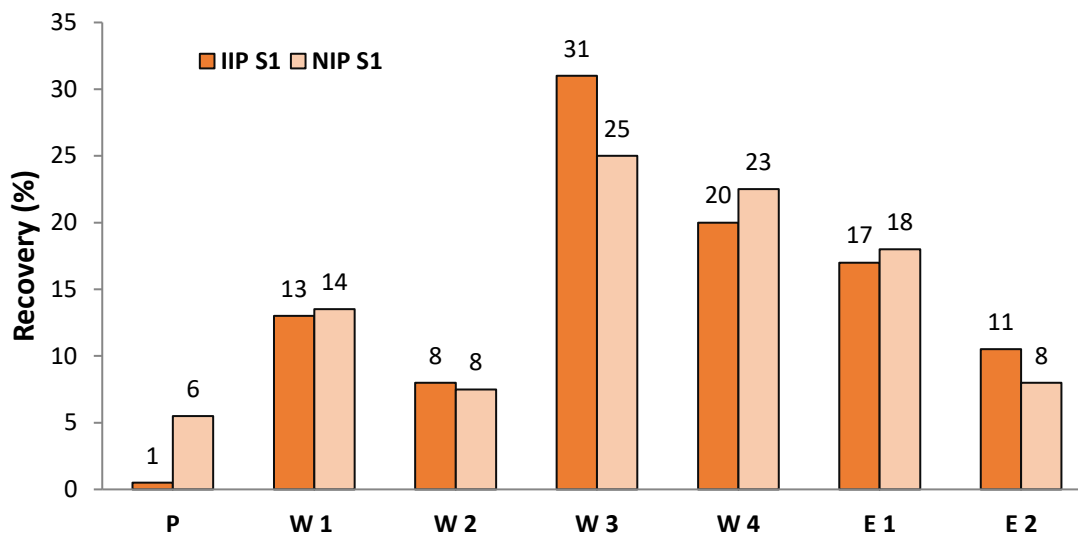


Figure IV.S1 : SPE profiles obtained on IIP S1 and on NIP S1 (30 mg of sorbent). P: percolation of 100 ng of Sm³⁺ in 1 mL of Bis-Tris 220 mM pH 7, W1 and W2: 1 mL of 0.5 mM EDTA at pH=10, W3: 1 mL of 5 mM EDTA pH 10, W4: 1 mL of 10 mM EDTA pH 10, and E: elution with 3 mL of 1 M HCl.

V. Conclusion

Lors de l'étude préliminaire, plusieurs polymères ont été réalisés dans un milieu hydro-organique (méthanol/eau), sans succès car la plupart des polymères obtenus ont été friables ou ont présenté deux phases non homogènes. Les synthèses dans un milieu hydro-organique ont été abandonnées et l'acétonitrile a été choisi comme porogène.

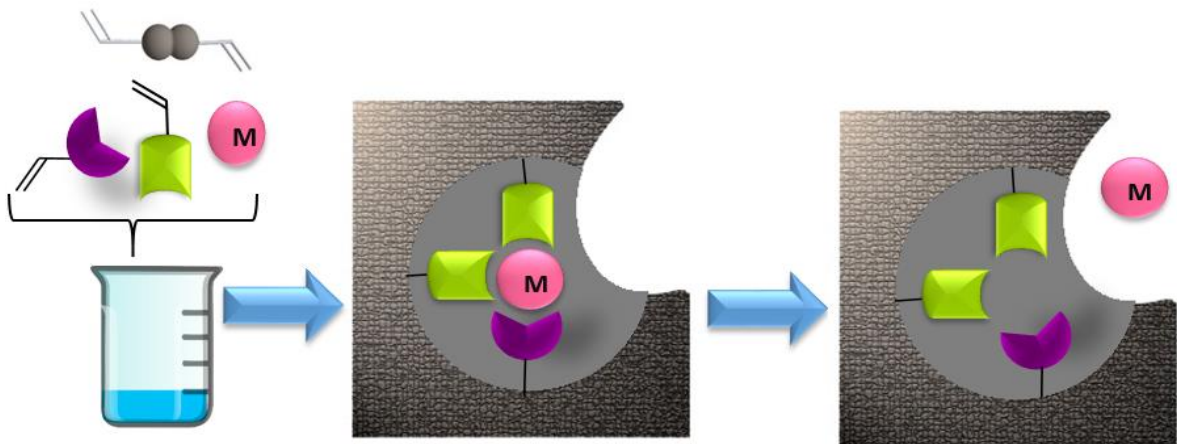
Un Nd-IIP, à base de MAA et d'EGDMA, respectivement, comme monomère et réticulant a été synthétisé, dans l'acétonitrile, dans le but de développer des cavités spécifiques pour tous les lanthanides. Le protocole d'extraction en utilisant l'IIP obtenu comme support SPE a été tout d'abord optimisé en utilisant l'ion Sm^{3+} . Ensuite, la spécificité de l'IIP vis-à-vis de tous les lanthanides a été confirmée en milieu pur. La répétabilité de la synthèse a été aussi confirmée avant l'évaluation de la capacité et du volume de fin de fixation.

En appliquant le protocole, optimisé en milieu pur, à l'eau de Seine et à l'eau de robinet, un réajustement de l'étape de lavage a été nécessaire afin de maintenir une rétention sélective satisfaisante pour tous les lanthanides.

Références du chapitre IV

- [1] O. Vigneau, C. Pinel, M. Lemaire, Solid-Liquid Separation of Lanthanide/Lanthanide and Lanthanide/Actinide Using Ionic Imprinted Polymer Based on a DTPA Derivative, *Chem. Lett.* (2002) 202–202.
- [2] R. Garcia, C. Pinel, C. Madic, M. Lemaire, Ionic imprinting effect in gadolinium/lanthanum separation, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 8651–8654.
- [3] İ. Dolak, R. Keçili, D. Hür, A. Ersöz, R. Say, Ion-Imprinted Polymers for Selective Recognition of Neodymium(III) in Environmental Samples, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 5328–5335.
- [4] M. Shamsipur, A. Besharati-Seidani, J. Fasihi, H. Sharghi, Synthesis and characterization of novel ion-imprinted polymeric nanoparticles for very fast and highly selective recognition of copper(II) ions, *Talanta.* 83 (2010) 674–681.
- [5] T. Alizadeh, S. Amjadi, Preparation of nano-sized Pb²⁺ imprinted polymer and its application as the chemical interface of an electrochemical sensor for toxic lead determination in different real samples, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 451–459.
- [6] I. Dakova, I. Karadjova, V. Georgieva, G. Georgiev, Ion-imprinted polymethacrylic microbeads as new sorbent for preconcentration and speciation of mercury, *Talanta.* 78 (2009) 523–529.
- [7] I. Dakova, I. Karadjova, I. Ivanov, V. Georgieva, B. Evtimova, G. Georgiev, Solid phase selective separation and preconcentration of Cu(II) by Cu(II)-imprinted polymethacrylic microbeads, *Anal. Chim. Acta.* 584 (2007) 196–203.
- [8] M.H. Arbab-Zavar, M. Chamsaz, G. Zohuri, A. Darroudi, Synthesis and characterization of nano-pore thallium (III) ion-imprinted polymer as a new sorbent for separation and preconcentration of thallium, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 38–43.
- [9] M. Fayazi, M. Ghanei-Motlagh, M.A. Taher, R. Ghanei-Motlagh, M.R. Salavati, Synthesis and application of a novel nanostructured ion-imprinted polymer for the preconcentration and determination of thallium(I) ions in water samples, *J. Hazard. Mater.* 309 (2016) 27–36.
- [10] P.D.A.D. Pomogailo, P.D.V.N. Kestelman, D.G.I. Dzhardimalieva, Monomeric and Polymeric Carboxylic Acids, in: *Macromol. Met. Carboxylates Their Nanocomposites*, Springer Berlin Heidelberg, 2010: pp. 7–25.
- [11] Methacrylic acid [MAK Value Documentation, 2010], in: *MAK-Collect. Occup. Health Saf.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- [12] H. Dong, H. Du, X. Qian, Theoretical Prediction of pKa Values for Methacrylic Acid Oligomers Using Combined Quantum Mechanical and Continuum Solvation Methods, *J. Phys. Chem. A.* 112 (2008) 12687–12694.

Chapitre V - Synthèse des Ln-IIP par immobilisation covalente des ligands à partir d'un complexe ternaire



I. Introduction

Dans le chapitre précédent, un IIP spécifique des lanthanides légers et lourds a été synthétisé en utilisant Nd^{3+} , un LREE, comme ion empreinte. Le MAA et l'EGDMA ont été utilisés comme monomère fonctionnel et agent réticulant. Les Ln-IIP de la littérature (Tableau II.1) ont montré une spécificité à l'ion empreinte par rapport à d'autres lanthanides et d'autres cations, contrairement aux résultats obtenus dans le chapitre IV. Cette spécificité dépend des conditions de synthèse où plusieurs paramètres entrent en jeu comme le choix de l'ion empreinte, les monomères fonctionnels, les agents réticulant, le solvant de synthèse, la stœchiométrie des complexes... Plusieurs études ont montré l'intérêt de l'utilisation d'un complexe ternaire pour la synthèse d'un IIP. En effet, une meilleure sélectivité, une rétention plus élevée et une surface spécifique plus grande ont été observées en comparaison avec un IIP synthétisé avec un complexe binaire Sm-IIP [1–3]. Pour cela, la 4-VP, le monomère qu'on a déjà utilisé pour la synthèse des IIP du chapitre III, a été choisie en plus de la MAA pour synthétiser un IIP à base d'un complexe ternaire. Le Nd^{3+} a été gardé, en premier lieu, comme ion empreinte et l'EGDMA et l'acétonitrile respectivement comme agent réticulant et porogène. Le ratio molaire choisi pour les différents réactifs a été 1/2/3/25 pour Nd^{3+} /4-VP/MAA/EGDMA dans 6 mL d'acétonitrile. Cependant, la formation du complexe Nd-MAA-4-VP dans l'acétonitrile s'est avérée compliquée à cause de la précipitation de la 4-VP. Des tests avec la 2-VP ont permis d'avoir un complexe soluble dans l'acétonitrile et c'est finalement ce ligand monomère qui a été retenu pour la suite de l'étude.

Le développement d'un protocole d'extraction adéquat, tenant compte des différents types d'interactions entre les ions cibles et les supports, permet d'exploiter au mieux le potentiel des IIP synthétisés. Cela consiste en la recherche des conditions optimales de SPE. Dans le domaine d'étude des IIP, cette étape est souvent négligée et pourtant souvent plus importante que les conditions de synthèse des IIP elles-mêmes. De plus, il est apparu dans le chapitre précédent qu'un changement du protocole SPE optimisé en milieu pur a été nécessaire pour extraire sélectivement les lanthanides d'échantillons réels. Afin de tenter de développer et d'optimiser un protocole SPE plus robuste, une solution tamponnée a été préférée à celle de HCl. Ce choix a été fait dans l'espoir de transférer plus directement le protocole d'extraction en milieu pur vers les échantillons réels. L'utilisation du tampon Bis-Tris lors des deux étapes de percolation, mais aussi de lavage a donc été envisagée pour la caractérisation des IIP synthétisés dans ce chapitre.

Enfin, ce chapitre s'intéressera à l'influence de la nature de l'ion empreinte. Les résultats ont été rédigés sous forme d'article scientifique. Une autre partie rédigée en français présentera quelques études préliminaires réalisées en SLRT pour la confirmation de la formation d'un complexe ternaire.

II. Article : Extraction sélective des lanthanides légers et lourds par SPE avec les polymères à empreintes ioniques

Selective recovery of light and heavy lanthanides by SPE with ion imprinted polymers

Manel Moussa^{a,b}, Thomas Pinta^a, Valérie Pichon^{a,b}, Thomas Vercoüter^c, Nathalie Delaunay^{a,d*}

^aLaboratory of Analytical, Bioanalytical Sciences and Miniaturization (LSABM), UMR CBI 8231 ESPCI Paris/CNRS, PSL Research University, ESPCI Paris, Paris, France

^bUPMC, Sorbonne Universités, Paris, France

^cCEA Saclay, DEN, DANS, DPC, SEARS, LANIE, Gif-sur-Yvette, France

^dCNRS, UMR CBI 8231, Paris, France

Abstract

Ion imprinted polymers (IIPs) were synthesized in acetonitrile using lanthanide ions (Ln^{3+}) either Nd^{3+} or Er^{3+} , as template ion, methacrylic acid (MAA) and 2-vinylpyridine (2-VP) as complexing monomers, and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as cross-linker. A non-imprinted polymer (NIP) was synthesized under the same conditions, but without the template ions to evaluate the selectivity of the IIPs. After removal of the template ion, grinding and sieving, IIP particles were packed in solid phase extraction (SPE) cartridges. Bis-Tris buffer (220 mM) was used as the percolation and washing solution. Elution was performed with 1 M HCl. The selectivity of the IIPs for 8 lanthanide ions covering the Ln series (La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , and Lu^{3+}) was investigated with an optimized SPE protocol. Lanthanide ions present in each SPE fraction were quantified using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). The repeatability of Nd-IIP and Er-IIP syntheses was also investigated and successfully demonstrated. A selective extraction of La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , and Dy^{3+} on Nd-IIP was observed, as extraction recoveries were higher than 76 % and lower than 56 % with the NIP. However, the extraction recoveries of Er^{3+} and Lu^{3+} were similar with Er-IIP and Nd-IIP. Er-IIPs led to similar SPE profiles in the case of these Ln^{3+} using the same SPE protocol as that optimized with Nd-IIP. The influence of the nature of the buffer used during the washing step on the selectivity of Nd-IIP toward these two lanthanides was also studied. For this, Bis-Tris buffer was replaced by 4-Morpholineethanesulfonic acid buffer (MES) and HCl. SPE profiles of the studied lanthanides showed different behavior on Nd-IIP and its NIP when MES buffer or HCl were used in washing solutions.

II.1 Introduction

Lanthanides (Ln), associated with Y and Sc, which have similar properties, form the rare earth element group (REE). REEs are often divided into "Heavy Rare Earth Elements" (HREEs) and "Light Rare Earth Elements" (LREEs). Based on their electronic configurations, LREEs are La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, and Gd while HREEs include Y and Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu [1]. With some exceptions, lanthanides are commonly found in the trivalent oxidation state Ln^{3+} .

Lanthanides fields of application are numerous, such as automotive, electronics, oil industries, and green technologies [2]. This increasing use of REEs has induced their growing release in our environment and an anthropogenic presence in natural water [3–5]. The determination of REEs in environmental samples is then essential. However, this task is difficult because of similarity between REEs and their low concentration (ultra-trace level) in complex environmental matrices [6]. The determination of REEs requires then accurate and precise analytical methods [7]. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is one of the most powerful techniques in lanthanides determination thanks to its high sensitivity, large dynamic linear range and multi-element capability [6]. However, ICP-MS suffers from spectral and non-spectral interferences [8,9]. Therefore, a sample preparation is required in order to extract REEs from the interfering matrix. Currently, solid phase extraction (SPE) is the most popular sample preparation method due to the large availability of sorbents, the use of small volumes of organic solvents compared to LLE, its simplicity, the absence of the risk to lose the sorbent and the ability to be automated and combined with other separation and detection techniques in on-line or off-line methods [10,11]. SPE protocol relies on three principal steps which are: (1) percolation of the sample containing the target analytes, (2) washing to remove the interferences and (3) elution of the analytes of interest.

Conventional SPE sorbents of Ln^{3+} as ion exchange or chelating resins suffer from a lack of selectivity. Ion imprinted polymers (IIPs) represent a new class of SPE sorbents based on the imprinting technology. This technology was discovered in 1930s with silica matrices and it was then applied to organic polymers at the beginning of the 1970s leading to molecularly imprinted polymers (MIPs) [12]. To synthesize a MIP, the template molecule interacts with the monomers prior to the polymerization process using a cross-linker. The removal of the template molecule from the polymer matrix free the specific cavities. A non-imprinted polymer (NIP) is synthesized under the same conditions but without the molecular template in order to evaluate the contribution of specific interactions. IIPs are obtained by the same method as MIP, but the template is an ion rather than a molecule [13–15].

According to Prasada Rao, there are four different methods to synthesize an IIP: (1) cross-linking of linear chains of polymers which contain complexing groups, (2) chemical immobilization of a complex composed by polymerizable ligands and template ions in the presence of a cross-linker, (3) surface imprinting involving a ligand having or not a vinyl group with an aqueous-organic interface, and (4) trapping of a non-vinylated ligand complexing the template ion inside a polymer network [13]. The trapping approach has been used to selectively extract Dy^{3+} [16,17], Er^{3+} [18–20], Nd^{3+} [21,22], Lu^{3+} [23], and Sm^{3+} [24] and the chemical immobilization method was used to selectively extract Gd^{3+} [25–27] and Nd^{3+} [28]. In our previous work (*Potential of Ion Imprinted Polymers synthesized by trapping approach*

for selective solid phase extraction of lanthanides: submitted), a Nd-IIP was synthesized using neodymium ions (Nd^{3+}) as template ions, 5,7-dichloroquinoline-8-ol (DCQ) and 4-vinylpyridine (VP) as non vinylated ligand and functional monomer. The polymerization was done using styrene and divinylbenzene as monomer and cross-linker, respectively. DCQ leakage was determined by HPLC-UV during template removal and sedimentation steps before solid-phase extraction (SPE) packing. It was observed that the trapped DCQ was unfortunately lost in significant amount and that this amount varied from a synthesis to another. This demonstrated the limitation of the IIPs synthesized, in bulk, with the trapping approach for SPE use. The use of ligands with vinyl moieties has to be selected as they can be covalently immobilized in the polymer matrix.

In this paper, IIPs were synthesized with either Nd^{3+} or Er^{3+} , methacrylic acid (MAA) and 2-vinylpyridine (2-VP), ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), and 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN), as template ion, functional monomers, cross-linker, and initiator, respectively. Polymers were packed in cartridges and used as SPE sorbent to selectively extract lanthanide ions. Contrary to other papers, where the synthesized IIPs showed some selectivity for the template lanthanide ion compared to other lanthanides, the object of this work was to selectively extract light and heavy lanthanide ions and not only the template ion, since they may occur together in the nature. The SPE protocol involving the three classical steps was optimized in order to promote selective extraction on the IIP, which means to minimize retention on the NIP. Lanthanide quantification in the different fractions was conducted by ICP-MS. For the first time, the repeatability of the syntheses was investigated. The influence of the buffer concentration and its nature during the washing step on the selectivity of IIPs was studied. The influence of the nature of the template ion was also investigated by comparing SPE profiles obtained with Nd-IIP and Er-IIP.

II.2 Materials and methods

II.2.1 Reagents

HPLC-grade acetonitrile was purchased from Carlo Erba Reactifs-SDS (Val De Reuil, France). Azo-N,N'-diisobutyronitrile (AIBN) (98 %) was purchased from Fischer Scientifics (Strasbourg, France). Neodymium and erbium (III) nitrate hexahydrate (99.9 %), 4-Morpholineethanesulfonic acid (MES) (>99.5 %), Ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) (98 %), 2-vinylpyridine (2-VP) (97 %), methacrylic acid (MAA) (99%), MgSO₄ (> 98 %), NaCl (99 %) and hydrochloric acid (HCl) (32 %) were from Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France). Ultra-pure grade 2,2-Bis(hydroxymethyl)-2,2',2''-nitrilotriethanol (Bis-Tris) and nitric acid (65 %) for analysis Emsure® was purchased from VWR (Strasbourg, France). 200 mL of EGDMA was washed twice with 100 mL of a solution of NaOH (10 % v/v), and then washed twice with an equal volume of water. EGDMA was dried with 100 mL of saturated sodium chloride aqueous solution and residual water was finally removed with MgSO₄. Ultra-pure water was obtained using a Milli-Q purification system (Millipore, Molsheim, France). Washed EGDMA and MAA were distilled under argon and stored at 4°C.

Individual SPEX stock solutions of La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, and Lu in 2 % (v/v) HNO₃ at 1 mg.mL⁻¹ each were provided by SCP SCIENCE (Courtaboeuf, France). A mixture of the 8 lanthanides at a concentration of 30 µg mL⁻¹ each was prepared in 2 % (v/v) HNO₃. Calibration solutions for ICP-MS were prepared by diluting this mixture in 2 % (v/v) HNO₃. The concentration of the calibration solutions ranged from 0.01 to 1 ng mL⁻¹.

II.2.2 Synthesis of the IIPs

IIPs were synthesized according to a molar ratio of 1/5/25 for the template ion/total monomers/cross-linker in 6 mL of acetonitrile. Neodymium (III) nitrate hexahydrate (0.5 mmol) or erbium (III) nitrate hexahydrate (0.5 mmol), methacrylic acid (1.5 mmol) and 2-vinylpyridine (1 mmol) were dissolved in 3 mL of ACN. The complex formation was done under magnetic stirring during 2 h. Afterwards, 12.5 mmol of EGDMA and 45 mg of AIBN (0.27 mmol) were added to the pre-polymerized solution. The polymerization mixtures were stirred until AIBN is solubilized, then they were placed in an ice bath and were degassed with nitrogen for 10 min. The vial was next sealed and heated at 60°C during 24 h under magnetic stirring. The NIP was synthesized with the same conditions than IIP but without the template ion.

After polymerization, vials were crushed and polymers were pre-grounded and stirred for 20 h in 3 M HCl to remove the imprinted ions. Then, the polymer particles were filtrated under vacuum using a Buchner funnel and cellulose filter papers with pore size of 2.5 µm (Whatman, Sigma-Aldrich). The particles were recovered on the filter paper and were washed with water. Polymers particles were then dried in a hot air oven at 60 °C, ground with a ball mill and manually sieved. The particle size fraction of 25-36 µm was collected and slurried in MeOH/water (80/20 (v/v)), to remove the smallest particles that were still present, and then dried. 30 mg of each polymer were packed between two polyethylene frits (Sigma Aldrich) into 1 mL polypropylene cartridges (Interchim).

II.2.3 ICP-MS analysis

The analysis of lanthanides was performed using an Agilent 7700 Series inductively coupled plasma–mass spectroscopy (ICP-MS) system (Agilent technologies, Les Ulis, France) with the following parameters: RF power: 1550 W, sampling depth: 8 mm, plasma gas flow rate: 15 L min⁻¹, auxiliary gas flow rate: 0.1 L min⁻¹, carrier gas flow rate: 0.99 L min⁻¹. The measurements were done with five replicates with 100 sweeps per replicate and an integration time of 1 second. The following isotopes of the lanthanides elements were monitored: ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵⁷Gd, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm and ¹⁷⁵Lu. The oxide and the double-charged ions formation were followed by monitoring the CeO⁺/Ce⁺ and the Ce²⁺/Ce⁺ ratio couple during the daily performance check. Measurements were done only when both these ratios were less than 2 %. ⁵⁹Co, ⁷Li, ⁸⁹Y, and ²⁰⁵Tl were analyzed under the same conditions as lanthanides.

II.2.4 SPE procedure

Three extraction procedures (n=3) were performed on an IIP or a NIP in order to evaluate the repeatability of the SPE procedures. In both cases, IIP and NIP were conditioned with 3 mL of Bis-Tris buffer (220 mM). 50 ng of Nd³⁺ were then percolated in 1 mL of the same buffer at pH 6.5. Unless otherwise specified, the washing step consisted in 6 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 6.2. Finally, the elution was done with 3 mL of 1 M HCl. After each use, cartridges were washed with water before storage in water at room temperature. The amount of Nd³⁺ in each SPE fraction was determined by ICP-MS. The recovery was calculated by comparing the amount of lanthanides collected with the amount of lanthanides in the percolated solution.

The study of the selectivity of the IIP for all lanthanides family was performed with 1 mL of solution containing 30 ng of La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, and Lu. The maximum capacity of the Nd-IIP sorbent was determined by percolation of 1 mL of solution at eight different concentration levels of Nd³⁺ (0.5, 1, 1.6, 2, 3, 4.8, 8, 18.2, 47.6 and 104 µg mL⁻¹).

II.3 Results and discussion

II.3.1 Optimization of the SPE protocol with Nd-IIP

Nd-IIP and NIP were synthesized as described in section II.2.2. SEM micrographs illustrating the morphologies of Nd-IIP and NIP after grounding and sieving are shown in Figure V.S1 (see supplementary data). Both polymers have rough surfaces and pores that should provide high specific surface areas, which is important for the retention of target ions.

Nd-IIP and NIP particles were introduced in SPE cartridges. The retention of Nd³⁺ ions on IIPs is expected to be due to the specific cavities created during polymerization. These cavities should have pre-positioned complexing moieties of the two monomers used, 2-VP and MAA. Since NIP does not have specific cavities, the retention of the target ions, in this case, is only due to non-specific interactions with the polymer surface. In order to have a selective SPE protocol, promoting only specific interactions, each SPE step has to be optimized to maximize the extraction recovery difference between IIP and NIP. Table V.1 presents the extraction recoveries obtained on Nd-IIP and NIP according to the different studied parameters. First, the effect of the pH of 1 mL of Bis-Tris buffer (220 mM)

during percolation of 50 ng of Nd³⁺ was investigated. Bis-Tris buffer was chosen because it is a cationic buffer with a pKa value of 6.5. The ionic strength of the Bis-Tris buffer was fixed at 20 mM, which corresponds to a total concentration of 220 mM at pH 7.5. Percolated solutions at pH 6.5 and 6 were obtained by acidifying the solution of 220 mM Bis-Tris at pH 7.5 with 3 M HCl. As it can be seen, at pH 6.5 and 7.5, 98 % and 99 % of Nd³⁺ was retained, respectively, on both IIP and NIP. At pH 6, the retention is lower despite that the pH is higher than the pKa value of 2-VP and MAA which is 4.6 and 4.8, respectively for the monomer form. This may be explained by the presence of cationic repulsive form of both monomers, higher at pH 6 than at pH 6.5 and 7.5, which can disfavor the retention of Nd³⁺. A pH value of 6.5 was chosen for the further experiments, which is the best compromise between a quantitative retention during the percolation and lanthanide precipitation. As shown in Table V.1, with a percolation at pH 7.5, 6.5, and 6, there is no difference between the retention percentage of Nd³⁺ on IIP and NIP. This is why the washing step is so important to eliminate the non-specific interactions that occur on the NIP.

Table V.1 : Extraction recoveries of Nd³⁺ (50 ng) obtained with Nd-IIP and NIP according to different studied parameters. If it is not mentioned: Percolation: 220 mM Bis-Tris buffer at pH 6.5, Washing: not performed and Elution: 3 mL 1M HCl

Parameter		Extraction recovery (%)	
		Nd-IIP	NIP
Percolation step 220 mM Bis-Tris buffer	pH 6	86	81
	pH 6.5	98	98
	pH 7.5	99	99
Washing step 220 mM Bis-Tris buffer	pH 6.5 (1 mL)	98	98
	pH 6.2 (1 mL)	99	96
	pH 6 (1 mL)	91	80
Elution step 1 M HCl	1 mL	93	94
	3 mL	97	97

Before optimizing the washing step, it is necessary to be able to desorb all the fixed ions on sorbents in order to carry out successive SPEs on a given cartridge. In the literature, mineral acids were used as eluting agents. Most of the time, it is 1 M HCl [16,27,19,25,29–32], and more barely H₂SO₄ [33] and HNO₃ [34]. In this work, 1 M HCl was selected and the effect of the volume of 1 M HCl on the desorption of 50 ng of Nd³⁺ (percolated in 1 mL of 220 mM Bis-Tris buffer at pH 6.5) was investigated. At acidic pH values, carboxylic acid and pyridine functions, present at the surface of the NIP and in the IIP cavities, are expected to be protonated, and to release the retained Nd³⁺ ions. As can be seen in Table V.1, 3 mL of 1 M HCl was necessary to eluate 97 % of the retained Nd³⁺ from IIP and NIP.

As seen above, the adsorption and desorption of Nd³⁺ ions on IIP and NIP was similar. An appropriate washing solution has to be strong enough to disturb the non-specific interactions but without eluting target ions retained in the specific cavities of the IIP. The investigation of the washing solution pH effect on the extraction recoveries of Nd³⁺ was performed using 1 mL of 220 mM Bis-tris buffer at pH 6.5, 6.2, and 6 (Table V.1). pH 6.5 led to no difference between IIP and NIP behaviors. A small difference was however observed at pH 6.2 and pH 6. Figure V.1 presents the extraction recoveries of Nd³⁺ on Nd-IIP and NIP as a function of the volume of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 6 and pH 6.2, used for the washing step. The selectivity increases when the volume of washing solution increases. At pH 6, when 5 mL of

Bis-Tris buffer (220 mM) were used, Nd³⁺ recoveries on Nd-IIP and NIP were 70 % and 22 %, respectively, corresponding to the maximum difference of 48 % between both polymers. Any more mL would further decrease the Nd³⁺ recovery on the Nd-IIP below the threshold of 70 %. At pH 6.2, 5 and 6 mL of 220 mM Bis-Tris buffer a same difference of 46 % and 52 % between Nd³⁺ recoveries on the Nd-IIP and its NIP. This pH 6 was thus preferred as it offers a good compromise between selectivity and recovery (80 % on the Nd-IIP). By anticipating the transfer of the protocol from pure media to complex samples, 6 mL was kept as the washing volume for further experiments unless otherwise specified.

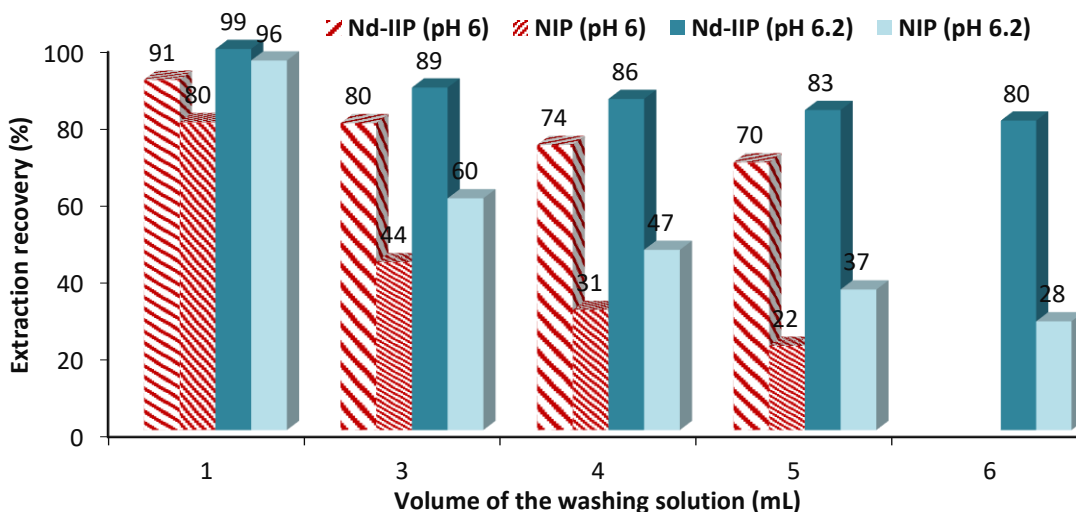


Figure V.1 : Extraction recoveries of Nd³⁺ on Nd-IIP and its NIP as a function of the volume of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 6 or 6.2 used as washing solution. Percolation: 50 ng of Nd³⁺ in 1 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 6.5. Elution: 3 mL 1 M HCl.

With the optimized SPE protocol, three extraction procedures were performed on Nd-IIP and on its NIP in order to evaluate the repeatability. The resulting profiles (Figure V.2) showed a good repeatability as the standard deviations were less than 5 % for both sorbents. The recovery percentages of Nd³⁺ in the elution fraction were 21 ± 4 % and 75 ± 5 % for the NIP and Nd-IIP, respectively which corresponds to a difference of 54 %.

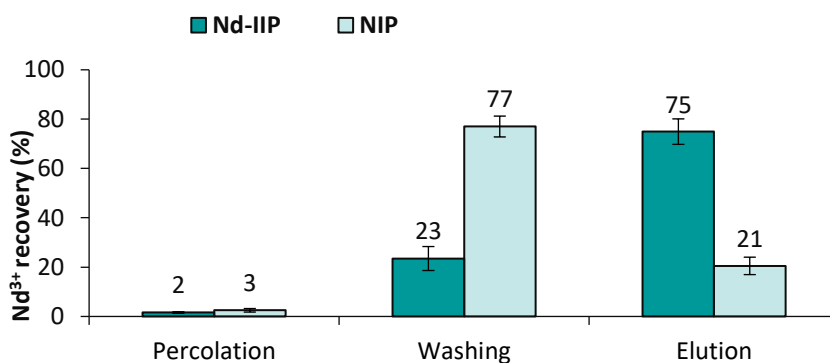


Figure V.2 : Repeatability evaluation of the optimized SPE protocol with Nd-IIP and NIP (30 mg of sorbent). Percolation of 50 ng of Nd³⁺ in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, washing with 6 mL of Bis-Tris (220 mM) pH 6.2, and elution with 3 mL of 1 M HCl (n=3).

II.3.2 Repeatability of Nd-IIP synthesis

The repeatability of the synthesis was studied by carrying out two additional syntheses S2 and S3, of Nd-IIP and its NIP under the same conditions (section II.2.2). The optimized SPE procedure was used with Nd-IIP S2, Nd-IIP S3 and their corresponding NIPs. The percolation was performed using Sm^{3+} ions as an analogue to Nd^{3+} ions in order to avoid the positive errors due to the leaching of Nd^{3+} ions still present in cavities. To evaluate the homogeneity of the polymers, three different cartridges were packed with IIP particles resulting from the second (Nd-IIP S2) and third synthesis (Nd-IIP S3), and their corresponding NIP (NIP S2 and NIP S3). Figure V.3-A represents the average SPE profiles of Sm^{3+} ions obtained with the different syntheses and cartridges. Sm^{3+} recoveries obtained with the three cartridges were 72 %, 70 % and 71 % for Nd-IIP S2 and 83 %, 86 % and 84 % for Nd-IIP S3. In the case of the NIP S2, the three cartridges gave 28 %, 29 % and 26 % and with NIP S3, 10 %, 12 % and 15 %. Standard deviations of the average recoveries (n=3) obtained on three different cartridges packed with polymers of the second syntheses were below 2 %.

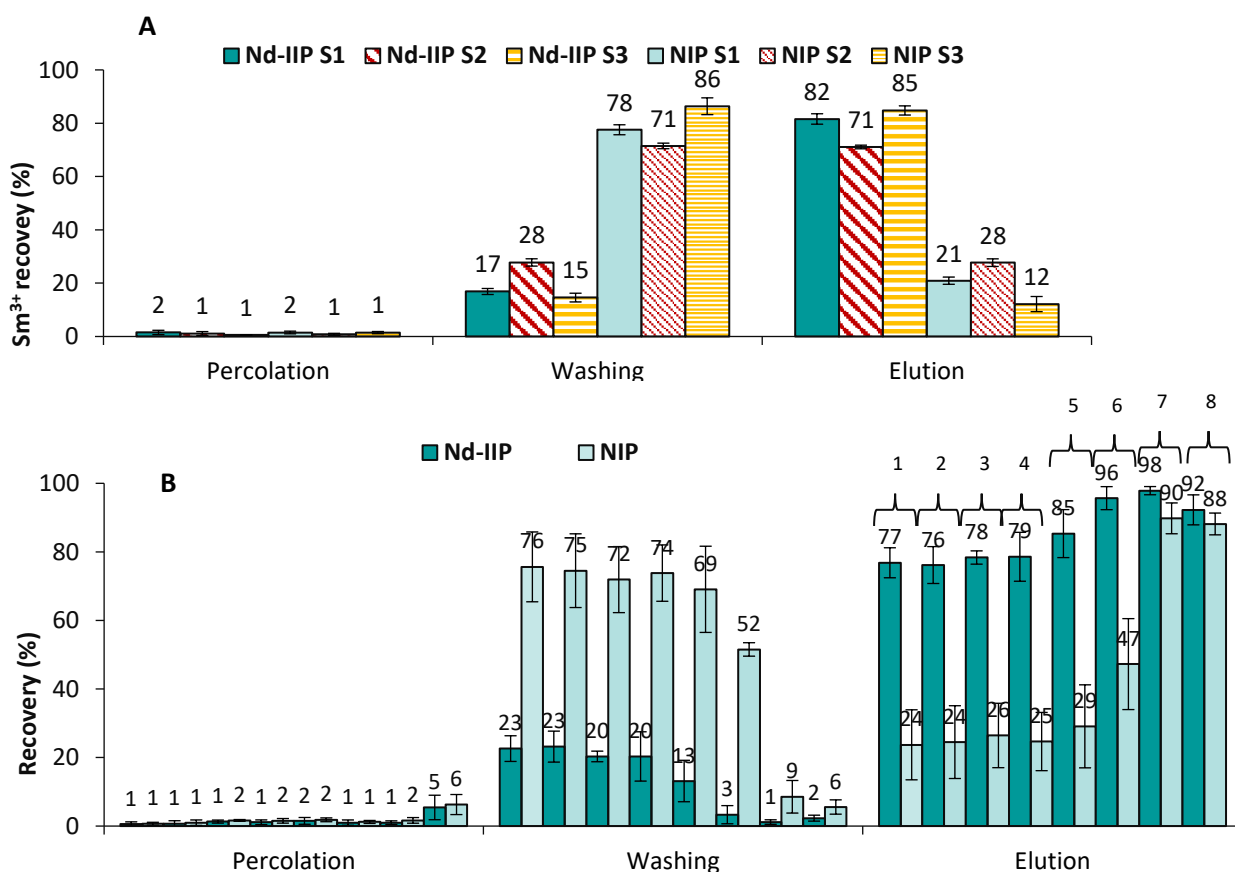


Figure V.3 : SPE profiles obtained (A) with Nd-IIP S1, Nd-IIP S2, Nd-IIP S3 (B) Nd-IIP S1 (n=3), S2 (n=3), S3 (n=1) and their corresponding NIPs. Percolation: (A) 50 ng of Sm^{3+} (B) 8 Ln^{3+} (30 ng each), in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, Washing: 6 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 6.2, Elution: 3 mL of 1 M HCl (n=3). 1, La^{3+} ; 2, Ce^{3+} ; 3, Nd^{3+} ; 4, Sm^{3+} ; 5, Gd^{3+} ; 6, Dy^{3+} ; 7, Er^{3+} ; 8, Lu^{3+} .

The evaluation of the repeatability of synthesis was also performed using 30 ng of La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} and Lu^{3+} (Figure V.3-B). It's obvious that all the synthesis and all the SPE procedure have

a satisfying repeatability since the global standard deviations were below 13 %. This constitutes first promising results about the repeatability of IIPs synthesis for the use as SPE sorbents. Since there is no other work dealing with the repeatability of IIPs syntheses, no comparison can be done.

In order to study the selectivity of the IIP toward other lanthanides, La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , and Sm^{3+} selected as LREEs and Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} and Lu^{3+} as HREEs. Lanthanide extraction recovery increases from La^{3+} to Lu^{3+} on both polymers. The difference between the recovery of Nd-IIP and NIP was between 50 % and 39 % for La^{3+} and Dy^{3+} , respectively, but only 10 and 3% for Er^{3+} and Lu^{3+} , which are mostly retained on Nd-IIP by non-specific interactions. The Nd-IIP then appears to be selective to LREEs as could be expected from the use of LREE Nd template in the synthesis.

II.3.3 Study of the Nd-IIP and NIP capacity

The capacity was determined by measuring the extraction recoveries of Nd^{3+} on the Nd-IIP and its NIP with different percolated amounts of Nd^{3+} (Figure V.4). The previously optimized protocol was used to promote specific retention on IIP. The curve (Figure V.4) obtained with Nd-IIP shows two different parts; the first one has a linear shape and corresponds to low amounts of Nd^{3+} ($< 24 \mu\text{g}$). This linearity demonstrates a constant extraction recovery of 75 % of Nd^{3+} . For higher Nd^{3+} amounts, the curve reaches an area with another linear part with a reduced slope. Comparing to the curve obtained with the NIP showing a quite constant extraction recovery whatever the percolated amount of Nd^{3+} , the slopes of the two curves are close, as they both correspond to non-specific retention. Considering the point of the interception of both parts of the IIP curve as the maximum amount of Nd^{3+} retained in the specific cavities, the capacity can be estimated at $24 \mu\text{g}$ of Nd^{3+} for 30 mg of sorbent, which corresponds to $5.47 \mu\text{mol per g}$ (0.8 mg g^{-1}). This value is lower than the one obtained in the literature with Nd-IIP synthesized using N-methacryloylamido folic and EGDMA ($101 \mu\text{mol per g}$) [28]. In the example mentioned above, IIP was obtained with a suspension polymerization resulting in spherical particles, whereas in this work, IIPs were synthesized in bulk. Therefore, they had to be ground and sieved before being packed in SPE cartridges. Some binding sites can be damaged during grinding, which would result in a significant loss of the capacity of IIPs.

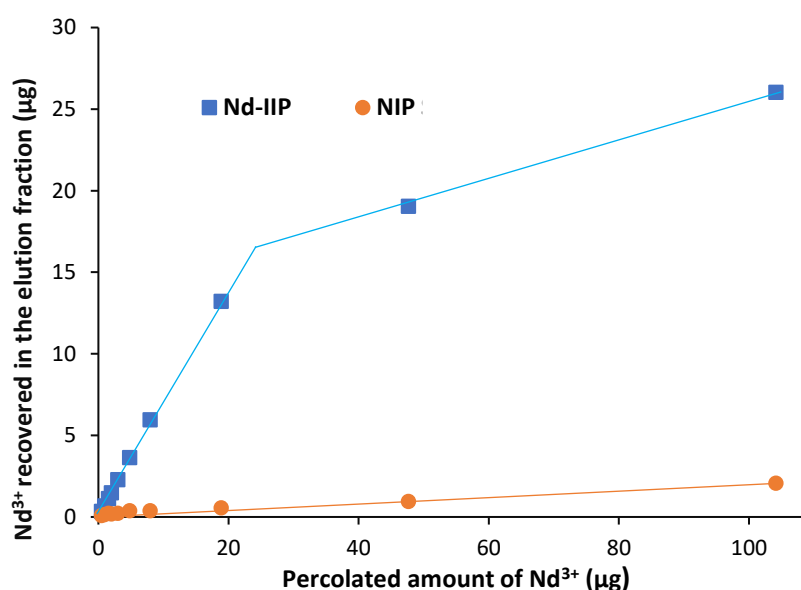


Figure V.4 : Capacity curves obtained by percolation of increasing amount of Nd^{3+} on NIP-IIP and NIP. Percolation: increasing amount of Nd^{3+} in 1 mL of Bis-tris buffer (220 mm) pH 6.5, washing: 6 mL of Bis-tris buffer (220 mm) pH 6.2, elution: 3 mL 1M HCl.

II.3.4 Specificity evaluation

The specificity of Nd-IIP toward Ce^{3+} and Nd^{3+} , both LREEs, in presence of Co^{2+} , Li^+ , Tl^+ , Y^{3+} ions was also investigated with the optimized SPE protocol. Co^{2+} , Li^+ , and Tl^+ are representative of transition metals, alkali metals, and post-transition metal groups. Figure V.5 presents the obtained SPE profiles. The extraction recovery of Li^+ , Tl^+ , Co^{2+} , Y^{3+} , Ce^{3+} and Nd^{3+} with Nd-IIP was 1, 0, 40, 100, 93 and 85 %, respectively. Extraction recovery of Y^{3+} with the IIP was around 100 % while its retention was not specific as observed for Er^{3+} and Lu^{3+} . Indeed, Y^{3+} acts as HREEs due to similar ionic radius and chemical properties [35]. Li^+ and Tl^+ showed the same extraction recoveries on the IIP and the NIP and are both removed during percolation and washing steps. However, extraction recoveries of Co^{2+} were 40 and 2 % in the case of IIP and its NIP, respectively. This means that Co^{2+} was selectively retained in the specific cavities. This could be explained by the size of the hydrated Co^{2+} radii which may be close to the size of the specific cavities.

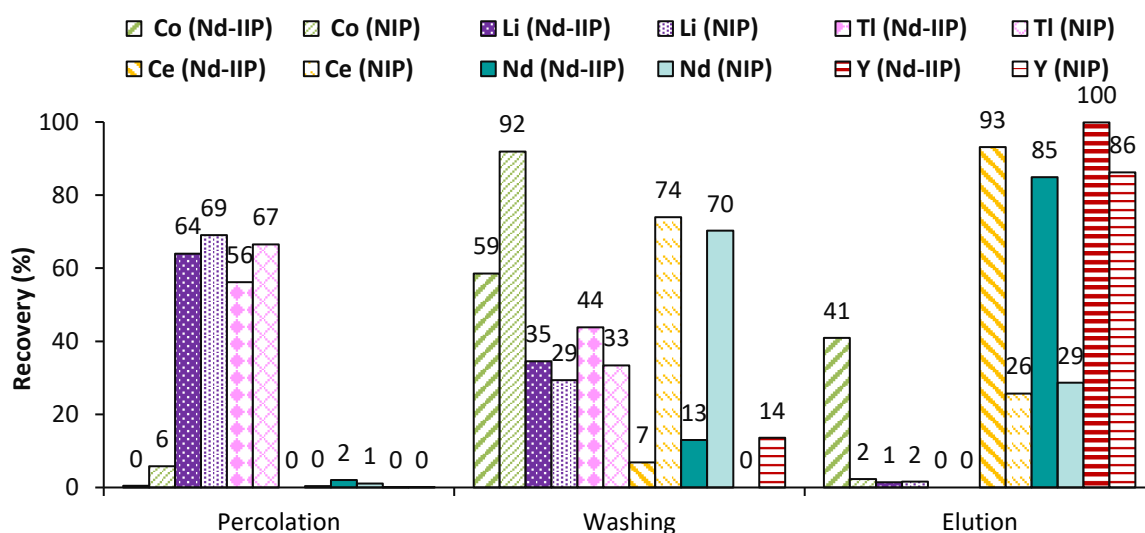


Figure V.5 : SPE profiles on Nd-IIP S1 and NIP S1 (30 mg of sorbent). Percolation : (A) 8 Ln^{3+} (30 ng each) (B) Co^{2+} , Li^+ , Tl^+ , Y^{3+} , Ce^{3+} , and Nd^{3+} (30 ng each), in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, Washing : 6 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 6.2, Elution: 3 mL of 1 M HCl.

II.3.5 Study of the Nd-IIP enrichment factor

The breakthrough volume was studied by percolating 100 ng of La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} and Lu^{3+} on Nd-IIP in different volumes of Bis-Tris buffer (220 mM) pH 6.5 (Figure V.6). The washing and elution steps were performed according to the optimized SPE procedure. When the percolated volume was 10 and 30 mL, extraction recoveries were higher than 70 %. However, with a percolated volume superior to 30 mL, LREE recoveries start decreasing whereas they stay constant for HREEs. Gd, which is located in the middle of Ln group has an intermediary behavior. This behavior is surprising since Nd^{3+} was expected to be the most retained ion in the Nd-IIP cavities as it is the template ion. This

can be explained by the use of two different media during Nd-IIP synthesis (acetonitrile) and SPE procedure (aqueous solutions).

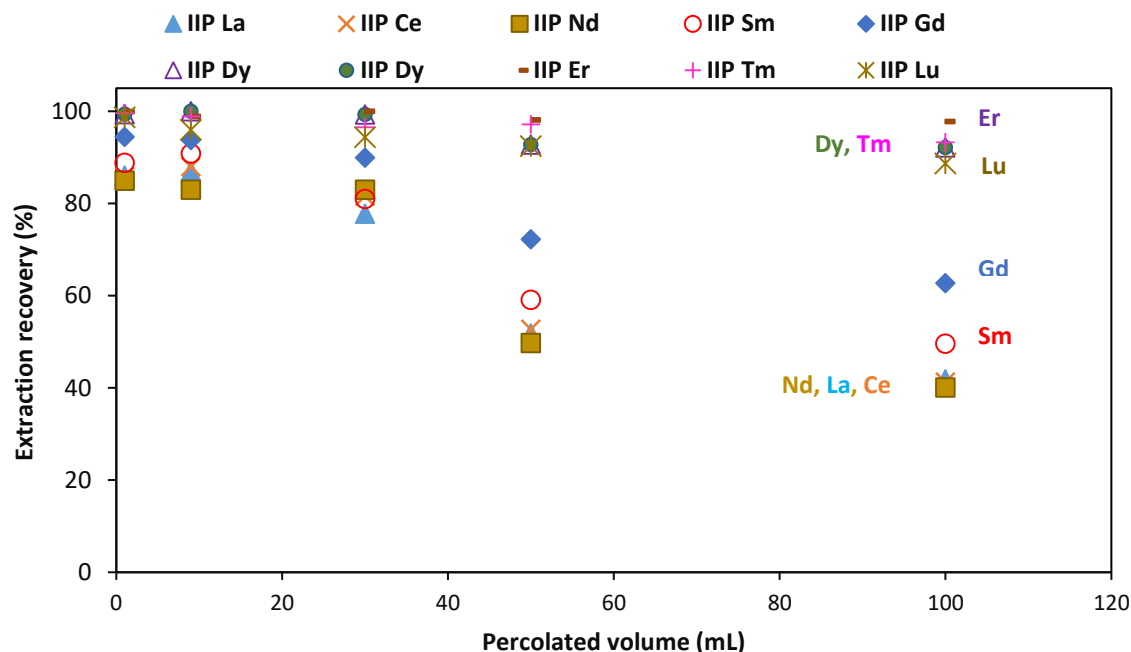


Figure V.6 : Extraction recoveries of 100 ng of each lanthanide percolated in different Bis-Tris buffer (220 mM) pH 6.5 volumes on Nd-IIP S1. Washing: 6 mL of Bis-Tris (220 mM) pH 6.2. Elution: 3 mL of 1 M HCl.

Since the aim of this work is to selectively extract all the lanthanide family, 30 mL was chosen as the maximum percolation volume. If the volume of the elution solution was reduced to 2 mL of 1 M HCl, an enrichment factor (EF) of 15 could be obtained. This enrichment factor is in the same order of magnitude as the EF values found in the literature with Ln-IIP [29,36,37].

II.3.6 Effect of the template ion nature on selectivity

Nd-IIP presented a good selectivity to LREEs, whereas, HREEs were retained similarly on Nd-IIP and its NIP. An Er-IIP was synthesized under the same conditions as Nd-IIP but with Er^{3+} ions as template ion in order to improve the selectivity for heavy Ln^{3+} . A SEM micrograph illustrating the morphology of Er-IIP is shown in Figure V.S1. No differences were observed between Er-IIP and Nd-IIP.

The SPE procedure optimized with Nd-IIP was used with Er-IIP and its NIP S4, which is in fact similar to the NIP previously synthesized (S1, S2 and S3), using 30 ng of the mixture of LREEs and HREEs.

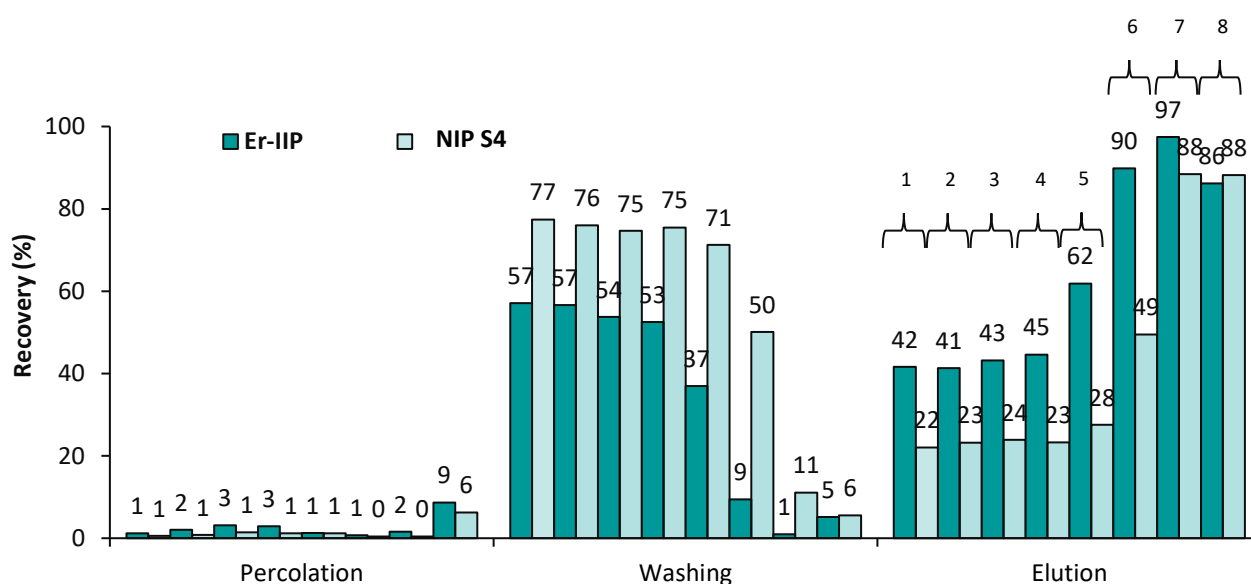


Figure V.7 : SPE profiles on Er-IIP and NIP S4 (30 mg of sorbent) with the SPE protocol optimized with Nd-IIP. Percolation : 8 Ln³⁺ (30 ng each) in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, Washing : 6 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 6.2, Elution: 3 mL of 1 M HCl (n=3), 1, La³⁺; 2, Ce³⁺; 3, Nd³⁺; 4, Sm³⁺; 5, Gd³⁺; 6, Dy³⁺; 7, Er³⁺; 8, Lu³⁺(n=1).

First, as expected, Figure V.7 shows that the SPE profiles obtained with NIP S4 are exactly the same, than the ones obtained with NIP S1, S2 and S3 (see Figure V.3-B). This confirms the repeatability of the synthesis and SPE recoveries as reported in section II.3.2. Er-IIP showed different SPE profiles with those of Nd-IIP toward LREEs. Extraction recoveries of La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺ and Sm³⁺ were below 45 %. Gd³⁺ presented an intermediary behavior with a recovery of 57 % in the elution fraction. HREEs (Dy³⁺, Er³⁺, and Lu³⁺) had a high retention (recovery higher than 86 %). However, they were similarly retained on the NIP S4. The lack of specificity of Er-IIP for heavy Ln³⁺ may come from using the SPE procedure optimized with Nd-IIP. A new SPE procedure was therefore optimized using Er-IIP.

The washing step was modified in order to maximize the difference of Er³⁺ recovery between Er-IIP and the NIP. For this, 6 mL of Bis-Tris buffer at pH 6, pH 5.7 and pH 5.5 were used as a washing solution and the difference of the extraction recovery of Er³⁺ ions between Er-IIP and its NIP was 35 %, 72 % and 82 %, respectively. The maximum of selectivity was reached with a washing step involving 6 mL of Bis-Tris buffer at pH 5.5. Figure V.8 presents the SPE profiles of the 9 Ln³⁺ ions with this optimized protocol with Er-IIP.

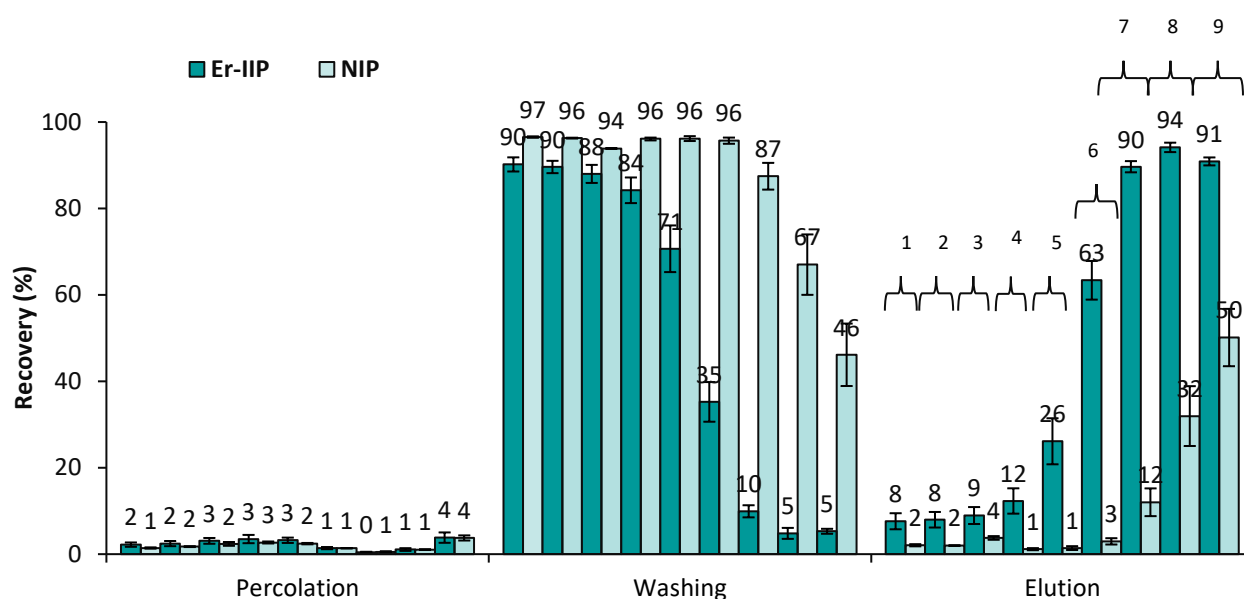


Figure V.8 : SPE profiles on Er-IIP and its NIP (30 mg of sorbent) with the SPE protocol optimized with Er-IIP. Percolation : 9 Ln³⁺(30 ng each) in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, Washing : 6 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 5.5, Elution: 3 mL of 1 M HCl (n=3), 1, La³⁺; 2, Ce³⁺; 3, Nd³⁺; 4, Sm³⁺; 5, Gd³⁺; 6, Dy³⁺; 7, Er³⁺; 8, Tm³⁺; 9, Lu³⁺(n=3).

Figure V.8 shows a low retention of La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, and Gd³⁺ on both Er-IIP and its NIP. Er³⁺, the template ion, has the highest specific retention. To verify the repeatability of the synthesis and that of the SPE behavior, another synthesis of Er-IIP and its NIP and SPE extraction procedures with the optimized extraction procedure were performed (Figure V.S2 in supplementary data). The same SPE profiles were obtained with standard deviation values below 4 %, which demonstrated a very good global repeatability. This repeatability was evaluated with an ANalysis Of VAriance (ANOVA). In the case of IIPs, all the p-values were always < 0.05. It was also the case for the NIPs, except for Dy³⁺ (0.016 > 0.05). In order to verify if the selectivity for heavy Ln³⁺ is resulting from the imprint effect or the SPE procedure, the SPE procedure optimized with Er-IIP was also performed with Nd-IIP. Extraction recoveries are presented in Table 2.

Table V.2 : Extraction recoveries using Nd-IIP S1 and Er-IIP S1, percolation: 8 Ln³⁺(30 ng each) in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, Washing : 6 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 5.5, Elution: 3 mL of 1 M HCl (n=3).

Lanthanide	La ³⁺	Ce ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Gd ³⁺	Dy ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Lu ³⁺
Er-IIP (n=3)	8 ± 2	8 ± 2	9 ± 2	12 ± 3	26 ± 5	63 ± 4	90 ± 1	94 ± 1	91 ± 1
Nd-IIP (n=1)	14	13	15	24	44	83	98	100	97

Surprisingly, lanthanides recoveries of all tested Ln³⁺ are quasi similar on Er-IIP and Nd-IIP when the pH of the washing solution was 5.5, with an increased retention when atomic number increased. The nature of the Ln³⁺ template ion is then not the main parameter controlling the retention on the IIP.

II.3.7 Study of the Bis-Tris concentration effect on the selectivity

The optimization of the SPE procedure with the Nd-IIP was previously performed by studying the effect of the pH and the volume of a solution of Bis-Tris buffer (220 mM). As this buffer is not inert toward lanthanides [38,39]. The influence of the concentration of Bis-Tris buffer in the washing solution on the selective retention of Nd³⁺ ions was investigated. Figure V.9 presents the resulting recoveries of Nd³⁺ ions in the elution step.

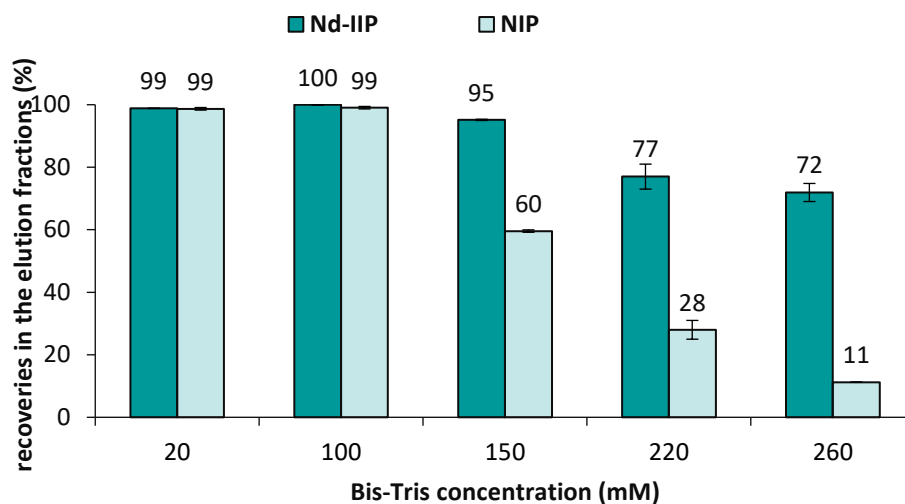


Figure V.9 : Extraction recoveries of Nd³⁺ for different concentrations of Bis-Tris buffer (pH 6.2, volume: 6 mL) in the washing step using Nd-IIP and NIP. Percolation: 1 mL of Bis-Tris buffer (220 mM, pH 6.5) containing 50 ng of Nd³⁺. Elution: 3 mL of 1 M HCl. (n=3)

It can be observed that the selectivity increases with the concentration of the Bis-Tris. It means that reduction of the non-specific interactions was not only due to the pH value, but also to cation exchange and complexation.

II.3.8 Study of the washing solution nature effect on the selectivity of Nd-IIP

As seen previously, Er-IIP and Nd-IIP have similar specificity for lanthanides when the same SPE procedure was applied. In order to investigate the effect of the nature of the washing solution on the selectivity, the washing step was performed using Bis-Tris but also either 2-(N-morpholino)-ethanesulfonic acid buffer (MES) (pKa 6.15, 25°C), which is a zwitterionic buffer, or HCl, a mineral acid. The pH and the volume of each washing solution were optimized to maximize the recovery difference between Nd-IIP and the NIP (6 mL of MES (220 mM) at pH 5 and 1 mL of HCl at pH 3.5).

Figure V.10 presents the resulting extraction recoveries.

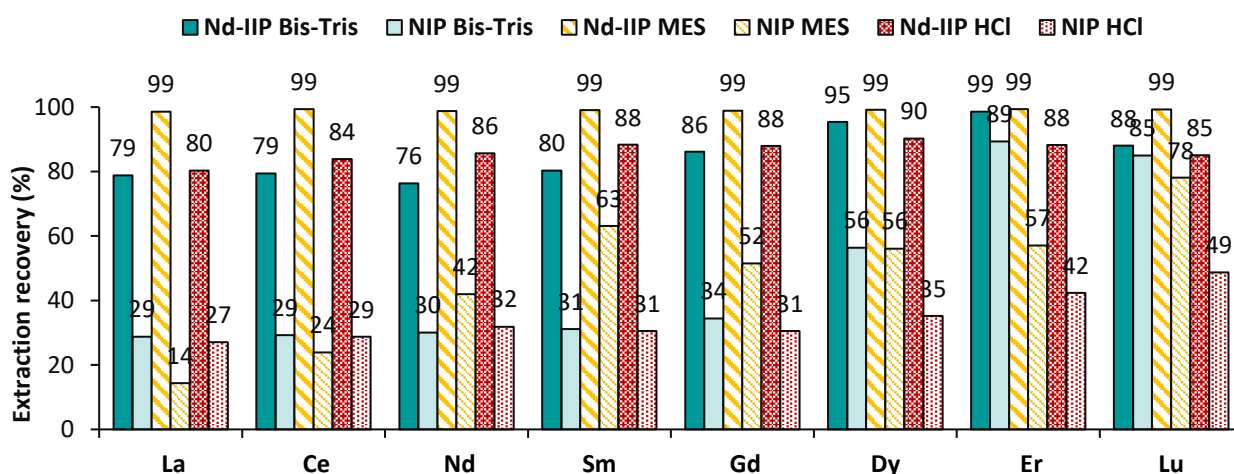


Figure V.10 : Extraction recoveries obtained on Nd-IIP and NIP (30 mg of sorbent). Percolation: 8 Ln³⁺ (30 ng each) in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, Washing: 6 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 6.2 or 6 mL of MES buffer (220 mM) at pH 5 or 1 mL of HCl at pH 3.5, Elution: 3 mL of 1 M HCl

When MES buffer and HCl were used as washing solutions instead of Bis-Tris buffer, a significant difference in both LREE and HREE recoveries between Nd-IIP and NIP was observed. Selectivity was dramatically improved HCl>MES>Bis-Tris. MES buffer is also known to complex lanthanide ions in aqueous solutions [40,41], which could explain this intermediary behavior between Bis-Tris and HCl. The increasing retention of lanthanide ions on the NIP when the atomic number increases could be explained by the increasing hardness of the lanthanide ions, all hard acids, from La³⁺ to Lu³⁺. Indeed, IIP and NIP polymers were synthesized with MAA and 2-VP, their acidic and basic functions are hard and borderline bases, respectively [42]. According to the Pearson acid-base concept, a hard acid has more affinity to a hard base, *ie.* Lu³⁺ has more affinity toward carboxylic functions present at the surface of the NIP than La³⁺, which promotes its non-specific retention. It is therefore demonstrated that even if an IIP is a solid sorbent with specific cavities, the SPE protocol has to be very carefully optimized in order to promote only specific interactions. Here, the nature of the washing solution affected the selectivity much more than the nature of the Ln³⁺ ion selected as template for intra lanthanide series selective extraction.

II.4 Conclusion

In this work, Ln-IIP imprinted polymers, using Nd³⁺ or Er³⁺ as template ion, were prepared by the radical polymerization of MAA, 2-VP and EGDMA. The repeatability of syntheses was successfully demonstrated. By applying the same SPE procedure on both IIPs, similar SPE profiles were obtained showing that with Bis-Tris as washing solution, the specificity of the Nd-IIP and Er-IIP was demonstrated only for either LREE or HREE. An investigation on the concentration of the Bis-Tris buffer used as a washing solution demonstrated its high impact on the selectivity of Nd-IIP or Er-IIP. Finally, the study of the influence of HCl solution and MES buffer as washing solution confirmed that buffers (MES and Bis-Tris) known to complex the lanthanide ions affect the selectivity of the extraction.

References

- [1] V. Zepf, Rare Earth Elements: What and Where They Are, in: Rare Earth Elem., Springer Berlin Heidelberg, 2013: pp. 11–39.
- [2] S. Massari, M. Ruberti, Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies, *Resour. Policy*. 38 (2013) 36–43.
- [3] S. Kulaksız, M. Bau, Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers, *Earth Planet. Sci. Lett.* 362 (2013) 43–50.
- [4] S. Kulaksız, M. Bau, Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities, *Appl. Geochem.* 26 (2011) 1877–1885.
- [5] 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 Planet. Sci. Lett.* 260 (2007) 361–371.
- [6] B. Zawisza, K. Pytlakowska, B. Feist, M. Polowniak, A. Kita, R. Sitko, Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review, *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011) 2373–2390.
- [7] K. Pyrzynska, A. Kubiak, I. Wysocka, Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples, *Talanta*. 154 (2016) 15–22.
- [8] C. Agatemor, D. Beauchemin, Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review, *Anal. Chim. Acta*. 706 (2011) 66–83.
- [9] E.H. Evans, J.J. Giglio, Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review, *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 1–18.
- [10] D. Das, M. Dutta, M.L. Cervera, M. de la Guardia, Recent advances in on-line solid-phase pre-concentration for inductively-coupled plasma techniques for determination of mineral elements, *TrAC Trends Anal. Chem.* 33 (2012) 35–45.
- [11] M.-C. Hennion, Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*. 856 (1999) 3–54.
- [12] Nikesh B. Samarth, , Vinayak Kamble, , Ajay Vasudeo Rane, , Abitha V, K, , Vinayak Kamble, Prakash, A. Mahanwar, , Ajay Vasudeo Rane, , Abitha V, ., A historical perspective and the development of molecular imprinting polymer-A review, *Chem. Int.* 1 (2015) 202–210.
- [13] T.P. Rao, R. Kala, S. Daniel, Metal ion-imprinted polymers-Novel materials for selective recognition of inorganics, *Anal. Chim. Acta*. 578 (2006) 105–116.
- [14] C. Branger, W. Meouche, A. Margailan, Recent advances on ion-imprinted polymers, *React. Funct. Polym.* 73 (2013) 859–875..
- [15] J. Fu, L. Chen, J. Li, Z. Zhang, Current status and challenges of ion imprinting, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 13598–13627.
- [16] V.M. Biju, J.M. Gladis, T.P. Rao, Ion imprinted polymer particles: synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical applications, *Anal. Chim. Acta*. 478 (2003) 43–51.
- [17] V.M. Biju, J.M. Gladis, T.P. Rao, Effect of γ -irradiation of ion imprinted polymer (IIP) particles for the preconcentrative separation of dysprosium from other selected lanthanides, *Talanta*. 60 (2003) 747–754.
- [18] R. Kala, V.M. Biju, T.P. Rao, Synthesis, characterization, and analytical applications of erbium(III) ion imprinted polymer particles prepared via γ -irradiation with different functional and crosslinking monomers, *Anal. Chim. Acta*. 549 (2005) 51–58.
- [19] K. Ramakrishnan, T.P. Rao, Ion Imprinted Polymer Solid Phase Extraction (IIP-SPE) for Preconcentrative Separation of Erbium(III) From Adjacent Lanthanides and Yttrium, *Sep. Sci. Technol.* 41 (2006) 233–246.
- [20] R. Kala, J. Mary Gladis, T.P. Rao, Preconcentrative separation of erbium from Y, Dy, Ho, Tb and Tm by using ion imprinted polymer particles via solid phase extraction, *Anal. Chim. Acta*. 518 (2004) 143–150.

- [21] J. Guo, J. Cai, Q. Su, Ion imprinted polymer particles of neodymium: synthesis, characterization and selective recognition, *J. Rare Earths*. 27 (2009) 22–27.
- [22] P.G. Krishna, J.M. Gladis, T.P. Rao, G.R. Naidu, Selective recognition of neodymium (III) using ion imprinted polymer particles, *J. Mol. Recognit.* 18 (2005) 109–116.
- [23] X. Lai, Y. Hu, Y. Fu, L. Wang, J. Xiong, Synthesis and Characterization of Lu(III) Ion Imprinted Polymer, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 22 (2012) 112–118.
- [24] S. Shirvani-Arani, S.J. Ahmadi, A. Bahrami-Samani, M. Ghannadi-Maragheh, Synthesis of nanopore samarium (III)-imprinted polymer for preconcentrative separation of samarium ions from other lanthanide ions via solid phase extraction, *Anal. Chim. Acta.* 623 (2008) 82–88.
- [25] O. Vigneau, C. Pinel, M. Lemaire, Solid-Liquid Separation of Lanthanide/Lanthanide and Lanthanide/Actinide Using Ionic Imprinted Polymer Based on a DTPA Derivative, *Chem. Lett.* (2002) 202–202.
- [26] R. Garcia, C. Pinel, C. Madic, M. Lemaire, Ionic imprinting effect in gadolinium/lanthanum separation, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 8651–8654.
- [27] O. Vigneau, C. Pinel, M. Lemaire, Ionic imprinted resins based on EDTA and DTPA derivatives for lanthanides(III) separation, *Anal. Chim. Acta.* 435 (2001) 75–82.
- [28] İ. Dolak, R. Keçili, D. Hür, A. Ersöz, R. Say, Ion-Imprinted Polymers for Selective Recognition of Neodymium(III) in Environmental Samples, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 5328–5335.
- [29] N. Zhang, B. Hu, C. Huang, A new ion-imprinted silica gel sorbent for on-line selective solid-phase extraction of dysprosium(III) with detection by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta.* 597 (7) 12–18.
- [30] C.X. Li, J.M. Pan, J. Gao, Y.S. Yan, G.Q. Zhao, An ion-imprinted polymer supported by attapulgite with a chitosan incorporated sol–gel process for selective separation of Ce(III), *Chin. Chem. Lett.* 20 (2009) 985–989.
- [31] R. Kala, T. Prasada Rao, Ion imprinted polymer particles for separation of yttrium from selected lanthanides, *J. Sep. Sci.* 29 (2006) 1281–1287.
- [32] X. Zhang, C. Li, Y. Yan, J. Pan, P. Xu, X. Zhao, A Ce³⁺-imprinted functionalized potassium tetratitanate whisker sorbent prepared by surface molecularly imprinting technique for selective separation and determination of Ce³⁺, *Microchim. Acta.* 169 (2010) 289–296.
- [33] Y. Baba, A. Fukami, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Selective extraction of scandium from yttrium and lanthanides with amic acid-type extractant containing alkylamide and glycine moieties, *RSC Adv.* 4 (2014) 50726–50730.
- [34] A. Besharati-Seidani, M. Shamsipur, Ion-imprinted polymeric nanoparticles for fast and selective separation of lanthanum(III), *Microchim. Acta.* 182 (2015) 1747–1755.
- [35] G.J. Simandl, Geology and market-dependent significance of rare earth element resources, *Miner. Deposita.* 49 (2014) 889–904.
- [36] J. Pan, X. Zou, C. Li, Y. Liu, Y. Yan, J. Han, Synthesis and applications of Ce(III)-imprinted polymer based on attapulgite as the sacrificial support material for selective separation of cerium(III) ions, *Microchim. Acta.* 171 (2010) 151–160.
- [37] Y. Liu, S. Tian, X. Meng, X. Dai, Z. Liu, M. Meng, J. Han, Y. Wang, R. Chen, Y. Yan, L. Ni, Synthesis, characterization, and adsorption properties of a Ce(III)-imprinted polymer supported by mesoporous SBA-15 matrix by a surface molecular imprinting technique, *Can. J. Chem.* 92 (2014) 257–266.
- [38] S.J. Oh, Y.-S. Choi, S. Hwangbo, S.C. Bae, J.K. Ku, J.W. Park, Structure and phosphodiesterase activity of Bis-Tris coordinated lanthanide(III) complexes, *Chem. Commun.* (1998) 2189–2190.
- [39] K.N. Nicholson, S.A. Wood, Aqueous Geochemistry of Rare Earth Elements and Yttrium. XII: Potentiometric Stability Constant Determination of Bis-Tris Complexes with La, Nd, Eu, Gd, Yb, Dy, Er, Lu, and Y, *J. Solut. Chem.* 31 (2002) 703–717.
- [40] Z.M. Anwar, H.A. Azab, Ternary Complexes Formed by Trivalent Lanthanide Ions, Nucleotides, and Biological Buffers, *J. Chem. Eng. Data.* 46 (2001) 613–618.

- [41] H.A. Azab, S.S. Al-Deyab, Z.M. Anwar, I.I. Abd El-Gawad, R.M. Kamel, Comparison of the Coordination Tendency of Amino Acids, Nucleobases, or Mononucleotides Toward the Monomeric and Dimeric Lanthanide Complexes with Biologically Important Compounds, *J. Chem. Eng. Data.* 56 (2011) 2613–2625.
- [42] R.D. Hancock, A.E. Martell, Hard and Soft Acid-Base Behavior in Aqueous Solution: Steric Effects Make Some Metal Ions Hard: A Quantitative Scale of Hardness-Softness for Acids and Bases, *J. Chem. Educ.* 73 (1996) 654.

Supplementary Data

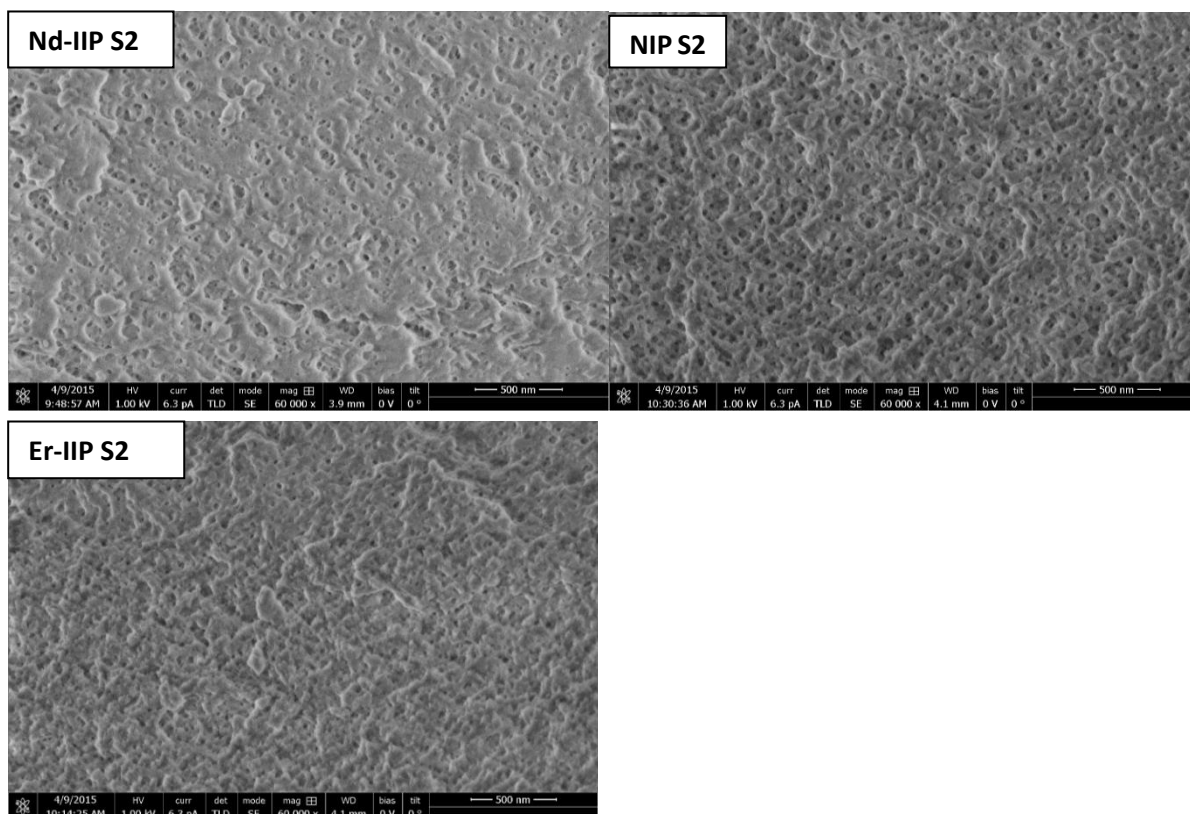


Figure V.S1: SEM micrographs of Nd-IIP S2, Er-IIP S3, and NIP, after Nd³⁺ removal, grinding, and sieving.

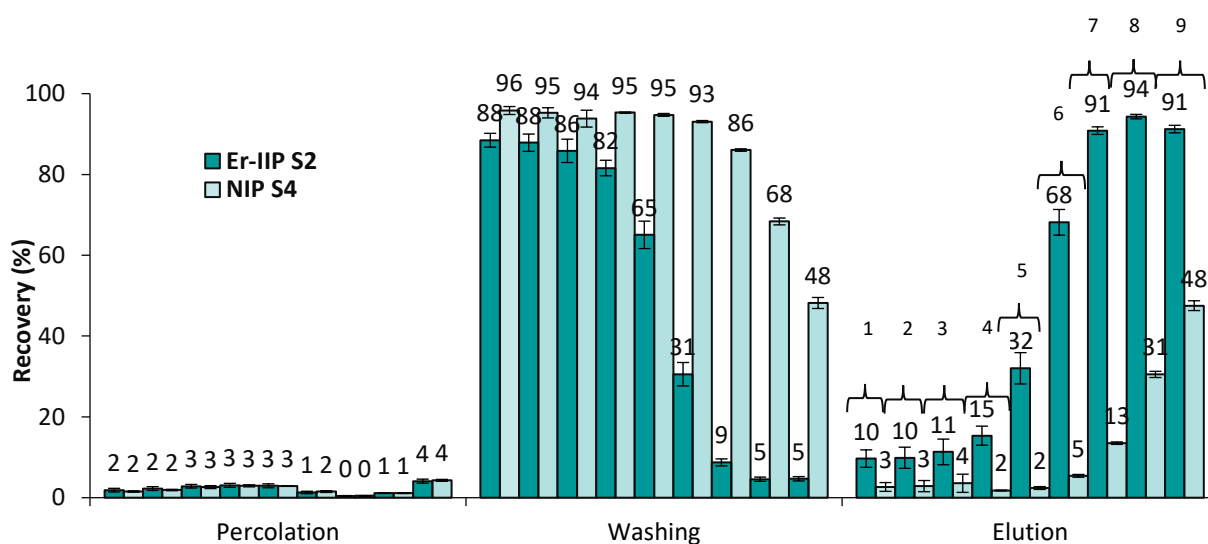


Figure V.S2: SPE profiles on Er-IIP S2 and its NIP S4 resulting from the second synthesis of Er-IIP and NIP (30 mg of sorbent). Percolation : 9 Ln³⁺ (30 ng each) in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, Washing : 6 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 5.5, Elution: 3 mL of 1 M HCl (n=3), 1, La³⁺; 2, Ce³⁺; 3, Nd³⁺; 4, Sm³⁺; 5, Gd³⁺; 6, Dy³⁺; 7, Er³⁺; 8, Tm³⁺; 9, Lu³⁺ (n=3).

III. Etudes préliminaires en SLRT

III.1 Objectif de l'étude

Comme dit précédemment dans le chapitre II, la détermination de la stœchiométrie du complexe composé par l'ion empreinte et les monomères fonctionnels est très importante pour la synthèse des IIP puisqu'elle a un effet sur les pourcentages d'extraction et les coefficients de sélectivités des IIP [4]. Pour cela, une étude de la stœchiométrie de complexes Ln³⁺/monomères a été entreprise afin de trouver les conditions optimales de complexation pour la synthèse de Nd-IIP. La spectrofluorimétrie laser résolue en temps (SLRT) a été utilisée de sorte à confirmer la formation de complexes Eu³⁺ (analogue de Nd³⁺)/monomères. Les résultats de cette étude préliminaire sont rapportés dans cette partie.

III.2 Principe

La SLRT est une technique qui a été développée au CEA dans les années 1980 pour l'analyse de composés d'élément f, et se base sur l'étude du spectre de fluorescence d'un élément après son excitation par un laser impulsionnel. Quelques lanthanides (Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm) en solution présentent des bandes d'émission et d'excitation dans le domaine UV-Visible. Ces propriétés permettent le dosage des lanthanides à très bas niveau (typiquement inférieur à 1 µmol L⁻¹) en solution [5], mais également d'analyser la spéciation de ces éléments. En effet, les bandes de fluorescence mesurées correspondent à des transitions entre états électroniques éclatés en niveaux suite au couplage spin-orbite. Ces niveaux sont alors affectés plus ou moins fortement par le champ de ligand selon la nature des transitions, donnant lieu à des sous-niveaux non dégénérés [6]. Les modifications spectrales peuvent alors fournir des informations sur les interactions métal-ligand, et donc sur la spéciation de l'élément f. Certaines transitions montrent particulièrement des variations d'intensité importante en fonction de la coordination de l'ion d'intérêt, et sont identifiées comme des bandes hypersensibles. L'excitation par un laser délivrant des impulsions d'une durée de quelques ns permet d'observer et de mesurer le déclin de fluorescence lié à la durée de vie de l'état excité du lanthanide. Ce temps de vie est une caractéristique de l'élément et de sa forme chimique.

L'ion europium Eu³⁺ se caractérise par de bonnes propriétés d'émission en termes d'intensité, de durée de vie des transitions (entre 1 µs et 1ms), et de sensibilités des bandes d'émission vis-à-vis de son environnement chimique. Il est donc le lanthanide le plus utilisé dans les études de spéciation par SLRT, et souvent pris comme analogue des autres lanthanides au degré d'oxydation +3.

Figure V.11 présente le spectre d'émission de Eu³⁺ dans trois milieux différents (HClO₄ 0.1 M, Na₂CO₃ 0.1 M, Na₂CO₃ 0.1 M + NaClO₄ 2,8 M). Les spectres montrent cinq bandes principales d'émission caractéristiques, toutes issues de l'état électronique ⁵D₀ vers les niveaux de l'état fondamental ⁷F_J avec J=0-4. Les bandes les plus intenses sont situées à environ 592 (J=1), 618 (J=2) et 690 nm (J=4). La bande située à 618 nm, appelée « bande hypersensible », présente des variations plus prononcées en changeant le milieu. Cette propriété est exploitée pour déterminer des changements de spéciation, et dans certains cas de la stœchiométrie des complexes.

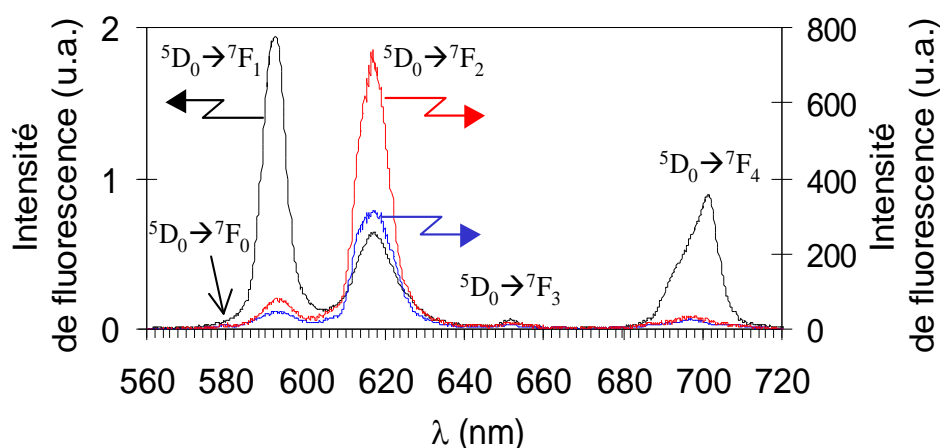


Figure V.11 : Spectres de fluorescence de Eu^{3+} mesurés avec une excitation à 396 nm dans (—) HClO_4 0.1 M, (—) Na_2CO_3 0.1 M et (—) Na_2CO_3 0.1 M + NaClO_4 2,8 M (source [7]).

III.3 Résultats

L'ion Eu^{3+} a été choisi dans ce travail pour l'étude préliminaire de la stœchiométrie du complexe $\text{Ln}^{3+}/2\text{-VP}/\text{MAA}$. Pour cela, différents complexes binaires contenant 1 mmol de Eu^{3+} avec 3, 5 et 10 mmol de MAA ou 1 mmol de Eu^{3+} avec 2 mmol de 2-VP ont été préparés dans l'acétonitrile, le porogène utilisé précédemment pour la synthèse des IIP obtenus selon l'approche d'immobilisation chimique. Un complexe ternaire impliquant 1 mmol de Eu^{3+} , 2 mmol de 2-VP et 3 mmol de MAA a été aussi préparé dans l'acétonitrile. Toutes les solutions ont été diluées d'un facteur 10 avant leur analyse en SLRT afin de limiter les effets de filtres internes qui abaissent l'intensité de fluorescence. L'excitation a été réalisée avec un laser accordé à 394 nm, délivrant environ 30 μJ (Surelite-PantherEx OPO, Excel Technology) à température ambiante. Les intensités des spectres obtenus ont toutes été normalisées à l'intensité de la bande à 592 nm correspondant à la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$.

Il a été observé que l'intensité et la forme des trois bandes caractéristiques de Eu^{3+} à 592, 618 et 690 nm en présence de l'acide méthacrylique ont été les mêmes avec les différents ratios molaires $\text{Eu}^{3+}:\text{MAA}$ (1 : 3, 1 : 5 et 1 : 10). L'environnement chimique de Eu^{3+} n'a donc pas été changé en augmentant la quantité de MAA de 3 mmol à 10 mmol. L'intensité de fluorescence de Eu^{3+} dans l'acétonitrile sans complexant est plus importante que celle de Eu^{3+} en présence de MAA. Cette différence pourrait s'expliquer par un effet d'inhibition de la fluorescence par le MAA plus fort que celui du solvant acétonitrile, comme déjà observé dans le cas d'acides benzoïques en solution aqueuse [8].

La Figure V.12 présente les spectres de fluorescence normalisés de Eu^{3+} seul, des complexes binaires comportant Eu^{3+} avec MAA ou 2-VP et du complexe ternaire impliquant Eu^{3+} , MAA et 2-VP. Les trois complexes binaires et le complexe ternaire présentent la même intensité relative et la même forme de la bande hypersensible à 618 nm. Cependant, la forme des deux bandes à 580 et 690 nm a présenté des variations en fonction du complexe étudié. Un zoom a été donc réalisé pour confirmer cette observation. Au niveau des deux bandes à 580 et 690 nm, les deux complexes binaires de Eu^{3+} et MAA avec les ratios molaires 1 : 5 et 1 : 10 ont montré exactement le même profil ce qui confirme les

observations présentées précédemment. En étudiant la bande à 580 nm, le complexe binaire de Eu^{3+} et 2-VP (1 : 2) a montré une intensité intermédiaire entre celles des complexes binaires Eu^{3+} et MAA et celle du complexe ternaire $\text{Eu}(\text{2-VP})_2(\text{MAA})_3$. Ce dernier présente également une bande à 690 nm de forme différente de celle de Eu^{3+} seul ou complexé avec MAA ou 2-VP.

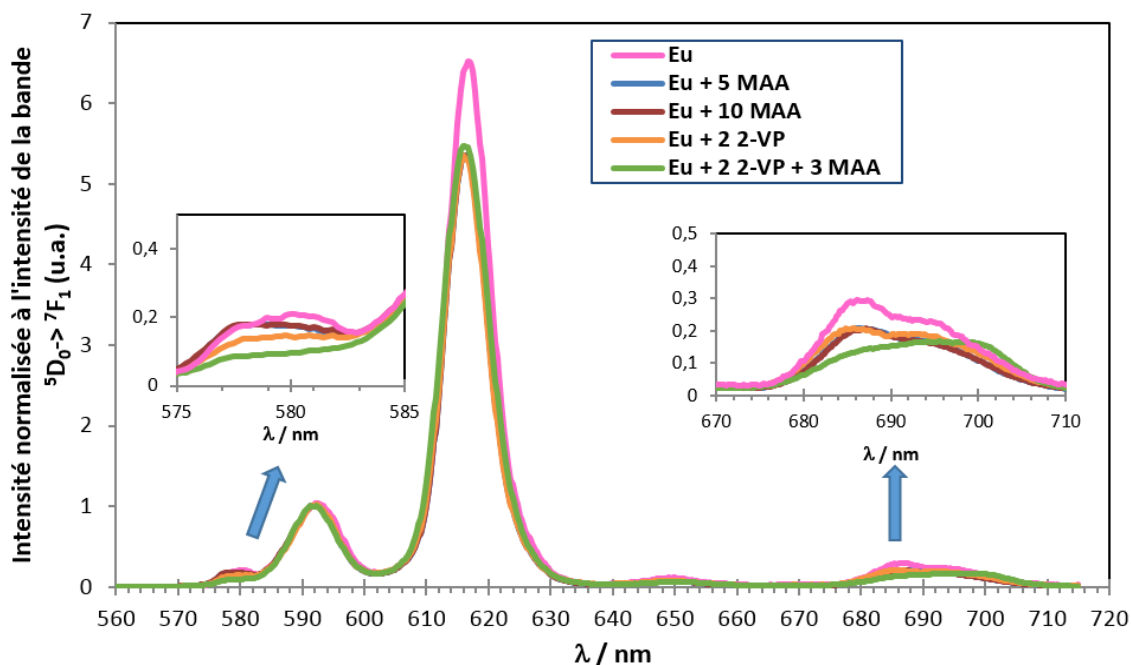


Figure V.12 : Spectres de fluorescence de Eu et des complexes $\text{Eu}+5 \text{ MAA}$, $\text{Eu}+10 \text{ MAA}$, $\text{Eu}+2 \text{ 2-VP}$ et $\text{Eu}+2 \text{ 2-VP}+3 \text{ MAA}$ en normalisant l'intensité à l'intensité de la bande ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$

Les différents spectres de fluorescence obtenus montrent que l'environnement de Eu^{3+} en présence de MAA et 2-VP seul est différent de celui de $\text{Eu}(\text{2-VP})_2(\text{MAA})_3$ ce qui suggère une coordination et/ou une symétrie différente, en accord avec la formation d'un complexe.

Afin de confirmer l'influence de la composition du complexe sur l'environnement de Eu^{3+} , le temps de vie de ce dernier a été étudié dans les différents milieux. La Figure V.13 illustre l'évolution du déclin de la fluorescence de Eu^{3+} dans le complexe ternaire. Dans tous les cas, une décroissance mono-exponentielle a été observée. Un ajustement d'une courbe mono-exponentielle décroissante permet de déterminer le temps de vie de fluorescence lié à la durée de vie du niveau excité ${}^5\text{D}_0$ de Eu^{3+} . Les temps de vie mesurés pour les complexes $\text{Eu}(\text{2-VP})_2$, $\text{Eu}(\text{MAA})_5$, $\text{Eu}(\text{MAA})_{10}$, $\text{Eu}(\text{2-VP})_2(\text{MAA})_3$ des pics à 616 nm ont été respectivement de 440, 415, 420 et 915 μs . Ces résultats confirment les observations faites précédemment et suggérant un environnement de coordination de Eu^{3+} très différent dans le cas du complexe ternaire.

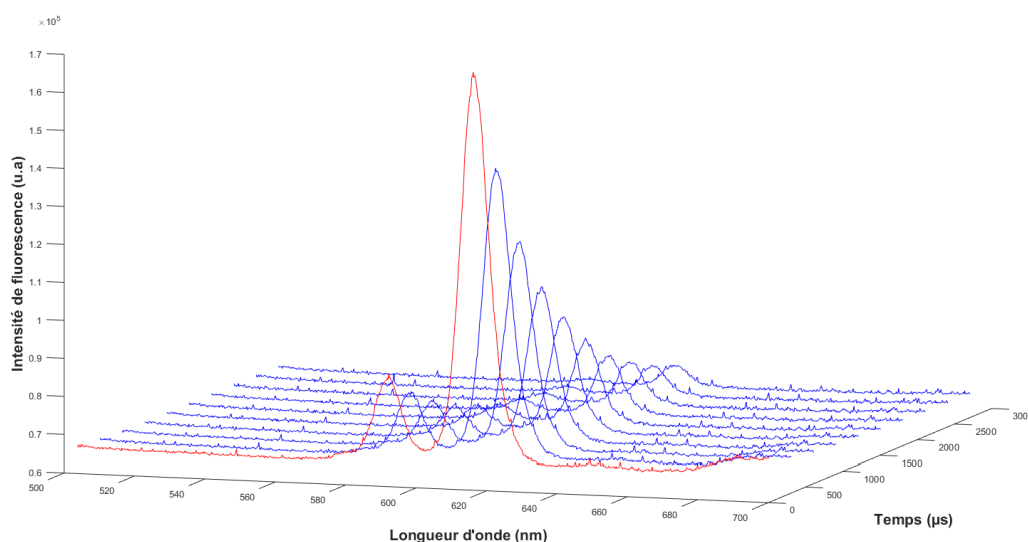


Figure V.13 : Déclin de la fluorescence de Eu^{3+} dans le complexe ternaire mesuré par SLRT

III.4 Bilan de l'étude en SLRT

Les études préliminaires en SLRT ont permis de montrer l'influence de la nature du ligand et de sa concentration sur l'environnement de Eu^{3+} choisi comme analogue du Nd^{3+} . Les différents ratios molaires entre Eu et MAA de 1 : 3, 1 : 5 et 1 : 10 aboutissent au même spectre d'émission de Eu^{3+} ce qui suggère qu'une quantité de 3 mol de MAA serait suffisante pour complexer d'une manière stœchiométrique 1 mol de Eu^{3+} . D'autres études impliquant des ratios de Eu : MAA de 1 : 1 et de 1 : 2 sont nécessaires afin de déterminer si cette quantité pourrait être abaissée sans avoir d'impact sur la qualité de la synthèse du polymère à empreinte. La stœchiométrie du complexe Eu et 2-VP pourrait également être déterminée en étudiant les spectres d'émission de Eu^{3+} à différents ratios Eu : 2-VP.

La détermination du ratio stœchiométrique du complexe ternaire $\text{Eu}(\text{2-VP})(\text{MAA})$, utilisé dans ce chapitre pour la synthèse de Nd-IIP et Er-IIP, n'a pas pu être mené à son terme dans cette étude. Cependant, une importante perturbation de l'environnement de Eu^{3+} a été observée en s'intéressant aux bandes ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ et ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ du complexe $\text{Eu}(\text{2-VP})_2(\text{MAA})_3$. Ces résultats semblent attester l'intérêt de l'utilisation de deux ligands au lieu d'un seul pour la complexation des ions Eu^{3+} . D'autres études complémentaires sont néanmoins indispensables afin de confirmer l'intérêt de l'utilisation d'un complexe ternaire dans la synthèse des IIP.

IV. Conclusion

Des polymères à empreintes ioniques ont été synthétisés en utilisant un complexe ternaire à base de Nd ou d'Er avec 2-VP et MAA. Le protocole SPE a été tout d'abord optimisé de manière à extraire sélectivement les ions Nd^{3+} et a été appliqué par la suite pour un mélange de 8 Ln^{3+} représentatif des LREE et HREE. Une rétention sélective a été observée pour les LREE et le dysprosium. Cependant, la rétention des ions Er^{3+} et Lu^{3+} par Nd-IIP a été non-spécifique, puisque ces deux lanthanides ont été retenus d'une manière similaire sur le NIP. L'influence de l'utilisation du Bis-Tris comme solution de lavage lors de la procédure d'extraction sur le profil SPE obtenu a été mis en évidence en le remplaçant

par une solution de MES et d' HCl. Il s'est avéré que les tampons biologiques qui peuvent complexer les lanthanides, jouent le rôle d'ion éluant ce qui affecte la sélectivité du protocole SPE. Ces mécanismes ne se résument pas à la complexation des lanthanides puisque l'éluion obtenue n'était pas en fonction de la constante de formation des complexes Ln-Bis-Tris. Les IIP synthétisés avec les ions Er^{3+} comme ions empreintes ont montré un comportement légèrement différent de celui obtenu avec Nd-IIP en appliquant le même protocole SPE.

Plusieurs paramètres s'entre chevauchent alors lors de l'évaluation de la sélectivité d'un IIP vis-à-vis des ions d'intérêt et dépendent essentiellement des cavités spécifiques (nature des interactions entre l'ion empreinte et les monomères, taille et forme des cavités, accessibilité des cavités...) mais aussi de la nature des solutions utilisées lors de la procédure de l'extraction. La synthèse des IIP dans un porogène organique et leurs applications dans des milieux aqueux affecte sans doute l'aspect du polymère de point de vue mouillabilité et gonflement. De plus, les rayons solvatés de l'ion empreinte dans les deux milieux sont différents ; Un autre ion présent dans la solution analysée pourrait avoir un rayon solvaté plus proche de la taille des cavités que l'ion d'intérêt et entrave alors la rétention de ce dernier. Un protocole SPE consistant à utiliser l'acétonitrile au lieu des solutions aqueuses permettrait de retrouver les interactions entre l'ion empreinte et les monomères lors de la synthèse et pourrait donc favoriser la rétention spécifique de l'ion empreinte.

Références du chapitre V

- [1] S. Shirvani-Arani, S.J. Ahmadi, A. Bahrami-Samani, M. Ghannadi-Maragheh, Synthesis of nanopore samarium (III)-imprinted polymer for preconcentrative separation of samarium ions from other lanthanide ions via solid phase extraction, *Anal. Chim. Acta.* 623 (2008) 82–88.
- [2] L. Mergola, S. Scorrano, E. Bloise, M.P. Di Bello, M. Catalano, G. Vasapollo, R. Del Sole, Novel polymeric sorbents based on imprinted Hg(II)-diphenylcarbazone complexes for mercury removal from drinking water, *Polym. J.* 48 (2016) 73–79.
- [3] J. Otero-Romani, A. Moreda-Pineiro, P. Bermejo-Barrera, A. Martin-Esteban, Synthesis, characterization and evaluation of ionic-imprinted polymers for solid-phase extraction of nickel from seawater, *Anal. Chim. Acta.* 630 (2008) 1–9.
- [4] K. Laatikainen, D. Udomsap, H. Siren, H. Brisset, T. Sainio, C. Branger, Effect of template ion–ligand complex stoichiometry on selectivity of ion-imprinted polymers, *Talanta.* 134 (2015) 538–545.
- [5] T. Berthoud, P. Decambox, B. Kirsch, P. Mauchien, C. Moulin, Direct determination of traces of lanthanides ions in aqueous solutions by laser-induced time-resolved spectrofluorimetry, *Anal. Chim. Acta* 220 (1989), 235-241.
- [6] J.C.G. Bünzli, “Luminescent probes” in *Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earth Science - Theory and Practice*, J.C.G. Bünzli, G.R. Choppin, Eds, Elsevier Amsterdam, Oxford, New-York, Tokyo, 1989.
- [7] T. Vercoüter, thèse, Complexes aqueux de lanthanides(III) et d'actinides-III) avec les ions carbonate et sulfate. Etude thermodynamique par spectrofluorimétrie laser résolue en temps et spectrométrie de masse à ionisation electrospray, Université d'Evry (2004)
- [8] P. Moreau, S. Colette-Maatouk, P. Vitorge, P. Gareil, P.E. Reiller, Complexation of europium(III) by hydroxybenzoic acids: A time-resolved luminescence spectroscopy study, *Inorganica Chimica Acta* 432 (2015), 81–88.

Conclusions générales et perspectives

L'objectif de ce projet de recherche était le développement de polymère à empreintes ioniques pour l'extraction sélective des lanthanides à partir d'échantillons environnementaux. Dans un premier temps, des supports imprimés préparés par voie radicalaire ont été synthétisés avec le néodyme comme ion empreinte et le 5,7-dichloroquinoline-8-ol (DCQ) et/ou la vinylpyridine comme ligands, d'abord dans le 2-méthoxyéthanol. En comparant les profils d'extraction obtenus avec le polymère impliquant le complexe ternaire et ceux des deux polymères obtenus avec les complexes binaires, l'importance du DCQ dans la sélectivité de l'IIP a été mise en évidence. Ce dernier, n'ayant pas de fonction vinyle, est supposé rester piégé de manière non covalente au sein de la matrice polymère. Une méthode de quantification du DCQ par HPLC-UV a été développée afin d'évaluer les risques de pertes lors des différentes étapes d'élimination de l'ion empreinte et de sédimentation. D'autres IIP synthétisés dans l'acétonitrile et le diméthylsulfoxyde ont aussi été préparés à partir du complexe ternaire $\text{Nd}(\text{DCQ})_3(\text{VP})_2$ afin d'évaluer le rôle du porogène dans le bon piégeage du DCQ, et donc dans la sélectivité. Il a été démontré que l'utilisation de ces deux solvants diminue la perte de DCQ par rapport au 2-méthoxyéthanol. Cependant, il a été montré dans le cas de l'acétonitrile comme porogène que cette perte de DCQ n'était pas répétable, ce qui s'est traduit par des synthèses des IIP non répétables car présentant des profils d'extraction différents. Par contre, deux IIP synthétisés dans le DMSO ont montré en appliquant un protocole d'élution gradué deux profils d'élution similaires et une amorce de sélectivité. Cependant, en appliquant un protocole SPE optimisé sur le premier IIP, un profil SPE différent a été obtenu sur le deuxième IIP. Cette étude a donc pu montrer la difficulté de synthétiser des IIP de manière répétable en masse selon l'approche de piégeage, destinés à être utilisés comme supports SPE.

Une alternative à l'approche de piégeage a donc été envisagée en synthétisant des polymères à empreintes ioniques avec des ligands qui ont des fonctions vinyles permettant leur immobilisation covalente au sein de la matrice de polymère. En s'inspirant des études publiées concernant les polymères à empreintes ioniques obtenus selon cette approche, plusieurs synthèses ont été effectuées en utilisant l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique en milieu hydro-organique. Cependant, tous ces essais n'ont pas été fructueux puisqu'ils ont conduits à des polymères non homogènes et friables. Une synthèse a alors été préparée dans l'acétonitrile en utilisant le néodyme comme ion empreinte, l'acide méthacrylique (MMA) comme monomère fonctionnel et l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA) comme réticulant. Ce polymère a par la suite été utilisé comme support de SPE et chaque étape du protocole (percolation, lavage et élution) a été optimisée afin d'obtenir le maximum de rétention des lanthanides sur l'IIP par rapport à sa référence, le polymère non imprimé (NIP). En appliquant le protocole optimisé, une extraction sélective de tous les lanthanides en milieu pur a été obtenue avec l'IIP avec des rendements d'extraction compris entre 77 et 89%. Une SPE avec un mélange contenant des ions Li^+ , Co^{2+} , Tl^+ , Y^{3+} , Nd^{3+} et Sm^{3+} a donné, dans le cas de l'IIP des rendements d'extraction inférieurs à 3% pour les trois premiers ions et supérieurs à 80% pour les trois derniers. Dans le cas du NIP, les rendements d'extraction ont été respectivement de 31, 21 et 16%, pour Y^{3+} , Nd^{3+} et Sm^{3+} . Cette sélectivité de l'IIP pour l'yttrium n'est pas surprenante puisqu'il forme avec les lanthanides la famille des terres rares qui ont des propriétés chimiques très proches.

La répétabilité de synthèse de cet IIP et son NIP a aussi été confirmée en termes de rendement d'extraction et de sélectivité en utilisant des outils statistiques. Une capacité de $60 \mu\text{mol g}^{-1}$ de support et un facteur d'enrichissement de 15 ont été obtenus avec l'IIP. Bien que la valeur de la capacité ne soit pas très élevée, elle reste satisfaisante pour l'analyse des lanthanides à l'état de trace par ICP-MS.

Le potentiel de ce support a été enfin confirmé lors de son utilisation en milieu réel. Pour ce faire, de l'eau du robinet et de l'eau de Seine ont été percolées sur l'IIP et son NIP. Des rendements d'extraction supérieurs à 74% ont été obtenus sur l'IIP pour tous les lanthanides, à l'exception des ions Er^{3+} et Lu^{3+} pour lesquels des rendements d'extraction de 64 et 47% dans le cas de l'eau de rivière ont été obtenus. Une diminution du volume percolé ou une augmentation de la masse de l'IIP introduite dans la cartouche SPE pourraient améliorer ces rendements.

Un autre IIP a été synthétisé selon l'approche d'immobilisation chimique à partir d'un complexe ternaire composé du néodyme comme ion empreinte, en présence de la 2-vinylpyrdine et de l'acide méthacrylique. Le protocole SPE a été tout d'abord optimisé de manière à extraire sélectivement les ions Nd^{3+} d'un milieu pur. Une capacité de $5,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ de support et un facteur d'enrichissement de 15 ont été obtenus en appliquant le protocole optimisé, impliquant un lavage avec une solution de Bis-Tris (220 mM) à pH 6,2. La sélectivité de cet IIP vis-à-vis de toute la famille des lanthanides a ensuite été étudiée. En appliquant le protocole optimisé, une extraction sélective a été obtenue avec tous les lanthanides à l'exception des ions Er^{3+} et Lu^{3+} qui ont été retenus par des interactions non spécifiques. Les profils SPE obtenus avec un IIP synthétisé dans les mêmes conditions mais en utilisant Er^{3+} au lieu de Nd^{3+} comme ion empreinte, se sont avérés similaires. La nature de l'ion empreinte n'était donc pas le paramètre responsable de cette rétention non spécifique des lanthanides lourds. L'influence de la nature de la solution de lavage a alors été étudiée en comparant les profils SPE obtenus avec un lavage en utilisant HCl ou de l'acide 2-(N-morpholino)-éthanesulfonique (MES) avec celui obtenu avec le Bis-Tris. Il a été montré qu'une extraction sélective de tous les lanthanides est possible en utilisant HCl comme solution de lavage pour éviter des mécanismes de complexation avec le Bis-Tris et le MES qui interfère avec la sélectivité propre à l'IIP. La répétabilité du protocole SPE obtenu avec Nd-IIP synthétisé avec le complexe ternaire et impliquant un lavage à HCl a été confirmée par Massamba NDIAYE dans le cadre de son stage de Master avant de l'appliquer pour l'extraction sélective des lanthanides à partir d'échantillons environnementaux.

Ce travail a donc permis de confirmer le potentiel des polymères à empreintes ioniques comme supports SPE, pour l'extraction sélective des lanthanides à partir d'échantillons environnementaux. Il a été démontré pour la première fois que l'approche de piégeage obtenu en masse doit être écartée à cause de la perte du ligand piégé. L'immobilisation chimique est donc à privilégier. Une optimisation des conditions de synthèse en faisant varier les quantités de ligands fonctionnels, d'agent réticulant et de porogène permettrait de trouver les conditions optimales de synthèse et d'améliorer les performances des IIP synthétisés, en particulier la capacité et le facteur d'enrichissement.

Ce travail a aussi permis d'explorer les différents paramètres influençant les rendements d'extraction et la sélectivité des IIP comme le choix de la solution de percolation, la nature et le pH de la solution de lavage, le choix de l'agent éluant... La mise en œuvre de la SPE sur l'IIP dans une colonne couplée en ligne à l'ICP-MS permettrait de limiter les manipulations, éviter toute contamination et de gagner encore en facteur d'enrichissement. Finalement, la synthèse des IIP in situ dans des capillaires peut aussi être envisagée et conduirait à leur transposition dans des systèmes miniaturisés.

Annexes

Annexe 1**Interférences isobariques en ICP-MS [1]**

Lanthanides	Masse	Abondance	Interférents
La	139	99,9	$^{123}\text{Te}^{16}\text{O}^+$, $^{123}\text{Sb}^{16}\text{O}^+$
Ce	140	88,5	$^{124}\text{Te}^{16}\text{O}^+$, $^{124}\text{Sb}^{16}\text{O}^+$
Pr	141	100	$^{125}\text{Te}^{16}\text{O}^+$
Nd	146	17,2	$^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$
	150	5,64	$^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$, ^{150}Sm
Sm	147	15	$^{130}\text{Ba}^{16}\text{OH}^+$
	154	22,7	$^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$, $^{138}\text{La}^{16}\text{O}^+$, $^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$, Gd^{154}
Eu	151	47,8	$^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$, $^{134}\text{Ba}^{16}\text{OH}^+$
Gd	155	14,8	$^{139}\text{La}^{16}\text{O}^+$
	156	20,5	$^{139}\text{La}^{16}\text{OH}^+$, $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$, Dy^{156+}
	157	15,7	$^{138}\text{B}^{19}\text{F}^+$, $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$, $^{140}\text{Ce}^{16}\text{OH}^+$
	160	21,9	$^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$, $^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$, Dy^{160+}
Tb	159	100	$^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$, $^{142}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$, $^{142}\text{Ce}^{16}\text{OH}^+$,
Dy	161	18,9	$^{145}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$, $^{144}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$, $^{144}\text{Sm}^{16}\text{OH}^+$
	162	25,5	$^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$, $^{145}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$
	163	24,9	$^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$, $^{146}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$
Ho	165	100	$^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$, $^{148}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$, $^{148}\text{Sm}^{16}\text{OH}^+$
Er	166	33,6	$^{160}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$, $^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$, $^{149}\text{Ce}^{16}\text{OH}^+$
	167	22,9	$^{151}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$, $^{150}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$, $^{150}\text{Sm}^{16}\text{OH}^+$
	168	26,8	$^{152}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$, $^{152}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$, $^{151}\text{Eu}^{16}\text{OH}^+$
Tm	169	100	$^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$, $^{152}\text{Sm}^{16}\text{OH}^+$, $^{152}\text{Gd}^{16}\text{OH}^+$
Yb	171	14,3	$^{154}\text{Gd}^{16}\text{OH}^+$, $^{154}\text{Sm}^{16}\text{OH}^+$, $^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$
	172	21,9	$^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$
	173	16,1	$^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$
	174	31,8	$^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$, $^{158}\text{Dy}^{16}\text{O}^+$, $^{157}\text{Gd}^{16}\text{OH}^+$, Hf^{147}
Lu	175	97,4	$^{159}\text{Tb}^{16}\text{OH}^+$, $^{158}\text{Gd}^{16}\text{OH}^+$

Annexe 2

Paramètres clés de l'extraction sur phase solide

➤ Le volume de fin de fixation

Le volume de fin de fixation noté V_f est le volume à partir duquel les analytes ne sont plus retenus sur le support d'une manière quantitative [2]. Il est donc lié à l'affinité du soluté pour l'adsorbant. L'obtention de bons rendements d'extraction exige donc la percolation de volumes d'échantillon inférieurs à V_f . Ce dernier peut être déterminé expérimentalement par analyse frontale. Pour cela, on considère par exemple une solution contenant un soluté M ayant une concentration initiale C_0 . La solution est percolée à travers une cartouche SPE. Le signal détecté à la sortie de la cartouche (avec un détecteur UV par exemple) est nul tant que le volume percolé est inférieur au volume de fin de fixation. En revanche, dès que le volume de fin de fixation est atteint, la concentration du soluté M détecté commence à augmenter marquant le début de son élution jusqu'à atteindre une valeur constante A_0 correspondant à l'absorbance de la concentration initiale C_0 . Le front d'élution a ainsi une allure de courbe bilogarithmique présentée sur la Figure A.1 dont le point d'inflexion correspond au volume de rétention qui aurait été obtenu si le soluté avait été injecté sur la même précolonne en chromatographie d'élution. La concentration en M correspondant à V_f est définie comme étant égale à 1% de C_0 .

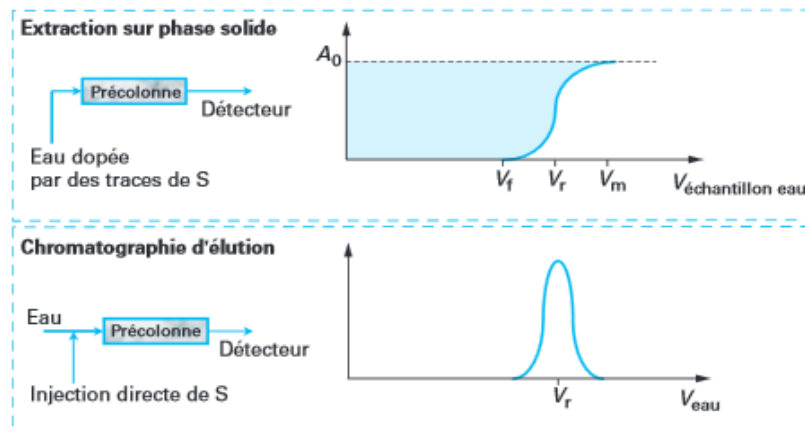


Figure A.1 : Analogie entre la SPE et la chromatographie d'élution

La détermination du volume de fin de fixation V_f par analyse frontale est une méthode chronophage, et présente souvent des imprécisions lors de la lecture du volume V_f . Une autre méthode expérimentale peut alors être utilisée. Elle consiste à percoler un volume d'échantillon croissant tout en gardant la même quantité en analyte percolée. Le rendement d'extraction est de 100 % (dans le cas idéal) tant que le volume percolé est inférieur au V_f . Cependant, dès que cette grandeur est dépassée, le composé d'intérêt commence à être élué lors de la percolation ce qui diminue par conséquent le rendement d'extraction. Une troisième technique s'appuie sur la détermination du facteur de rétention de l'analyte, appelé k . En première approximation, V_f peut être assimilé au volume de rétention V_r qui s'exprime selon cette relation : $V_r = (1+k) V_0$, avec k étant le facteur de rétention de l'analyte dans l'eau pure et V_0 le volume mort de la précolonne qui peut se calculer à partir de la

porosité et la géométrie du support. Le facteur de rétention peut être donc déterminé par chromatographie en phase liquide en utilisant une colonne analytique remplie avec le même adsorbant qu'on souhaite étudier en SPE. Puisque le facteur de rétention dans l'eau pure est très élevé, il peut être estimé à partir de la mesure des $\log k$ de l'analyte pour différentes proportions de solvant organique dans l'eau de la phase mobile. Puisqu'il existe une relation linéaire entre le % solvant organique et $\log k$ sur un faible domaine de pourcentage en solvant, on peut déterminer par extrapolation la valeur de $\log k$ dans l'eau pure à partir de quelques mesures rapides de $\log k$ pour différents % de solvant organique. Bien que cette méthode soit approximative, son avantage réside dans la prévision rapide du comportement d'un analyte sur un support SPE.

➤ **La capacité**

La capacité est directement liée aux nombres de sites actifs à la surface. Lorsque la quantité de soluté percolée est supérieure à la capacité d'un adsorbant, une élution anticipée se manifeste même si le volume de percolation est inférieur à V_f . Après avoir optimisé les différentes étapes du protocole d'extraction (conditionnement, percolation, lavage et élution), la détermination de la capacité s'effectue expérimentalement en mesurant les rendements d'extractions de solution de concentrations croissantes en gardant le même volume de percolation. Les rendements d'extraction sont constants tant que la capacité n'est pas dépassée. En revanche, dès que le support est saturé, les rendements d'extraction décroissent. La capacité correspond alors à la quantité maximale d'analyte percolée au-dessus de laquelle les rendements d'extraction chutent. Cette valeur est comprise généralement entre 1 et 5% de la masse d'adsorbant [3].

Annexe 3

Conditions d'analyse du Nd^{3+} en spectrophotométrie UV-Vis

L'analyse des ions Nd^{3+} en spectrophotométrie UV-Vis a été réalisée en utilisant l'arsénazo III qui forme en présence de Nd^{3+} un complexe qui absorbe à 650 nm à pH 3,2. Le chloroacétate de sodium (100 mM) a été choisi comme tampon et la solution mère d'arsénazo a été préparée directement dans cette solution tampon.

Il est à noter qu'au départ, ne disposant que des oxydes de lanthanides, la préparation de la solution mère de Nd^{3+} à 10 g L^{-1} , a été réalisée en dissolvant l'oxyde de Nd dans HCl 0,3 M en chauffant à 50°C . Les solutions filles pour l'étalonnage ont été par la suite préparées par dilution dans le chloroacétate de sodium à pH 3,2 (100 mM).

Ci-dessous sont présentées deux courbes d'étalonnage obtenues pour deux gammes de concentration en Nd^{3+} différentes, puisque le nombre de moles d'arsénazo a été fixé à 2 fois le nombre maximal en Nd^{3+} .

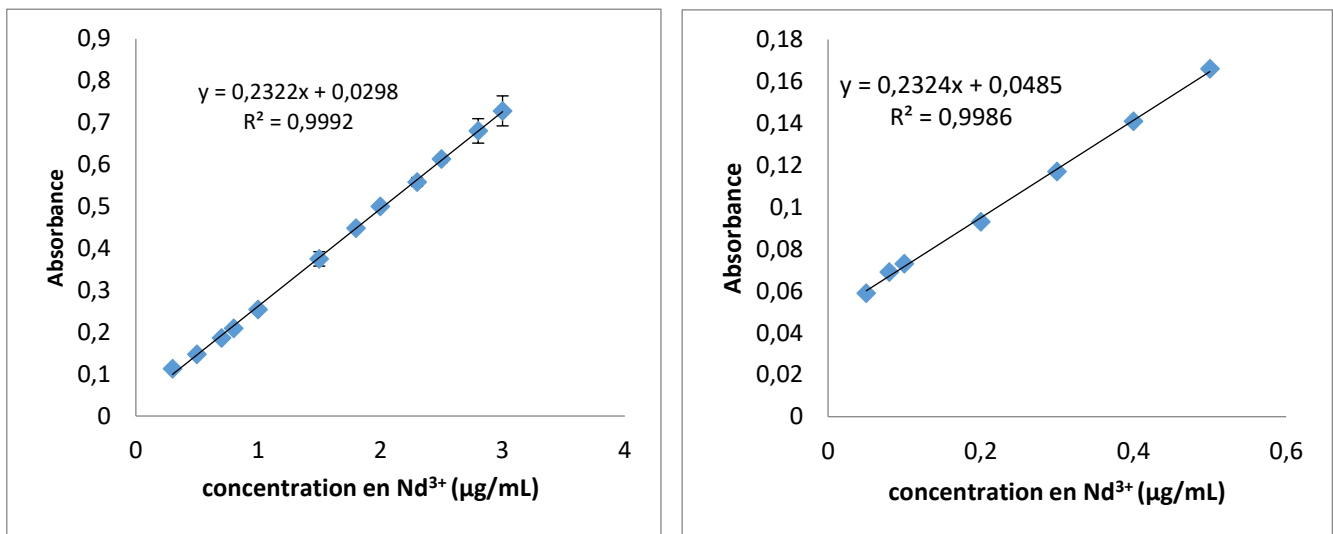


Figure A.2 : Courbes d'étalonnage utilisées pour la quantification de Nd^{3+} par spectrophotométrie UV-Vis. A : gamme de $[\text{Nd}^{3+}]$ comprise entre 0,3 et 3 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ($n=3$), B : gamme de $[\text{Nd}^{3+}]$ comprise entre 0,05 et 0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ($n=1$)

Les solutions utilisées dans le cas de la première courbe d'étalonnage ont été préparées dans un volume final de 1 mL comme suit :

- X μL de la solution mère de Nd^{3+} $10 \mu\text{g mL}^{-1}$
- 50 μL d'une solution d'arsénazo III
- 100 - (50+X) μL de la solution tampon de chloroacétate de sodium 100 mM

200 μL de ces étalons ont été par la suite prélevés et introduits dans les puits d'une microplaque 96-puits. Les mesures ont alors été réalisées à 650 nm par un spectrophotomètre (SpectraMax M2, Molecular Devices)

La première gamme d'étalonnage comprise entre 0,3 et 3 $\mu\text{g mL}^{-1}$ a été utilisée pour la détermination de la concentration de Nd^{3+} restant après l'élimination de l'ion empreinte du premier IIP synthétisé. Puisqu'il s'agit d'un mL d'une solution de HCl 6 M, la fraction récupérée a été tout d'abord évaporée et reprise dans 1 mL de tampon chloroacétate de sodium 100 mM à pH 3,2. 100 μL ont été par la suite prélevés et mélangés avec 50 μL de la solution d'Arsénao III 646,8 $\mu\text{g mL}^{-1}$ et 850 μL de la solution tampon. La même courbe d'étalonnage a été utilisée pour analyser les fractions SPE lorsqu'une percolation de 50 μg de Nd^{3+} dans 1 mL d'acétate d'ammonium a été effectuée. Les solutions à analyser ont été chacune préparées dans un volume total de 1 mL dans les mêmes conditions que les solutions d'étalonnage. X μL de la solution mère de Nd^{3+} a été dans ce cas remplacé par X μL de la fraction SPE (percolation, lavage ou élution). Le volume X introduit a été choisi pour que la valeur d'absorbance obtenue soit dans la gamme d'étalonnage.

La deuxième courbe d'étalonnage (0,05-0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$) a été réalisée de la même manière que la première courbe d'étalonnage, mais en prélevant cette fois 50 μL d'une solution mère d'arsénazo d'une concentration de 107,8 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Les fractions de SPE correspondant à la percolation de 100 μg de Nd^{3+} dans 1 mL d'acétate d'ammonium 100 mM ont été cette fois évaporées et reprises dans 950 μL de chloroacétate de sodium à pH 3,2 (100 mM) et 50 μL de la solution d'arsénazo 107,8 $\mu\text{g mL}^{-1}$ pour ne pas les diluer.

Annexe 4**Conditions d'analyse des Ln³⁺ en ICP-MS**

L'ICP-MS utilisé dans le cadre de cette thèse est un Agilent 7700x (Agilent Technologies, les Ulis, France) doté d'un nébuliseur concentrique, d'une chambre de nébulisation de type chambre de Scott, d'un analyseur quadripôle et d'un passeur d'échantillon Agilent Technologies ASX-500. La version du logiciel Masshunter utilisée est A0.1. 02 G7201A Build 291.22 patch 5.

Une formation au sein du laboratoire LANIE du CEA Saclay a été nécessaire pour l'utilisation cet appareil. La formation a été assurée par Dr Clarisse Mariet qui nous a recommandé les conditions d'analyse des Ln adoptées durant cette thèse. Ces conditions ont décrites dans le Tableau A.1 :

Tableau A.1: Conditions d'analyse des 9 lanthanides en ICP-MS

Paramètre de plasma	
Mode	No gaz
Rf power	1550 W
Débit du gaz plasmagène (Ar)	15 L min ⁻¹
Débit du gaz auxiliaire (Ar)	0,9 L min ⁻¹
Débit du gaz de transfert (Ar)	0,99 L min ⁻¹
Sampling depth	8 mm
Diamètre de l'orifice de l'échantillonneur et du skimmer (Nickel)	1.0/0.4 mm
Paramètre d'acquisition	
mode de balayage	Full quant
Temps d'intégration par masse	1 s
Répliques	5
Isotopes	¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷⁵ Lu
Paramètres de la pompe	<ul style="list-style-type: none"> - Introduction de l'échantillon : 30 s à 0,5 t/s - Stabilisation : 45 s - Rinçage de l'aiguille : 5 s à 0,1 t/s + 2 rinçages avec HNO₃ (5 %)

Limites de détection, limites de quantification et courbe d'étalonnage,

Les limites de détection et de quantification des 9 lanthanides en ICP-MS ont été déterminées en analysant une série de 10 blancs (HNO₃ 2 %). L'écart-type (σ) entre les valeurs des nombre de coups par seconde (ncps) obtenues a été par la suite calculé et les LOD et les LOQ ont été déterminées comme suit :

LOD = $3 \times \sigma / a$ où a = pente de la droite d'étalonnage

LOQ = $10 \times \sigma / a$

Les valeurs des LOQ des 9 lanthanides qui ont été déterminées selon cette méthode sont données dans le Tableau A.2 :

Tableau A.2 : Les limites de détection des 9 lanthanides étudiés

Lanthanide	La	Ce	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Tm	Lu
LOQ (pg mL ⁻¹)	0,42	0,84	1,16	0,71	0,94	0,41	0,27	0,11	0,14

Les courbes d'étalonnage ont été effectuées entre 0,01 et 1 ng mL⁻¹ à partir d'une solution qui contient le mélange des 9 lanthanides à 10 ng mL⁻¹ obtenue à partir de 9 solutions standards contenant individuellement chaque Ln à 1 mg mL⁻¹ (SCP SCIENCE, Courtaboeuf, France). La figure A.3 présente ci-dessous un exemple de la courbe d'étalonnage de Er seul ou en présence des huit autres lanthanides. Ces courbes témoignent de l'absence d'interférences entre lanthanides dans ces conditions.

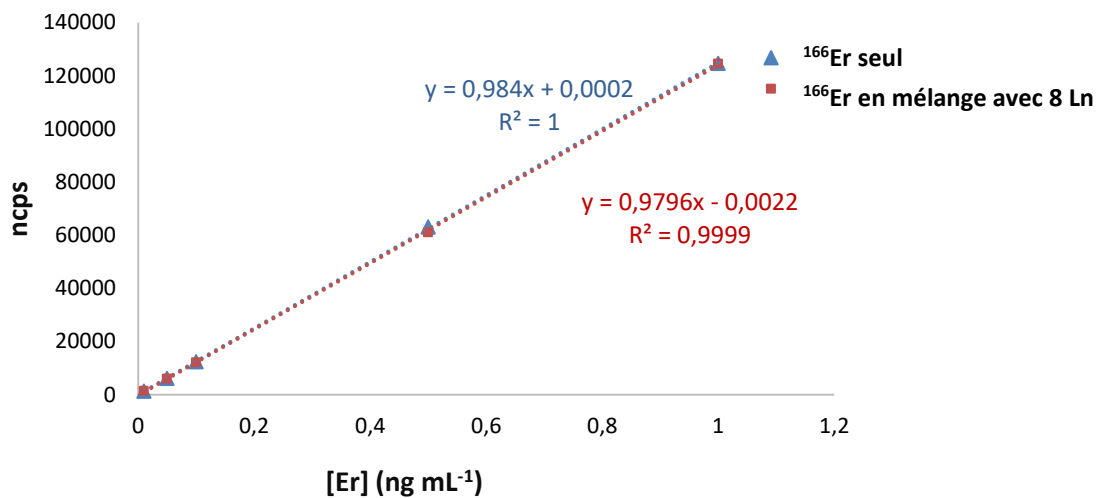


Figure A.3: Courbe d'étalonnage de l'Er seul et en présence de 8 autres lanthanides.

Préparation des échantillons avant de les analyser en ICP-MS :

Avant l'analyse des échantillons en ICP-MS, une étape de dilution avec de l'acide nitrique 2 % a été nécessaire pour limiter les effets de matrices et pour avoir un volume suffisant à passer puisque nos fractions de SPE ont souvent un volume de 1 mL.

Les facteurs de dilutions utilisés au cours de ces travaux de thèse pour les fractions de SPE ont été de 20, 50 et 100. Lors de l'étude de la capacité des supports et l'étape de l'élimination de l'ion empreinte, des facteurs de dilution plus élevés ont été appliqués. Toutes les dilutions effectuées dans le cadre de cette thèse ont été faites par pesée pour plus de précision. Le facteur de dilution est choisi de sorte d'être toujours dans la gamme de la linéarité de nos droites d'étalonnage. Afin de s'assurer de l'absence de l'effet de matrice, une courbe d'étalonnage du mélange des lanthanides a été réalisée dans le Bis-Tris 220 mM dilué 20 fois avec HNO₃ 2 %, et dans HCl 1 M, qui est notre solution d'élution, diluée aussi avec un facteur 20. Les concentrations en Bis-Tris utilisées au cours de cette thèse ont été 83 mM et 220 mM. Puisque 220 mM est la solution la plus concentrée, l'étude des effets de matrice a été réalisée pour cette concentration.

La comparaison des droites d'étalonnage des 9 lanthanides dans les trois milieux (HNO₃ 2 %, HCl 1 M dilué 20 x et Bis-Tris 220 mM dilué 20x) ont montré l'absence des interférences marquées liées à la

matrice. Un exemple de cette étude présentant le Sm^{3+} (le lanthanide utilisé comme analogue au Nd) dans ces trois différentes solutions est présentée en Figure A.4 :

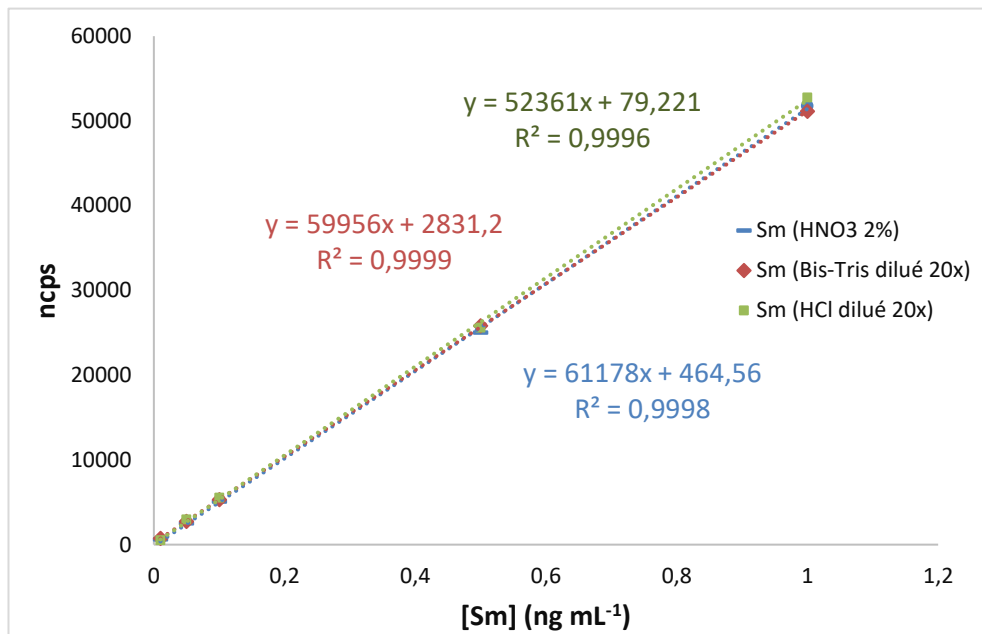


Figure A.4: Courbe d'étalonnage du Sm dans HNO_3 2 %, Bis-Tris dilué 20 x et HCl dilué (20 x).

Les dilutions d'un facteur 20 x n'ont été utilisées que lorsque les concentrations en Ln étudiées ont été faibles (lors de l'étude du volume de fin de fixation).

Annexe 5

Synthèse par piégeage et mise en cartouche des polymères à empreintes ioniques

Conditions de synthèse par piégeage de ligands

Les synthèses ont été réalisées en se référant à la littérature où les Ln-IIP ont été obtenus dans un volume total de porogène de 10 mL correspondant à des ratios molaires 1/2/3/20/20 pour Nd^{3+} /VP/DCQ/Sty/DVB (mmol). Une synthèse effectuée dans les mêmes conditions a donné des polymères non homogènes. Cela a peut-être été dû à une distribution non homogène, pendant la polymérisation, de la température entre les parois et les cœurs des flacons de 20 mL qui ont été utilisés. Pour les synthèses effectuées ultérieurement, un volume total de porogène de 2 mL et des flacons de 8 mL ont été privilégiés, ce qui nous a permis d'avoir des polymères homogènes visuellement à la fin de la synthèse. Les ratios molaires utilisés étaient alors de 0,2/0,4/0,6/4/4 pour Nd^{3+} /VP/DCQ/Sty/DVB (mmol).

0,2 mmol de nitrate de neodyme hexahydrate a été dissout dans le 2-méthoxyéthanol et mélangé avec 0.4 mmol de VP et 0.6 mmol pendant 2h. Ensuite, 4 mmol de Sty et 4 mmol de DVB ont été ajouté au complexe avec 0,13 mmol d'AIBN, excepté pour IIP 1, IIP 2 et IIP A où seulement 0,06 mmol d'AIBN a été introduite. Le mélange a été agité jusqu'à dissolution de l'AIBN. Le flacon a été dégazé sous un flux d'azote pendant 10 min afin d'éliminer l'oxygène dissout qui risque de produire des radicaux libres capables de perturber la polymérisation. Le flacon a été enfin bouché et placé dans un bain-marie à 60°C pour procéder à une initiation thermique pendant 24h.

Les polymères synthétisés dans ACN et DMSO ont été synthétisés dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. Tous les NIP ont été synthétisés de la manière que leurs IIP respectifs mais en absence de l'ion empreinte.

Préparation des polymères pour la mise en cartouche SPE

Après polymérisation, les polymères ont été récupérés en cassant les flacons en verre. Ils ont ensuite été réduits en de petits morceaux et mélangés dans 15 mL de HCl 6 M pendant 20 h sous agitation magnétique. Le polymère a ensuite été récupéré et rincé sous vide sur un filtre Buchner jusqu'à la neutralisation de la solution en contact avec celui-ci. Le polymère rincé a ensuite été séché dans un four à 60°C avant son broyage dans un mortier et son tamisage afin d'obtenir des particules dont la granulométrie est comprise entre 25 et 36 μm .

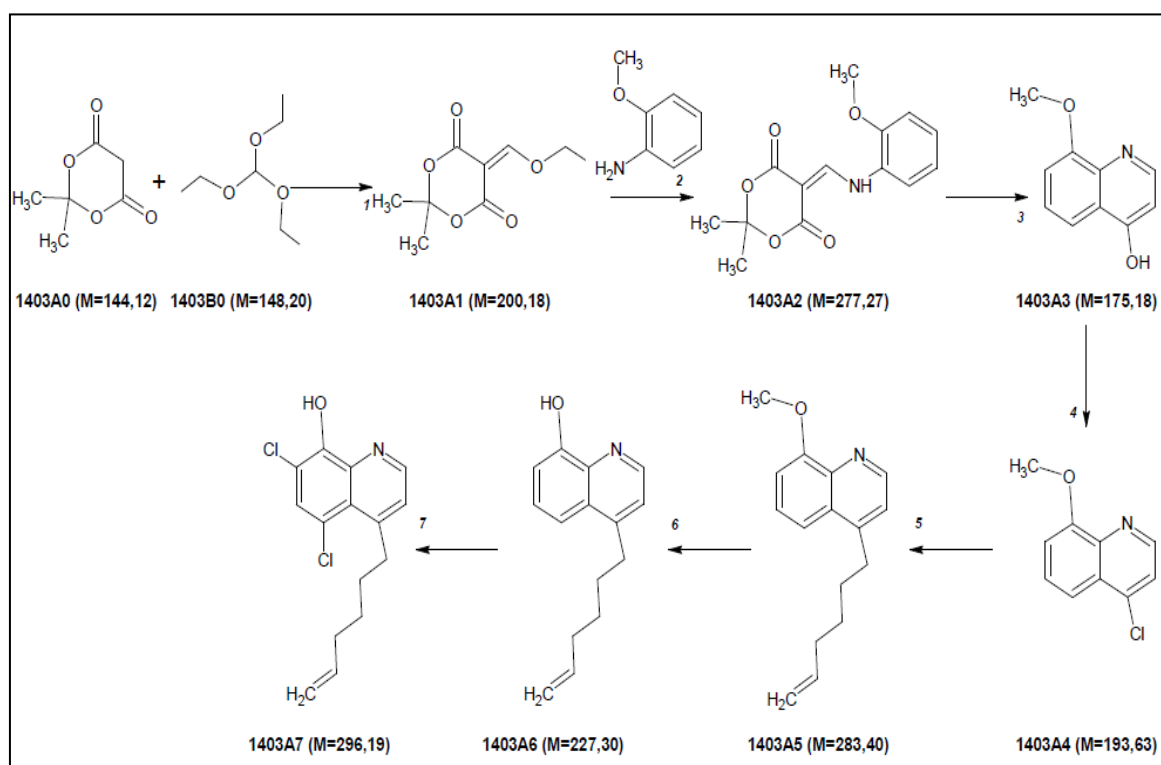
La dernière étape est l'étape de sédimentation qui permet d'éliminer les fines particules encore présentes dans la poudre malgré les étapes de tamisage et qui sont ensuite responsables de bouchage des frittés des cartouches. Pour cela, un mélange eau/MeOH (20/80, v/v) a été versé dans les flacons contenant les particules de polymère après broyage et tamisage et qui sont agités afin de disperser les particules de polymère. 20 min ont ensuite été nécessaires pour décanter les particules les plus grosses. Le surnageant contenant les fines particules toujours en suspension a été retiré à l'aide d'une pipette. Cette opération a été réalisée jusqu'à ce que la solution devienne limpide. Cependant, afin de limiter la perte de DCQ et contrôler la répétabilité des synthèses, les cycles de sédimentation ont été fixés à 3 pour tous les polymères synthétisés selon l'approche de piégeage.

30 mg de chaque IIP et de son NIP correspondant a été introduit dans des cartouches en polypropylène de 1 mL, entre deux frittés. Ensuite, les cartouches ont été abondamment rincés à l'eau. Après utilisation, les cartouches sont rincées à l'eau et stockées dans l'eau à température ambiante.

Annexe 6

Voie de synthèse du DCQ fonctionnalisé

La voie de synthèse proposée par la société Orga-Link pour obtenir le DCQ fonctionnalisé est la suivante :



1403A0 : 2,2-diméthyl-1,3-dioxane-4,6-dione

1403B0 : Triethyl orthoformate

Figure A.5 : Schéma réactionnel pour la synthèse de DCQ modifié.

Annexe 7

Conditions de synthèse des supports imprimés obtenus selon l'approche d'immobilisation chimique

➤ Conditions de synthèse inspirées de la littérature [4]: IIP A et NIP A à L

La première synthèse réalisée selon l'approche de l'immobilisation chimique a été inspirée de la référence [4] utilisant l'acide acrylique comme ligand. Le premier IIP, appelé **IIP A**, a été préparé comme suit : 1 mmol de nitrate de néodyme hexahydrate a été dissout dans 1 mL d'eau, puis 3 mmol d'AA ont été ajoutées. Le mélange a été agité pendant 72 h à 50°C. Ensuite, 4 mL de méthanol, 8 mmol de styrène, 9 mmol de DVB et 25 mg d'AIBN ont été rajoutés à la solution précédente. Le flacon contenant le mélange a été placé dans de la glace et dégazé sous flux d'azote pendant 10 min. Le flacon a ensuite été bouché et mis dans un bain d'huile à 60°C pendant 48 h. Un NIP a systématiquement été synthétisé en parallèle, sans introduire l'ion empreinte.

Les différents NIP, **du NIP B au NIP I**, ont été synthétisés selon les ratios présentés dans le Tableau IV-1 dans un volume total de 5 mL d'un mélange eau/méthanol. L'AA a été tout d'abord mis dans le volume approprié d'eau. Ensuite, le styrène et/ ou le DVB solubilisés dans le méthanol ont été rajoutés à la première solution. Comme pour les autres polymères, le flacon contenant le mélange a été dégazé, bouché et mis dans un bain d'huile à 60°C pendant 48 h.

Les IIP K et L ont été synthétisés selon les ratios présentés dans le tableau IV-1 en gardant un volume total de 5 mL. Le nitrate de néodyme hexahydrate (1 mmol) a été dissout dans l'eau, puis l'AA a été ajouté. Le mélange a été agité pendant 72 h à une température de 50°C. Ensuite, le MAA, l'EGDMA et l'AIBN, dissouts dans le méthanol, ont été rajoutés au mélange précédent sous agitation. Le mélange a enfin été dégazé, bouché et mis dans un bain d'huile à 60°C pendant 48 h. Les NIP K et L ont été synthétisés en parallèle en l'absence de l'ion empreinte.

➤ Conditions de synthèse de IIP AA et IIP MAA

IIP AA et NIP AA ont été synthétisés avec un ratio 1/5/25 comme ion empreinte/ligand/réticulant dans 6 mL d'acétonitrile. Pour cela le nitrate de néodyme hexahydrate (0,5 mmol) a été dissout dans 3 mL d'acétonitrile, ensuite, 2,5 mmol de MAA ou d'AA ont été rajoutées sous agitation magnétique, qui a été maintenue pendant 2h. Dans un second temps, 12,5 mmol d'EGDMA et 25 mg d'AIBN ont été rajoutés au mélange précédent. Le flacon contenant le mélange a été mis dans la glace, dégazé pendant 10 min, bouché et mis dans un bain d'huile à 60°C pendant 24 h. Les polymères obtenus ont été très durs, nécessitant un broyage mécanique. Le tamisage a été réalisé manuellement dans le but de sélectionner les particules avec une granulométrie comprise entre 25 et 36 µm. Une étape de la sédimentation pour éliminer les particules très fines encore présentes dans la poudre obtenue après tamisage a été mise en œuvre. Elle consiste à disperser les particules de polymère dans 20 mL d'un mélange eau/méthanol (8/2, v/v) et de les laisser sédimenter pendant 20 min. Les fines particules qui restent en suspension dans le surnageant sont alors éliminées. L'opération a été répétée jusqu'à ce que le surnageant soit limpide. Les polymères ont été séchés dans le four à 60°C. 30 mg de chaque polymère ont été introduits dans d'une cartouche SPE de 1 mL (polypropylène, Interchim), entre deux frittés en polyéthylène (Sigma-aldrich).

Références des annexes

- [1] May, T. W., and Wiedmeyer, R. H., 1998, A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS: Atomic Spectroscopy, v. 19, iss. 5, p. 150-155.
- [2] V.Pichon, Extraction sur phase solide pour l'analyse de composés organiques, Techniques de l'ingénieur Chromatographie et techniques séparatives, 2006, base documentaire : TIB385DUO.
- [3] C.F. Poole, New trends in solid-phase extraction, TrAC Trends Anal. Chem. 22 (2003) 362–373.
- [4] R. Garcia, C. Pinel, C. Madic, M. Lemaire, Ionic imprinting effect in gadolinium/lanthanum separation, Tetrahedron Lett. 39 (1998) 8651–8654.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Présentation de la famille des terres rares.....	1
Figure I.2: Diagramme de prédominance du Lu à 25° C.....	2
Figure I.3: Pourcentage de la demande mondiale en REE par application en 2015 [10].....	5
Figure I.4: Fréquence d'utilisation des différentes techniques d'analyse pour la détermination des lanthanides dans des échantillons environnementaux [31].....	7
Figure I.5 : Séparation des lanthanides et Y présents dans un extrait de rochers sur une colonne d'échange de cations. Phase stationnaire: colonne d'échange de cations (50 x 6 mm) thermostatée à 40°C, phase mobile: Gradient de (A) α -HIBA 0,1M (pH 4) et (B) α -HIBA 1M (pH 4); débit: 1 mL min ⁻¹ ; détection UV/Vis à 655 nm ; débit de l'arsénazo III: 0,8 mL min ⁻¹ ; Echantillon: 40 mg d'un extrait de rochers ; volume injecté : 20 μ L.....	14
Figure I.6 : Schéma de principe d'un processus analytique.....	19
Figure I.7 : Classification des différentes techniques de microextraction liquid-liquide. La phase aqueuse est présentée en gris clair et la phase organique en gris foncé. Les membranes et les fibres sont présentées en motifs hachurés. Avec, SDME = single drop micro-extraction, LLLME = liquid-liquid-liquid microextraction, DLLME = dispersive liquid-liquid microextraction, OLBE = on-line back-extraction, ILBE = in-line back extraction , CM-SDME = carrier-mediated single-drop microextraction, CME = centrifuge microextraction, DSDME= Directly-suspended droplet microextraction, HS-SDME = head-space single-drop microextraction, USAEME= ultrasound-assisted emulsification microextraction, HF-LPME = Hollow-fiber-based liquid-phase microextraction, μ -SLM = micro-supported liquid membrane, HF-LLME = Hollow-fiber-liquid-liquid microextraction, EME = electro membrane extraction par, PT-LLLME= phase-transfer-based liquid-liquid-liquid microextraction, CM-LPME= carrier-mediated liquid-phase micro-extraction, Hf-HS-LPME = headspace hollow fiber liquid phase microextraction, DMD-LPME= Droplet-membrane-droplet liquid-phase microextraction. [170]	21
Figure I.8 : principe de l'extraction sur phase solide (SPE)	22
Figure I.9: Signaux obtenus en ICP-MS pour ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce et ¹⁵¹ Eu avant (en noir) et après (en bleu) la préconcentration en ligne. Colonne : 0,5 g de résine d'acide alkyl-phosphonique (4,6 x 50 mm), volume d'échantillon d'eau de mer : 60 mL, débit d'échantillon : 2 mL min ⁻¹ . Concentration de HNO ₃ utilisé pour l'éluion : 0,1 mol L ⁻¹ , débit de HNO ₃ : 1 mL min ⁻¹ [48] Différence entre les mécanismes d'extraction en SPE et en batch.	25
Figure I.10 : (a) SPE : adsorption des analytes sur une succession de plateaux théoriques, où il y a un équilibre analyte - phase mobile – phase stationnaire entre chaque transfert successif. (b) Batch : un seul plateau où il y a adsorption des analytes de la solution sur la phase solide [209].	30

Chapitre II

Figure II.1 : Synthèse d'un polymère à empreintes moléculaires [1].....	47
Figure II.2: Schéma de principe des différentes voies de synthèse d'un MIP. A : polymérisation en masse, B1 : polymérisation en suspension ou en émulsion, C : polymérisation par impression de surface, D1 :	

polymérisation par « two-step swelling » donnant lieu à des particules creuses. B2, C et D2 montrent l'élimination du template et la rétention des analytes dans les cavités spécifiques [16].....	48
Figure II.3: Effect of pH on the adsorption of Cu(II) on IIP and NIP [87].....	67
Figure II.4 : The percent extraction of the platinum group metals ions without (A) and with (B) a washing step. IIP-SPE procedure for (B): Loading, 2 mL of sample solution containing 100 ng of each of Rh(III), Ru(III), Pd(II), Ir(III) and Pt(IV) with pH 6.0 at a flow rate of 0.5 mL min ⁻¹ ; Washing, 2 mL of aqueous solution with a pH 5.0 at a flow rate of 2.0 mL min ⁻¹ ; Eluting, 2 mL of 3 mol L ⁻¹ HCl at a flow rate of 0.5 mL min ⁻¹ . The IIP-SPE procedure for (A) is the same as that for (B) but omitting the washing step [144].....	70
Figure II.5: Effect of eluent (A) flow rate, (B) volume and (C) HCl concentration on the elution of Ni(II) from the Ni(II)-imprinted polymer. Sample volume: 50 mL, sample pH 8, Ni(II) concentration: 0.15 mg L ⁻¹ , sample flow rate: 1 mL min ⁻¹ [94].....	71
Figure II.6: the effect of the percolation pH on the retention of Cu(II) on the columns of IIP (pure and seawater) and NIP (pure water [149].....	73
Figure II.7 : Effet du pH sur l'adsorption des ions Er ³⁺ (25 µg) sur Er-IIP et son NIP (CP) (étude en batch, masse des polymères : 75 mg, Volume de la solution analysée: 200 mL), (n=3)[37]	86
Figure II.8 : Rendement d'extraction de 18 µg mL ⁻¹ Nd ³⁺ à partir de bastnasite, masse de Nd-IIP : 25 mg, pH 5.5, t=30 min, T=25°C [52].....	93

Chapitre III

Figure III.1 : Présentation des lanthanides étudiés au cours de ce travail de thèse	102
Figure III.2 : Schéma de principe de la synthèse du Nd-IIP selon l'approche de piégage en utilisant DCQ et 4-VP comme ligands et Sty et DVB comme monomère et agent réticulant. Figure inspirée de [2].	103
Figure III.3 : Diagramme de prédominance des complexants DCQ et 4-VP en fonction du pH	104
Figure III.4 : Profils SPE obtenus sur IIP 1 et NIP 1. (a) Percolation : 1 mL d'acétate d'ammonium 100 mM pH 7,5 contenant 100 ng de Nd ³⁺ , lavage : 1 mL d'acétate d'ammonium 100 mM pH 7,5, élution : 3 mL HCl 1 M, (b) Percolation : 1 mL de Bis-Tris (I= 20 mM) pH 7,5 contenant 20 ng de Nd ³⁺ , lavage : 1 mL de Bis-Tris (I= 20 mM) pH 7,5, élution : 3 mL HNO ₃ 0,5 M.....	105
Figure III.5 : Profils SPE obtenus sur IIP 2 et NIP 2. Percolation : 1 mL de Bis-Tris (I= 20 mM) pH 7,5 contenant 20 ng de Nd ³⁺ , lavage : 1 mL de Bis-Tris (I= 20 mM) pH 7,5, élution : 3 mL HNO ₃ 0,5 M. .	107
Figure III.6 : Suivi du relargage de l'ion empreinte en fonction du temps.....	107
Figure III.7 : Profils SPE obtenus sur IIP 2 et NIP 2. Percolation : 1 mL de Bis-Tris (I= 20 mM) pH 7,5 contenant 100 ng de Nd ³⁺ , L1 : 1 mL de HNO ₃ pH 4, L2 : 1 mL de HNO ₃ pH 3, L3 : 1 mL de HNO ₃ pH 2,5, Elution : 3 mL HNO ₃ 0,5 M	108
Figure III.8: SPE profiles obtained on IIP ME S1, IIP DCQ, IIP VP, and their corresponding NIPs (30 mg of sorbent each). P: percolation of 100 µg of Sm ³⁺ in 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7.5, W: washing with 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7 and 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 6.5, E: elution with 3 mL of 1 M HCl (n=3).	120
Figure III.9: SPE profiles obtained on IIPs ME and NIPs ME (30 mg of sorbent). P: percolation of 100 µg of Sm ³⁺ in 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7.5, W1: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7, W2: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 6.5, W3: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 6, and E: elution with 3 mL of 1 M HCl. (A): IIP ME S1 and NIP ME S1 (n=3), (B) IIP ME S2 and NIP ME S2 (n=2).....	123

Figure III.10 : SPE profiles obtained on IIPs ACN and NIPs ACN (30 mg of sorbent). P: percolation of 100 µg of Sm ³⁺ in 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7.5, W1: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7, W2: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 6.5, W3: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 6, and E: elution with 3 mL of 1 M HCl. (A) IIP ACN S1 and NIP ACN S1 (n=3), (B) IIP ACN S2 and NIP ACN S2 (n=2), (C) IIP ACN S3 M and NIP S3 ACN M (n=1).	124
Figure III.11 : SPE profiles obtained on IIPs DMSO and NIPs DMSO (30 mg of sorbent). P: percolation of 100 µg of Sm ³⁺ in 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7.5, W1: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7, W2: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 6.5, W3: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 6, and E: elution with 3 mL of 1 M HCl. (A) IIP DMSO S1 and NIP DMSO S1 (n=3), (B) IIP DMSO S2 and NIP DMSO S2 (n=3),	125
Figure III.12 : SPE profiles on IIPs DMSO and NIPs DMSO obtained with two different syntheses (S1 and S2, 30 mg of sorbent). P: percolation of 8 Ln ³⁺ (30 ng each) in 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7.5, W1, W2, and W3: 3x1 mL of Bis-Tris (83 mM) each at pH 6.8, E: elution with 3 mL of 1 M HCl. (A) IIP DMSO S1 and NIP DMSO S1 (n=3), (B) IIP DMSO S 2 and NIP DMSO S2 (protocol 1) (n=3), and (C) IIP DMSO S2 and NIP DMSO S2 (protocol 2) (n=3). 1, La ³⁺ ; 2, Ce ³⁺ ; 3, Nd ³⁺ ; 4, Sm ³⁺ ; 5, Gd ³⁺ ; 6, Dy ³⁺ ; 7, Er ³⁺ ; 8, Lu ³⁺	127
Figure III.S1 : (A) Typical chromatogram of (a) a blank and (b) a DCQ (5 µg mL ⁻¹) standard solution analysis, (B) calibration curve of DCQ with the conditions listed in the Experimental Section (n=3, 2 nd HPLC system), and (C) Example of chromatograms obtained by HPLC-UV analysis of the (a) 1 st (dilution x200) and (b) 3 rd (dilution x100) sedimentation fractions of the IIP ME S2.	132
Figure III.S2 : Pictures of the solutions of template ion removal after dilution with the HPLC mobile phase, with a factor of 50 and 1000 for the IIP and NIP, respectively, showing the DCQ precipitation in the case of the NIP ME S2 (left) and the improved DCQ solubility in the case of the IIP ME S2 due to the co-leaching of Nd ³⁺ ions (right).	133
Figure III.S3 : Synthesized NIPs and IIPs with (a) DMSO, (b) ACN, and (c) 2-methoxyethanol In each picture, the NIP is on the left.	133
Figure III.S4 : SEM micrographs of (a) IIP ME 2 S2, (b) NIP ME 2 S2, (c) IIP ACN S1, (d) NIP ACN S1, (e) IIP DMSO S1, and (f) NIP DMSO S1, after Nd ³⁺ removal, grinding, and sieving.	133
Figure III.S5 : SPE profiles obtained on IIP ACN S4 and on NIP ACN S4 (30 mg of sorbent). P: percolation of 100 µg of Sm ³⁺ in 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7.5, W1: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 7, W2: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 6.5, W3: 1 mL of Bis-Tris (83 mM) at pH 6, and E: elution with 3 mL of 1 M HCl (n=2).	134
Figure III.13 : Pourcentages de recouvrement de 100 ng de Sm ³⁺ dans 1 mL de Bis-Tris à pH 6,5, 7 et 7,5 en éluant avec 3 mL de HCl 1 M (pH 7,5 et 7 (n=3), pH 6,5 (n=1)).	135
Figure III.14 : (A) : Profil d'éluion obtenu après percolation d'une solution de 1 mL de Bis-tris pH 7,5 dopée avec 100 ng de Sm ³⁺ . W1, W2 et W3 : des solutions d'EDTA à 0,5 mM, 5mM et 10 mM respectivement à pH 10 (1mL), E : 3mL EDTA 100mM, (B) : Profil d'éluion obtenu après percolation d'une solution de 1 mL de Bis-tris pH 7,5 dopée avec 100 ng de Sm ³⁺ . W: 1mL Bis-Tris pH 7, E : 3mL EDTA 100mM à pH 10.....	136

Chapitre IV

<i>Figure IV.1 : Profil SPE obtenu par percolation d'une solution de 1 mL de Bis-Tris pH 7 contenant 100 ng de Sm³⁺, un lavage avec 1 mL de Bis-Tris 220 mM à pH 7 et l'élution E1, E2 et E3 avec 3 x 1 mL EDTA 100 mM à pH 10 (n=2).....</i>	<i>147</i>
<i>Figure IV.2 : Profil SPE obtenu après percolation (P) d'une solution de 1 mL de Bis-Tris pH 7 contenant 100 ng de Sm³⁺, L 1, L 2 : 2 x 1 mL de Bis-Tris 220 mM à pH 7, L 3, L 4 et L 5 : 3 x 1 mL d'eau, L 6 : 1 mL d'EDTA 10 mM à pH 10, E1, E2 et E3 : 3 x 1 mL EDTA 100 mM à pH 10.....</i>	<i>147</i>
<i>Figure IV.3 : Profil d'élution obtenu après percolation (P) d'une solution de 1 mL de Bis-Tris pH 7 contenant 100 ng de Sm³⁺, L 1 : 1 mL de Bis-Tris (220 mM) pH, L 2, L 3, L 4, L 5 et L 6 : 1 mL d'EDTA (pH 10), respectivement de concentration 1 mM, 5 mM, 10 mM, 20 mM et 50 mM. E : 3mL EDTA 100 mM à pH 10.....</i>	<i>148</i>
<i>Figure IV.4 : Profil SPE obtenu après percolation d'une solution de 1 mL de Bis-Tris pH 7 contenant 100 ng de Sm³⁺, lavage : 1 mL de Bis-Tris 220 mM à pH 7, élution : 3 mL EDTA 100 mM à pH 10, (A), (B) et (C) : 3 SPE différentes.....</i>	<i>149</i>
<i>Figure IV.5 : Profil SPE obtenu après percolation sur IIP MMA et son NIP d'une solution de 1 mL de Bis-Tris pH 7 contenant 100 ng de Sm³⁺ suivie d'une élution progressive à l'EDTA (pH 10) (fractions de 1 mL).....</i>	<i>150</i>
<i>Figure IV.6 : Profil SPE obtenu après percolation sur IIP MMA et son NIP d'une solution de 1 mL de Bis-Tris pH 7 contenant 100 ng de Sm³⁺ suivie d'une élution progressive à l'EDTA (pH 10) (fractions de 1 mL), temps d'attente entre chaque étape : 1 h.....</i>	<i>151</i>
<i>Figure IV.7 : (A) Evaluation de l'influence de pH de 1 mL de HCl sur le pourcentage d'élution de Sm³⁺ sur IIP MAA et son NIP (B). Profil SPE obtenu après percolation sur IIP MMA et son NIP d'une solution de 1 mL de Bis-Tris pH 7 (I = 20 mM) contenant 100 ng de Sm³⁺, lavage : 1 mL HCl à pH 3,1, élution : 2 mL d'EDTA 100 mM (n=3).</i>	<i>152</i>
<i>Figure IV.8 : Profil d'élution obtenu après percolation sur IIP MMA et son NIP d'une solution de 1 mL de Bis-Tris pH 7 (I = 20 mM) contenant 100 ng de Sm³⁺, lavage 1 et 2: 1 mL HCl à pH 3,1 chacun, élution : 2 mL d'EDTA 100 mM (n=4).....</i>	<i>152</i>
<i>Figure IV.9 : Evaluation de l'influence de pH de 1 mL de β-alanine (I = 20 mM) sur le rendement d'extraction de Sm³⁺ sur IIP MAA et son NIP.</i>	<i>153</i>
<i>Figure IV.10 : Profils SPE obtenus après percolation sur IIP MMA et son NIP d'une solution de 1 mL de Bis-Tris pH 7,5 (I = 20 mM) contenant 100 ng de Sm³⁺, lavage : 1 mL de β-alanine (I=20 mM) ou de créatinine (I=20 mM) à pH 4,5, élution : 2 mL d'EDTA 100 mM.</i>	<i>154</i>
<i>Figure IV.11 : Influence du pH de 1 mL de créatinine (I = 20 mM) sur le pourcentage d'extraction de Sm³⁺ sur IIP MAA et son NIP (autres conditions : Tableau IV.5).</i>	<i>154</i>
<i>Figure IV.12 : Effect of the pH of the percolated solution (Bis-Tris 220 mM) on the extraction recovery of 50 ng of Sm(III) on IIP and its NIP obtained with a first synthesis (S1). P, 1 mL Bis-Tris 220 mM adjusted at indicated pH. E, 3 mL of HCl 3 M.....</i>	<i>162</i>
<i>Figure IV.13 : Effect of the nature and the volume of the elution solution on the desorption of Sm³⁺ (100 ng) percolated in 1 mL of Bis-Tris buffer at pH 6.5 on IIP S1.</i>	<i>163</i>
<i>Figure IV.14 : Optimization of (A) the pH and (B) the volume of the HCl washing solution. Percolation of 50 ng of Sm³⁺ ions in 1 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) pH 6.5 on the IIP and its NIP. Elution with 3 mL of 1 M HCl.</i>	<i>164</i>

Figure IV.15 : Evaluation of the repeatability of the optimized SPE profiles with IIP S1 and NIP S1 (30 mg of sorbent). Percolation of 50 ng of Sm^{3+} in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, washing with 2.5 mL of HCl pH 3.8, and elution with 3 mL of 1 M HCl (n=3).	165
Figure IV.16 : SPE profiles on IIP S 1 and NIP 1 (30 mg of sorbent) of 8 Ln^{3+} . Percolation : 8 Ln^{3+} (30 ng each) in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, Washing : 2.5 mL of HCl pH 3.8, Elution: 3 mL of 1 M HCl.(n=3), 1, La^{3+} ; 2, Ce^{3+} ; 3, Nd^{3+} ; 4, Sm^{3+} ; 5, Gd^{3+} ; 6, Dy^{3+} ; 7, Er^{3+} ; 8, Lu^{3+}	165
Figure IV.17 : SPE profiles on IIP S1 and NIP S1 (30 mg of sorbent). Percolation: Li^+ , Co^{2+} , Tl^+ , Y^{3+} , Nd^{3+} and Ce^{3+} (30 ng each) in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) pH 6.5, Washing: 2.5 mL of HCl pH 3.8, Elution: 3 mL of 1 M HCl (n=3), 1-6 are corresponding to Li^+ , Co^{2+} , Tl^+ , Y^{3+} , Nd^{3+} and Ce^{3+} , respectively.	166
Figure IV.18 : SPE profiles on IIP S2 and NIP S2 (30 mg of sorbent). Percolation : 8 Ln^{3+} (30 ng each) in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, Washing : 2.5 mL of HCl pH 3.8, Elution: 3 mL of 1 M HCl (n=3), 1, La^{3+} ; 2, Ce^{3+} ; 3, Nd^{3+} ; 4, Sm^{3+} ; 5, Gd^{3+} ; 6, Dy^{3+} ; 7, Er^{3+} ; 8, Lu^{3+}	167
Figure IV.19 : Capacity curves obtained with the percolation of increasing amounts of Nd^{3+} on IIP S2 and NIP S2. The amounts of Nd^{3+} recovered in the elution fraction were found after applying the optimized extraction procedure (see Experimental section). A Zoom was done for 0.4, 0.6, and 1 μg of Nd^{3+}	168
Figure IV.20 : Extraction recoveries of each lanthanide (30 ng) percolated in different Bis-Tris buffer volume on IIP S2. Washing: 2.5 mL of HCl pH 3.8, Elution: 3 mL of 1 M HCl (n=3).	169
Figure IV.S1 : SPE profiles obtained on IIP S1 and on NIP S1 (30 mg of sorbent). P: percolation of 100 ng of Sm^{3+} in 1 mL of Bis-Tris 220 mM pH 7 , W1 and W2: 1 mL of 0.5 mM EDTA at pH=10, W3: 1 mL of 5 mM EDTA pH 10, W4: 1 mL of 10 mM EDTA pH 10, and E: elution with 3 mL of 1 M HCl.....	176

Chapitre V

Figure V.1 : Extraction recoveries of Nd^{3+} on Nd-IIP and its NIP as a function of the volume of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 6 or 6.2 used as washing solution. Percolation: 50 ng of Nd^{3+} in 1 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 6.5. Elution: 3 mL 1 M HCl.....	189
Figure V.2 : Repeatability evaluation of the optimized SPE protocol with Nd-IIP and NIP (30 mg of sorbent). Percolation of 50 ng of Nd^{3+} in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, washing with 6 mL of Bis-Tris (220 mM) pH 6.2, and elution with 3 mL of 1 M HCl (n=3).....	189
Figure V.3 : SPE profiles obtained (A) with Nd-IIP S1, Nd-IIP S2, Nd-IIP S3 (B) Nd-IIP S1 (n=3), S2 (n=3), S3 (n=1) and their corresponding NIPs. Percolation: (A) 50 ng of Sm^{3+} (B) 8 Ln^{3+} (30 ng each), in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, Washing: 6 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 6.2, Elution: 3 mL of 1 M HCl (n=3).1, La^{3+} ; 2, Ce^{3+} ; 3, Nd^{3+} ; 4, Sm^{3+} ; 5, Gd^{3+} ; 6, Dy^{3+} ; 7, Er^{3+} ; 8, Lu^{3+}	190
Figure V.4 : Capacity curves obtained by percolation of increasing amount of Nd^{3+} on NIP-IIP and NIP. Percolation: increasing amount of Nd^{3+} in 1 mL of Bis-tris buffer (220 mm) pH 6.5, washing: 6 mL of Bis-tris buffer (220 mm) pH 6.2, elution: 3 mL 1M HCl.	191
Figure V.5 : SPE profiles on Nd-IIP S1 and NIP S1 (30 mg of sorbent). Percolation : (A) 8 Ln^{3+} (30 ng each) (B) Co^{2+} , Li^+ , Tl^+ , Y^{3+} , Ce^{3+} , and Nd^{3+} (30 ng each), in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, Washing : 6 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 6.2, Elution: 3 mL of 1 M HCl.	192
Figure V.6 : Extraction recoveries of 100 ng of each lanthanide percolated in different Bis-Tris buffer (220 mM) pH 6.5 volumes on Nd-IIP S1. Washing: 6 mL of Bis-Tris (220 mM) pH 6.2. Elution: 3 mL of 1 M HCl.	193

<i>Figure V.7 : SPE profiles on Er-IIP and NIP S4 (30 mg of sorbent) with the SPE protocol optimized with Nd-IIP. Percolation : 8 Ln³⁺ (30 ng each) in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, Washing : 6 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 6.2, Elution: 3 mL of 1 M HCl (n=3), 1, La³⁺; 2, Ce³⁺; 3, Nd³⁺; 4, Sm³⁺; 5, Gd³⁺; 6, Dy³⁺; 7, Er³⁺; 8, Lu³⁺ (n=1).</i>	194
<i>Figure V.8 : SPE profiles on Er-IIP and its NIP (30 mg of sorbent) with the SPE protocol optimized with Er-IIP. Percolation : 9 Ln³⁺ (30 ng each) in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, Washing : 6 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 5.5, Elution: 3 mL of 1 M HCl (n=3), 1, La³⁺; 2, Ce³⁺; 3, Nd³⁺; 4, Sm³⁺; 5, Gd³⁺; 6, Dy³⁺; 7, Er³⁺; 8, Tm³⁺; 9, Lu³⁺ (n=3).</i>	195
<i>Figure V.9 : Extraction recoveries of Nd³⁺ for different concentrations of Bis-Tris buffer (pH 6.2, volume: 6 mL) in the washing step using Nd-IIP and NIP. Percolation: 1 mL of Bis-Tris buffer (220 mM, pH 6.5) containing 50 ng of Nd³⁺. Elution: 3 mL of 1 M HCl. (n=3)</i>	196
<i>Figure V.10 : Extraction recoveries obtained on Nd-IIP and NIP (30 mg of sorbent). Percolation: 8 Ln³⁺ (30 ng each) in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, Washing: 6 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 6.2 or 6 mL of MES buffer (220 mM) at pH 5 or 1 mL of HCl at pH 3.5, Elution: 3 mL of 1 M HCl.</i>	197
<i>Figure V.S1: SEM micrographs of Nd-IIP S2, Er-IIP S3, and NIP, after Nd³⁺ removal, grinding, and sieving</i>	201
<i>Figure V.S2: SPE profiles on Er-IIP S2 and its NIP S4 resulting from the second synthesis of Er-IIP and NIP (30 mg of sorbent). Percolation : 9 Ln³⁺ (30 ng each) in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, Washing : 6 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 5.5, Elution: 3 mL of 1 M HCl (n=3), 1, La³⁺; 2, Ce³⁺; 3, Nd³⁺; 4, Sm³⁺; 5, Gd³⁺; 6, Dy³⁺; 7, Er³⁺; 8, Tm³⁺; 9, Lu³⁺ (n=3).</i>	201
<i>Figure V.11 : Spectres de fluorescence de Eu³⁺ mesurés avec une excitation à 396 nm dans (—) HClO₄ 0.1 M, (—) Na₂CO₃ 0.1 M et (—) Na₂CO₃ 0.1 M + NaClO₄ 2,8 M (source [7]).</i>	203
<i>Figure V.12 : Spectres de fluorescence de Eu et des complexes Eu+5 MAA, Eu+10 MAA, Eu+2 2-VP et Eu+2 2-VP+3 MAA en normalisant l'intensité à l'intensité de la bande 5D₀ → 7F₁</i>	204
<i>Figure V.13 : Déclin de la fluorescence de Eu³⁺ dans le complexe ternaire mesuré par SLRT.</i>	205

Annexes

<i>Figure A.1 : Analogie entre la SPE et la chromatographie d'élution</i>	214
<i>Figure A.2 : Courbes d'étalonnage utilisées pour la quantification de Nd³⁺ par spectrophotométrie UV-Vis. A : gamme de [Nd³⁺] comprise entre 0,3 et 3 µg mL⁻¹ (n=3), B : gamme de [Nd³⁺] comprise entre 0,05 et 0,5 µg mL⁻¹ (n=1)</i>	216
<i>Figure A.3: Courbe d'étalonnage de l'Er seul et en présence de 8 autres lanthanides.</i>	219
<i>Figure A.4: Courbe d'étalonnage du Sm dans HNO₃ 2 %, Bis-Tris dilué 20 x et HCl dilué 20 x)</i>	220
<i>Figure A.5 : Schéma réactionnel pour la synthèse de DCQ modifié.</i>	223

Liste des tableaux

<i>Table II.1: The preparation and performance of IIPs under their optimized SPE conditions.</i>	<i>59</i>
<i>Tableau II. 2 : Description des conditions de synthèse et de caractérisation comme support d'extraction des IIP synthétisés avec comme ion empreinte un lanthanide.</i>	<i>88</i>
<i>Table III.1: Recipes for preparation of Nd³⁺imprinted polymers and their NIPs.</i>	<i>114</i>
<i>Table III.2: Percentages of removed template ions (measured by ICP-MS) and DCQ loss (measured by HPLC) using different conditions of template ions removal (3 h for each cycle) (S2 for the second synthesis and S3 for the third one).</i>	<i>117</i>
<i>Table III.3: Percentages of DCQ loss for IIPs (S1, S2 and S3 resulting from the 1st, the 2nd and the 3rd synthesis respectively) during the template removal and the sedimentation steps, plus eventually an additional washing with methanol before the template ion removal (IIP with an "M"). nd, not determined.</i>	<i>122</i>
<i>Table III.S1 : Dielectric constants and Hansen solubility parameters of the three studied porogens: 2-methoxyethanol, ACN, and DMSO. δ is the solubility parameter of the solvent, δ_d, δ_p, and δ_h are the dispersion, polar, and H-bonding forces, respectively [1-3].</i>	<i>132</i>
<i>Tableau IV.1 : Conditions de synthèse et observations faites sur les différents NIP réalisés dans un porogène méthanol/eau en utilisant, respectivement, le styrène et le DVB comme monomère et réticulant.</i>	<i>144</i>
<i>Tableau IV.2 : Conditions de synthèse et observations faites sur les différents NIP réalisés dans un porogène méthanol/eau en utilisant, respectivement, le MAA et l'EGDMA comme monomère et réticulant.</i>	<i>145</i>
<i>Tableau IV.3: Conditions de synthèse des différents IIP et NIP réalisés dans l'acétonitrile.</i>	<i>145</i>
<i>Tableau IV.4 : Détermination de la quantité d'ions empreintes éliminée à chaque cycle pour IIP AA et IIP MAA.</i>	<i>146</i>
<i>Tableau IV.5 : Protocole SPE en utilisant des solutions de HCl à différents pH comme solution de lavage.</i>	<i>151</i>
<i>Table IV.6 : Extraction recoveries of 8 Ln³⁺ ions from tap water (n=3) and river water (n=3), Percolation: 30 mL of water sample adjusted at pH 6.5 with Bis-Tris buffer and spiked with 8 Ln³ (30 ng each), Washing : 2.5 mL of HCl pH 3.8, Elution: 2 mL of 1 M HCl (n=3).</i>	<i>170</i>
<i>Table V.1 : Extraction recoveries of Nd³⁺ (50 ng) obtained with Nd-IIP and NIP according to different studied parameters. If it is not mentioned: Percolation: 220 mM Bis-Tris buffer at pH 6.5, Washing: not performed and Elution: 3 mL 1M HCl.</i>	<i>188</i>
<i>Table V.2 : Extraction recoveries using Nd-IIP S1 and Er-IIP S1, percolation: 8 Ln³⁺(30 ng each) in 1 mL of Bis-Tris (220 mM) at pH 6.5, Washing : 6 mL of Bis-Tris buffer (220 mM) at pH 5.5, Elution: 3 mL of 1 M HCl (n=3), 1, La³⁺; 2, Ce³⁺; 3, Nd³⁺; 4, Sm³⁺; 5, Gd³⁺; 6, Dy³⁺; 7, Er³⁺; 8, Tm³⁺; 9, Lu³⁺.</i>	<i>195</i>