

Optimisation d'un générateur de microgouttelettes couplé à un appareil de spectrométrie de masse à plasma d'argon à couplage inductif (ICP-MS) pour l'analyse de nanoparticules

Par

François Fournel

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

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

Avril 2018

©François Fournel, 2018

Résumé

Depuis plus de 10 ans, les nanoparticules sont un sujet d'actualité omniprésent. Qu'elles soient synthétisées en laboratoire pour des applications en nanotechnologie ou naturellement formées par l'érosion, les éruptions volcaniques, les feux de forêt, etc., le destin des nanoparticules métalliques dans l'environnement est encore peu connu. De nombreux chercheurs s'intéressent à différents aspects environnementaux entourant les nanoparticules, tels que la bioaccumulation, biotoxicité, biodisponibilité, etc. Afin de réaliser ces études, un des paramètres importants à considérer est la concentration ainsi que la distribution de taille de ces nanoparticules. Plusieurs techniques existent afin de caractériser en taille ces nanoparticules métalliques.

Parmi ces nombreuses techniques, la technique à simple particule d'un appareil de spectrométrie de masse à plasma d'argon à couplage inductif à (sp-ICP-MS) gagne en popularité pour sa rapidité, ses faibles limites de détection et pour ses analyses isotopiques. Avec la technique de sp-ICP-MS, les échantillons liquides sont fréquemment injectés, typiquement à travers un nébuliseur pneumatique avec une chambre de nébulisation. Cette technique permet à une petite quantité de l'échantillon de se rendre vers le détecteur de l'appareil tandis que le reste est récupéré. Le pourcentage qui se rend au détecteur est appelé l'efficacité de transport d'un échantillon et cette valeur doit être connue pour la détermination juste de la concentration des nanoparticules. La difficulté de détermination de l'efficacité de transport avec les nébuliseurs et les chambres de nébulisation est une problématique connue dans la littérature scientifique. La variabilité de l'efficacité de transport, typiquement de l'ordre de 2-5%, résulte en une grande imprécision dans les déterminations de concentrations de nanoparticules.

L'objectif de ce présent travail était de remédier à cette problématique en couplant un générateur de microgouttelettes (MDG) à un appareil de spectrométrie de masse à plasma d'argon à couplage inductif (ICP-MS) afin d'augmenter, de manière importante, l'efficacité de transport. Pour y arriver, il était nécessaire de déterminer les paramètres idéaux du générateur, faire les calculs de débit, faire la conception de différents adaptateurs et faire l'optimisation du signal une fois couplé à l'ICP-MS. Une fois optimisé, des analyses de standards de nanoparticules de différentes tailles ont été analysés afin de confirmer que la méthode d'introduction était fonctionnelle. L'étape finale consistait à utiliser le générateur de microgouttelettes comme méthode d'introduction et de procéder à l'analyse de nanoparticules dans une matrice environnementale.

Mots-clés : Générateur de microgouttelettes, spectrométrie de masse à plasma d'argon à couplage inductif à simple particule, caractérisation en taille de nanoparticules, nanoparticules.

Abstract

Whether synthesized in the laboratory for applications in nanotechnology or naturally formed by erosion, volcanic eruptions, forest fires, etc., the fate of metal nanoparticles in the environment is currently poorly understood. Indeed, their fate can include their dissolution, agglomeration, bioaccumulation, biotoxicity, bioavailability and mobility in natural systems. In order to better understand fate, one of the important parameters to consider is the concentration as well as the size distribution of the nanoparticles. Only a few robust analytical techniques exist that will allow the characterization of metallic nanoparticles at the low concentrations at which they are found in the environment.

Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (sp-ICP-MS) is gaining popularity for its speed, low detection limits and potential for isotopic analysis. Presently, liquid samples are generally injected, typically through a pneumatic nebulizer into a spray chamber that results in sample losses on the order of 94-98% since only a small amount of the sample will travel to the detector, while the rest goes to waste. The transport efficiency defines the proportion of sample that actually is measured by the detector and is an essential parameter for determining the concentration of nanoparticles in a sample. The difficulty of precisely calculating the transport efficiency is a known problem in the scientific literature. The variability of the transport efficiency during analysis can lead to very important inaccuracies in the determination of nanoparticle concentrations.

The objective of this work was to overcome this problem by coupling a microdroplet generator (MDG) to an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) in order to significantly increase transport efficiency. To achieve this, it was necessary to optimize all of the parameters involved with the coupling of the microdroplet generator and the ICP-MS, including physical instrumentation, gas flow rates, droplet sizes, etc. Once optimized, nanoparticle standards of different sizes were analyzed to confirm that the introduction method was functional. The final step was to use the microdroplet generator as a method of introduction to analyze nanoparticles in an environmental matrix.

Keywords : Microdroplet generator, inductively coupled plasma mass spectrometry, size distribution, nanoparticles.

Table des matières

Résumé	3
Abstract.....	5
Liste des figures	8
Liste des tableaux	12
Liste des abréviations, des sigles et des acronymes.....	15
Remerciements.....	16
1. Introduction.....	17
1.1. Nanoparticules.....	17
1.2. Caractérisation en taille des nanoparticules.....	18
1.3. Spectrométrie de masse à plasma d'argon à couplage inductif pour l'analyse en taille de nanoparticules	19
1.4. Théorie de la technique du SP-ICP-MS.....	21
1.5. Méthodes d'introduction d'un ICP-MS	26
1.6. Théorie sur le générateur de microgouttelettes	29
1.7. Le MDG comme méthode d'introduction à l'ICP-MS	33
1.8. Objectif.....	34
2. Matériels et méthodes	36
2.1. Détermination des paramètres du MDG	36
2.3. Influence de l'hélium sur le débit	40
2.4. Adaptateurs.....	41
2.5. Chaîne de montage.....	41

2.6.	Calculs des efficacités de transport	41
2.7.	Optimisation du signal ICP-MS.....	42
3.	Résultats et discussion.....	44
3.1.	Paramètre du générateur de microgouttelettes (MDG).....	44
3.2.	Calculs des débits	45
3.3.	Influence de l'hélium sur le débit	53
3.4.	Différents adaptateurs confectionnés	55
3.5.	Calculs des efficacités de transport	69
3.6.	Optimisation du signal	74
3.7.	Analyses de standards de nanoparticules.....	78
3.8.	Analyses de nanoparticules dans une matrice environnementale.....	81
4.	Conclusion et perspectives	84
	Bibliographie.....	87
	Annexe 1	92
	Annexe 2	93
	Annexe 3	100

Liste des figures

Figure 1.	Différentes propriétés physicochimiques des nanoparticules qui peuvent influencer leur comportement dans l'environnement	18
Figure 2.	Schéma du fonctionnement d'un quadripôle dans un spectromètre de masse	21
Figure 3.	Signal obtenu pour une solution de nanoparticules d'argent ayant un diamètre de 60 nm.....	22
Figure 4.	Limites de détections obtenues théoriquement et expérimentalement à l'aide de la technique sp-ICP-MS pour une variété de nanoparticules métalliques	25
Figure 5.	Effet de plusieurs mesures à des temps d'acquisitions courts pour a) une seule particule et b) pour plusieurs nanoparticules lors d'une analyse.....	26
Figure 6.	Schéma de la configuration des nébuliseurs pneumatiques en a) concentrique et en b) à flux transversal.....	27
Figure 7.	Schéma d'une chambre de nébulisation en a) cyclonique et en b) Scott à double passage.....	28
Figure 8.	Schéma de la tête du micro-distributeur du générateur de microgouttelettes.....	29
Figure 9.	Étapes de formation d'une gouttelette sortant du micro-distributeur d'un générateur de microgouttelettes	30
Figure 10.	Description du fonctionnement du mode triple pulse d'un générateur de microgouttelette où U sont les voltages appliqués, P les durées des pulsations et D, les délais entre chaque pulsation.....	32
Figure 11.	Exemples d'adaptateurs pour le couplage d'un MDG à un ICP-MS.....	33
Figure 12.	Montage permettant de visualiser les gouttes du MDG où A) le système d'alignement, B) la lumière, C) l'adaptateur et D) la caméra.....	37
Figure 13.	Image d'une goutte formée à l'aide du MDG avec les paramètres optimaux fournis par la compagnie <i>Microdrop Technology</i>	38

Figure 14. Schéma représentant la technique du calcul du débit par dilution d'une solution à concentration élevée	40
Figure 15. Différentes situations obtenues lors de la génération des gouttes.....	44
Figure 16. Valeurs de débit obtenues par MDG en fonction de la fréquence d'utilisation à un voltage de 69 V et une durée d'impulsion de 15 μ s.....	48
Figure 17. Valeurs de débit obtenues par le MDG en fonction de la fréquence d'utilisation à un voltage de 69 V et une durée d'impulsion de 20 μ s	48
Figure 18. Valeurs de débits obtenus par le MDG en fonction de la fréquence d'utilisation à un voltage de 69 V et une durée d'impulsion de 25 μ s	49
Figure 19. Résumé des différents débits à 69 V et à 100 Hz pour les différentes techniques utilisées.....	52
Figure 20. Premier adaptateur horizontal comportant deux entrées de gaz, un tube intérieur (64 mm), un long tube extérieur (72 mm) et une extrémité à petit diamètre.	55
Figure 21. Montage horizontal de l'adaptateur #1 reliant l'adaptateur à l'ICP-MS	56
Figure 22. Deuxième adaptateur horizontal reliant l'e MDG à l'ICP-MS.	58
Figure 23. Premier débitmètre utilisé pour de débit d'argon dans les entrées de gaz de l'adaptateur.....	58
Figure 24. Troisième adaptateur horizontal reliant directement le MDG à l'ICP-MS.....	60
Figure 25. Quatrième adaptateur horizontal reliant directement le MDG à l'ICP-MS.....	61
Figure 26. Différence entre les entrées de gaz linéaires et cycloniques des adaptateurs	61
Figure 27. Cinquième adaptateur horizontal reliant directement le MDG à l'ICP l'ICP-MS.....	62

Figure 28. Premier adaptateur vertical perpendiculaire comportant 5 entrées de gaz reliant le MDG à l'ICP-MS	63
Figure 29. Signal de nanoparticules d'argent de 60 nm à 0,1 µg/L avec le premier adaptateur vertical qui représente l'intensité du signal en fonction du temps d'acquisition.	64
Figure 30. Exemple du signal obtenu pour les efficacités de transport obtenues ci-dessus avec un temps d'acquisition de 250 µs.....	66
Figure 31. Deuxième adaptateur vertical perpendiculaire comportant 5 entrées de gaz reliant le MDG à l'ICP-MS	67
Figure 32. Photo du montage final du couplage du MDG à l'ICP-MS.....	69
Figure 33. Résultat typique d'une analyse à concentration élevée (100 µg/L) d'une solution de NPs d'Or 50 nm avec une fréquence de génération de gouttes de 1 Hz avec une durée d'impulsion de 15 µs et un voltage de 69 V avec un temps d'intégration de 250 µs.	72
Figure 34. Analyse en sp-ICP-MS de 0,1 µg/L des nanoparticules d'or de 50 nm de Nanocomposix dans une matrice d'eau ultra pure avec le générateur de microgouttelettes avec une efficacité de transport de 100 %. Les paramètres expérimentaux sont donnés au tableau 21.	79
Figure 35. Analyse en sp-ICP-MS de 0,1 µg/L des nanoparticules d'or de 40 nm de Nanocomposix dans une matrice d'eau ultra pure avec le générateur de microgouttelettes avec une efficacité de transport de 100 %. Les paramètres expérimentaux sont donnés au tableau 21.	79
Figure 36. Analyse en sp-ICP-MS de 0,1 µg/L des nanoparticules d'or de 30 nm de Nanocomposix dans une matrice d'eau ultra pure avec le générateur de microgouttelettes avec une efficacité de transport de 100 %. Les paramètres expérimentaux sont donnés au tableau 21.	80
Figure 37. Analyse en sp-ICP-MS de 0,1 µg/L des nanoparticules d'or de 50 nm de Nanocomposix dans une matrice environnementale avec le générateur de microgouttelettes avec une efficacité de transport de 100 %	81

Figure 38. Analyse en sp-ICP-MS de 0,1 µg/L des nanoparticules d'or de 40 nm de Nanocomposix dans une matrice environnementale avec le générateur de microgouttelettes avec une efficacité de transport de 100 %82

Figure 39. Analyse en sp-ICP-MS de 0,1 µg/L des nanoparticules d'or de 30 nm de Nanocomposix dans une matrice environnementale avec le générateur de microgouttelettes avec une efficacité de transport de 100 %82

Liste des tableaux

Tableau 1. Couples de paramètres permettant d'obtenir des gouttes à l'aide du MDG	44
Tableau 2. Caractéristiques des gouttes générées par le MDG calculées à partir du logiciel XIMEA Camtool par caméra CCD.....	46
Tableau 3. Débits de certains ensembles de voltage et de durées de pulsation générée par le MDG à 100 Hz.....	47
Tableau 4. Débits calculés pour différents paramètres du générateur de microgouttelettes avec la technique des masses initiales et finales.....	49
Tableau 5. Valeurs de débits mesurées pour le générateur de microgouttelettes par la technique de dilution pour différents ensembles de paramètres.....	51
Tableau 6. Influence du débit d'hélium dans le microdistributeur sur la taille des gouttes du MDG.....	54
Tableau 7. Valeurs de débits utilisées pour l'optimisation du signal avec le premier adaptateur et son efficacité de transport.	57
Tableau 8. Valeurs de débits utilisées pour l'optimisation du signal avec le deuxième adaptateur et l'efficacité de transport obtenu.....	59
Tableau 9. Valeurs de débits utilisées pour l'optimisation du signal avec le troisième adaptateur et l'efficacité de transport obtenu.....	60
Tableau 10. Valeurs de débits utilisées pour l'optimisation du signal avec le quatrième adaptateur et l'efficacité de transport obtenu.....	62
Tableau 11. Valeurs de débits utilisées pour l'optimisation du signal avec le cinquième adaptateur et l'efficacité de transport obtenu.....	63
Tableau 12. Paramètres du MDG et des débits de gaz dans l'adaptateur permettant d'obtenir le premier résultat positive du projet avec le premier adaptateur vertical pour une solution de nanoparticules d'argent de 60 nm à 0,1 µg/L.....	65

Tableau 13.	Paramètres du MDG et des débits de gaz dans l'adaptateur permettant d'obtenir les efficacités de transport à la suite de l'optimisation	65
Tableau 14.	Triplicata des efficacités de transport obtenues pour une analyse de nanoparticules avec le premier adaptateur vertical et les paramètres du tableau 13.	66
Tableau 15.	Efficacités de transport obtenues Hz avec le deuxième adaptateur vertical en un seul morceau.....	68
Tableau 16.	Efficacités de transport moyennes et leur écart-type obtenu sans optimisation du signal à différentes fréquences à un voltage de 69 V et une durée d'impulsion de 15 µs.....	70
Tableau 17.	Comparaison des efficacités de transport entre trois essais effectués pour un voltage de 69 V, une durée d'impulsion de 15 µs et une fréquence de 5 Hz.....	71
Tableau 18.	Résumé des efficacités moyennes de transports en haut de 96% pour les différents débits de gaz de la chaîne de montage représentant le nombre de pic obtenu sur la valeur de 60 pics attendus théoriquement pour une solution de NPs d'Or de 50 nm à 100 µg/L pour le MDG à un voltage de 69 V, une durée d'impulsion de 15 µs et à une fréquence de 1 Hz. Les erreurs sont l'écart-type (n=3).....	73
Tableau 19.	Intensité moyenne du signal obtenu d'un triplicata avec une solution de 500 µg/L de standard de calibration multi-éléments avec un voltage de 69 V, une durée d'impulsion de 15 µs et une fréquence de génération de goutte de 100 Hz pour le générateur de microgouttelettes.	75
Tableau 20.	Efficacité de transport du couplage du MDG à l'ICP-MS avec 0,10 L/min d'hélium et 0,80 L/min d'argon dans le bas de l'adaptateur pour une durée d'impulsion de 15 µs, un voltage de 69 V et une fréquence de 100 Hz.	77
Tableau 21.	Résumés des différents paramètres optimisés ou sélectionnés pour l'analyse de nanoparticules avec le générateur de microgouttelettes comme méthode d'introduction à l'ICP-MS.....	78
Tableau 22.	Résumé des tailles mesurées des nanoparticules d'or 0,1 µg/L de chez NanoComposix analysées en sp-ICP-MS avec le générateur de microgouttelettes dans une matrice d'eau ultra pure et l'efficacité de transport	80

Tableau 23. Résumé des tailles de 0,1 µg/L des nanoparticules d'or de chez NanoComposix analysées en sp-ICP-MS avec le générateur de microgouttelettes dans une matrice environnementale et l'efficacité de transport	83
Tableau 24. Valeurs de concentration de Ag ⁺ obtenues par ICP-MS permettant de déterminer le débit du MDG à 69 V et 100 Hz avec la technique des gouttes calculées par dilution d'une solution à concentration élevée.	92
Tableau 25. Efficacités de transport pour des débits d'argon dans le bas de l'adaptateur avec 0,00 et 0,05 L/min d'hélium dans le microdistributeur avec le deuxième adaptateur vertical	94
Tableau 26. Efficacités de transport pour des débits d'argon dans le bas de l'adaptateur avec 0,10 et 0,15 L/min d'hélium dans le microdistributeur avec le deuxième adaptateur vertical	95
Tableau 27. Efficacités de transport pour des débits d'argon dans le bas de l'adaptateur avec 0,20 et 0,25 L/min d'hélium dans le microdistributeur avec le deuxième adaptateur vertical	96
Tableau 28. Efficacités de transport pour des débits d'argon dans le bas de l'adaptateur avec 0,30 et 0,35 L/min d'hélium dans le microdistributeur avec le deuxième adaptateur vertical	97
Tableau 29. Efficacités de transport pour des débits d'argon dans le bas de l'adaptateur avec 0,40 et 0,45 L/min d'hélium dans le microdistributeur avec le deuxième adaptateur vertical	98
Tableau 30. Efficacités de transport pour des débits d'argon dans le bas de l'adaptateur avec 0,50 et 0,75 L/min d'hélium dans le microdistributeur avec le deuxième adaptateur vertical	99
Tableau 31. Intensité du signal obtenu avec une solution de 500 µg/L de standard de calibration multi-éléments avec un voltage de 69 V, une durée d'impulsion de 15 µs et une fréquence de génération de goutte de 100 Hz pour le générateur de microgouttelette.	100

Liste des abréviations, des sigles et des acronymes

MDG : Générateur de microgouttelettes (microdroplet generator)

ICP : Plasma d'argon à couplage inductif (*inductively coupled plasma*)

MS : Spectromètre de masse (*mass spectrometer*)

SP : Simple particule (*single particle*)

sp-ICP-MS : Spectrométrie de masse à plasma d'argon à couplage inductif à simple particule (*single particle inductively coupled plasma coupled with a mass spectrometer*)

NPs : Nanoparticules

NPAu : Nanoparticules d'or

PTFE : polytetrafluoroéthylène

cps : comptes par seconde

Remerciements

J'aimerais premièrement remercier mon directeur de recherche, professeur Kevin J. Wilkinson qui m'a accueilli dans son groupe de recherche en biophysicochimie de l'environnement. Travailler au sein de son laboratoire m'a permis de développer des connaissances, des habiletés ainsi que des aptitudes qui me serviront dans le futur autant au niveau personnel que professionnel. Un gros merci pour ton écoute, ton esprit d'observation, ta disponibilité, ta rigueur scientifique ainsi que ta grande compétence dans le domaine.

J'aimerais également remercier toutes les personnes qui font partie du groupe de recherche pour votre aide et vos encouragements. Un merci particulier pour Madjid Hadioui qui m'a donné beaucoup de temps et de conseils tout au long de la réalisation de mon projet de maîtrise. Je veux également remercier Laurie Fréchette-Viens, ma partenaire de bureau, qui m'a beaucoup aidé tout au long de ces deux années de travail.

Je veux aussi remercier Les Gringos, sans vous, mon parcours universitaire n'aurait pas été le même. Merci également au Resto-bar La Maisonnée qui a été pour nous, comme une deuxième maison pendant tant d'années. Un autre merci particulier aux Puravidanges, des relations exceptionnelles que j'aurais apprécié développer beaucoup plus tôt dans mon parcours universitaire.

Aux membres de l'association étudiante du département de chimie de l'Université de Montréal (AEDCUM) que j'ai eu la chance de côtoyer pendant mes 5 ans d'implications, je vous dis merci pour tout.

Merci à ma famille, de proche ou de loin, qui m'a toujours encouragée tout au long de mon parcours académique, rien n'aurait pu être possible sans vous. J'ai eu la chance d'avoir le support d'une mère et d'un père formidable, je vous en remercie énormément.

Finalement, un gros merci à ma copine Valérie Paquin qui m'a encouragé et supporté dans les moments les plus difficiles de mon parcours. Je suis chanceux de t'avoir comme partenaire de vie.

1. Introduction

1.1. Nanoparticules

Une nanoparticule (NP) est un assemblage d'atomes dont une dimension se situe entre 1 et 100 nanomètres [1]. L'utilisation de ces dernières a pris une importante croissance avec l'émergence des nanotechnologies. Par exemple, pour leurs propriétés absorbantes des rayons UVA et UVB, il est possible de retrouver des nanoparticules d'oxyde de titane ou d'oxyde de zinc dans de nombreuses crèmes solaires [2]. Les nanoparticules sont également utilisées dans de nombreux autres domaines tels que dans les emballages de nourritures [3]. De nombreuses nanoparticules organiques (protéines, polysaccharides, virus, etc.) et inorganiques (oxyde de fer, aluminosilicates, métalliques, etc.) peuvent être naturellement formées (e.g. l'érosion, les éruptions volcaniques, les feux de forêt, les processus microbiologiques) ou synthétiquement formées en laboratoire [4-6]. Les nanoparticules formées synthétiquement par différents procédés sont utilisées afin d'exploiter leurs différentes propriétés [7] dans les champs d'application diverses notamment en médecine [8], en science des matériaux [9], en production et stockage d'énergie [10] et plus encore. Plusieurs raisons expliquent leur grande utilisation dans de nombreux domaines et l'originalité de leurs propriétés chimiques [11], mécaniques [12] et optiques [13]. D'une part, l'effet de surface joue un rôle important puisqu'elles offrent un rapport surface/volume très élevé ce qui augmente leur réactivité chimique [14]. D'une autre part, elles sont intéressantes pour leur effet de confinement quantique, c'est-à-dire lorsque le mouvement des électrons est limité dans une ou plusieurs dimensions dues à la taille de la nanoparticule [15].

Avec leur production croissante, il est important de connaître le destin des nanoparticules au niveau environnemental. En effet, plusieurs d'entre elles se retrouvent dans l'eau, l'air ou les sols [16-18] et sont susceptibles d'agir comme polluant. Le comportement des nanoparticules dans l'environnement dépend de plusieurs facteurs physicochimiques qui ont été résumés dans la figure 1.

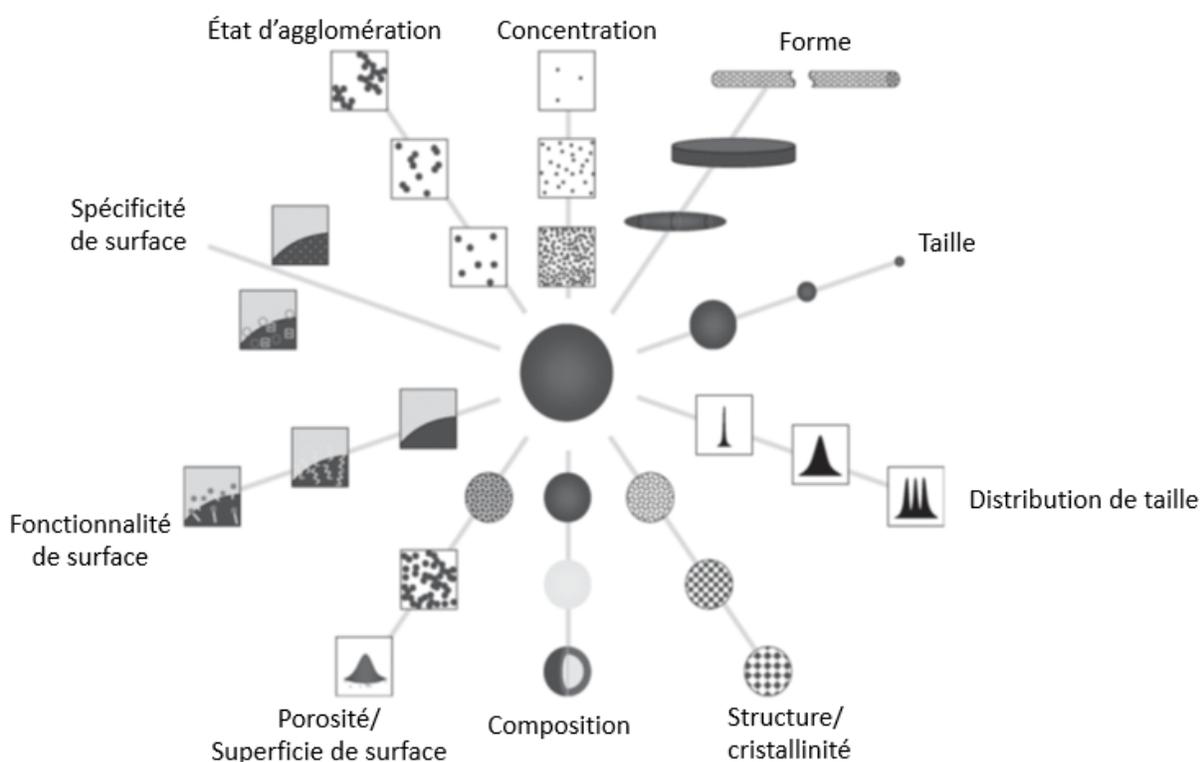


Figure 1. Différentes propriétés physicochimiques des nanoparticules qui peuvent influencer leur comportement dans l'environnement. Modifié de [19]

Parmi les facteurs précédents décrits dans la figure 1, la taille en est un très important puisqu'elle joue un rôle sur la mobilité des nanoparticules dans l'environnement [20, 21] en plus de la bioaccumulation [21-24], la toxicité [24, 25] et biodisponibilité [20, 25-27] chez un organisme donné. Plusieurs techniques ont été développées durant les dernières décennies afin de mesurer leurs tailles.

1.2. Caractérisation en taille des nanoparticules

Parmi les techniques qui existent pour déterminer la taille des nanoparticules, il est possible d'y retrouver premièrement la diffusion dynamique de la lumière (DLS). Le fonctionnement est le suivant : un faisceau lumineux éclaire un échantillon contenant des nanoparticules en solution et les fluctuations de la lumière causée par la présence des nanoparticules sont détectées avec un certain angle de diffusion. En mesurant le mouvement Brownien d'une particule, il est possible d'obtenir la taille de cette nanoparticule d'une taille de l'ordre du nm. Cette technique est utilisée notamment pour sa rapidité ainsi que pour sa simplicité lors de l'utilisation [28].

Deuxièmement, la microscopie à force atomique (AFM) est également largement utilisée. Cette technique analyse les surfaces des nanostructures et permet donc d'obtenir la topographie ainsi que la morphologie d'objets. Il est donc possible, en déposant des nanoparticules sur une surface lisse, de déterminer la taille de ces dernières. L'AFM utilise un cantilever avec une pointe très pointue qui balaye la surface d'un échantillon. En fonction de la distance entre la pointe et la surface, les forces d'attraction ou de répulsions font bouger le cantilever. En détectant les mouvements du cantilever, il est possible d'obtenir la topographie/morphologie de la surface. Cette technique est beaucoup utilisée dans le domaine de la chimie de surface et des nanomatériaux [29, 30]. La taille des nanoparticules mesurées peut être dans les centaines de nanomètres jusqu'à quelques nanomètres.

Troisièmement, une autre technique utilisée pour caractériser la forme d'un seul nanocristal ou d'une seule nanoparticule est la microscopie électronique à transmission (TEM) [31]. Le principe de cette technique est le suivant : l'échantillon est déshydraté sur une surface puis un faisceau d'électrons est transmis à travers ce dernier. Les interactions de ce faisceau avec l'échantillon, sont modifiées selon l'épaisseur, la densité électronique ou la nature chimique de l'échantillon, ce qui permettent de générer une image contrastée. Cette technique est faite sous vide et doit être interprétée adéquatement puisqu'il peut y avoir présence d'artéfacts. L'image permet donc d'obtenir des informations sur la taille et la forme des NPs pouvant aller jusqu'à 1 -10 nm [32].

Ce mémoire est focalisé sur une nouvelle technique pour déterminer la taille et le nombre des nanoparticules métalliques dans un échantillon, leur distribution de taille et leur stabilité [33, 34]. Elle est basée sur un appareil spectrométrie de masse à plasma d'argon à couplage inductif (ICP-MS) pour laquelle les mesures sont effectuées à très courts temps (μ s) (sp-ICP-MS : ICP-MS à simple particule). La taille des nanoparticules mesurées peut être de plusieurs centaines de nanomètres jusqu'à près de 10 nm pour certains éléments [35].

1.3. Spectrométrie de masse à plasma d'argon à couplage inductif pour l'analyse en taille de nanoparticules

La spectrométrie de masse à plasma d'argon à couplage inductif (ICP-MS) est une technique couramment utilisé pour faire l'analyse quantitative des métaux en analysant de nombreux éléments et leurs isotopes très rapidement [36]. Les limites de détection sont au-dessous du ng/L pour les ions métalliques. Il s'agit donc d'un excellent appareil pour des analyses de métaux [37-39].

La théorie ICP-MS se divise en sept grandes sections, soit les sept composantes principales par lesquelles un échantillon passe [40-42] : l'introduction de l'échantillon, la torche (plasma), l'interface, le guide d'ions, le séparateur de masses (i.e. quadripôle), le détecteur et finalement, le système d'acquisition de données pour le traitement des résultats.

Les échantillons analysés par ICP-MS sont généralement liquides et l'échantillon doit être **introduit** dans la torche sous forme de petites gouttelettes. Typiquement, un nébuliseur est utilisé pour former un aérosol dans une chambre de nébulisation ce qui permet aux plus petites gouttes d'être acheminé plus loin dans l'instrument par un gaz porteur, soit l'argon. Les gouttes entrent alors dans la torche où un **plasma** est produit. Le plasma d'argon est généré par une bobine autour de la torche. Cette bobine produit des radiofréquences et fournit l'énergie nécessaire à l'argon pour produire le plasma. Une fois dans le plasma à une température d'environ 6 000 °C, l'analyte est atomisé puis ionisé en phase gazeuse. L'analyte est maintenant chargé et les ions passent vers des interfaces à basse pression.

L'interface permet la transition entre la pression atmosphérique nécessaire pour le plasma et le vide créé pour le bon fonctionnement du spectromètre de masse. Elle diminue aussi drastiquement la température en agissant comme un système de refroidissement. Cette interface est constituée d'une série de cônes et de lentilles qui permettent de focaliser les ions en un faisceau droit, fin et linéaire. Les cônes servent aussi à réduire la divergence du faisceau d'ions lorsque ce dernier passe dans les cônes [43]. Cette série de cônes peut être constituée de deux ou trois cônes dépendamment des instruments.

L'hexapôle est une composante qui permet de séparer les ions du reste du faisceau. Le faisceau contient certaines espèces non ionisées ainsi que des photons qui peuvent diminuer la sensibilité de l'appareil. Une fois les ions séparés, ces derniers entrent dans le **quadripôle**. Les ions chargés sont séparés en fonction de leurs différents ratios masse sur charge (m/z) dans le quadripôle. Il est constitué de quatre tiges sur lesquels des voltages et radio fréquences sont appliqués et permet à un certain ratio masse sur charge de rester stable entre les tiges ce qui leur permettent de se rendre au détecteur. La figure suivante résume le fonctionnement d'un quadripôle.

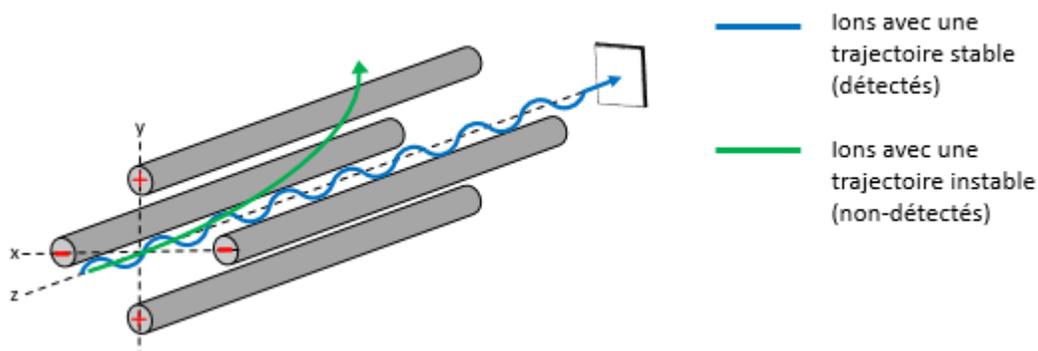


Figure 2. Schéma du fonctionnement d'un quadripôle dans un spectromètre de masse

Dans la figure 2 ci-dessus, la trajectoire en bleue représente les ions qui sont stables dans le quadripôle, c'est-à-dire les ions qui se rendent au détecteur et pourront être analysés. Cependant, la trajectoire en vert correspond à tous les autres ratios masse sur charge et est éjectée.

Le **détecteur**, soit un multiplicateur d'électrons, permet d'amplifier le signal obtenu afin de générer un signal électrique mesurable. Le principe est le suivant : un ion frappe la première dynode, puis des électrons sont éjectés sur la deuxième dynode qui fait éjecter encore plus d'électrons vers la troisième dynode et ainsi de suite. Le signal est alors transformé en voltage et devient alors assez élevé pour être collecté par l'anode puis mesuré.

Une fois que l'échantillon a parcouru toutes les composantes de l'appareil, la dernière étape consiste à l'**interprétation** des résultats. Dans l'interprétation des résultats, il est possible de déterminer les limites de détection pour un analyte selon un étalonnage, de discuter de la précision et l'exactitude des résultats et plus encore. Pour la technique du sp-ICP-MS, cette interprétation des résultats est particulière et est expliquée avec la théorie de cette technique dans la section suivante.

1.4. Théorie de la technique du SP-ICP-MS

L'utilisation de la technique en mode « simple particule » d'où sp-ICP-MS, a été proposé pour la première fois en 2003 par Degueldre et Favarger [44]. La théorie du sp-ICP-MS repose sur le fait qu'une particule, lorsqu'elle passe dans l'ICP-MS, produit un nuage d'ions qui frappent le détecteur donnant lieu à un pulse d'ions. Ce nuage d'ions produit un signal qui se démarque du bruit de fond où l'intensité d'un pic est proportionnelle à la masse atomique de l'élément ainsi qu'au nombre d'ions présents dans la nanoparticule (figure 3).

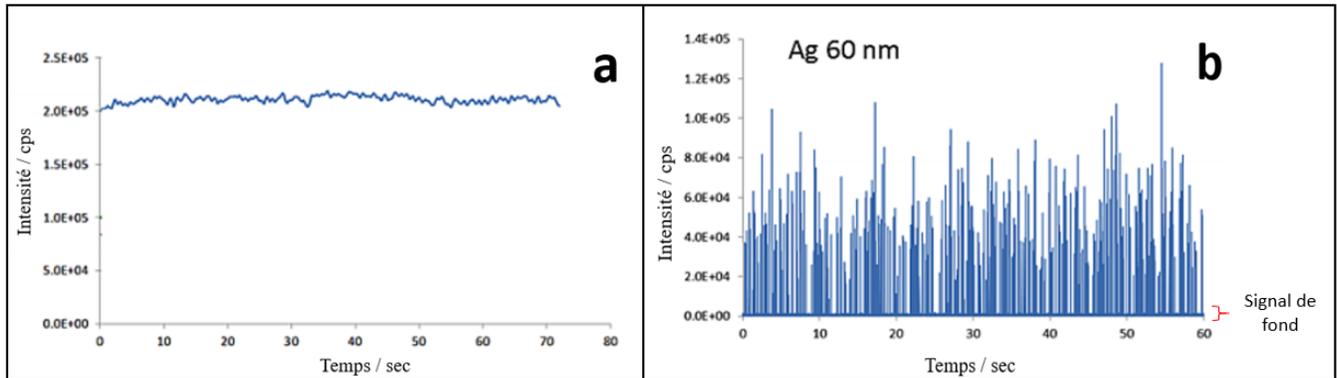


Figure 3. Signal obtenu en a) sur 80 secondes mesuré pour une analyte dissoute en solution et en b) sur 60 secondes mesuré pour une solution de nanoparticules d'argent ayant un diamètre de 60 nm. Modifié de [45].

Sachant que cette technique nécessite l'analyse de nanoparticules individuellement, il est primordial d'avoir une concentration suffisamment diluée pour que les nanoparticules introduites atteignent le détecteur de manière séquentielle (i.e. séparément) ou que la détection est suffisamment rapide pour distinguer les particules qui sont séparées de seulement quelques microsecondes. La figure 3a permet de voir le signal obtenu pour une analyte sous forme dissoute sans la présence de nanoparticules [46]. La figure 3b représente l'analyse d'une solution de nanoparticule d'argent de 60 nm où les nuages d'ions provenant des nanoparticules produisent des pics qui se démarquent du signal de fond bas du graphique. Ce signal de fond est visible dans la figure 3b et se situe dans le bas complètement du graphique et est environ de l'ordre de $2,0 \text{ E } +03$ cps.

Il est possible de déterminer la relation entre le signal R généré par la nanoparticule et la quantité en masse d'un élément M (C^M) qui est introduit dans l'ICP-MS [33] :

$$R = B_{\text{intro}} B_{\text{ICPMS}} B_M C^M \quad \text{Eq. (1)}$$

où $B_{\text{intro}} = \eta_{\text{neb}} Q_{\text{sam}}$ et η_{neb} représente l'efficacité de nébulisation au niveau du système d'introduction en pourcentage et Q_{sam} est le débit d'introduction de l'échantillon en mL/min. B_{intro} est donc en % mL/min. B_{ICPMS} est l'efficacité de détection et se définit comme étant le rapport du nombre d'ions détecté sur le nombre d'atomes introduit dans l'ICP-MS et prend en compte le processus d'ionisation, les pertes dues à l'interface de l'appareil et la transmission vers le spectromètre de masse. B_{ICPMS} est donc en pourcentage. Finalement, $B_M (= A_{\text{Av}}/M_M)$ représente la contribution de l'élément aux signaux produits, c'est-à-dire A est l'abondance isotopique de l'élément, N_{Av} est le nombre d'Avogadro et M_M la masse atomique de l'élément. B_M est donc en atomes/masse atomique de l'élément. En considérant

les nanoparticules sphériques, solides et en suspension en solution, il est possible d'utiliser l'équation suivante afin de déterminer la concentration massique des nanoparticules C_{NP}^M :

$$C_{NP}^M = \frac{4}{3} \pi \rho \left(\frac{d}{2}\right)^3 X_{NP} N_{NP} \quad \text{Eq. (2)}$$

où d et ρ sont respectivement le diamètre et la densité de la nanoparticule. X_{NP} représente la fraction molaire de l'élément dans la nanoparticule et N_{NP} est la concentration de nanoparticules en nombre en solution en particules/mL. Il est possible de combiner l'équation (1) et l'équation (2) pour mettre en relation les propriétés de la nanoparticule et la nébulisation du système d'introduction :

$$R = B_{\text{intro}} B_{\text{ICPMS}} B_M B_{NP} N_{NP} \quad \text{Eq. (3)}$$

où les propriétés de la NP ont été remplacées par B_{NP} ($= 3/4\pi\rho(d/2)^3 X_{NP}$) et l'unité B_M est en unité de masse. Il est possible d'utiliser l'équation (4) afin d'exprimer la fréquence de nanoparticules détectées (f_{NP}) qui correspond aux flux de nanoparticules qui se rendent au plasma (Q_{NP}) en nombre de particules/min :

$$f_{NP} = Q_{NP} = \eta_{\text{neb}} Q_{\text{sam}} N_{NP} \quad \text{Eq. (4)}$$

Lorsqu'une mesure est effectuée en mode transien, cette dernière dure un certain temps, soit le temps d'acquisition (t_a). Pour une solution suffisamment diluée, il est possible d'obtenir une lecture qui correspond à une nanoparticule par temps d'acquisition ($\eta_{\text{neb}} Q_{\text{sam}} N_{NP} t_a = 1$). Par conséquent, la valeur de R_{NP} ($= B_{\text{ICPMS}} B_M B_{NP}$) peut être déterminée à partir de l'intensité du signal obtenu dans un seul temps d'acquisition.

$$R_{NP} = \frac{1}{6} \pi \rho X_{NP} B_{\text{ICPMS}} B_M d^3 \quad \text{Eq. (5)}$$

Il est également possible d'exprimer l'équation 5 en relation avec la masse en grammes de la nanoparticule :

$$r_{NP} = B_{\text{ICPMS}} B_M m_{NP} \quad \text{Eq. (6)}$$

Les équations 4 à 6 sont considérées comme étant les équations fondamentales expliquant le principe derrière la technique du sp-ICP-MS [33]. À l'aide de ces dernières, il est possible de prendre les données obtenues par l'analyse et de calculer une distribution de taille des nanoparticules. Pour ce faire, une calibration doit être préalablement effectuée. La première méthode de calibration consiste

à utiliser des standards de différentes tailles de la nanoparticule à analyser et de rapporter les différentes tailles en fonction de l'intensité du signal obtenue pour chacune d'elles [41]. Une deuxième méthode consiste à utiliser des solutions aqueuses de l'analyte et de rapporter l'intensité du signal obtenu en fonction des différentes concentrations. Cette méthode repose sur le fait qu'une fois rendu dans le plasma, le nuage d'ions généré par la nanoparticule se comporte sensiblement comme la forme ionique en solution. La taille de la nanoparticule peut alors être déterminée mathématiquement à l'aide de la masse atomique de l'élément. Toutefois, cette méthode nécessite de connaître l'efficacité de transport de l'échantillon qui est normalement déterminé à l'aide d'un standard de nanoparticules à concentrations et tailles connues [33].

Limites de détection (taille minimum qui peut être détectée)

Pour une analyse sp-ICP-MS, deux facteurs sont importants pour la détermination en taille des nanoparticules. D'une part, il est nécessaire d'avoir une concentration en nombre de NPs suffisamment élevée afin d'obtenir une distribution de taille statistiquement représentative de la solution. D'une autre part, il est également nécessaire d'avoir un nuage d'ions suffisamment dense (riche en ions) afin que les pics soient mesurables en se démarquant du signal de fond. Ce deuxième facteur définit la limite de détection en taille des nanoparticules et est en relation avec le rapport de l'intensité du signal sur son bruit. En effet, la limite de détection en taille (LoD_{taille}) est donnée à l'aide de l'équation (7) [33].

$$LoD_{taille} = \left(\frac{18\sigma_B}{\pi \rho_{BNP} B_{ICPMS} B_M} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. (7)}$$

où σ_B est l'écart-type du signal continu généré par le bruit de fond. Il est possible de remarquer dans l'équation (7) que la limite de détection en taille dépend de l'efficacité de détection. Afin d'augmenter cette efficacité, les conditions d'ionisation doivent être optimisées pour chaque élément analysé et l'optimisation de la transmission des ions à travers l'instrument peut également être augmentée grâce à différentes composantes instrumentales.

La figure 4 permet d'obtenir un ordre de grandeur des différentes tailles qui sont possibles d'être analysées en fonction de la composition des nanoparticules. Ces valeurs ont été calculées grâce à l'équation 7, en utilisant l'eau Milli-Q pour évaluer le bruit de fond de l'appareil. Pour les éléments étudiés, les NPs de talure (Ta) sont ceux avec les limites de détection les plus faibles et à l'autre extrême, les NPs de silicium (Si) ont ceux ayant les limites de détections les plus élevées. Il est possible

temps de repos est appelé « acquisition rapide de données continue » [49, 50]. Comme la durée du signal généré par une nanoparticule est dans les centaines de microsecondes [47, 48], il est possible d'utiliser un temps d'acquisition suffisamment petit afin d'obtenir plusieurs mesures pour une même nanoparticule. La figure 5 suivante permet de visualiser comment la définition des pics est obtenue avec de petits temps d'acquisition et aucun temps de repos.

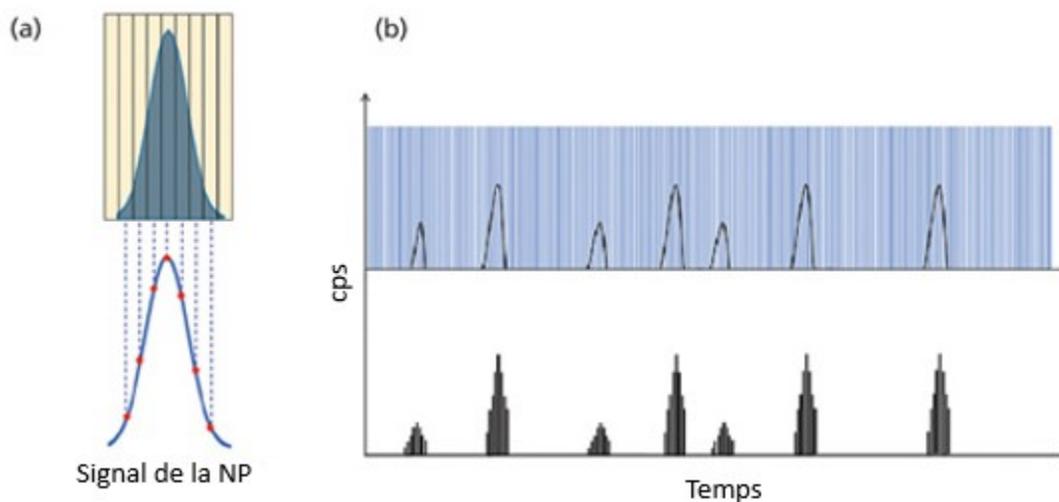


Figure 5. Effet de plusieurs mesures à des temps d'acquisitions courts pour a) une seule particule et b) pour plusieurs nanoparticules lors d'une analyse. Modifié de[51].

La figure 5a permet de visualiser comment il est possible de mieux définir les pics obtenus par de courts temps d'acquisition. La figure 5b représente le signal obtenu par l'ICP-MS lors d'une analyse de plusieurs nanoparticules successives. À l'aide des équations (4) à (6), le signal obtenu permet de déterminer la taille de la nanoparticule ainsi générant une distribution de taille.

1.5. Méthodes d'introduction d'un ICP-MS

Les échantillons analysés par un ICP-MS peuvent être introduits sous différentes formes, soit sous forme d'une vapeur, d'un aérosol ou à l'état solide ou liquide [52]. La méthode d'introduction à l'état liquide est la plus communément utilisée lors des analyses en ICP-MS. La taille maximale de NPs est limitée par la chambre de nébulisation où les plus grosses particules ne sont pas mesurées suite à la sédimentation des plus grosses gouttes ($> 8 \mu\text{m}$) [19, 53, 54] dans la chambre de nébulisation [47].

Dans la méthode conventionnelle, de petites gouttes de solvant contenant l'analyte sont générées par un nébuliseur et sont envoyées dans une chambre de nébulisation où la séparation entre les petites et les grosses gouttes se fait. Les plus petites gouttes ($< 8 \mu\text{m}$) sont acheminées dans le plasma à l'aide

d'un gaz porteur, soit l'argon [55] en forme d'aérosol et les grandes gouttes sédimentent avant leur introduction. La séparation des petites et des grosses gouttes est très importante puisque les plus grosses gouttes influencent les propriétés du plasma. En effet, elles peuvent faire diminuer la température de même que le taux d'ionisation, l'atomisation, la vaporisation, etc. des analytes et donc, faire varier la stabilité du signal obtenu par l'instrument [56].

Nébuliseur

Dans la famille des nébuliseurs, deux différents types se démarquent, soit les nébuliseurs ultrasoniques et les nébuliseurs pneumatiques. Les nébuliseurs pneumatiques sont les plus communément utilisés et deux différentes configurations sont possibles, soit la configuration concentrique ou la configuration à flux transversal. Ces deux différentes configurations sont visibles à la figure 6.

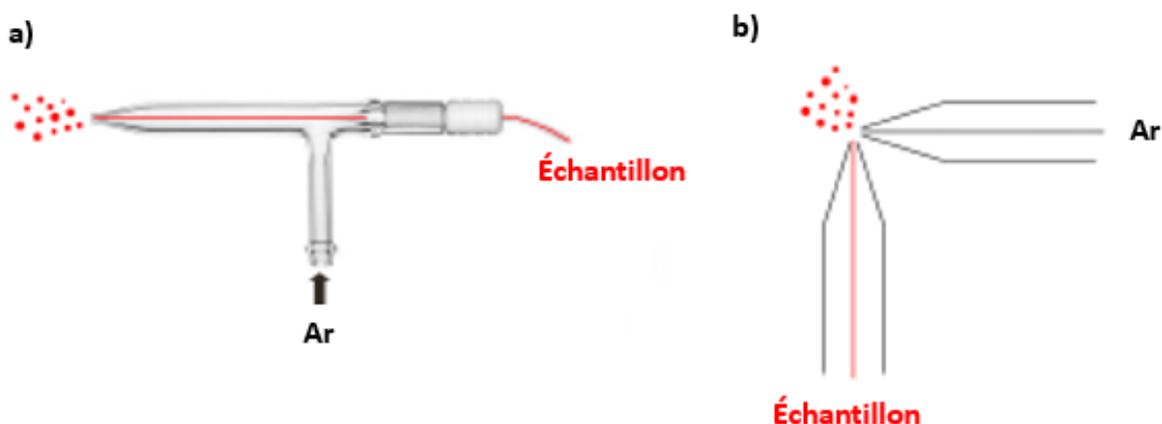


Figure 6. Schéma de la configuration des nébuliseurs pneumatiques en a) concentrique et en b) à flux transversal. Modifié de [57].

Pour le nébuliseur pneumatique en configuration concentrique (figure 6a), l'échantillon passe dans un capillaire qui est entouré d'un gaz et qui pousse dans la même direction. À la sortie du capillaire, l'échantillon entre en contact avec le gaz ce qui forme un nuage de goutte contenant l'analyte. Cette configuration concentrique permet d'obtenir une relativement bonne stabilité ainsi qu'une bonne sensibilité pour des matrices relativement simples [56-59].

Contrairement à la configuration concentrique, dans un nébuliseur à flux transversal, le gaz et l'échantillon entrent en contact perpendiculairement (figure 6b). Cette configuration de nébuliseur

produit des gouttes généralement plus grosses qu'en configuration concentrique. L'efficacité de transport est donc généralement plus faible pour ce type de nébuliseur [56, 57, 59, 60].

Chambre de nébulisation

Une chambre de nébulisation est l'endroit dans laquelle les petites des grosses gouttes sont séparées. Deux différents types sont couramment utilisés, soit la chambre de nébulisation cyclonique et la chambre de nébulisation Scott à double passage qui peuvent être couplés autant à des nébuliseurs concentriques ou à flux transversal. La figure 7 présente deux exemples ces différentes chambres de nébulisation qui sont, dans ce cas-ci, adaptées pour un nébuliseur concentrique.

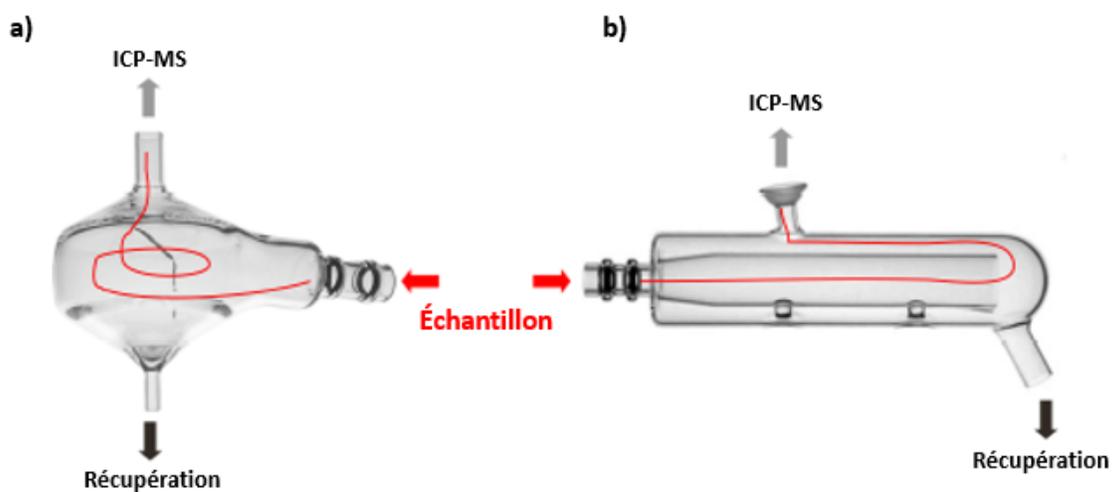


Figure 7. Schéma d'une chambre de nébulisation en a) cyclonique et en b) Scott à double passage. Modifié de [57].

Pour une chambre de nébulisation cyclonique, l'argon introduit à l'intérieur de la chambre crée un vortex qui monte vers le haut (figure 7). Lorsque les gouttes entrent dans ce dernier, les plus grosses frappent les parois et sont emmenées dans la récupération. Toutefois, les plus petites gouttes, quant à eux, sont emmenées par le vortex, montent puis se rendent dans l'ICP-MS [57, 61, 62]

Le deuxième type de chambre de nébulisation, soit la Scott à double passage, est constituée de deux tubes concentriques, un plus petit à l'intérieur de l'autre avec son extrémité ouverte (figure 7b). Une fois l'échantillon dans le premier tube concentrique, il est poussé par l'argon jusqu'à son extrémité où les gouttes sont séparées. D'une part, les petites gouttes sont emmenées par le gaz porteur vers le haut où ils iront dans l'ICP-MS. D'une autre part, les plus grosses gouttes frappent les parois et seront récupérées [53, 57, 62].

1.5.1. Problématique de la détermination de l'efficacité de transport avec les méthodes d'introduction conventionnelles.

Comme l'explique la théorie dans la section 1.5.1, la séparation des petites et des grosses gouttes dans la chambre de nébulisation donne souvent lieu à une grande perte de l'échantillon et donc, seulement une petite quantité de l'échantillon se rend dans la torche (plasma). Effectivement, l'utilisation d'un nébuliseur et d'une chambre de nébulisation permet d'atteindre une efficacité de transport se situant autour de 5 % [63-65]. En se référant à l'équation 1, la valeur de l'efficacité de transport est très importante pour calculer la concentration des nanoparticules et donc, nécessite une grande précision. La détermination de l'efficacité de transport introduit aussi une source d'erreur supplémentaire lors du calcul de la taille des nanoparticules [57, 66, 67].

1.6. Théorie sur le générateur de microgouttelettes

Afin d'éviter les problématiques décrites ci-haut, il est possible d'utiliser un générateur de microgouttelettes qui permet d'avoir une efficacité de transport de près de 100 % [57, 66, 68, 69]. Il s'agit d'un instrument capable de générer des gouttes monodisperses. Cette technologie sans contact est basée sur la technologie d'impression à jet d'encre piézo-électrique et permet de générer une seule ou une série de gouttes d'un liquide. Le schéma de la tête du micro-distributeur permet de mieux comprendre le fonctionnement de cette technologie (figure 8).

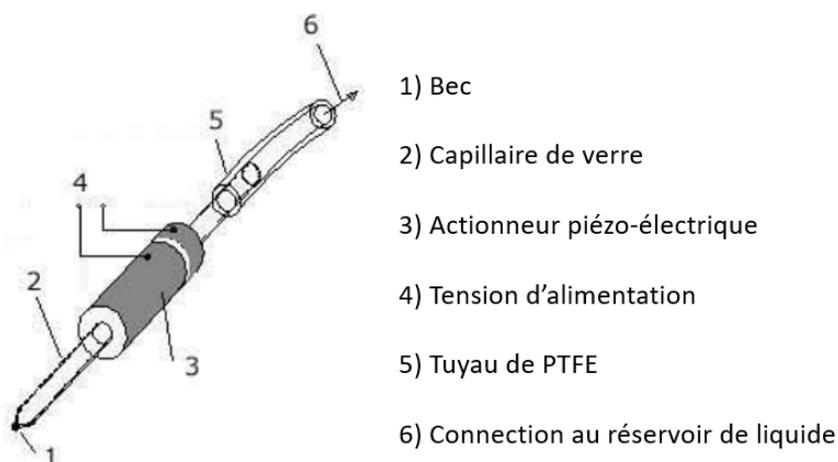


Figure 8. Schéma de la tête du micro-distributeur du générateur de microgouttelettes [70]

Le micro-distributeur constitue la tête de l'instrument qui génère les gouttes (figure 8). Quant à lui, le MDG fait référence à l'instrument complet incluant le boîtier, le micro-distributeur, l'électronique,

etc. Le micro-distributeur est principalement composé d'un capillaire de verre (2) qui se termine par un bec pointu avec une petite ouverture (entre 30 et 100 μm) (1). Cette ouverture permet au liquide de sortir du capillaire et de former les gouttes. À l'autre extrémité de ce capillaire se situe un tuyau de polytetrafluoroéthylène (PTFE) (5) qui connecte le réservoir de liquide de l'échantillon (6) au micro-distributeur. Autour de ce capillaire se trouve un actionneur piézo-électrique (3) alimenté par une source de voltage (4). Cette dernière génère de courtes impulsions électriques qui sont converties en courtes impulsions de pression, ce qui permet de générer un jet de liquide. L'effet de ces impulsions de pression se fait ressentir dans le capillaire, et ce, jusqu'à l'extrémité du bec. Après que le liquide soit éjecté du capillaire par le bec, la pression à l'intérieur du capillaire diminue considérablement ce qui décélère rapidement la vitesse du jet de liquide. À partir de ce jet de liquide, dû à la force d'inertie ainsi qu'à la tension de surface, un petit volume de liquide se sépare du jet et forme une gouttelette. Le reste du jet de liquide est alors rétracté dans le capillaire par le bec et y oscille jusqu'à ce que la perte d'énergie par frottement amène le liquide au repos. Finalement, le volume éjecté par le bec est rempli à partir du réservoir de liquide dû aux forces capillaires. Cette technologie permet de générer des gouttes monodisperses avec une erreur sur le volume de moins de 1 % [70]. Visuellement, la formation d'une gouttelette se fait de la façon suivante.

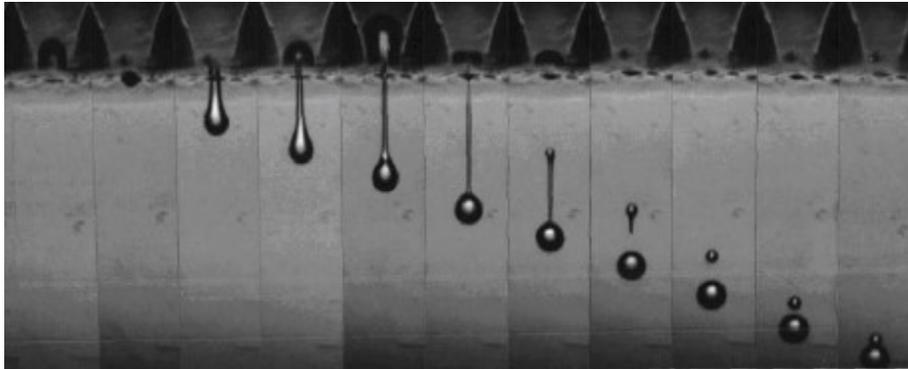


Figure 9. Étapes de formation d'une gouttelette sortant du micro-distributeur d'un générateur de microgouttelettes [70]

La taille et la vitesse des gouttes générées dépendent de plusieurs paramètres tels que le type de micro-distributeur utilisé et les paramètres intrinsèques appliqués. Par exemple, le diamètre du bec joue un rôle important dans la taille des gouttes. D'une part, plus le diamètre du bec est petit, plus les gouttes générées peuvent être petites et vice-versa. D'autre part, plus le diamètre du bec est petit, plus il est facile de le bloquer. Il est donc nécessaire de prendre les précautions quant aux liquides introduits dans le micro-distributeur. Les échantillons ayant une matrice complexe telle que les échantillons

environnementaux doivent être adéquatement dilués et filtrés afin d'éviter un blocage du bec. Un autre paramètre qui varie dans les différents types de micro-distributeur, est l'entrée de gaz qui permet aux gouttes générées d'être transportées par un gaz porteur à leur sortie.

2.4.2. Paramètres du générateur de microgouttelettes

Voltage

Le voltage est celui appliqué à l'actionneur piézo-électrique et qui transformera la tension électrique en mouvement mécanique. Ce mouvement mécanique engendre une augmentation de la pression dans le capillaire contenant le liquide. La valeur du voltage peut être positive ou négative. Elle impacte la valeur de la pression appliquée et joue alors un rôle dans l'accélération du liquide et donc, la vitesse de la goutte à sa sortie. La valeur nécessaire dépend de beaucoup de caractéristiques telles que la viscosité du liquide, la tension de surface, mais aussi du type de micro-distributeur. Le contrôle positif ou négatif du voltage jumelé à une durée d'impulsion se comporte de manière très différente en ce qui concerne la formation des gouttes, mais le résultat demeure le même. Dans le cas d'une valeur positive de voltage, l'actionneur piézo-électrique se contracte ce qui provoque une augmentation de la pression à l'intérieur du capillaire qui accélère le liquide. Lorsqu'une valeur négative de voltage est appliquée à l'actionneur piézo-électrique, ce dernier prend de l'expansion ce qui mène à une diminution de la pression à l'intérieur du capillaire.

Durée d'impulsion

Le contrôle positif est décrit comme étant une durée d'impulsion avec une valeur de voltage positive. Dans le cas d'une valeur positive de voltage, plus la durée d'impulsion est courte, plus les gouttes générées sont petites. Lorsqu'une valeur négative de voltage est appliquée, l'actionneur piézo-électrique se contracte seulement pour revenir à l'équilibre lorsque l'impulsion est terminée ce qui génère une impulsion de basse pression. L'impulsion de pression se produit donc après l'impulsion électrique et non pas en même temps comme dans le cas du contrôle positif. De ce fait, il y aura interférence entre les impulsions de pression et la vibration du liquide au bout du bec. La conséquence engendrée par cette interférence est la formation des gouttes; il y aura une génération de gouttes seulement lorsqu'un chevauchement positif des pressions se produit. Il est très long et très complexe de déterminer les différents voltages pour lesquelles ces chevauchements sont positifs. Le contrôle négatif est donc considéré beaucoup plus difficile à opérer.

Fréquence

La fréquence est le paramètre qui permet de déterminer le nombre de gouttes générées sur une certaine période de temps. Dans ce cas, la fréquence se calcule en hertz et donc, il s'agit du nombre de gouttes générées par seconde. La valeur de la fréquence peut varier de 1 à 6000 Hz.

2.4.3. Modes de fonctionnement

Le générateur de microgouttelettes peut fonctionner sous deux modes différents, soit le mode à simple impulsion ou à triple impulsion. Le mode à simple impulsion est beaucoup plus facile d'utilisation et demande moins de temps pour déterminer les paramètres idéaux pour l'obtention d'une goutte monodisperse et sphérique [71]. Cependant, l'utilisation du mode à triple pulse permet d'obtenir des gouttes ayant un volume 50% plus petit qu'en mode simple impulsion. Le mode à simple impulsion fonctionne seulement par une impulsion rectangulaire caractérisée par un seul voltage (U) appliqué sur une certaine période appelé durée d'impulsion (P). Pour le mode à triple impulsion, il s'agit d'une série de plusieurs impulsions rectangulaires avec des délais (D) différents et des voltages différents pour totaliser 9 différents paramètres à optimiser. Le mode triple pulse est représenté dans la figure 10.

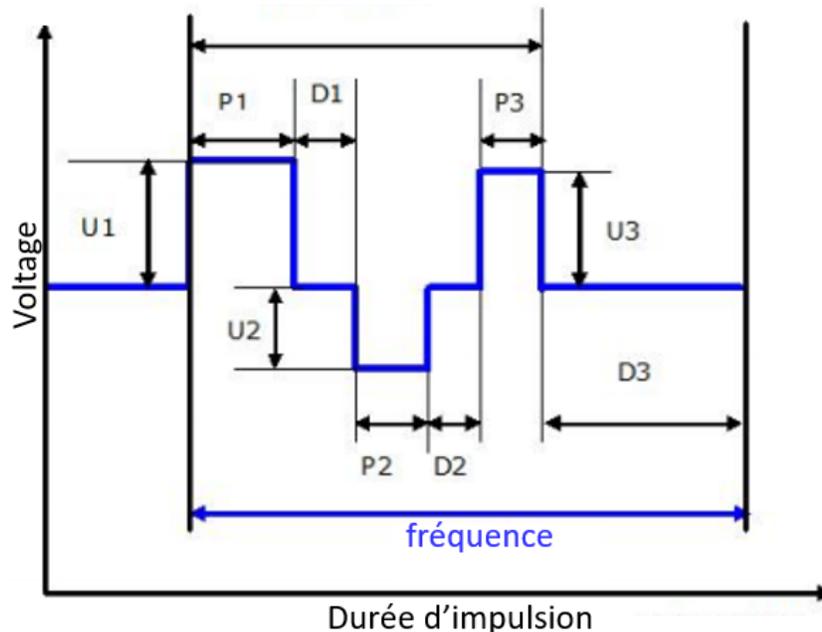


Figure 10. Description du fonctionnement du mode triple pulse d'un générateur de microgouttelette où U sont les voltages appliqués, P les durées des pulsations et D , les délais entre chaque pulsation.

1.7. Le MDG comme méthode d'introduction à l'ICP-MS

L'utilisation d'un générateur de microgouttelettes (MDG) comme méthode d'introduction permet de répondre aux problématiques des nébuliseurs et chambres de nébulisation présentées à la section 1.5.2. en lien avec l'efficacité de transport. Cette nouvelle méthode permet d'atteindre une efficacité de transport de près de 100 % [57, 66, 72]. Par conséquent, les sources d'erreur sur les calculs sont diminuées et la stabilité du signal est augmentée. Afin d'y arriver, des groupes de chercheurs ont utilisé différents adaptateurs pour coupler le générateur de microgouttelettes et l'ICP-MS (figure 11).

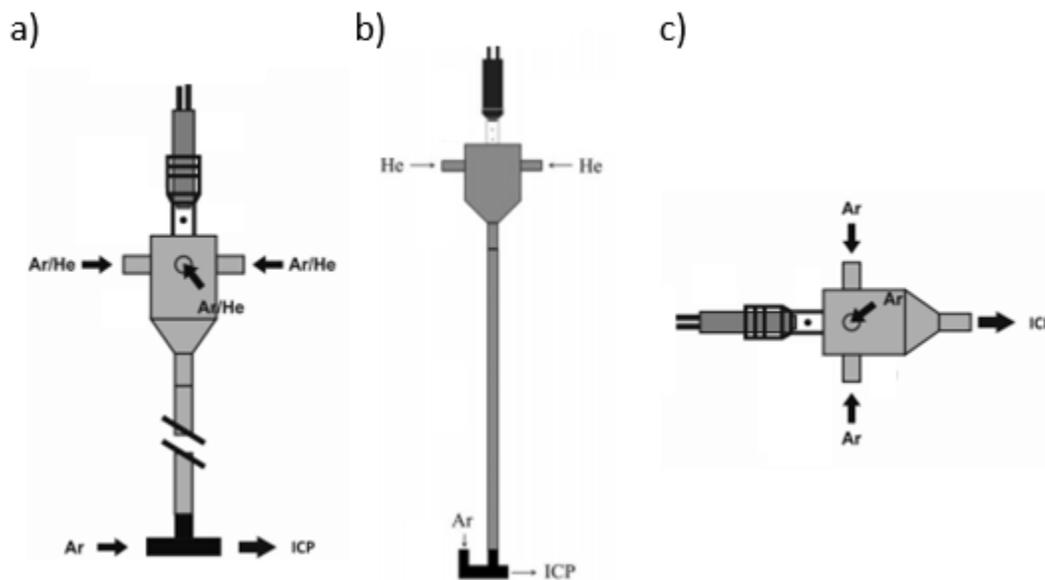


Figure 11. Exemple d'adaptateurs pour le couplage d'un MDG à un ICP-MS : a) un adaptateur vertical à quatre entrées de gaz, en b) un adaptateur vertical à 2 entrées de gaz et en c) un adaptateur horizontal avec quatre entrées de gaz [57, 66, 69].

Comme il est possible de voir, il y a plusieurs différences entre les différents adaptateurs proposés dans la littérature. Tout d'abord, les adaptateurs A et B sont semblables avec une longueur totale de tube de 35 cm et ayant une longueur totale d'environ 43 cm en étant tous les deux verticaux. Cependant, l'adaptateur A présente quatre entrées de gaz dans le haut contrairement à seulement deux dans l'adaptateur B. De plus, dans le bas des adaptateurs, un angle de 90 degrés est visible sur l'adaptateur B contrairement à l'adaptateur A pour la connecter l'argon. En ce qui concerne l'adaptateur C, il se différencie des deux autres principalement par sa longueur et son orientation. En effet, sa longueur de tube est d'environ 7 cm et sa longueur total de 15 cm. De plus, sont orientation est horizontale plutôt que verticale. Encore sur la figure 11, il est possible de remarquer que différents gaz sont utilisés, soit de l'argon, de l'hélium ou même un mélange des deux. Ensemble, les paramètres

les différenciant, soient la longueur, la nature des gaz, le nombre d'entrées de gaz ou même l'orientation sont donc les paramètres importants pour la confection des adaptateurs.

1.8. Objectif

L'objectif principal de ce mémoire était de coupler un générateur de microgouttelettes à un appareil de spectrométrie de masse à plasma d'argon à couplage inductif pour utilisation avec la SP-ICP-MS. Pour assurer son optimisation, un pourcentage d'efficacité de transport de 100% est visé, tout en maintenant une bonne intensité de signal. Plusieurs étapes décrivent le chemin effectué afin d'accomplir cet objectif principal :

Un des premiers buts du travail était de déterminer un ensemble de paramètres permettant d'obtenir des gouttes monodisperses à l'aide du générateur de microgouttelettes. Pour ce faire, il fallait vérifier différents voltages combinés à différentes durées d'impulsion.

Deuxièmement, il fallait mesurer les différents débits générés par l'ensemble de paramètres. Pour ce faire, comme les débits obtenus se situent à l'échelle du microlitre et du nanolitre par minute, il fallait déterminer des techniques qui permettent de calculer avec précision le débit.

Troisièmement, il était nécessaire à vérifier l'influence de certains paramètres sur les valeurs des débits générées. Deux principaux paramètres étaient à vérifier, soit la variation de la fréquence du générateur de microgouttelettes et la variation du débit d'hélium. Cette étape permettait de s'assurer de la précision et de l'exactitude du débit calculé précédemment.

Quatrièmement, cette étape consistait à confectionner l'adaptateur idéal pour jumeler le MDG à l'ICP-MS. Deux types d'adaptateurs pouvaient être confectionnés, soit des adaptateurs horizontaux et verticaux. Le but était de confectionner un adaptateur jumelé aux bons paramètres du MDG qui permet à la totalité de l'échantillon de se rendre dans l'ICP-MS. Cette étape a été basée sur les différents adaptateurs proposés dans la littérature vus à la section 1.7.

Cinquièmement, il fallait calculer l'efficacité de transport avec le montage idéal puis faire varier le débit des différents gaz du montage pour déterminer quels paramètres permettent d'obtenir une efficacité de transport de 100%.

Sixièmement, avec les différentes conditions de débits optimisés, il fallait déterminer avec quels

paramètres l'intensité du signal est la plus élevée afin d'obtenir la meilleure sensibilité possible. Pour y arriver, les paramètres intrinsèques de l'ICP-MS ont été optimisés avec chaque débit.

Septièmement, une analyse de nanoparticules a été réalisée afin de caractériser leur taille. Il a donc été possible de faire la comparaison des tailles avec les deux méthodes d'introduction, soit avec la méthode d'introduction conventionnelle ainsi qu'avec le générateur de microgouttelettes.

Huitièmement et finalement, la dernière étape consistait à prouver la faisabilité d'une analyse MDG-sp-ICP-MS dans une matrice environnementale en utilisant soit de l'eau de lac ou de rivière et en analysant des nanoparticules ajoutées.

2. Matériels et méthodes

2.1. Détermination des paramètres du MDG

Tout d'abord, le générateur de microgouttelettes utilisé a été le modèle MD-E-3000 de *Microdrop Technology*. Cet appareil permet de dispenser des gouttes d'un volume de 20 pL à 380 pL pour des solutions ayant une viscosité allant de 0,4 à 10 000 mPas à une vitesse de sortie d'environ 2 – 3 ms⁻¹ [70].

Plusieurs types de micro-distributeur existent et ils ont tous des particularités différentes qui permettent de réaliser des applications différentes en fonction des besoins de l'utilisateur. Afin d'utiliser le MDG comme méthode d'introduction à l'ICP-MS, il a été nécessaire d'avoir une entrée de gaz dans le haut du micro-distributeur qui sert de gaz porteur. Le modèle MD-K-150 est le seul qui contient une entrée de gaz et donc, il s'agit du type de micro-distributeur qui a été utilisé. Le chauffage de la tête ou de tout le micro-distributeur n'était pas nécessaire pour l'application désirée. Due à sa complexité d'utilisation et d'optimisation expliquée à la section 1.6., le mode triple impulsion n'a pas été utilisé [66, 68, 73].

Tel qu'expliqué, il fallait une durée d'impulsion relativement courte ce qui permet d'obtenir des gouttes plus petites quand le MDG est utilisé comme méthode d'introduction à l'ICP-MS. Cette durée d'impulsion devait venir en pair avec une bonne valeur de voltage. Les durées d'impulsion du MDG peuvent varier de 1 à 200 µs et le voltage peut varier de -250 V à +250, cependant, comme le contrôle positif est le plus facile d'utilisation, les gouttes ont été générées avec des voltages variant entre +1 V à +250 V. Il a fallu faire varier la durée d'impulsion et le voltage afin d'obtenir des gouttes sphériques et monodisperses, sans la présence de gouttes satellites.

2.1.1. Visualisation des gouttes par caméra CCD

Afin de vérifier si l'optimisation de formation des gouttes, il a été possible de vérifier visuellement les gouttes à l'aide d'une caméra CCD (modèle MQ013MG-E2 de la compagnie *XIMEA GmbH*) et d'un montage approprié (modèle MD-Z-801 avec la lumière intégrée de modèle MD-O-505 de *Microdrop Technology*). Le montage correspondant à ce modèle est visible dans la figure 12 suivante.

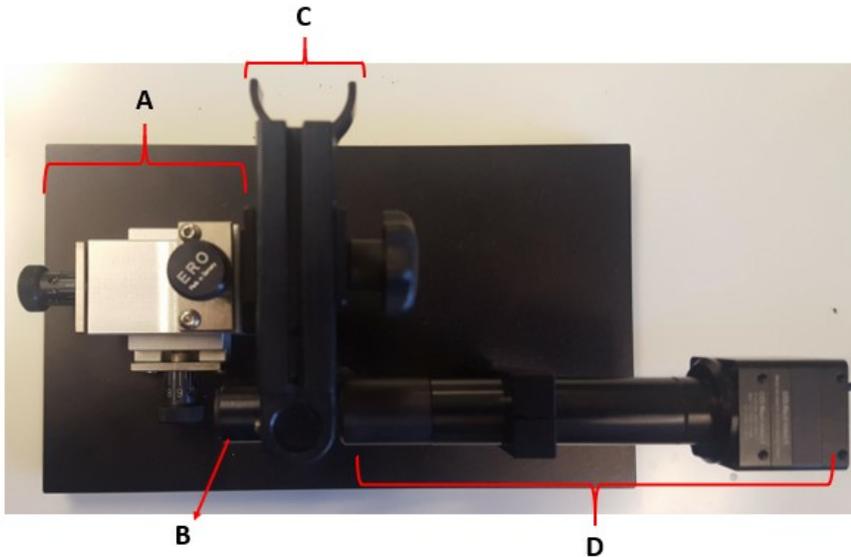


Figure 12. Montage permettant de visualiser les gouttes du MDG où A) le système d'alignement, B) la lumière, C) l'adaptateur et D) la caméra.

Dans la figure 12, A est le système d'alignement très sensible qui permet de bouger le micro-distributeur en X, en Y et en Z, B est la lumière clignotante permettant de voir les gouttes, C est l'adaptateur qui maintient le micro-distributeur et la caméra en place et D est la caméra CCD permettant de visualiser les gouttes. Il a donc été possible de centrer les gouttes et de focaliser pour une meilleure visibilité. À l'aide de ce montage connecté au générateur et à un ordinateur, il était possible d'obtenir une photo des gouttes qui tombent. Le logiciel *XIMEA Camtool* est capable de générer une photo pour chaque goutte qui tombe, et ce, peu importe la fréquence. À l'aide de cette visualisation, les paramètres importants pouvaient être optimisés. La figure suivante fournie par la compagnie *Microdrop Technology* permettait de visualiser une goutte idéale obtenue à l'aide de la caméra et de ce logiciel.

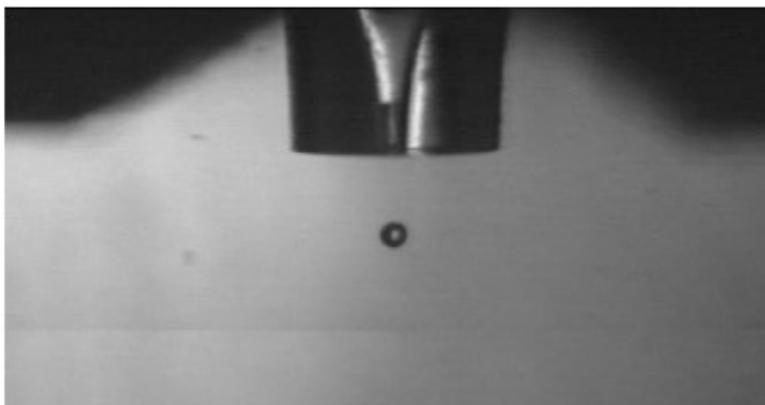


Figure 13. Image d'une goutte formée à l'aide du MDG avec les paramètres optimaux fournis par la compagnie *Microdrop Technology*.

Une fois que les paramètres d'opération permettant de générer des gouttes semblables à celle présentée à la figure 13 ont été déterminés, le même logiciel permet de calculer la taille des gouttes (en pixels). Comme la taille d'un pixel de la caméra est connue, soit $0,9551 \mu\text{m}$ [74], il était possible de déterminer la taille en micromètre de la goutte. Une fois la taille déterminée, la formule du volume d'une sphère pouvait être utilisée pour calculer le volume des gouttes. Cette technique a été utile afin de comparer les différentes tailles des gouttes générées par le générateur de microgouttelettes en fonction des différents ensembles de paramètres.

Il était indispensable d'avoir une valeur numérique de débit afin de calculer l'efficacité de transport. Dans la littérature [66, 68], les utilisateurs précédents du MDG utilisent une caméra CCD afin de déterminer le volume des gouttes et ainsi le débit à partir de leur fréquence de génération. Cependant, comme le débit est un paramètre critique pour nos calculs, trois techniques différentes ont été utilisées afin de le calculer. Premièrement, le débit a été calculé comme dans la littérature à l'aide de la caméra CCD. De plus, une deuxième technique basée sur la masse des gouttes générées a été utilisée ainsi qu'une technique basée sur la dilution d'une solution à concentration élevée dans l'eau Milli-Q.

2.2.1. Débit des gouttes calculé mathématiquement par la taille des gouttes

Tel que discuté, cette technique repose sur la technique de visualisation des gouttes à l'aide de la caméra CCD et du logiciel Xiema CamTool. Une fois la taille de la goutte en pixel mesurée, le volume a pu être calculé avec la taille d'un pixel. Le débit a été obtenu en multipliant par la fréquence de production des gouttes (équation 9) :

$$\text{Débit} = V_{\text{goutte}} \cdot \text{fréquence} \cdot \frac{60 \text{ s}}{\text{min}} \quad \text{Eq. (8)}$$

où V_{goutte} est le volume de la goutte et la fréquence en Hz est celle utilisée comme paramètre dans le générateur de microgouttelettes. Avec cette technique, l'erreur peut être estimée comme étant 1 pixel, soit 0,5 pixel au-dessus et 0,5 pixel au-dessous de la valeur en pixel obtenue.

2.2.2. Débit de gouttes calculé selon les masses initiales et finales

Afin de confirmer le débit déterminé par la technique mathématique précédente, des gouttes ont été générées pendant une certaine période de temps et la masse initiale et finale du micro-distributeur et du réservoir ont été mesurées. Le liquide utilisé pour cette technique est de l'eau ultra pure avec 2 % d'acide nitrique (BDH ARISTAR® ULTRA, acide nitrique 67-70%). Il est à noter qu'il a été impossible de prendre la masse initiale et finale des gouttes obtenues dans un récipient puisque l'évaporation des gouttes à un volume aussi petit était trop importante. C'est donc la masse du micro-distributeur et du réservoir qui a été pesée.

Une limitation importante dans cette technique est la fréquence des gouttes. En effet, de très petites fréquences ne permettaient pas d'obtenir une différence de masses assez grande pour que cette dernière soit pesée. Les fréquences utilisées dans la littérature sont souvent autour de 100 Hz [66, 68]. À de telles fréquences, il était extrêmement long d'obtenir une différence de masses suffisamment grande pour qu'elle soit pesée avec une balance de $\pm 0,0001$ g. L'approche a donc été la suivante : confirmer la linéarité en fonction de la fréquence à l'aide de plusieurs points et extrapoler jusqu'à la fréquence utilisée afin d'estimer le débit à cette valeur. Les mesures ont été prises sur une période de temps variant de 10 minutes pour les fréquences de 2000 Hz jusqu'à 60 minutes pour les valeurs de 500 Hz. Bien entendu, il s'agit seulement d'une estimation, mais si la linéarité du débit en fonction de la fréquence a été très appréciable, l'estimation peut donc être considérée. Ces valeurs de débit ont ensuite été comparées avec ceux obtenus avec la technique mathématique pour en faire l'appréciation.

2.2.3. Débit des gouttes calculés par dilution d'une solution à concentration élevée

La troisième technique consistait à préparer une solution à concentration très élevée d'un analyte, dans ce cas l'Ag (1000 mg/L argent avec un certificat d'analyse, High-Purity Standards), qui a été ajouté dans le générateur de microgouttelettes. Les gouttes ont été générées dans un volume connu d'eau Milli-Q acidifié (2% HNO₃ BDH ARISTAR® ULTRA) pendant 10 minutes et cette solution a ensuite été analysée par ICP-MS (modèle NexION 300x, Perkin Elmer) pour en connaître la concentration. La figure 14 permet mieux comprendre cette technique.

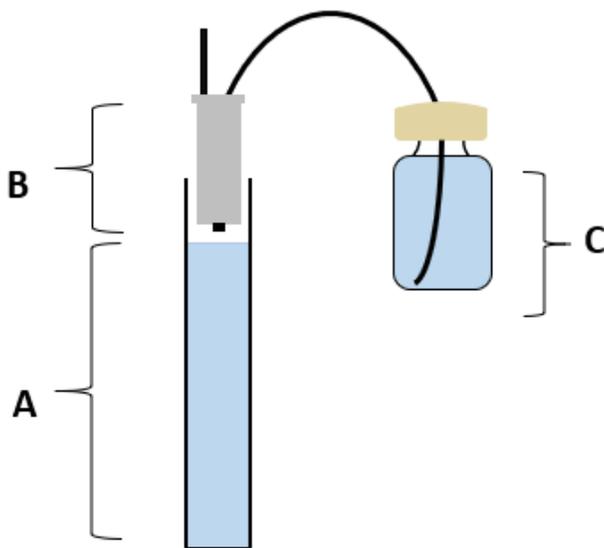


Figure 14. Schéma représentant la technique du calcul du débit par dilution d'une solution à concentration élevée où A) vial contenant l'eau B) le micro-distributeur connecté au générateur de microgouttelettes C) réservoir contenant le standard concentré.

Plusieurs points ont été importants à respecter afin d'obtenir des valeurs fiables. Premièrement, le volume dispensé par le micro-distributeur a été négligé par rapport au volume total. Il a été important de garder la concentration initiale très élevée pour que le volume dispensé soit négligeable par rapport au 10,0 mL de solution.

2.3. Influence de l'hélium sur le débit

Il a été important de vérifier l'influence du gaz vecteur sur la taille des gouttes lors de sa sortie du micro-distributeur. Selon la littérature, la taille de la goutte diminue de 90% avec l'hélium contre seulement 30% pour l'argon sur une distance de 8 cm [75], ce qui permet d'obtenir de plus petites gouttes plus rapidement. La technique décrite en section 2.2.1. a été utilisée afin de vérifier l'influence des gaz sur la taille des gouttes.

2.4. Adaptateurs

Les adaptateurs ont été une partie très importante du couplage du MDG à l'ICP-MS. En effet, deux types d'adaptateur ont été explorés, soit les adaptateurs horizontaux et verticaux [66]. Ces types offraient chacun des avantages et des désavantages et nécessitaient des changements à la chaîne de montage. Dans cette étape du projet, le matériel utilisé afin de confectionner les adaptateurs a été le verre puisque le département de chimie bénéficie des services d'un souffleur de verre ce qui facilite l'accès et la rapidité pour des modifications aux adaptateurs. Les modifications qui pouvaient être apportées aux adaptateurs sont la longueur du tube extérieur et intérieur, la longueur de l'adaptateur, le nombre d'entrées d'air et l'angle à laquelle le gaz est introduit dans l'adaptateur comme expliqué dans la section 1.7 (voir figure 11).

2.5. Chaîne de montage

Le terme « chaîne de montage » signifie tous les paramètres externes du MDG et de l'ICP-MS, c'est-à-dire soit les adaptateurs possibles vus à la section 1.7, le nombre d'entrées de gaz, le débit d'argon, le débit d'hélium ainsi que les pièces utilisées telles que les débitmètres et le type de tuyaux. Premièrement, le nombre d'entrées de gaz a été optimisé en utilisant soit deux ou quatre entrées comme le suggère la littérature [66, 68]. Le diamètre des entrées de gaz a également été optimiser afin qu'ils soient identiques et de la bonne grosseur. Deuxièmement, les débits d'argon et d'hélium ont également été optimisés en utilisant ceux permis par l'ICP-MS, i.e. un débit trop faible éteignait l'appareil et un débit trop élevé ne génèrait pas de signal.

2.6. Calculs des efficacités de transport

Deux différentes méthodes ont été utilisées afin de déterminer l'efficacité de transport. La première méthode consistait à utiliser une solution diluée certifiée d'une concentration en particules (nanoparticule d'or 60 nm, NIST 8013) connues. À l'aide du débit, on a pu calculer le nombre théorique de nanoparticules introduit par minute. En divisant le nombre de nanoparticules analysées par le nombre de nanoparticules théorique, l'efficacité de transport a alors pu être obtenue. Cette méthode a été utilisée lorsque la fréquence de génération des gouttes est relativement élevée soit plus de 100 Hz. En diminuant la fréquence de génération, une deuxième technique a été développée.

La deuxième méthode consistait à préparer une solution à une concentration élevée de nanoparticules afin que chaque goutte générée contienne minimalement une nanoparticule. En procédant à une analyse, il était possible, à de faibles fréquences, de compter les pics afin de savoir combien de gouttes ont été transportées à l'ICP-MS (chaque pic correspondait alors à une goutte). Par exemple, une solution diluée de 100 µg/L de nanoparticules (nanoComposix, 50 nm ultra uniforme d'Au) a été utilisée pour cette méthode. En utilisant une fréquence de 1 Hz et en analysant pendant 60 secondes, on s'attendait à analyser 60 pics de nanoparticules. Cette méthode fonctionnait bien pour des fréquences relativement faibles, soit de 1 Hz à environ 20 Hz.

2.7. Optimisation du signal ICP-MS

L'optimisation du signal était extrêmement complexe. L'optimisation a été effectuée avec une solution de standard de calibration de 500 µg/L (solution de calibration multi-éléments, High-Purity Standards, ICP-MS-TS-16). En effet, de nombreux paramètres intrinsèques à l'ICP-MS doivent être optimisés. Premièrement, le débit d'argon pour le plasma faisait beaucoup varier l'intensité du signal. Normalement, la valeur du débit d'argon se situe autour de 16 L/min [76, 77]. Pour cette raison, la gamme de débit qui a été testée était donc de 14 à 18 L/min. Deuxièmement, le débit d'argon du gaz auxiliaire relatif au plasma, quant à lui, se situe normalement autour de 0,85 L/min lorsque le MDG est utilisé [66, 68, 72]. Cependant, lorsque le ICP-MS est utilisé avec une méthode d'introduction conventionnelle vue précédemment, le débit du gaz auxiliaire se situe autour de 1,0 – 1,2 L/min [54]. La gamme à optimiser se situait donc entre 0,6 à 1,2 L/min. Troisièmement, la force des radiofréquences qui génèrent le plasma dépend généralement de l'analyte, mais sa valeur se situe normalement entre 1200 et 1600 Hz [76, 78] et la gamme utilisée pour l'optimisation se situait donc entre 1000 et 1800 Hz. En général, ces paramètres font légèrement varier l'intensité du signal, mais devait néanmoins être optimisés pour avoir le signal maximal. La grande difficulté de cette optimisation était lorsque les débits d'argon et d'hélium changent puisqu'il faut réoptimiser les paramètres de l'ICP-MS ce qui rendait l'optimisation très longue.

Afin de bien comprendre comment l'optimisation du signal pouvait être complexe, il est possible de faire un résumé des différents paramètres qui pouvaient influencer l'intensité du signal. En ce qui concerne le MDG, la taille des gouttes ainsi que la fréquence utilisée pouvait faire varier le signal. Ensuite, en ce qui concerne la chaîne de montage, les débits d'argon et d'hélium et le nombre d'entrées de gaz pouvaient également faire varier le signal. Finalement, en ce qui concerne l'ICP-MS, le débit

d'argon du plasma, du gaz auxiliaire et les radiofréquences utilisées faisaient varier le signal. Il a donc été nécessaire de faire varier ces paramètres étape par étape pour avoir une optimisation maximale. Les effets de tous ces paramètres ont tous été montrés dans le chapitre 3.

3. Résultats et discussion

3.1. Paramètre du générateur de microgouttelettes (MDG)

La première étape dans l'objectif de coupler le MDG à l'ICP-MS consiste à déterminer les ensembles de paramètres qui permettent de générer des gouttes sphériques et monodisperses. Le tableau 1 permet de représenter les voltages utilisés en fonction de certaines durées d'impulsion.

Tableau 1. Couples de paramètres permettant d'obtenir des gouttes à l'aide du MDG

Paramètres	
Voltage (V)	Durée d'impulsion (μ s)
49 - 56	5
63 - 65	10
69	15
69	20
69	25
81	50
97	75

Les paramètres du tableau 1 ont été déterminés visuellement à l'aide de la caméra CCD. Comme il est possible de le voir, les durées d'impulsion de 5 et de 10 μ s, contrairement aux autres, se couplent avec plusieurs valeurs de voltage. Il a été très difficile de déterminer un couple de paramètres pour de petites durées d'impulsion puisqu'ils génèrent souvent des gouttes non reproductibles ou non monodisperses. La figure 15 suivante représente différentes situations obtenues lors de la génération des gouttes.

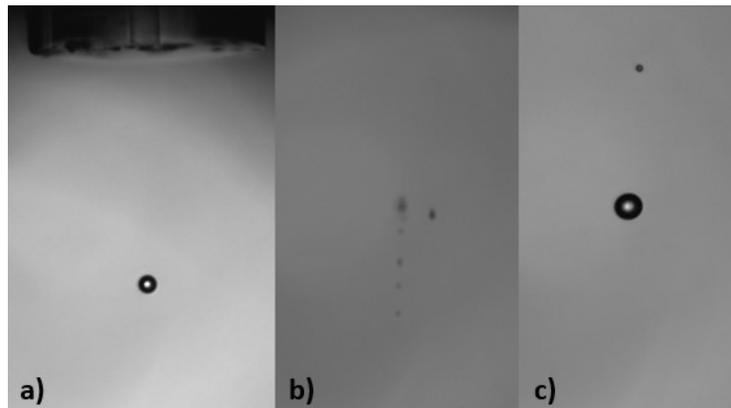


Figure 15. Différentes situations obtenues lors de la génération des gouttes en a) une goutte monodisperse et sphérique, en b) des gouttes non monodisperses, non sphériques et aléatoires et en c) des gouttes sphériques, mais pas monodisperses.

Dans la figure 15a, il s'agit du cas idéal, des gouttes monodisperses et sphériques. C'est le cas pour les durées d'impulsions de 15 à 75 μs . Pour la durée d'impulsion de 5 μs , les gouttes générées correspondent à des gouttes non monodisperses ou non sphériques. Le cas de la figure 15b est appelé gouttes « satellites » [28]. En plus, les gouttes générées avec les durées d'impulsion de 5 μs n'étaient pas reproductibles. Aussi, la durée d'impulsion de 10 μs génère des gouttes monodisperse et sphériques, mais était relativement difficile à faire fonctionner et présentait des anomalies. De fois en fois, les gouttes étaient générées avec ces paramètres et d'autres fois non. En augmentant ou en diminuant le voltage de 1 ou 2 V, les gouttes étaient générées à nouveau tout en gardant la même taille. Il est toutefois possible d'utiliser 10 μs pour générer les gouttes, mais cela demande un peu plus de travail à chaque séance avec le générateur. La figure 15c ne permet pas d'obtenir des gouttes monodisperses et est obtenu à des une durée d'impulsion de 25 μs et un voltage de 90 V. Les paramètres idéaux déterminés seraient donc ceux avec les durées d'impulsion de 15, 20, 25, 50 et 70 μs . Cependant, afin d'utiliser le MDG comme méthode d'introduction à l'ICP-MS comme expliquée dans la section 2.1., il est essentiel d'utiliser de courtes durées d'impulsion fin d'obtenir les plus petites gouttes possibles. Trois valeurs ont été sélectionnées pour la suite des travaux, soit les durées d'impulsion de 15, 20 et 25 μs et un voltage de 69 V pour chaque durée d'impulsion (voir tableau 1).

3.2. Calculs des débits

3.2.1. Technique mathématiquement par la taille des gouttes

Le débit calculé par la technique mathématique (section 2.2.1.) à l'aide de la caméra CCD est présenté dans le tableau 2 pour trois différentes durées d'impulsion sélectionnées précédemment, soit 15, 20 et 25 μs .

Tableau 2. Caractéristiques des gouttes générées par le MDG calculées à partir du logiciel XIMEA Camtool par caméra CCD

Paramètres (Voltage, Pulsation)	Rayons des gouttes (pixel)	Rayon moyen des gouttes (pixel)	Rayon moyen d'une goutte (μm)	Volume d'une goutte (μL)	Erreur sur la valeur (μL)
(69, 15)	24,0	24,0	22,9	51	3
	24,0				
	24,0				
	24,0				
	24,0				
(69, 20)	32,0	32,0	30,6	120	6
	32,0				
	32,0				
	32,0				
	32,0				
(69, 25)	33,5	33,5	32,0	137	6
	33,5				
	33,5				
	33,5				
	33,5				

Les différents volumes présentés concordent avec la littérature, soit que le volume des gouttes augmente avec la durée d'impulsion. Comme il est possible de le voir dans le tableau 2, la technique mathématique est très reproductible. Comme expliqué dans la section 2.2, les erreurs sur les valeurs représentent 1 pixel à la hausse pour chacune des gouttes.

Avec les valeurs de volume en fonction des différents paramètres, il est possible d'utiliser la fréquence afin de calculer les débits selon la méthode mathématique à la section 2.2.1. Comme la fréquence utilisée est normalement 100 Hz, les calculs de débit seront faits avec cette valeur à l'aide de l'équation 8. Toutefois, il est à noter qu'il est également possible d'utiliser une autre fréquence et de calculer le débit avec cette fréquence. Les valeurs de débit pour les différents paramètres sont présentées dans le tableau 3 suivant.

Tableau 3. Débits de certains ensembles de voltage et de durées de pulsation générée par le MDG à 100 Hz

Paramètres (Voltage (V), durée impulsion (μ s))	Débits (nL/min)	Erreur sur la valeur (nL/min)	Pourcentage de l'erreur par rapport au débit (%)
(69, 15)	303	19	6,3
(69, 20)	720	34	4,7
(69, 25)	822	37	4,5

Selon le tableau 3, le débit pour une durée d'impulsion de 15 μ s est de 303 nL/min avec une erreur sur la valeur de 19 nL/min qui correspond à 6,3 % de la valeur du débit. Ensuite, pour une durée d'impulsion de 20 μ s, le débit est de 720 nL/min avec une erreur sur la valeur de 34 nL/min qui correspond à 4,7 % de la valeur du débit. Finalement, pour une durée d'impulsion de 25 μ s, la valeur du débit est de 822 nL/min avec une erreur sur la valeur de 37 nL/min qui correspond à 4,5 % de la valeur du débit. Les erreurs sur ces valeurs sont relativement petites et ne représente qu'au maximum 6 % de la valeur du débit ce qui permet de conclure que cette technique est assez précise pour calculer le débit. Cette précision vient du fait que l'erreur de 1 pixel est très faible comparativement à la valeur en pixels des gouttes (tableau 2). L'exactitude, quant à elle, sera discuté en comparant les résultats des débits des différentes techniques utilisés. Les erreurs sur les valeurs ont été calculées en estimant une erreur de 1 pixel sur la valeur comme expliqué dans la section 2.1.1, soit 0,5 pixel au-dessus et 0,5 pixel en dessous.

3.2.2. Techniques des masses initiales et finales

Le débit des trois durées d'impulsion sélectionnées a été calculé à l'aide de la technique des masses. En premier lieu, il a été question de confirmer la linéarité du débit en fonction de la fréquence utilisée. Les droites de la fréquence en fonction du débit pour les durées d'impulsion de 15, 20 et 25 μ s sont présentées dans les figures 16, 17 et 18.

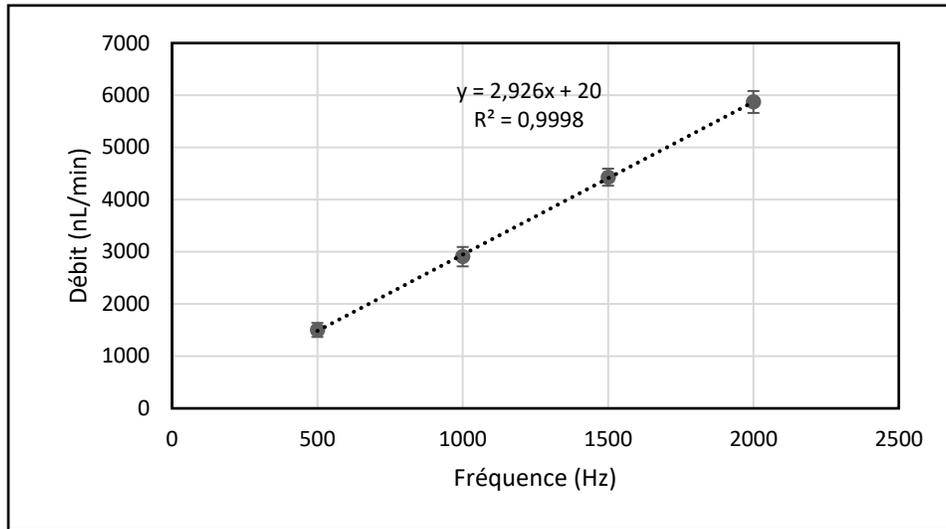


Figure 16. Valeurs de débit obtenues par MDG en fonction de la fréquence d'utilisation à un voltage de 69 V et une durée d'impulsion de 15 μ s

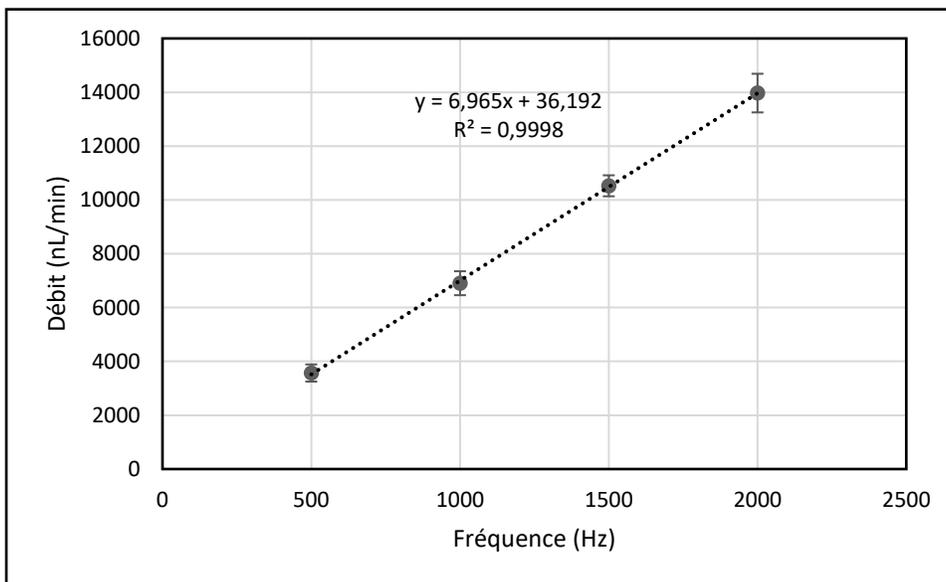


Figure 17. Valeurs de débit obtenues par le MDG en fonction de la fréquence d'utilisation à un voltage de 69 V et une durée d'impulsion de 20 μ s

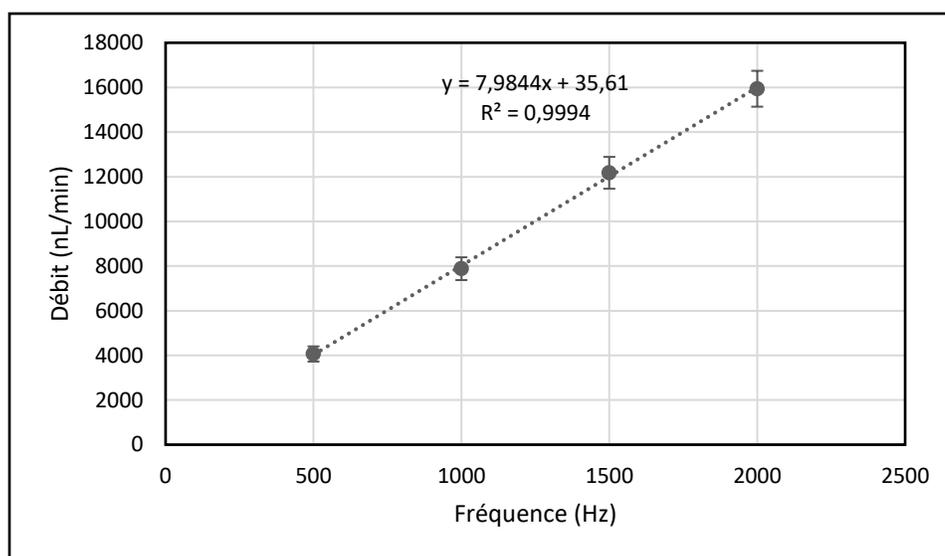


Figure 18. Valeurs de débits obtenus par le MDG en fonction de la fréquence d'utilisation à un voltage de 69 V et une durée d'impulsion de 25 µs

Les trois figures précédentes permettent bien de confirmer la linéarité du débit en fonction des fréquences d'utilisation. En effet, les trois droites pour les durées d'impulsion de 15, 20 et 25 µs ont des coefficients de corrélation respectifs de 0,9998, 0,9998 et 0,9994. Tous les points sur les graphiques sont la moyenne de trois mesures et l'écart-type se base également sur ces trois différentes mesures. À partir de l'équation de ces droites, il est possible d'extrapoler afin de calculer une valeur pour une fréquence de 100 Hz. En effectuant les extrapolations nécessaires pour chacune des durées d'impulsion, des valeurs de débits peuvent être calculées et sont présentées dans le tableau 4 suivant.

Tableau 4. Débits calculés pour différents paramètres du générateur de microgouttelettes avec la technique des masses initiales et finales

Paramètres (voltage, pulsation)	Extrapolation à 100 Hz (nL/min)	Incertitude sur la valeur (nL)	Pourcentage de l'erreur par rapport au débit (%)
(69, 15)	313	23	7,3
(69, 20)	733	69	9,4
(69, 25)	834	76	9,1

Toujours dans le tableau 4, l'extrapolation permet d'obtenir plusieurs valeurs de débit. Premièrement, une durée d'impulsion de 15 µs génère un débit de 313 nL/min avec un écart-type de 23 nL/min où l'écart-type représente 7,3 % de la valeur du débit. Pour la durée d'impulsion de 20 µs, le débit obtenu est de 733 nL/min avec un écart-type de 69 nL/min ce qui représente 9,4 % de la valeur

du débit. Finalement, le dernier paramètre, soit une durée d'impulsion de 25 μ s, la valeur de débit est de 833 nL/min avec un écart-type de 76 nL/min ce qui représente 9,1 % de la valeur du débit. Les valeurs d'incertitude sur les valeurs d'extrapolation à 100 Hz du tableau 4 sont calculées à partir de l'erreur sur la droite des trois différentes droites des figures 16, 17 et 18. Ces incertitudes sur les valeurs de débit qui représentent 7,3, 9,4 et 9,1 % sont acceptables et peuvent être comparés aux autres techniques utilisées pour calculer les débits. Les sources d'erreur pouvant expliquer ces différentes incertitudes peuvent principalement venir du générateur de microgouttelettes lui-même et de la balance analytique puisque les masses mesurées sont de l'ordre de de 0,001 g.

Normalement, une extrapolation hors de la gamme de linéarité n'est pas très rigoureuse. Cependant, cette valeur n'est qu'à titre indicatif et sert comme une bonne approximation afin de discuter des résultats obtenus entre les techniques. Ces valeurs ne seront pas utilisées pour de futurs calculs ou interprétation, mais seulement à des fins de discussion et de comparaison.

Il aurait été également possible, dans les figures 16 à 18, de considérer les points (0,0) comme une donnée expérimentale, soit une valeur de débit nulle à une fréquence de 0 Hz. De cette manière, la valeur de 100 Hz se serait située dans le domaine de linéarité. En éliminant l'ordonnée à l'origine, l'erreur sur la valeur de débit serait plus petite puisque le coefficient de corrélation se situe très près de 1. Afin d'être conservateur et puisque cette valeur n'était pas expérimentale, l'ordonnée à l'origine a été conservé ce qui permet de garder une plus grande erreur plutôt que de la sous-évaluer.

3.2.3. Débit des gouttes calculées par dilution d'une solution à concentration élevée

La technique par dilution d'une solution concentrée a encore une fois permis d'obtenir des valeurs de débit pour les trois différentes durées d'impulsion. Ces valeurs sont représentées dans le tableau 6 suivant. Les valeurs de concentrations mesurées ainsi que les valeurs de temps et de dilution sont présentées dans le tableau 24 de l'annexe 1.

Tableau 5. Valeurs de débits mesurées pour le générateur de microgouttelettes par la technique de dilution pour différents ensembles de paramètres

Paramètres (Voltage, Pulsation)	Débits (nL/min)	Écart-type (nL/min) (n=5)	Pourcentage de l'erreur par rapport au débit (%)
(69, 15)	304*	39	13
(69, 20)	726	49	6,7
(69, 25)	898	8	0,8

* une des 5 valeurs s'est trouvée aberrante selon le test Q et n'a pas été utilisé pour le calcul de la moyenne

Le tableau 5 permet de voir que pour une durée d'impulsion de 15 μ s, le débit est de 304 ± 39 nL/min ce qui représente 13 % d'erreur sur la valeur. Pour une durée de 20 μ s, le débit obtenu est de 726 ± 49 nL/min qui est 6,7 % d'erreur sur la valeur. Finalement, 25 μ s permet d'obtenir un débit de 898 ± 8 nL/min qui représente une erreur de 0,8 % sur la valeur. Chaque valeur de débit et l'écart-type sont basés sur une série de cinq différents échantillons. Pour cette technique, les erreurs sur les valeurs de débit sont très variables, soit de 13 %, 6,7% et de 0,8 %. Ces différentes sources d'erreur viennent principalement des nombreuses manipulations nécessaires afin de réaliser cette technique telle que le pipetage des solutions, du générateur de microgouttelettes et de l'analyse par ICP-MS. En regardant les erreurs sur les débits, les durées d'impulsion de 15 et 20 μ s sont moins précises que la durée d'impulsion de 25 μ s et encore une fois, leur précision sera discutée en comparant les différentes valeurs de débits obtenus en fonction des différentes techniques.

3.2.4. Comparaison des valeurs de débits

Les trois différentes techniques utilisées précédemment afin de calculer le débit du générateur de microgouttelettes a permis d’obtenir plusieurs valeurs avec des incertitudes différentes. Le résumé des différents débits calculés est représenté dans la figure 19.

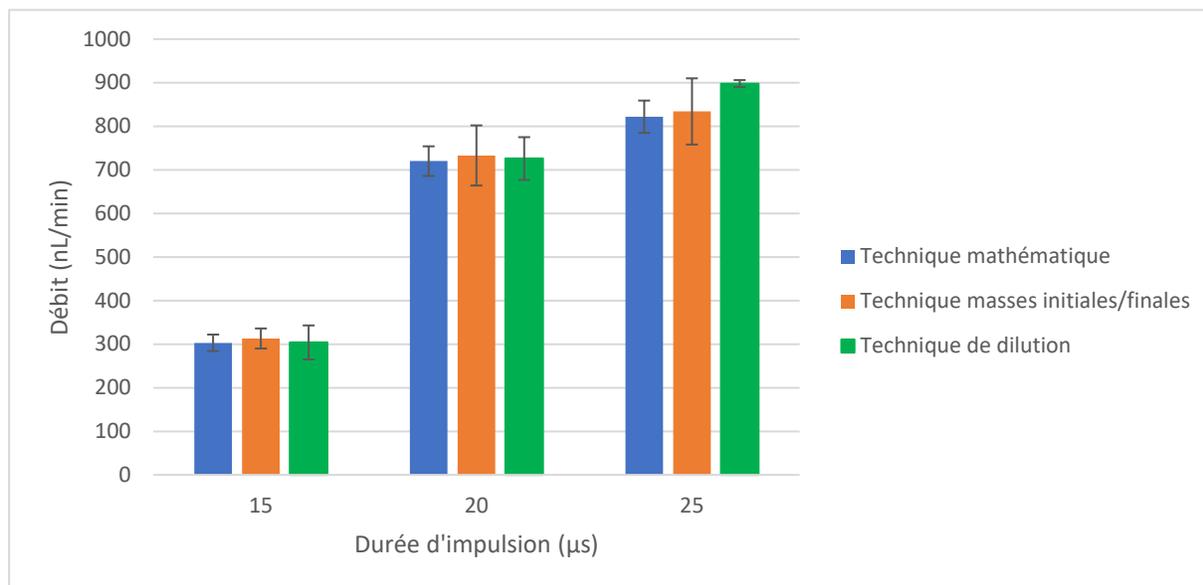


Figure 19. Résumé des différents débits à 69 V et à 100 Hz pour les différentes techniques utilisées

Premièrement, en regardant les durées d’impulsion de 15 et de 20 μs de la figure 19, les débits des trois différentes techniques sont très semblables ce qui permet de conclure que les différentes techniques sont équivalentes afin de calculer le débit. Cependant, une durée d’impulsion de 25 μs ne permet pas d’arriver à la même conclusion. Les valeurs de débits obtenues mathématiquement et par les masses initiales et finales sont très semblables en considérant leur incertitude. Toutefois, la technique de dilution ne donne pas le même résultat. Le débit de 898 ± 8 nL/min est assez loin des autres avec une très faible incertitude. Les nombreuses sources d’erreurs en lien avec la technique à dilution mentionnées précédemment peuvent être à l’origine de cette valeur éloignée.

Dans la littérature, comme décrits dans la section 2.2., les utilisateurs du MDG comme méthode d’introduction à l’ICP-MS utilisent seulement la méthode mathématique pour les calculs de débit. Comme les trois techniques semblent donner sensiblement les mêmes résultats en considérant les marges d’erreur, il est possible d’affirmer que la méthode mathématique est validée et donc une

méthode adéquate afin de déterminer les valeurs de débit. Les valeurs de débits utilisés pour les futurs calculs seront donc celles obtenues avec cette technique. De plus, à partir de cette étape, un seul couple de paramètres est utilisé jusqu'à la fin puisque l'objectif de coupler le MDG à l'ICP-MS ne nécessite qu'un seul. Le couple de paramètres choisis est celui ayant une durée d'impulsion de 15 μ s puisqu'il génère de plus petites gouttes.

3.3. Influence de l'hélium sur le débit

La technique mathématique a été utilisée pour déterminer si l'hélium a une influence sur la taille des gouttes à leur sortie du microdistributeur. Seulement la durée d'impulsion de 15 μ s a été utilisée. Comme le débit d'hélium n'a pas encore été optimisé, il est également nécessaire de vérifier que la taille des gouttes n'est pas influencée par ce dernier. Les résultats obtenus pour les tailles des gouttes sont présentés dans le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6. Influence du débit d'hélium dans le microdistributeur sur la taille des gouttes du MDG

Débit d'hélium (L/min)	Rayons des gouttes (pixel)	Rayon moyen des gouttes (pixel)	Rayon moyen d'une goutte (μm)	Volume d'une goutte (pL)	Erreur sur la valeur (pL)
0,00	24,0	24,0	22,9	51	3
	24,0				
	24,0				
	24,0				
	24,0				
0,10	24,0	24,0	22,9	51	3
	24,0				
	24,0				
	24,0				
	24,0				
0,25	24,0	23,9	22,8	50	3
	24,0				
	24,0				
	24,0				
	23,5				
0,50	24,0	23,8	22,7	49	3
	24,0				
	23,5				
	24,0				
	23,5				
0,75	24,0	23,8	22,7	49	3
	23,5				
	24,0				
	24,0				
	23,5				

Dans le tableau 6 précédent, sans hélium et pour 0,10 L/min, la taille des gouttes est de 51 pL, pour 0,25 L/min hélium la taille est de 50 pL et pour 0,50 et 0,75 L/min d'hélium, la taille est de 49 pL. Chaque valeur a une incertitude de 3 pL. Considérant la variation maximale de 2 pL entre les valeurs et l'erreur de 3 pL, il est possible de conclure que le débit d'hélium n'influence pas la taille des gouttes. Lors du calcul de la taille des gouttes avec le logiciel *Ximea Camtool*, les mesures de pixels étaient de plus en plus difficiles à prendre pour des débits d'hélium élevés puisque les valeurs étaient souvent

près du 23,5 pixels (voir tableau 6). Pour cette raison, malgré le fait que le logiciel calcule seulement des entiers de pixels, les valeurs sont présentées avec une précision de 0,5 pixel.

3.4. Différents adaptateurs confectionnés

Afin de vérifier si les différents montages permettent d'obtenir un signal sur l'ICP-MS, une solution concentrée de nanoparticules de 60 nm d'Ag à 100 µg/L est utilisée avec les paramètres déterminés précédemment. De cette manière, chaque goutte générée par MDG contient minimalement une nanoparticule et donc, si une seule goutte se rend à l'ICP-MS, elle sera détectée. En ce qui concerne les différentes valeurs de débits, il est nécessaire de faire varier ces derniers. Dans la littérature, le débit d'hélium dans le micro-distributeur se situe autour de 0,4 L/min et le débit d'argon dans les entrées de gaz de l'adaptateur se situe autour de 1,2 L/min [68, 72, 79]. Ces valeurs d'optimisation sont celles de départ et peuvent varier en fonction des différents résultats obtenus en fonction des différents adaptateurs.

Le premier montage effectué utilise le premier adaptateur confectionné et comporte deux entrées d'air, une de chaque côté de l'adaptateur et le bout est en bec auquel un connecteur relie l'adaptateur à l'ICP-MS. La figure 20 suivante présente le tout premier adaptateur confectionné.

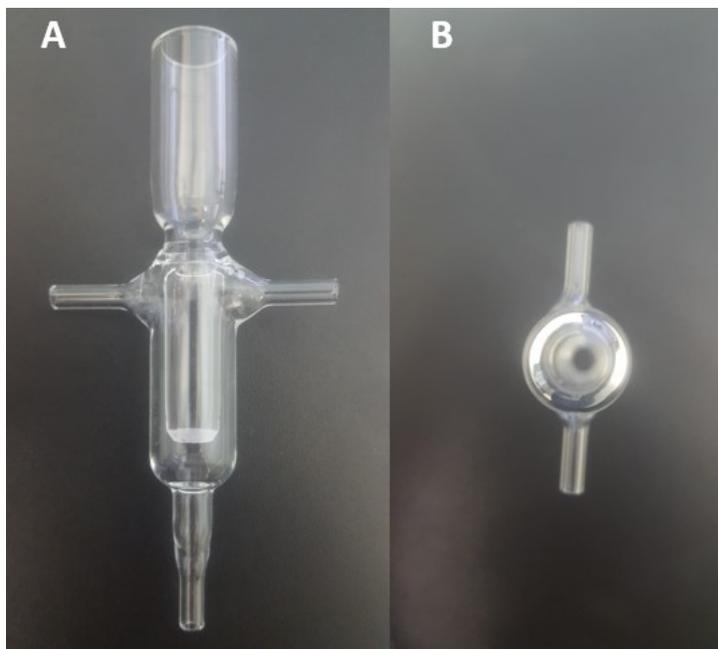


Figure 20. Premier adaptateur horizontal comportant deux entrées de gaz, un tube intérieur (64 mm), un long tube extérieur (72 mm) et une extrémité à petit diamètre.

Cet adaptateur (figure 20) comporte un tube intérieur et un tube extérieur. Ce tube intérieur est utilisé pour maximiser le temps que les gouttes passent dans l'hélium afin d'augmenter la désolvatation. L'adaptateur est relié au ICP avec un tuyau de plastique en PVC de 2 cm et un connecteur à 90 degrés. Le micro-distributeur est inséré dans l'adaptateur et scellé à l'aide d'un ruban de téflon. Le téflon a été choisi puisqu'il permet l'étanchéité des gaz et est facile d'utilisation. La figure 21 suivante permet de visualiser le montage avec ce premier adaptateur utiliser horizontalement.

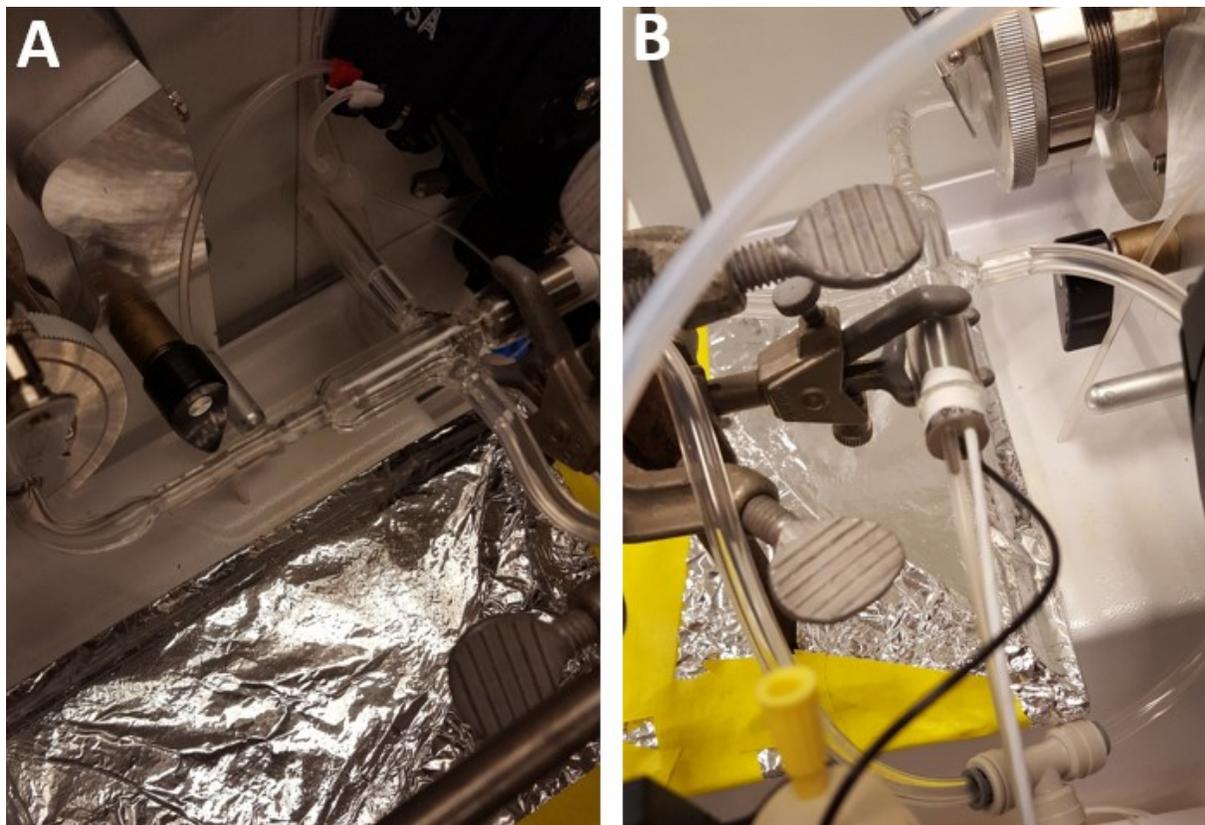


Figure 21. Montage horizontal avec A) adaptateur #1 à deux entrées de gaz avec un connecteur en 90 degrés reliant l'adaptateur à l'ICP-MS et B) le micro-distributeur relié à la source d'hélium inséré dans l'adaptateur scellé par du téflon.

Comme il est possible de le voir dans la figure 21, l'hélium est introduit dans le micro-distributeur à l'aide d'un tuyau 0,62 mm venant d'une ligne d'hélium extérieure et l'argon par deux tuyaux de chaque côté de 4,0 mm provenant de l'ICP-MS. Le tableau 7 suivant résume les valeurs de débits utilisés pour l'optimisation.

Tableau 7. Valeurs de débits utilisées pour l'optimisation du signal avec le premier adaptateur et son efficacité de transport.

Débits d'hélium (L/min)	Débits d'argon (L/min)	Efficacité de transport (%)
0,10 - 0,60	0,90 - 1,50	0,0

Dans le tableau 7 précédent, le montage ne permet pas d'obtenir de signal. En fait, les gouttes se condensent dans le bas du tube intérieur dans l'adaptateur à environ 1-2 cm du micro distributeur. En faisant varier les débits selon les différentes valeurs du tableau 7, la condensation se produit à des distances différentes. Plus le débit d'hélium est élevé, plus la condensation est loin dans le tube intérieur. Il pourrait s'agir de l'effet de la gravité sur les gouttes et qu'il n'y a pas suffisamment de désolvatation qu'elles se rendent dans l'ICP-MS. Il est donc possible de conclure que cet adaptateur ne permet pas de transporter l'échantillon à l'ICP-MS. Une modification de l'adaptateur a été apportée afin de régler cette problématique.

Le second adaptateur et montage comporte plusieurs modifications. Premièrement, la longueur du tube intérieur et extérieur a été diminuée pour que les gouttes se rendent à l'ICP-MS plus rapidement. Deuxièmement, le nombre d'entrées de gaz a augmenté à quatre plutôt que deux. De cette manière, il y a une poussée d'argon venant du bas vers le haut et donc, l'argon entre en contact plus rapidement avec les gouttes. Finalement, l'embout en 90 degrés se connectant à l'ICP-MS a été changé pour un adaptateur tout droit. La figure 22 permet de visualiser l'adaptateur et le montage confectionné. Comme les photos ne sont pas très claires pour cet adaptateur, un schéma à ligne a été conçu pour la figure 22.

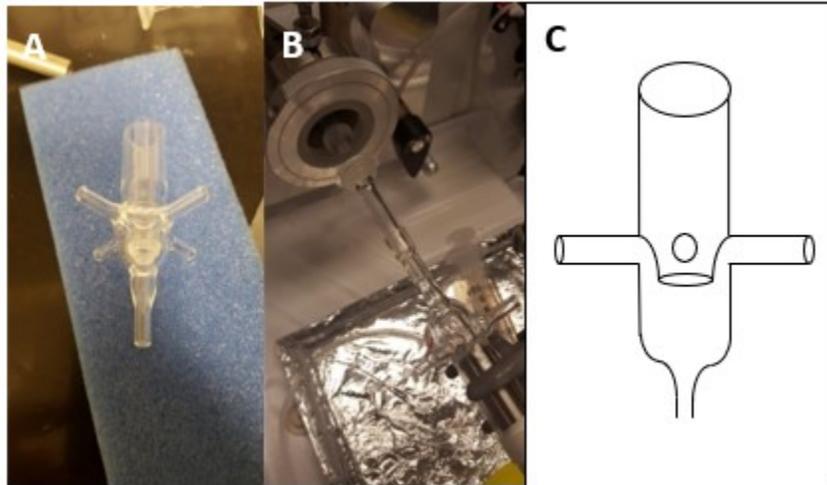


Figure 22. A) Deuxième adaptateur horizontal comportant quatre entrées de gaz linéaires, un court tube intérieur (10 mm), un court tube extérieur (15 mm) et une extrémité à petit diamètre, B) l'adaptateur sur la ligne de montage et C) un schéma à ligne de l'adaptateur.

Ce deuxième adaptateur ne permet pas d'allumer l'ICP-MS. Lors de la mise en marche de l'appareil, l'ICP-MS utilise toujours un débit de 1,00 L/min mais ce n'est seulement qu'une fois allumé que cette valeur de débit entrée est atteinte. Afin de remédier à la situation, une ligne d'argon externe a été ajoutée avec un débitmètre indépendant (figure 23).



Figure 23. Premier débitmètre utilisé (*Porter instrument company*) pour de débit d'argon dans les entrées de gaz de l'adaptateur

À l'aide de cette source externe d'argon, l'ICP-MS peut alors être allumé et l'utilisation du nouvel adaptateur pouvait être évalué. Cependant, à la suite des différents essais avec les différents débits d'argon et d'hélium, une condensation est toujours visible dans l'adaptateur. Toutefois, la condensation se situe à l'extrémité de l'adaptateur où l'embout diminue de diamètre. Contrairement au montage précédent où la condensation était plus vers le bas à cause de la gravité, la condensation dans ce montage se fait tout autour de l'embout. Le tableau 8 présente les valeurs d'efficacité de transport obtenues avec cet adaptateur.

Tableau 8. Valeurs de débits utilisées pour l'optimisation du signal avec le deuxième adaptateur et l'efficacité de transport obtenu.

Débits d'hélium (L/min)	Débits d'argon (L/min)	Efficacité de transport (%)
0,2 - 0,6	0,9 - 1,5	0,0

Comme il est possible de le voir dans le tableau 8, cet adaptateur ne permet pas d'introduire l'échantillon à l'ICP-MS. Comparativement au tableau 7, la différence de précision sur les valeurs de débit d'argon provient du changement du débitmètre. En augmentant le diamètre de l'embout, les gouttes auraient peut-être moins tendance à se condenser sur les parois du petit embout. Afin de grossir l'embout, une modification à l'adaptateur a été effectuée. Le connecteur droit et le tuyau de plastique en PVC ont été changés pour faire partie intégrale de l'adaptateur en verre. La figure suivante montre le changement apporté à l'adaptateur.

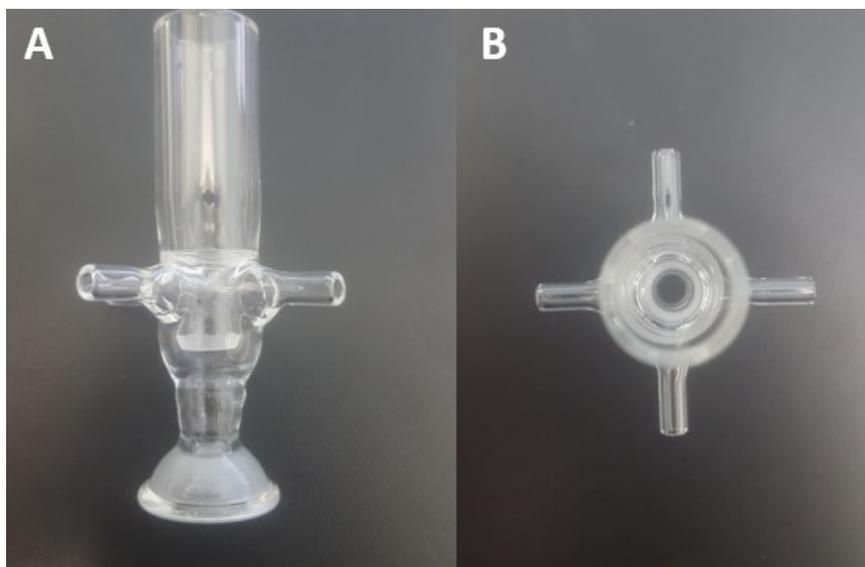


Figure 24. Troisième adaptateur horizontal comportant 4 entrées de gaz linéaires, un court tube intérieur (10 mm) un court tube extérieur (15 mm) et une extrémité ouverte se connectant directement à l'ICP-MS.

Avec ce nouvel adaptateur (figure 24), les essais pour les valeurs d'efficacité de transport peuvent alors être effectués. Les débits de gaz utilisés et les valeurs d'efficacité de transport sont présentés dans le tableau 9.

Tableau 9. Valeurs de débits utilisées pour l'optimisation du signal avec le troisième adaptateur et l'efficacité de transport obtenu.

Débits d'hélium (L/min)	Débits d'argon (L/min)	Efficacité de transport (%)
0,2 - 0,6	0,9 - 1,5	0,0

Cependant, contrairement à l'adaptateur précédent avec l'embout de petit diamètre, aucune condensation n'est visible à l'embout. Cependant, l'absence de signal permet de conclure que l'échantillon ne se rend pas à l'ICP-MS. En effectuant des recherches plus approfondies pour expliquer l'absence de signal, de la condensation a été aperçue non pas dans l'embout, mais dans le tube qui se rend au plasma à l'intérieur de l'appareil. Cette problématique est majeure puisqu'elle nécessite d'ouvrir l'instrument afin d'aller nettoyer le tout. Comme les gouttes semblent avoir une trajectoire linéaire puisqu'il n'y a pas de condensation dans l'embout de l'adaptateur, un adaptateur plus long

laisserait plus de temps pour la désolvatation des gouttes. C'est la modification qui a été apportée au quatrième adaptateur. Cet adaptateur est présenté dans la figure 25.

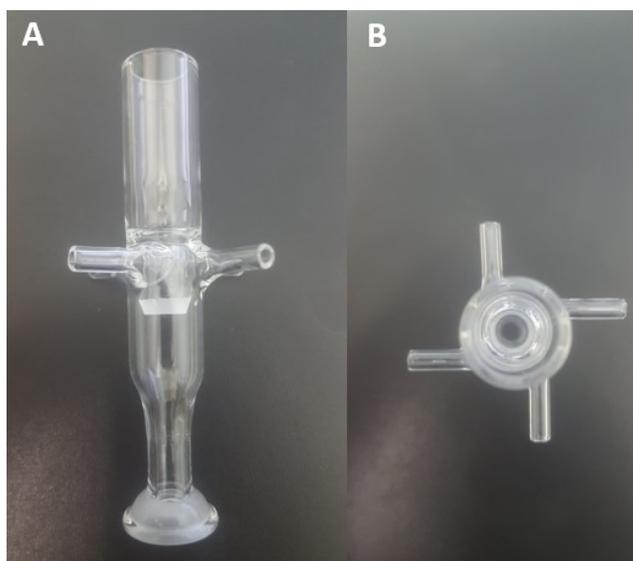


Figure 25. Quatrième adaptateur horizontal comportant 4 entrées de gaz cycloniques, un court tube intérieur (14 mm), un long tube extérieur (85 mm) et une extrémité large se connectant directement à l'ICP-MS.

Comme la figure 25 le montre, le tube extérieur a été allongé sur le quatrième adaptateur, mais celui de l'intérieur est resté de la même longueur. Une autre petite modification a été apportée sur cet adaptateur. Contrairement aux adaptateurs 2 à 4, les entrées de gaz ne sont pas positionnées face-à-face un par rapport à l'autre, mais décalées de sorte à former un vortex de gaz dans l'adaptateur. Cette conformation a été appelée « cyclonique ». La figure 26 représente la différence entre les entrées de gaz linéaires et cycloniques.

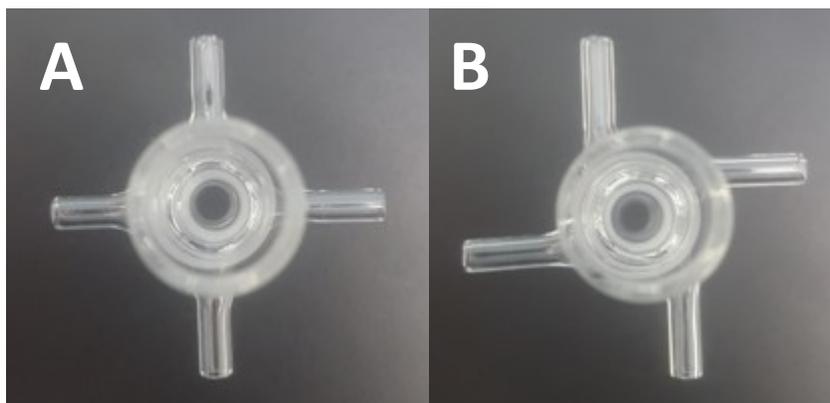


Figure 26. Différence entre les entrées de gaz linéaires (A) et cycloniques (B) des adaptateurs

Cette modification montrée à la figure 26 a été proposée par le personnel de l'atelier mécanique du département de chimie de l'Université de Montréal. Cette modification permet de former un vortex espérant ainsi aux gouttes de rester dans le milieu de l'adaptateur. À la suite de ces deux modifications, les différents essais n'ont pas permis d'obtenir les résultats escomptés (tableau 10).

Tableau 10. Valeurs de débits utilisées pour l'optimisation du signal avec le quatrième adaptateur et l'efficacité de transport obtenu.

Débits d'hélium (L/min)	Débits d'argon (L/min)	Efficacité de transport (%)
0,2 - 0,6	0,9 - 1,5	0,0

En effet, de la condensation était toujours visible dans le tube intérieur de l'ICP-MS, semblable à la problématique encourue avec l'adaptateur 4. Afin de remédier à cette problématique, le tube intérieur a été allongé afin d'augmenter le temps que les gouttes passent avec l'hélium. La modification apportée est visible à la figure 27 qui présente le cinquième adaptateur.

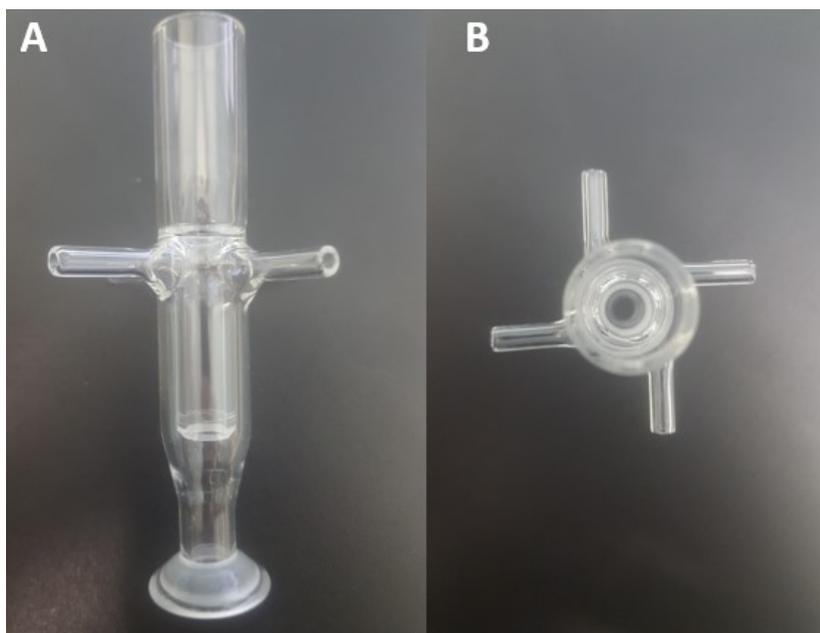


Figure 27. Cinquième adaptateur horizontal comportant 4 entrées de gaz cycloniques, un long tube intérieur (62 mm), un long tube extérieur (85 mm) et une extrémité large se connectant directement à l'ICP-MS.

Comme présenté à la figure 27, le cinquième adaptateur a également des entrées d'argon cyclonique. Avec cette modification, il n'y a toujours pas eu d'amélioration sur les résultats présentés dans le tableau 11.

Tableau 11. Valeurs de débits utilisées pour l'optimisation du signal avec le cinquième adaptateur et l'efficacité de transport obtenu.

Débits d'hélium (L/min)	Débits d'argon (L/min)	Efficacité de transport (%)
0,2 - 0,6	0,9 - 1,5	0,0

Une réflexion supplémentaire a dû être faite afin de s'orienter dans le projet. Deux types de configuration sont possibles pour les adaptateurs, soit horizontaux et verticaux. Jusqu'à présent, seulement la configuration horizontale a été exploitée mais aucune efficacité de transport n'a été enregistrée. La cause principale de condensation jusqu'à présent semble être la gravité qui attire les gouttes vers le bas ou le manque de désolvatation. Afin d'éviter cette problématique, il serait possible d'utiliser la configuration verticale pour que la gravité attire les gouttes dans la même direction que la trajectoire de ces dernières et d'allongé le tube extérieur comme suggéré dans la littérature [68]. L'adaptateur confectionné est représenté par la figure 28 suivante :



Figure 28. Premier adaptateur vertical comportant 5 entrées de gaz, un court tube (0,6 mm), un long tube extérieur (350 mm) introduit dans l'ICP-MS perpendiculairement. En A, l'adaptateur complet, en B, le haut de l'adaptateur et en C, le bas de l'adaptateur.

Le premier adaptateur vertical est en deux morceaux. Comme le montre la figure 28A, 28B et 28C, la partie du haut s'insère dans la partie du bas et est scellée avec un joint torique en caoutchouc silicone puis visée pour la maintenir en place. La partie du haut de l'adaptateur (figure 28b) est semblable à ceux du quatrième et cinquième adaptateurs horizontaux avec quatre entrées d'argon cycloniques. Ces quatre entrées d'argon proviennent d'une source d'argon externe à l'ICP-MS avec le débitmètre le nouveau débitmètre. Cependant, le bas de l'adaptateur (figure 28c) est très différent. Une cinquième entrée d'argon directement relié à l'instrument est utilisée pour pousser l'échantillon perpendiculairement dans l'ICP-MS. Il s'agit donc d'un paramètre supplémentaire à optimiser. En ce qui concerne la longueur de 35 cm du tube extérieur, elle permet aux gouttes de passer plus de temps dans l'adaptateur et de maximiser la désolvatation avant d'aller dans l'ICP-MS. Une autre petite modification a été faite sur le montage. Afin de sceller le micro-distributeur dans le haut de l'adaptateur, de ruban de téflon était utilisé. Cependant, ce dernier bouge relativement beaucoup entre chaque fois que le micro-distributeur est retiré et remplacé et doit être remplacé ou remplacé. Afin de remédier à la situation, il a été remplacé par le ruban adhésif. Cet adaptateur avec ce nouveau montage a permis d'obtenir le tout premier résultat positif de ce projet et est présenté à la figure 29. Ce résultat a été obtenu avec les paramètres présentés dans le tableau 12.

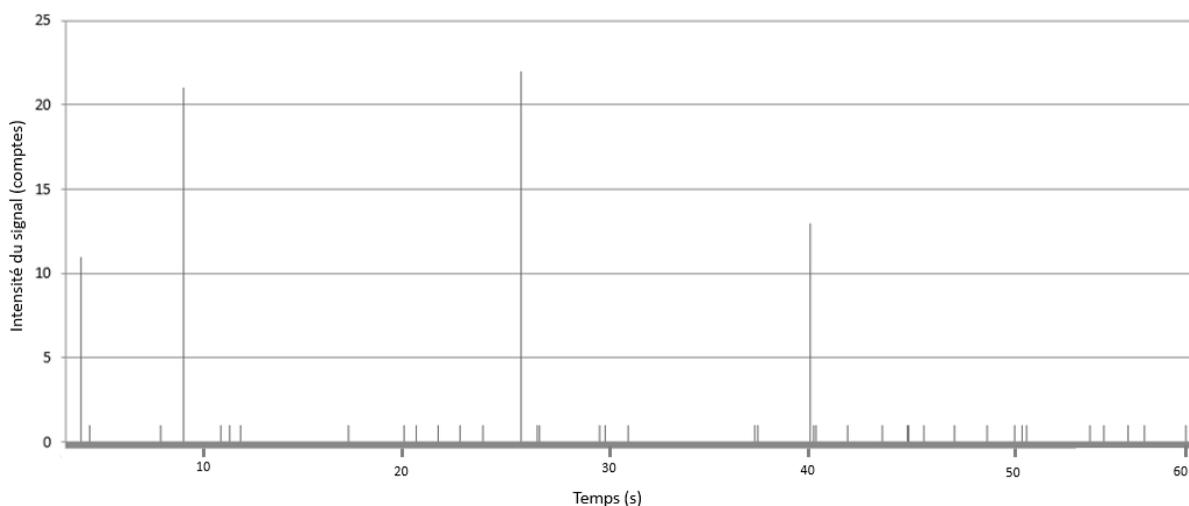


Figure 29. Signal de nanoparticules d'argent de 60 nm à 0,1 µg/L avec le premier adaptateur vertical qui représente l'intensité du signal en fonction du temps d'acquisition.

Tableau 12. Paramètres du MDG et des débits de gaz dans l'adaptateur permettant d'obtenir le premier résultat positive du projet avec le premier adaptateur vertical pour une solution de nanoparticules d'argent de 60 nm à 0,1 µg/L.

Débit d'argon dans le haut de l'adaptateur (L/min)	Débit d'argon dans le bas de l'adaptateur (L/min)	Débit d'hélium dans le microdistributeur (L/min)	Voltage du MDG (V)	Durée d'impulsion du MDG (µs)	Fréquence du MDG (Hz)	Efficacité de transport (%)
0,4	0,9	0,4	69	15	100	0.4

Il est à noter que les paramètres présentés au tableau 12 afin d'obtenir les résultats d'analyse de la figure 29 ne sont pas optimisés, mais qu'ils sont les valeurs de départ afin de procéder à l'optimisation à venir et qui ont permis d'obtenir les résultats de la figure 29. Cependant, l'optimisation est très difficile pour le débit d'argon dans le haut de l'adaptateur puisque le débitmètre ne permet pas d'avoir une assez grande précision.

Le débitmètre utilisé pour mesurer le débit dans le bas de l'adaptateur est celui de l'ICP-MS qui permet d'avoir une précision de l'ordre de 0,01 L/min. Cependant, le débitmètre servant pour mesurer les débits du haut est celui de la figure 23 et permet seulement d'avoir une précision de l'ordre de 0,1 L/min d'autant plus qu'il faut une valve assez sensible pour arriver à la valeur de débit souhaitée. Pour cette raison, un débitmètre de meilleure qualité avec une valve intégrée a été acheté afin de bien répondre aux besoins de la chaîne de montage. Il s'agit d'un débitmètre de modèle *red-y compact regulator GCR* de la compagnie *Vögtlin Instruments* permet de couvrir une gamme de débits allant de 0 à 25 L/min avec une erreur maximale de 2,0% sur cette valeur et une justesse de 0,01 L/min [43]. Le tableau 13 présente les paramètres utilisés lors de ces analyses à la suite de l'optimisation. Les résultats du tableau 14 présentent les meilleures efficacités de transport obtenues et la figure 30 présente un exemple du signal obtenu.

Tableau 13. Paramètres du MDG et des débits de gaz dans l'adaptateur permettant d'obtenir les efficacités de transport à la suite de l'optimisation

Débit d'argon dans le haut de l'adaptateur (L/min)	Débit d'argon dans le bas de l'adaptateur (L/min)	Débit d'hélium dans le microdistributeur (L/min)	Voltage du MDG (V)	Durée d'impulsion du MDG (µs)	Fréquence du MDG (Hz)
0,00	0,70	0,30	69	15	100

Tableau 14. Triplicata des efficacités de transport obtenues pour une analyse de nanoparticules avec le premier adaptateur vertical et les paramètres du tableau 13.

Essais	Nombre de pics par analyse	Nombre de pics théorique par analyse	Efficacités de transport (%)	Moyennes (%)	Écart-types (%)
1	787	1076	73	71	2
	755		70		
	750		70		
2	903	1076	84	83	1
	896		83		
	892		83		
3	835	1076	78	76	2
	802		75		
	815		76		

*Entre chaque essai, le micro-distributeur a été enlevé et remplacé pour changer le vial contenant l'échantillon.

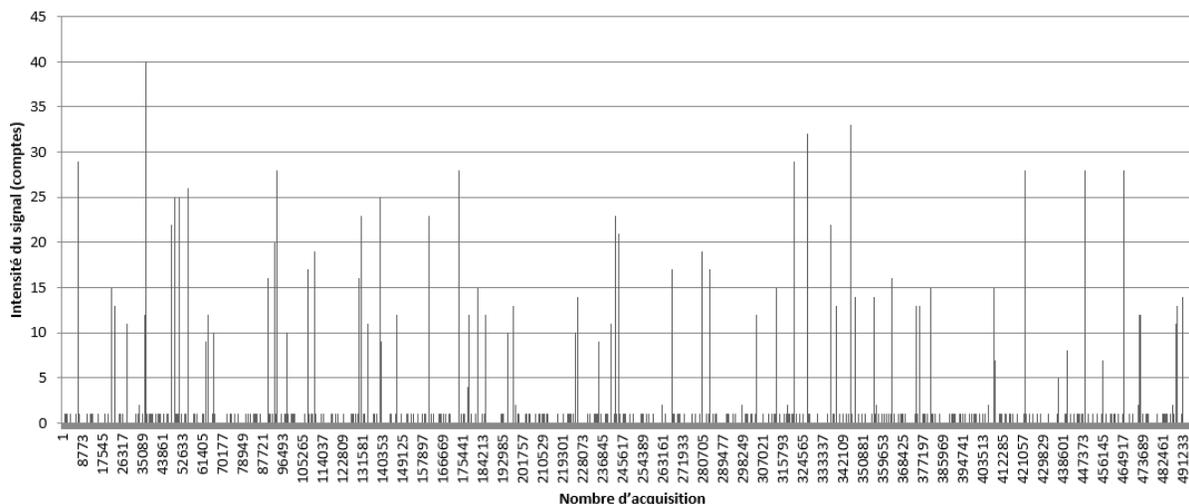


Figure 30. Exemple du signal obtenu pour les efficacités de transport obtenues ci-dessus avec un temps d'acquisition de 250 µs

Comme il est possible de le remarquer dans le tableau 14 ci-dessus, les meilleures valeurs d'efficacité de transport ont été obtenues sans argon dans les quatre entrées de gaz et avec 0,70 L/min d'argon dans le bas de l'adaptateur ainsi que 0,3 L/min d'hélium dans le micro-distributeur. Cependant, il est nécessaire d'avoir les entrées d'argon dans le haut de l'adaptateur puisqu'il faut de l'argon supplémentaire, soit environ 0,4 L/min, afin d'allumer l'instrument. Une fois l'ICP-MS allumé, il est possible de fermer l'argon du haut et de seulement laisser l'hélium et l'argon dans le bas de l'adaptateur.

En regardant le tableau 14, les valeurs d'efficacité de transport moyennes varient. Cette variation pourrait peut-être s'expliquer par deux différentes raisons. D'une part, comme mentionné dans le bas du tableau 14, le micro-distributeur est enlevé et remplacé entre chaque triplicata pour changer de vial qui contient l'échantillon. Comme l'adaptateur est en deux morceaux, il se pourrait qu'il bouge légèrement affectant ainsi les valeurs d'efficacité de transport. D'une autre part, le micro-distributeur n'est peut-être pas remplacé de façon identique entre chaque fois ou que l'alignement de l'adaptateur change. De plus l'adaptateur en deux morceaux comporte beaucoup d'espaces libres dans le bas de ce dernier. Pour remédier à la situation, une marque a été faite sur le micro-distributeur pour toujours le remplacer avec la même orientation. De plus, un nouvel adaptateur vertical a été confectionné pour éliminer tout mouvement et espace libre.

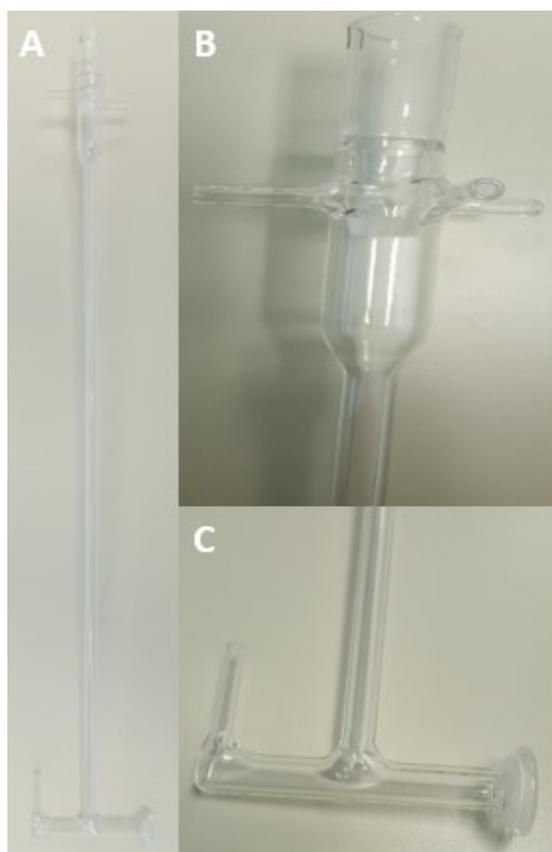


Figure 31. Deuxième adaptateur vertical comportant 5 entrées de gaz, un court tube intérieur (6 mm), un long tube extérieur (350 mm) introduit dans l'ICP-MS perpendiculairement en un seul morceau. En A, l'adaptateur complet, en B, le haut de l'adaptateur et en C, le bas de l'adaptateur.

Une fois cet adaptateur confectionné, les essais d'efficacité de transport ont été faits. Dès le premier essai d'efficacité de transport avec les paramètres utilisés du tableau 13, de très bons résultats ont été obtenus. Le tableau 16 suivant présente les premiers résultats avec ce nouvel adaptateur.

Tableau 15. Efficacités de transport obtenues Hz avec le deuxième adaptateur vertical en un seul morceau

Paramètre (V, P, F) *	Nbres de pics obtenus	Nbres de pics théorique	Efficacité de transport (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)
(69, 15, 100)	427	480	89,0	96	7
	458		95,4		
	497		104		

*V est le voltage en volt (V), P la durée d'impulsion en microsecondes (μ s) et F la fréquence en Hz

Comme il est possible de le voir dans le tableau 15, l'efficacité de transport est de 96 ± 7 %. Le nombre de pics théoriques a été calculé à partir d'une solution certifiée de nanoparticules d'Ag 60 nm à la suite des dilutions. La valeur de près de 100 % et l'écart-type de 7 % permettent de formuler l'hypothèse que l'adaptateur est adéquat ce qui permet de passer à l'étape suivante, soit de calculer les différentes efficacités de transport en fonction des différents débits et paramètres du MDG. La figure 33 suivante représente le montage final avec ses différentes composantes afin d'obtenir ces derniers résultats.

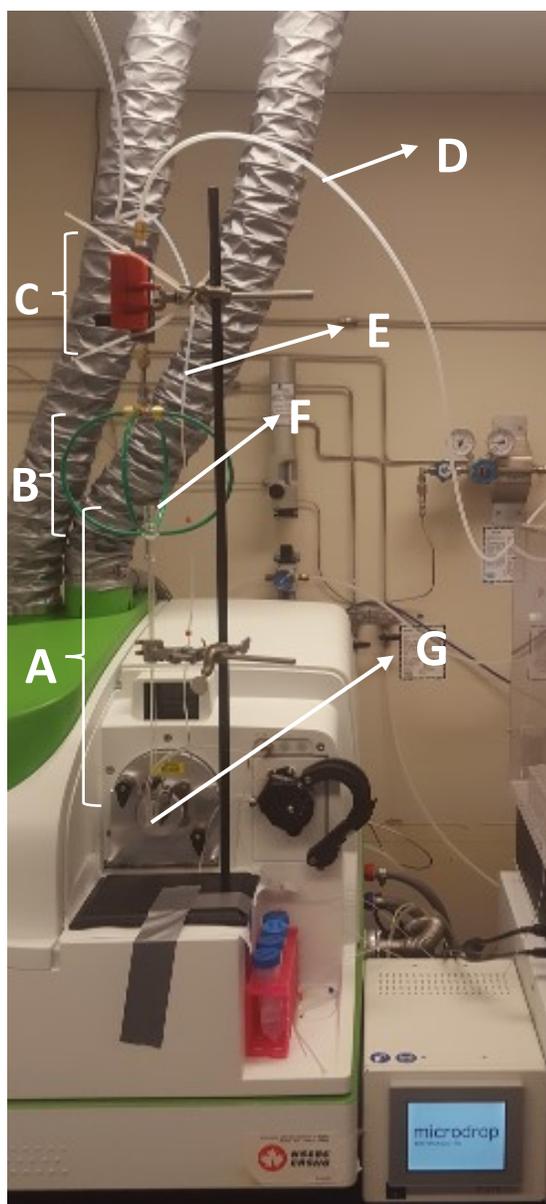


Figure 32. Photo du montage final du couplage du MDG à l'ICP-MS. En A, l'adaptateur, en B, les 4 entrées d'argon du haut de l'adaptateur, en C, le débitmètre, en D, l'entrée d'argon externe, en E, l'entrée d'hélium externe, en F, l'emplacement du microdistributeur et en G, l'argon dans le bas de l'adaptateur.

3.5. Calculs des efficacités de transport

Comme expliqué dans la section 2.6., deux techniques ont été utilisées afin de calculer les efficacités de transport, soit une première technique à l'aide du matériel certifié de référence et la seconde technique à l'aide de la fréquence de génération des gouttes à concentration élevée. La première étape consiste à confirmer que l'efficacité de transport demeure constante en fonction de la

fréquence de génération des gouttes avec cette première technique. Une fois confirmée, la deuxième étape consiste à calculer les différentes efficacités de transport avec les différents débits de gaz à l'aide de cette deuxième technique. Les paramètres utilisés pour les résultats suivants sont ceux du tableau 13. Les résultats d'efficacités de transport en fonction de la génération des gouttes sont présentés dans le tableau 16 suivant.

Tableau 16. Efficacités de transport moyennes et leur écart-type obtenu sans optimisation du signal à différentes fréquences à un voltage de 69 V et une durée d'impulsion de 15 μ s.

Fréquence (Hz)	Nbres de pics obtenus	Nbres de pics calculés	Efficacité de transport (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)
100	427	480	89,0	96	7
	458		95,4		
	497		104		
75	292	360	81,1	90	9
	318		88,3		
	357		99,2		
50	320	359	89,1	94	5
	342		95,2		
	355		99,0		
20	442	483	91,5	96	4
	461		95,4		
	482		100		
10	496	475	104	107	6
	550		116		
	517		109		
5	420	594	70,7	70	3
	445		74,9		
	411		69,2		
1	587	594	98,8	96	2
	566		95,3		
	559		94,1		

Les différentes valeurs d'efficacité de transport présentés dans le tableau 16 demeurent, pour la plupart, sensiblement les mêmes en fonction de la fréquence variant de 1 à 100 Hz. Cependant, une fréquence de génération de gouttes de 5 Hz permet d'obtenir seulement une efficacité de transport de 70 ± 3 % qui est loin des autres valeurs se rapprochant de 100 %. Deux essais supplémentaires ont donc été effectués et présentés dans le tableau 17.

Tableau 17. Comparaison des efficacités de transport entre trois essais effectués pour un voltage de 69 V, une durée d'impulsion de 15 μ s et une fréquence de 5 Hz.

Essais	Nbres de pics obtenus	Nbres de pics calculés	Efficacité de transport (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)
1	420	594	70,7	70	3
	445		74,9		
	411		69,2		
2	397	594	67,0	67	1
	395		66,5		
	403		67,8		
3	576	594	97,0	96	1
	569		95,7		
	583		98,1		

Dans le tableau 17, l'essai 1 correspond aux valeurs retrouvées dans le tableau 16 afin de pouvoir les comparer plus facilement aux essais 2 et 3. L'essai 2 a été effectué directement après l'essai 1, donc dans la même journée sans modification. Les résultats sont sensiblement les mêmes que lors de l'essai 1. En revanche, l'essai 3 a été réalisé un autre jour en ayant défait et refait le montage puis le micro-distributeur a été nettoyé. Les résultats de l'essai 3 sont en accord avec ceux du tableau 16. Pour une raison encore inconnue, les essais 1 et 2 n'ont pas fonctionné. Il est donc possible de conclure que les essais 1 et 2 du tableau 17 étaient erronées. Finalement, il est possible de confirmer, grâce au tableau 16 et à l'essai 3 du tableau 17, que l'efficacité de transport ne varie pas en fonction de la fréquence de génération des gouttes.

Une fois confirmé, il est nécessaire de déterminer les valeurs d'efficacité de transport en fonction des débits de gaz. À concentration élevée et à une fréquence de 60 Hz, 60 pics devraient être visibles pour une analyse de 60 secondes tels qu'expliqué dans la section 2.6. La figure 33 suivante représente un résultat typique de la technique à l'aide de la fréquence de génération à 1 Hz utilisée pour calculer l'efficacité de transport.

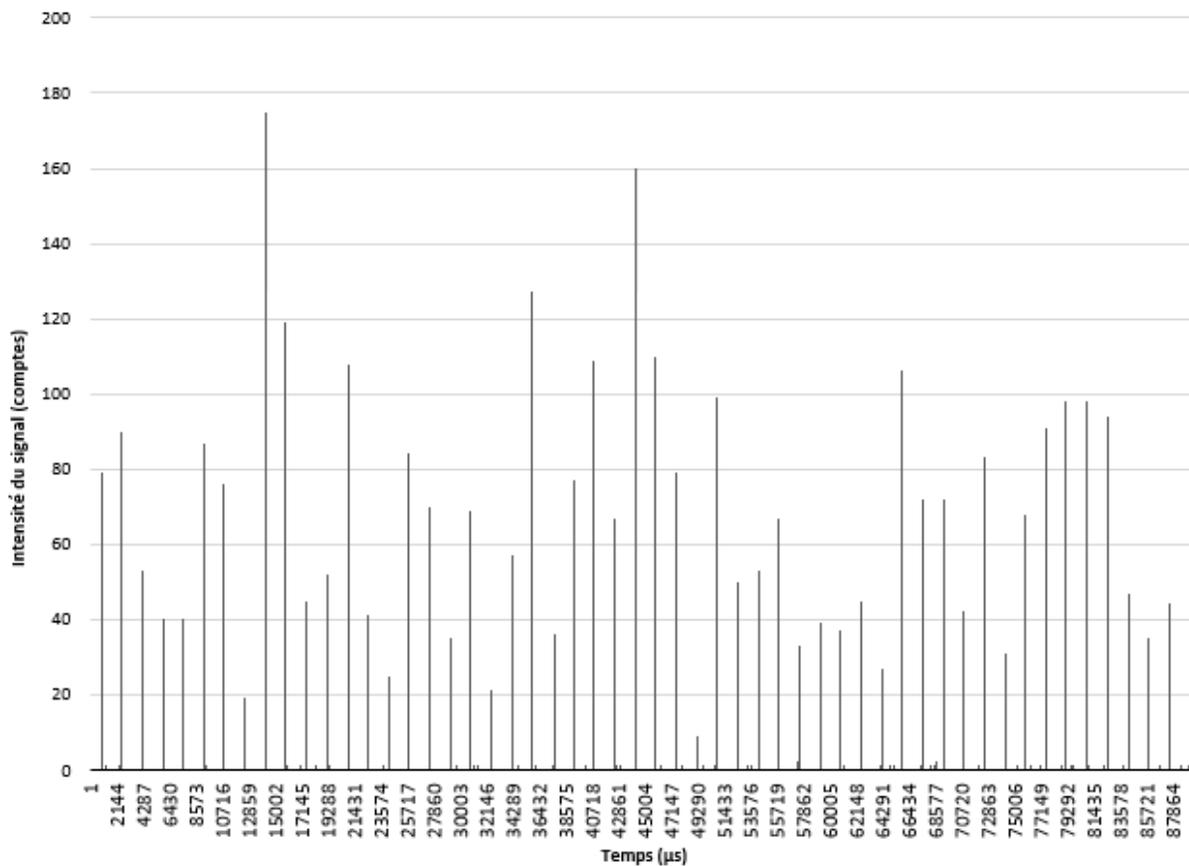


Figure 33. Résultat typique d’une analyse à concentration élevée (100 $\mu\text{g/L}$) d’une solution de NPs d’Au 50 nm avec une fréquence de génération de gouttes de 1 Hz avec une durée d’impulsion de 15 μs et un voltage de 69 V avec un temps d’intégration de 250 μs .

Sur la figure 33, la durée de l’analyse représentée est autour 30 secondes. Chaque pic représente une goutte et donc, avec une valeur de 1 Hz, une seconde s’écoule entre chaque goutte. Il est donc possible de calculer l’efficacité de transport avec le nombre de goutte introduit dans l’ICP-MS et non pas les nanoparticules à l’aide d’un matériel de référence. De cette manière, il est possible d’éliminer les erreurs par rapport aux calculs de dilution et de ce matériel de référence. Avec cette technique, les différentes valeurs d’efficacité de transport ont été optimisées à l’aide des différentes valeurs de débits des gaz. L’optimisation se fait à partir des résultats précédents, un débit d’argon seulement dans le bas de l’adaptateur et de l’hélium dans le micro-distributeur. L’ensemble des différents débits sont présentés dans le tableau 18 suivant.

Tableau 18. Résumé des efficacités moyennes de transports en haut de 96% pour les différents débits de gaz de la chaîne de montage représentant le nombre de pic obtenu sur la valeur de 60 pics attendus théoriquement pour une solution de NPs d’Au de 50 nm à 100 µg/L pour le MDG à un voltage de 69 V, une durée d’impulsion de 15 µs et à une fréquence de 1 Hz. Les erreurs sont l’écart-type (n=3).

		Débit hélium dans la tête du dispenseur (L/min)											
		0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,75
Débit l'argon nébuliseur(L/min)	1,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,90	-	-	-	-	-	99 ± 0,01	-	-	-	-	-	-
	0,80	-	-	99 ± 2	-	-	98 ± 0*	-	-	-	-	-	-
	0,70	-	-	99 ± 2	97 ± 3	-	00 ± 0*	-	-	97 ± 0,02	-	-	-
	0,60	-	-	96 ± 1	98 ± 2	97 ± 2	97 ± 4	-	97 ± 0,05	98 ± 0,02	-	-	-
	0,50	-	-	-	98 ± 3	99 ± 1	100 ± 0*	99 ± 0,01	97 ± 0,03	99 ± 0,01	-	-	-
	0,40	-	-	-	-	-	96 ± 3	97 ± 0,04	-	-	-	-	-
	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Le tableau 18 précédent présente les différentes efficacités de transport en fonction du débit d’argon et d’hélium introduit dans l’adaptateur. Les valeurs explicites obtenues pour chacun des couples de débit est présenté dans les tableaux 25 à 30 dans l’annexe 2. L’erreur représente l’écart-type déterminé à partir de 3 mesures indépendantes. Certaines valeurs d’efficacité de transport ont un astérisque dans le tableau précédent et un écart-type de 0 est visible. Ces valeurs de zéro sont seulement à titre indicatives et indiquent que les trois valeurs du triplicata sont les mêmes. Certaines valeurs de débits n’ont pas de valeur numérique et un tiret est visible. Ces valeurs présentées ont été mesurées mais correspondent à ceux permettant d’obtenir un minimum de 50 pics lors d’une analyse de 60 secondes. De cette manière, seulement les débits permettant d’obtenir de hautes valeurs d’efficacité de transport sont retenus et calculé numériquement.

Parmi ces efficacités de transport, certaines présentent un écart-type plus élevé que les autres. Par exemple, le couple de débit 0,60 L/min d’argon et 0,35 L/min d’hélium a l’écart-type le plus grand avec $0,97 \pm 0,05$. Cette erreur sur la valeur représente seulement 5 %. Cette faible valeur permet donc d’affirmer que les résultats sont acceptables. Au total, 21 différents couples de débit permettent d’obtenir une efficacité de transport de plus de 95 %.

3.6. Optimisation du signal

L'optimisation s'est faite avec une solution de 500 µg/L d'une solution de standard de calibration multi-éléments. L'intensité des signaux des 21 valeurs à 1 Hz précédentes d'efficacité de transport a été vérifiée afin de déterminer quels couples permettent d'obtenir le meilleur signal. Contrairement aux résultats précédents, une fréquence de 100 Hz est utilisée au lieu d'une fréquence de 1 Hz. Deux raisons appuient ce choix. Premièrement, une fréquence de 100 Hz permet d'obtenir un débit beaucoup plus élevé ce qui permet de réduire considérablement le temps d'analyse en plus d'augmenter l'intensité du signal lors de l'optimisation. En effet, une fréquence de génération de 1 Hz demanderait un temps d'analyse autour d'une heure contrairement à seulement quelques minutes pour une fréquence de 100 Hz. Deuxièmement, deux différentes techniques ont été utilisées pour calculer l'efficacité de transport (section 2.6.) qui permettent chacune de confirmer que l'efficacité de transport est de près de 100 % autant à 100 qu'à 1 Hz. De plus, il a été démontré que l'efficacité de transport ne varie pas en fonction de la fréquence de génération des gouttes (tableau 16).

Afin d'être rigoureux, une fois l'optimisation terminée, l'efficacité de transport est revérifiée à 100 Hz (tableau 20). Avec ces paramètres, l'intensité du signal des différents couples de débits permettant d'obtenir une efficacité de transport en haut de 96 % du tableau 28 a été vérifiée. Les résultats sont présentés dans le tableau 19 suivant.

Tableau 19. Intensité moyenne du signal obtenu d'un triplicata avec une solution de 500 µg/L de standard de calibration multi-éléments avec un voltage de 69 V, une durée d'impulsion de 15 µs et une fréquence de génération de goutte de 100 Hz pour le générateur de microgouttelettes.

Débit helium (L/min)	Débit argon (L/min)	Be > 2000 (cps)	In > 40 000 (cps)	U > 30 000 (cps)	Ce > 50 000 (cps)	CeO / Ce ≤ 0,025 (cps)	Ce ⁺⁺ / Ce ≤ 0,03 (cps)	Bkgd ≤ 3 (cps)
0,1	0,8	4501 ± 672	145545 ± 42327	150064 ± 42783	168058 ± 28796	0,0007 ± 0,0001	0,006 ± 0,002	0,2 ± 0,1
	0,7	3484 ± 327	89019 ± 5893	93202 ± 8567	114442 ± 7469	0,0007 ± 0,0001	0,005 ± 0,001	0,4 ± 0,1
	0,6	2527 ± 106	62377 ± 3130	54241 ± 2945	83011 ± 4591	0,007 ± 0,0006	0,007 ± 0,001	0,3 ± 0,1
0,15	0,7	3056 ± 509	105430 ± 15130	109023 ± 11154	129269 ± 15036	0,0006 ± 0,0001	0,004 ± 0,001	0,2 ± 0,1
	0,6	1574 ± 1393	66617 ± 13706	72124 ± 15056	89934 ± 13376	0,0007 ± 0,0001	0,006 ± 0,001	0,2 ± 0,1
	0,5	1804 ± 120	26268 ± 22945	41618 ± 4974	57374 ± 4751	0,0008 ± 0,0001	0,008 ± 0,001	0,4 ± 0,1
0,2	0,6	2598 ± 361	56751 ± 6730	68595 ± 5991	74618 ± 4534	0,0007 ± 0,0002	0,007 ± 0,001	0,4 ± 0,1
	0,5	1927 ± 187	42443 ± 2447	41679 ± 2789	62981 ± 2178	0,0008 ± 0,0002	0,005 ± 0,001	0,3 ± 0,1
0,3	0,9	2839 ± 349	76609 ± 5641	94946 ± 9972	75105 ± 8651	0,002 ± 0,0006	0,01 ± 0,001	0,1 ± 0,1
	0,8	1439 ± 210	50584 ± 3571	59507 ± 3874	56186 ± 4240	0,0009 ± 0,0001	0,008 ± 0,001	0,2 ± 0,1
	0,7	1302 ± 236	46530 ± 8077	49941 ± 8887	47096 ± 8584	0,0009 ± 0,0001	0,009 ± 0,001	0,2 ± 0,1
	0,6	2223 ± 114	73657 ± 4049	76181 ± 3410	92841 ± 3729	0,0007 ± 0,0001	0,007 ± 0,001	0,4 ± 0,1
	0,5	2071 ± 119	52298 ± 2002	43114 ± 2487	72161 ± 2030	0,0006 ± 0,0001	0,007 ± 0,002	0,5 ± 0,1
0,3	0,4	1543 ± 258	34643 ± 6393	25568 ± 5655	46003 ± 6485	0,0008 ± 0,0001	0,007 ± 0,001	0,9 ± 0,1
	0,5	1679 ± 288	41290 ± 7823	37614 ± 7969	56016 ± 10738	0,0007 ± 0,0001	0,005 ± 0,001	0,9 ± 0,1
0,35	0,4	202 ± 76	4400 ± 1659	3828 ± 1220	5503 ± 1223	0,003 ± 0,0006	0,033 ± 0,006	0,7 ± 0,1
	0,6	707 ± 120	26113 ± 2385	26887 ± 2251	34819 ± 2382	0,0008 ± 0,0001	0,007 ± 0,001	0,3 ± 0,1
0,4	0,5	308 ± 271	14727 ± 1688	14926 ± 1640	19567 ± 1922	0,001 ± 0,0001	0,009 ± 0,001	0,3 ± 0,1
	0,7	1026 ± 79	40833 ± 2444	46436 ± 3819	49187 ± 4129	0,0005 ± 0,0004	0,006 ± 0,002	0,3 ± 0,1
	0,6	872 ± 135	30132 ± 2311	31098 ± 3045	36413 ± 2453	0,0008 ± 0,0002	0,008 ± 0,001	0,4 ± 0,1
	0,5	2377 ± 133	65856 ± 1899	63537 ± 3323	85794 ± 3311	0,0008 ± 0,0002	0,006 ± 0,001	0,3 ± 0,1

Dans le tableau 19, les moyennes et les écart-types ont été calculés à partir d'un triplicata et ont été obtenus une journée différente des autres pour vérifier la variabilité de l'intensité du signal. Les données brutes sont présentées dans le tableau 31 de l'annexe 3. Afin d'être optimale, l'intensité du signal généré par l'instrument doit atteindre un seuil, soit une intensité de signal minimum de comptes par seconde (cps), qui sont présentés dans la première ligne du tableau. Toutes les valeurs n'atteignant pas ce seuil peuvent être directement rejetées. Les seuils à atteindre sont ceux

recommandés par le fabricant (PerkinElmer) afin d'obtenir une analyse optimale. Ce seuil permet de s'assurer d'une intensité de signal adéquate permettant bien se séparer le signal d'un analyte du signal de fond. En ce qui concerne les CeO/Ce et de Ce⁺⁺/Ce, il s'agit des ratios maximaux à atteindre afin de s'assurer que le plasma ne produit pas trop d'oxide ou de doublement chargé. Ensuite, afin de déterminer le meilleur couple de débits, il faut regarder pour les plus grandes valeurs d'intensité ce qui se traduit par une meilleure sensibilité de l'appareil. En regardant le tableau 31 (annexe 3), il est possible de remarquer que le couple de 0,10 L/min d'hélium et de 0,80 L/min d'argon donne les intensités les plus élevées. La variabilité de plusieurs valeurs peut être expliqué par la propreté des cônes et des lentilles, les différents voltages appliqués, etc. qui jouent un rôle important quant à l'intensité du signal obtenu. La propreté des cônes et lentilles vient du faire qu'entre chaque jour d'analyse, l'instrument a été très utilisés. Ce couple de débit sera donc celui sélectionné pour continuer et passer aux analyses. Avec ces débits qui génèrent la plus grande intensité de signal, une dernière optimisation doit être faite, soit celle des paramètres intrinsèques à l'ICP-MS. Ces paramètres sont le débit d'argon, le débit du gaz auxiliaire ainsi que la force des radiofréquences. La valeur de débit d'argon du plasma optimisé est de 16 L/min, que le débit du gaz auxiliaire à 1,2 L/min et que les radiofréquences sont à 1600 Hz. L'optimisation a été effectuée directement sur l'instrument en « lecture continue » donc il s'agit des valeurs qui ont permis d'obtenir la plus grande intensité de signal à la suite de l'optimisation.

Une dernière étape intéressante peut être effectuée afin de valider les valeurs d'efficacité de transport à 1 Hz et à 100 Hz avec les paramètres optimisés. Malgré le fait qu'il a été démontré que les valeurs d'efficacité de transport ne varient pas en fonction de la fréquence, il est possible de faire une deuxième vérification pour être certain que les valeurs sont bonnes à 100 Hz et non seulement à 1 Hz du tableau 20. Pour 0,10 L/min d'hélium dans le microdistributeur, 0,80 L/min d'argon dans le bas de l'adaptateur et aucun argon dans le haut de l'adaptateur, la technique avec le matériel de référence et la valeur de débit a été utilisé à 100 Hz. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 20 suivant.

Tableau 20. Efficacité de transport du couplage du MDG à l'ICP-MS avec 0,10 L/min d'hélium et 0,80 L/min d'argon dans le bas de l'adaptateur pour une durée d'impulsion de 15 μ s, un voltage de 69 V et une fréquence de 100 Hz.

Nbres de pics obtenus	Nbres de pics théoriques	Efficacité de transport (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)
455	480	95	97	2
474		99		
469		98		

*V est le voltage en volt (V), P la durée d'impulsion en microsecondes (μ s) et F la fréquence en Hz

Le tableau 20 précédent confirme que l'efficacité de transport avec les paramètres optimisés est sensiblement la même que celle à 1 Hz. En effet, en utilisant la technique avec la fréquence pour calculer l'efficacité de transport, 99 ± 2 % est obtenu (tableau 20) et 97 ± 2 % est obtenu avec la technique avec le matériel de référence et les valeurs de débits (tableau 32). Il est donc possible de conclure que ces paramètres permettent d'obtenir une valeur d'efficacité de transport très près de 100 %.

Afin d'analyser les standards de nanoparticules, il est possible de résumer les différents paramètres optimisés et sélectionnés à la section précédente. Ces paramètres seront ceux utilisés et sont présentés dans le tableau 21 suivant.

Tableau 21. Résumés des différents paramètres optimisés ou sélectionnés pour l'analyse de nanoparticules avec le générateur de microgouttelettes comme méthode d'introduction à l'ICP-MS

	Paramètres	Valeurs
Générateur de microgouttelettes	Durée d'impulsion	15 μ s
	Voltage	69 V
	Fréquence	100 Hz
Chaîne de montage	Débit d'argon dans le haut de l'adaptateur	0,00 L/min
	Débit d'argon dans le bas de l'adaptateur	0,80 L/min
	Débit d'hélium dans le microdistributeur	0,10 L/min
ICP-MS	Débit d'argon du plasma	16 L/min
	Débit du gaz auxiliaire	1,2 L/min
	Force des radiofréquences	1600 Hz

Avec les paramètres présentés au tableau 21, les analyses peuvent être effectuées. Les deux objectifs suivants consistent donc à faire des analyses de nanoparticules dans une matrice d'eau ultra pure ainsi que dans une matrice environnementale.

3.7. Analyses de standards de nanoparticules

Trois différentes tailles de nanoparticules d'or ont été analysées, soit des 30, 40 et 50 nm. Lors du traitement de données pour les analyses de NPs avec le générateur de microgouttelettes, il est nécessaire d'utiliser un fichier Excel afin de calculer la taille des gouttes. Les fichiers de données peuvent contenir beaucoup de données qui ne peuvent être entrées tous en même temps dans le même fichier Excel. Pour cette raison, cinq différentes analyses sont effectuées pour en faire séparément le traitement de données. Les résultats sont mis ensemble par la suite. Le temps d'intégration utilisé pour faire les analyses est de 250 μ s pour une durée d'analyse de 60 secondes à une concentration de 0,1 μ g/L pour chaque standard de NPs. Chaque solution mère de nanoparticules a été mis dans le bain ultrason pendant 10 minutes avant de préparer les échantillons à analyser. Les

figures 34 à 36 représentent les distributions de taille pour les différentes tailles de nanoparticules analysées. Le tableau 22 résume les différentes valeurs de taille des nanoparticules analysées.

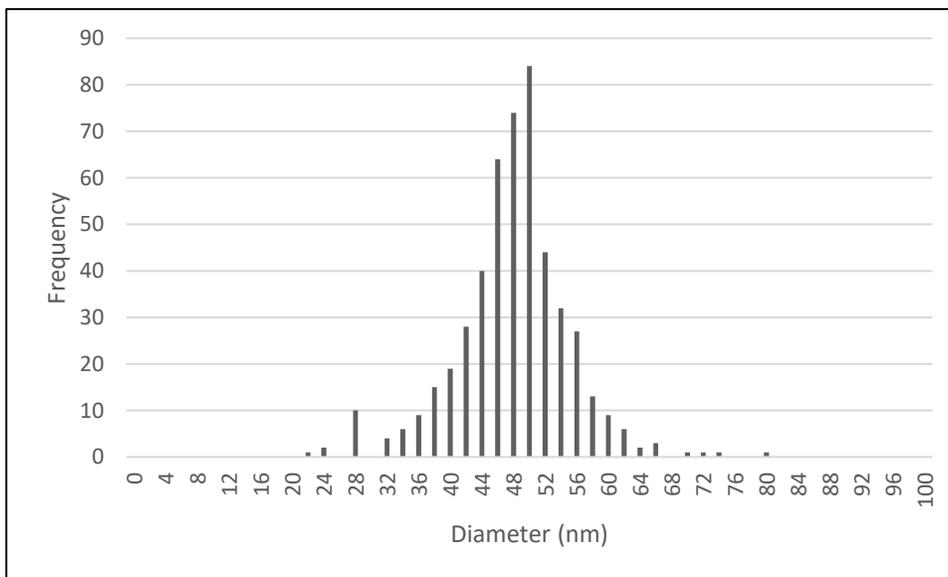


Figure 34. Analyse en sp-ICP-MS de 0,1 µg/L des nanoparticules d'or de 50 nm de Nanocomposix dans une matrice d'eau ultra pure avec le générateur de microgouttelettes avec une efficacité de transport de 100 %. Les paramètres expérimentaux sont donnés au tableau 21.

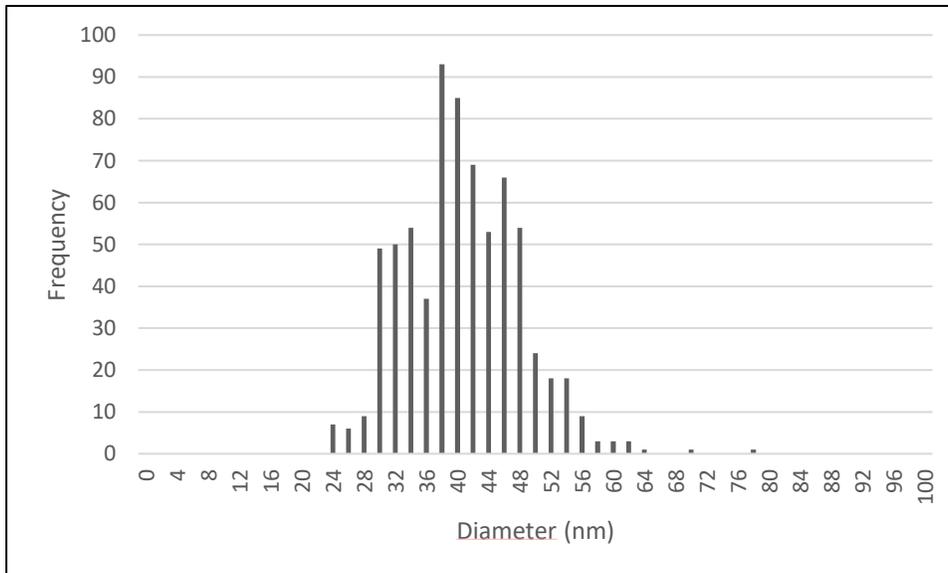


Figure 35. Analyse en sp-ICP-MS de 0,1 µg/L des nanoparticules d'or de 40 nm de Nanocomposix dans une matrice d'eau ultra pure avec le générateur de microgouttelettes avec une efficacité de transport de 100 %. Les paramètres expérimentaux sont donnés au tableau 21.

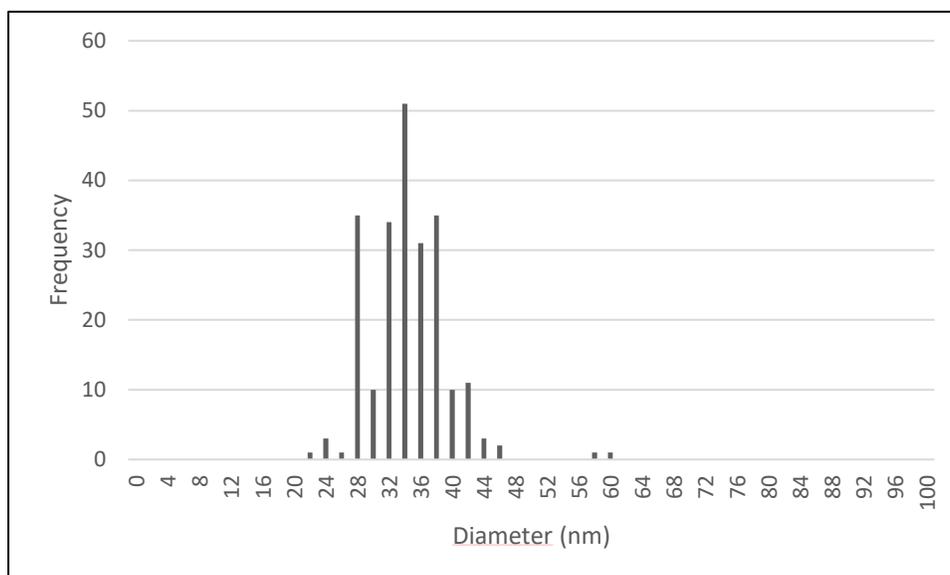


Figure 36. Analyse en sp-ICP-MS de 0,1 µg/L des nanoparticules d'or de 30 nm de NanoComposix dans une matrice d'eau ultra pure avec le générateur de microgouttelettes avec une efficacité de transport de 100 %. Les paramètres expérimentaux sont donnés au tableau 21.

Tableau 22. Résumé des tailles mesurées des nanoparticules d'or 0,1 µg/L de chez NanoComposix analysées en sp-ICP-MS avec le générateur de microgouttelettes dans une matrice d'eau ultra pure et l'efficacité de transport

Nanoparticules	Tailles mesurées (nm)	Nombre total de NPs analysé	Nombre de NPs attendu	Efficacité de transport (%)
NPAu 50 nm	48 ± 7	229	245	94
NPAu 40 nm	41 ± 7	713	752	95
NPAu 30 nm	34 ± 5	496	541	92

La figure 34 montre la distribution de taille des nanoparticules de 50 nm analysées. Cette distribution de taille permet d'obtenir une taille moyenne de $48,0 \pm 7,2$ nm (tableau 22). Pour la figure 35, les nanoparticules de 40 nm analysées donnent une moyenne de $41,2 \pm 7,1$ nm (tableau 22). Finalement, les nanoparticules de 30 nm (figure 36) permettent d'obtenir une moyenne de $34,3 \pm 5,0$ nm (tableau 22). En regardant les figures 34 à 36, il est possible de remarquer que des tailles de nanoparticules plus élevées que la moyenne. La figure 34 a quelques nanoparticules ayant une taille entre 70 et 80 nm. La figure 35 présente des nanoparticules avec des tailles de 70 et 78 nm et la figure 36 des nanoparticules de 58 et 60 nm. Ces valeurs plus éloignées de la moyenne peuvent être causées par des agrégats en solution qui surévalue la taille des nanoparticules. Toutefois, les valeurs moyennes avec leur erreur sont très près des tailles réelles de référence. Il est également possible de remarquer

dans le tableau 22 que les valeurs d'efficacité de transport calculées à partir des certificats d'analyse des nanoparticules sont de 93,5 %, 94,8 % et de 91,6 % qui sont très près de 100%. Avec ces résultats, il est possible d'affirmer que le couplage du MDG à l'ICP-MS permet effectivement, dans une matrice d'eau ultra pure, de faire l'analyse de nanoparticules et d'obtenir des résultats ayant une bonne exactitude, et ce, avec une efficacité de transport de près de 100 %.

3.8. Analyses de nanoparticules dans une matrice environnementale

Pour les analyses environnementales, de l'eau d'un lac a été utilisée. L'eau provient du Lac au castor du Mont-Royal de Montréal et a été utilisée comme matrice afin de faire l'analyse de nanoparticules. L'eau a été filtrée avec des filtres à seringue de 0,22 µm (Fisher Scientific, 09-719A). Les mêmes paramètres que les analyses de standard de nanoparticules sont utilisées, soit 60 secondes d'analyse et 250 µs de temps d'intégration. Les concentrations de nanoparticules sont de 0,1 µg/L et les solutions mères de nanoparticules ont été mis dans le bain ultrason pour la même durée, soit 10 minutes avant la préparation des échantillons. Les figures 37 à 39 présentent les distributions de taille pour les nanoparticules analysées. Le tableau 23 présente un résumé des valeurs de taille ces nanoparticules.

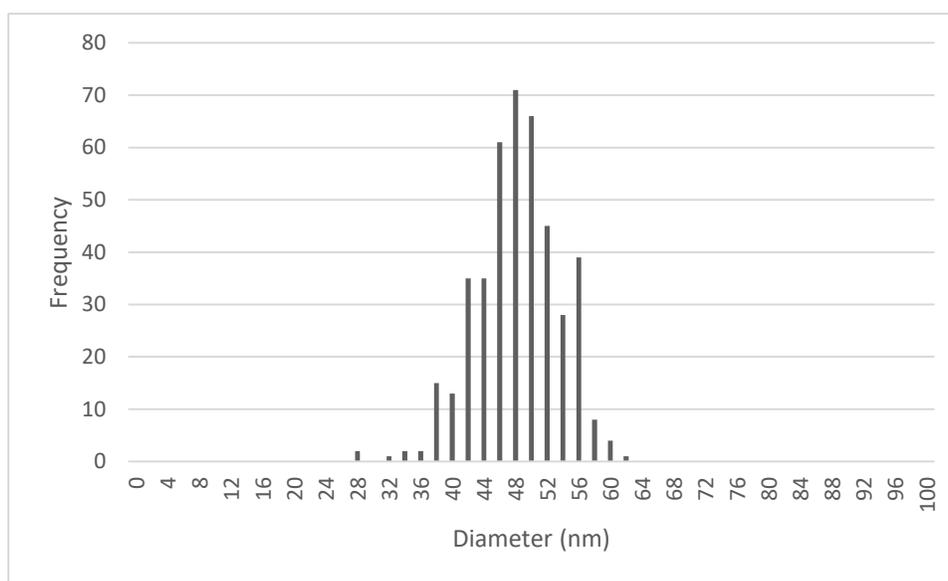


Figure 37. Analyse en sp-ICP-MS de 0,1 µg/L des nanoparticules d'or de 50 nm de Nanocomposix dans une matrice environnementale avec le générateur de microgouttelettes avec une efficacité de transport de 100 %

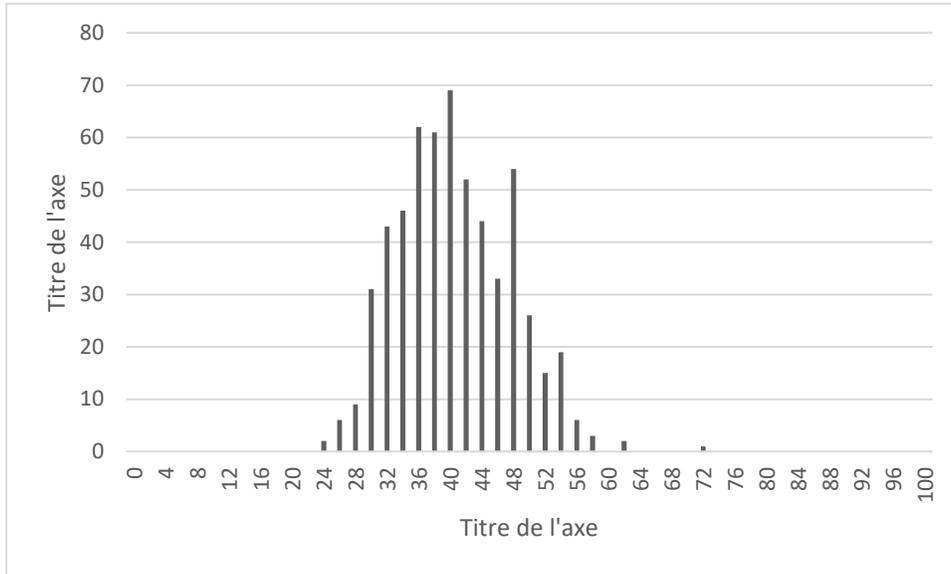


Figure 38. Analyse en sp-ICP-MS de 0,1 µg/L des nanoparticules d'or de 40 nm de Nanocomposix dans une matrice environnementale avec le générateur de microgouttelettes avec une efficacité de transport de 100 %

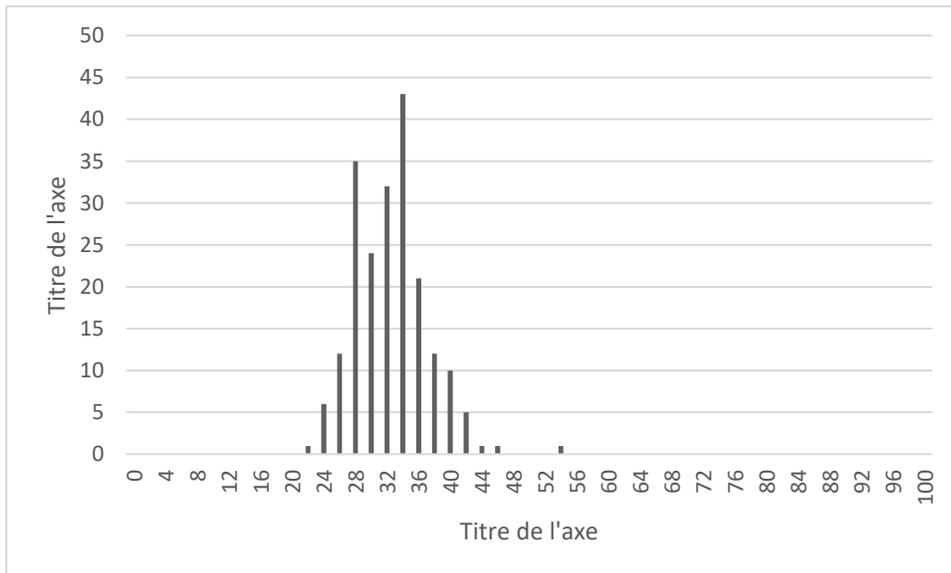


Figure 39. Analyse en sp-ICP-MS de 0,1 µg/L des nanoparticules d'or de 30 nm de Nanocomposix dans une matrice environnementale avec le générateur de microgouttelettes avec une efficacité de transport de 100 %

Tableau 23. Résumé des tailles de 0,1 µg/L des nanoparticules d'or de chez NanoComposix analysées en sp-ICP-MS avec le générateur de microgouttelettes dans une matrice environnementale et l'efficacité de transport

Nanoparticules	Tailles mesurées (nm)	Nombre total de NPs analysé	Nombre de NPs attendu	Efficacité de transport (%)
NPAu 50 nm	48, ± 5	204	221	92
NPAu 40 nm	41 ± 7	584	615	95
NPAu 30 nm	33 ± 5	428	468	91

La distribution de taille des nanoparticules de 50 nm (figure 37) permet d'obtenir des tailles mesurées de $48,2 \pm 5,3$ nm. Pour la distribution de taille des 40 nm (figure 38), la taille moyenne est de $40,5 \pm 7,2$ nm et la distribution de taille des nanoparticules de 30 nm (figure 39) permet d'obtenir une taille moyenne de $32,5 \pm 4,7$ nm. Les valeurs des tailles moyennes sont visibles dans le tableau 23. Ces différentes valeurs en taille sont également très près des valeurs réelles du certificat d'analyse. Les efficacités de transport calculés sont de 92,3 %, 95,0 % et de 91,4 % qui se situent encore une fois très près d'une valeur de 100%.

En comparant les résultats entre les tableaux 22 et 23 pour les différentes tailles, les valeurs sont très similaires et donnent sensiblement les mêmes distributions de taille. Cette comparaison permet de confirmer que le couplage du MDG à l'ICP-MS permet non seulement d'analyser des standards de nanoparticules dans une matrice d'eau ultra pure, mais permet également de procéder à des analyses d'échantillons environnementaux. Le couplage du générateur de microgouttelettes à un appareil de spectrométrie de masse à plasma d'argon à couplage inductif permet donc d'avoir des applications environnementales.

4. Conclusion et perspectives

En résumé, ce mémoire a permis de couvrir les différentes étapes nécessaires afin de procéder au couplage d'un générateur de microgouttelettes à un appareil de spectrométrie de masse à plasma d'argon à couplage inductif. Les différents objectifs suggérés au début de ce mémoire peuvent être repris un à un afin de discuter de l'atteinte de ces derniers.

En ce qui concerne les paramètres du générateur de microgouttelettes, une durée d'impulsion de 15 μs et voltage de 69 V ont été optimaux puisqu'ils permettent de générer des gouttes assez petites, sphériques et monodisperses. Le mode simple pulse a été utilisé afin de générer les gouttes.

Trois différentes techniques ont été utilisées afin de calculer les débits. La technique mathématique, la technique par dilution d'une solution concentrée ainsi que la technique des masses initiales et finales ont permis d'obtenir des valeurs de débits assez semblables. Comme chaque technique donne sensiblement la même valeur, il est possible de conclure que les valeurs obtenues de débits sont assez exactes. La technique par dilution est celle comportant les plus grandes sources d'erreur.

L'influence de l'hélium sur la taille des gouttes a montré que les tailles sont sensiblement les mêmes. L'hélium a donc une infime influence sur la taille des gouttes et peut être considéré comme négligeable.

En ce qui concerne les adaptateurs et la chaîne de montage, la conformation verticale a beaucoup mieux fonctionné que la conformation horizontale probablement causée par l'effet de la gravité sur les gouttes. Plusieurs paramètres ont été optimisés dans la chaîne de montage tels que les différents débits de gaz, la longueur de l'adaptateur, les entrées de gaz, etc.

À la suite de l'optimisation de l'efficacité de transport et du signal généré par l'instrument, un débit de 0,10 L/min d'hélium dans le microdistributeur a été choisi ainsi que 0,80 L/min dans le bas de l'adaptateur. Aucun argon n'est introduit dans les quatre entrées d'argon dans le haut de l'adaptateur. Les entrées sont néanmoins nécessaires afin de démarrer l'appareil. Avec ces paramètres, deux méthodes ont été utilisées afin de calculer l'efficacité de transport. La première technique utilisant un matériel de référence et les valeurs de débits calculés permet d'obtenir une efficacité de transport de

0,97 ± 0,02 % et de 0,99 ± 0,02 % avec la technique en fonction de la fréquence à 1 Hz. Le montage ainsi que les paramètres permettent donc de confirmer que l'efficacité de transport est très près de 100 %. L'optimisation des paramètres intrinsèques à l'ICP-MS a permis de conclure qu'un débit d'argon de 16 L/min, un débit du gaz auxiliaire de 1,2 L/min et les radiofréquences à 1600 Hz génèrent la plus grande intensité du signal.

En considérant l'efficacité de transport de 100 %, l'analyse de trois différentes tailles de nanoparticules a été faite dans une matrice d'eau ultra pure. L'analyse de nanoparticules d'or certifiées de 50 nm donne 48,0 ± 7,2 nm, l'analyse des nanoparticules de 40 nm donne 41,2 ± 7,1 nm et celle des NPs de 30 nm donne 34,3 ± 5,0 nm. Les valeurs analysées sont très près des valeurs certifiées et donc, confirme que le couplage du MDG à l'ICP-MS avec une efficacité de transport 100 % permettent de procéder à des analyses de standard de nanoparticules.

Finalement, les mêmes analyses ont été effectuées, mais dans une matrice environnementale. Les résultats obtenus suite à l'analyse des nanoparticules de 50 nm sont de 48,2 ± 5,3 nm, les analyses des NPs de 40 nm donnent 40,5 ± 7,2 nm et ceux de 30 nm donnent 32,5 ± 4,7 nm. Encore une fois, les valeurs analysées sont très près des valeurs certifiées. Il est donc possible de conclure que le couplage du MDG à l'ICP-MS peut également être utilisé pour des applications environnementales.

À la suite des travaux effectués dans ce mémoire, le couplage du générateur de microgouttelettes à un appareil de spectrométrie de masse à plasma d'argon à couplage inductif est donc possible. Il serait intéressant dans de futurs travaux, d'explorer les différentes limitations de cette méthode telles que la sensibilité, les limites de détections en taille et les limites de détection en concentration de nanoparticules.

Pour l'étude de la sensibilité, il serait intéressant de déterminer l'effet de certain gaz porteur. En effet, comme mentionné dans la section 2.4 et 2.5, différents gaz peuvent être utilisés, soit de l'argon, de l'hélium ou même, un mélange des deux. La sensibilité pourrait alors être comparés avec différents gaz pour déterminer lequel permet d'obtenir une meilleure sensibilité.

Pour déterminer les limites de détection, il serait intéressant d'analyser différentes nanoparticules de différentes tailles. En diminuant la taille des nanoparticules, il serait possible de déterminer lesquelles sont détectables ou non avec cette méthode d'introduction. De plus, il pourrait être possible avec ces analyses de faire une figure semblable à la figure 4 mais propre au couplage du

MDG à l'ICP-MS. Les limites de détection en tailles pourraient alors être déterminées pour plusieurs nanoparticules.

Un groupe de chercheurs a fait la comparaison entre le couplage du MDG-ICP-MS en mode simple particule et la sp-ICP-MS avec une méthode d'introduction conventionnelle [72]. Bien que leurs essais n'aient pas d'applications environnementales, ils ont déterminé que le couplage du MDG à l'ICP-MS permet d'obtenir des tailles de nanoparticules très similaires à celles obtenues avec les méthodes d'introduction conventionnelles. En s'appuyant sur ces travaux, il serait intéressant de pouvoir comparer les tailles obtenues avec ces techniques à d'autres méthodes d'introduction comme les méthodes utilisant un système de désolvatation. Il serait donc possible de faire les avantages et désavantages de chaque méthode d'introduction en fonction des différentes applications voulues.

Bibliographie

- [1] ISO/TS 80004-2:2015, Nanotechnologies - Terminology and definitions for nano-objects - Nanoparticle, nanofibre and nanoplate, 2008, Organisation International de Normalisation, [En ligne] <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004:-2:ed-1:v1:en>
- [2] P.J. Lu, S.C. Huang, Y.P. Chen, L.C. Chiueh, D.Y.C. Shih, Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics, *J. Food Drug Anal.*, 23 (2015) 587-594.
- [3] V.G.L. Souza, A.L. Fernando, Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food-A review, *Food Packaging Shelf Life*, 8 (2016) 63-70.
- [4] D.A. Hutchins, G.R. DiTullio, K.W. Bruland, Iron and regenerated production: evidence for biological iron recycling in two marine environments, *Limnology and Oceanography*, 38 (1993) 1242-1255.
- [5] D.A. Hutchins, V.M. Franck, M.A. Brzezinski, K.W. Bruland, Inducing phytoplankton iron limitation in iron-replete coastal waters with a strong chelating ligand, *Limnology and Oceanography*, 44 (1999) 1009-1018.
- [6] S.R. Kamashwaran, D.L. Crawford, Mechanisms of cadmium resistance in anaerobic bacterial enrichments degrading pentachlorophenol, *Canadian journal of microbiology*, 49 (2003) 418-424.
- [7] G.B. Sergeev, Nanochemistry of metals, *Uspekhi Khimii*, 70 (2001) 915-933.
- [8] A.P. Alivisatos, Less is more in medicine - Sophisticated forms of nanotechnology will find some of their first real-world applications in biomedical research, disease diagnosis and, possibly, therapy, *Scientific American*, 285 (2001) 66-73.
- [9] O.D. Schneider, F. Weber, T.J. Brunner, S. Loher, M. Ehrbar, P.R. Schmidlin, W.J. Stark, In vivo and in vitro evaluation of flexible, cottonwool-like nanocomposites as bone substitute material for complex defects, *Acta Biomater.*, 5 (2009) 1775-1784.
- [10] S.R. Gowda, A. Reddy, X.B. Zhan, P.M. Ajayan, Building Energy Storage Device on a Single Nanowire, *Nano Letters*, 11 (2011) 3329-3333.
- [11] M.A. Gatoo, S. Naseem, M.Y. Arfat, A.M. Dar, K. Qasim, S. Zubair, Physicochemical Properties of Nanomaterials: Implication in Associated Toxic Manifestations, *Biomed Research International*, (2014) 8.
- [12] D. Guo, G.X. Xie, J.B. Luo, Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 47 (2014) 25.
- [13] S. Chamnongpol, E.A. Groisman, Mg²⁺ homeostasis and avoidance of metal toxicity, *Mol Microbiol*, 44 (2002) 561-571.
- [14] J. Biener, A. Wittstock, T.F. Baumann, J. Weissmuller, M. Baumer, A.V. Hamza, Surface Chemistry in Nanoscale Materials, *Materials*, 2 (2009) 2404-2428.
- [15] R. Kneer, T.M. Kutchan, A. Hochberger, M.H. Zenk, *Saccharomyces cerevisiae* and *Neurospora crassa* contain heavy metal sequestering phytochelatin, *Arch Microbiol*, 157 (1992) 305-310.
- [16] V. Stone, H. Johnston, M.J.D. Clift, Air pollution, ultrafine and nanoparticle toxicology: Cellular and molecular interactions, *IEEE Trans. Nanobiosci.*, 6 (2007) 331-340.
- [17] Z.Q. Qian, K. Siegmann, A. Keller, U. Matter, L. Scherrer, H.C. Siegmann, Nanoparticle air pollution in major cities and its origin, *Atmos. Environ.*, 34 (2000) 443-451.
- [18] M. Bundschuh, J. Filser, S. Luderwald, M.S. McKee, G. Metreveli, G.E. Schaumann, R. Schulz, S. Wagner, Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to?, *Environ. Sci Eur.*, 30 (2018) 17.
- [19] B.A. Ahner, J. Lee, N.M. Price, F.M. Morel, Phytochelatin concentrations in the equatorial Pacific, *Deep-Sea Research I*, 45 (1998) 1779-1796.

- [20] U. Krämer, I.J. Pickering, R.C. Prince, I. Raskin, D.E. Salt, Subcellular localisation and speciation of nickel in hyperaccumulator and non-accumulator *Thlaspi* species, *Plant physiology*, 122 (2000) 1343-1353.
- [21] K. Kinska, J. Jimenez-Lamana, J. Kowalska, B. Krasnodebska-Ostrega, J. Szpunar, Study of the uptake and bioaccumulation of palladium nanoparticles by *Sinapis alba* using single particle ICP-MS, *Sci. Total Environ.*, 615 (2018) 1078-1085.
- [22] K. Leblanc, C.E. Hare, P.W. Boyd, K.W. Bruland, B. Sohst, S. Pickmere, M.C. Lohan, K. Buck, M. Ellwood, D.A. Hutchins, Fe and Zn effects on the Si cycle and diatom community structure in two contrasting high and low-silicate HNLC areas, *Deep-Sea Research, Part I: Oceanographic Research Papers*, 52 (2005) 1842-1864.
- [23] I. Marisa, V. Matozzo, A. Martucci, E. Franceschinis, N. Brianese, M.G. Marin, Bioaccumulation and effects of titanium dioxide nanoparticles and bulk in the clam *Ruditapes philippinarum*, *Mar. Environ. Res.*, 136 (2018) 179-189.
- [24] E. Topuz, C.A.M. van Gestel, The effect of soil properties on the toxicity and bioaccumulation of Ag nanoparticles and Ag ions in *Enchytraeus crypticus*, *Ecotox. Environ. Safe.*, 144 (2017) 330-337.
- [25] F. Leal, T. Vasconcelos, C. van den Berg, Copper-induced release of complexing ligands similar to thiols by *Emiliania huxleyi* in seawater cultures, *Limnology and Oceanography*, 44 (2005) 1750-1762.
- [26] S. Le Faucheur, R. Behra, L. Sigg, Phytochelatin induction, cadmium accumulation, and algal sensitivity to free cadmium ion in *Scenedesmus vacuolatus*, *Environmental toxicology and chemistry / SETAC*, 24 (2005) 1731-1737.
- [27] B.L. Lewis, P.D. Holt, S.W. Taylor, S.W. Wilhelm, C.G. Trick, A. Butler, G.W. Luther, III, Voltammetric estimation of iron(III) thermodynamic stability constants for catecholate siderophores isolated from marine bacteria and cyanobacteria, *Marine Chemistry*, 50 (1995) 179-188.
- [28] M. Lovcinsky, R. Dedic, J. Komenda, J. Hala, Hole burning study of CP 34 pigment protein of iron-deprived cyanobacterium *Synechococcus elongatus*, *J Lumin*, 86 (2000) 415-419.
- [29] F.J. Giessibl, *Advances in atomic force microscopy*, *Rev. Mod. Phys.*, 75 (2003) 949-983.
- [30] H. Zhang, J.X. Huang, Y.W. Wang, R. Liu, X.L. Huai, J.J. Jiang, C. Anfuso, Atomic force microscopy for two-dimensional materials: A tutorial review (vol 406, pg 3, 2018), *Opt. Commun.*, 421 (2018) 134-134.
- [31] Z.L. Wang, Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 1153-1175.
- [32] O. Johari, Comparaison of transmission electron microscopy and scanning electron microscopy of fracture surfaces, *Journal of Metals*, 20 (1968) 26-30.
- [33] F. Laborda, E. Bolea, J. Jimenez-Lamana, Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: A Powerful Tool for Nanoanalysis, *Anal. Chem.*, 86 (2014) 2270-2278.
- [34] Y.J. Chang, Y.H. Shih, C.H. Su, H.C. Ho, Comparison of three analytical methods to measure the size of silver nanoparticles in real environmental water and wastewater samples, *J. Hazard. Mater.*, 322 (2017) 95-104.
- [35] S. Lee, X.Y. Bi, R.B. Reed, J.F. Ranville, P. Herckes, P. Westerhoff, Nanoparticle Size Detection Limits by Single Particle ICP-MS for 40 Elements, *Environmental Science & Technology*, 48 (2014) 10291-10300.
- [36] D. Mohapatra, L. Mohanty, R. Mohanty, P. Mohapatra, Biototoxicity of mercury to *Chlorella vulgaris* as influenced by amino acids, *Acta Biol Hung.*, 48 (1997) 497-504.
- [37] Atomic spectroscopy, A guide to selecting the appropriate technique and system. [En ligne] http://www.perkinelmer.ca/Content/RelatedMaterials/Brochures/BRO_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf Brochure de Perkin Elmer (2011).
- [38] C.A. Morris, B. Nicolaus, V. Sampson, J.L. Harwood, P. Kille, Identification and characterization of a recombinant metallothionein protein from a marine alga, *Fucus vesiculosus*, 338 (1999) 553-560.

- [39] K. Nagel, U. Adelmeier, J. Voight, Subcellular distribution of cadmium in the unicellular alga *Chlamydomonas reinhardtii*, *Journal of plant physiology*, 149 (1996) 86-90.
- [40] Diane Beauchemin, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition)*, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Methods*, 1999, Pages 1005-1010.
- [41] F. Laborda, J. Jimenez-Lamana, E. Bolea, J.R. Castillo, Selective identification, characterization and determination of dissolved silver(I) and silver nanoparticles based on single particle detection by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 26 (2011) 1362-1371.
- [42] A.A. Ammann, Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool, *J. Mass Spectrom.*, 42 (2007) 419-427.
- [43] S. Macfie, P. Welbourn, The cell wall as a barrier to uptake of metal ions in the unicellular green alga *Chlamydomonas reinhardtii* (Chlorophyceae), *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39 (2000) 413-419.
- [44] C. Degueldre, P.Y. Favarger, Colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry: a feasibility study, *Colloid Surface A*, 217 (2003) 137-142.
- [45] A. Anton, C. Grosse, J. Reissmann, T. Pribyl, D.H. Nies, CzcD is a heavy metal ion transporter involved in regulation of heavy metal resistance in *Ralstonia* sp. strain CH34, *Journal of bacteriology*, 181 (1999) 6876-6881.
- [46] H.P. van Leeuwen, J. Buffle, J.F.L. Duval, R.M. Town, Understanding the Extraordinary Ionic Reactivity of Aqueous Nanoparticles, *Langmuir*, 29 (2013) 10297-10302.
- [47] R.T. Powell, A. Wilson-Finelli, Importance of organic Fe complexing ligands in the Mississippi River plume, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 58 (2003) 757-763.
- [48] A. Hineman, C. Stephan, Effect of dwell time on single particle inductively coupled plasma mass spectrometry data acquisition quality, *J. Anal. At. Spectrom.*, 29 (2014) 1252-1257.
- [49] R.T. Powell, A. Wilson-Finelli, Photochemical degradation of organic iron complexing ligands in seawater, *Aquatic Sciences*, 65 (2003) 367-374.
- [50] C. Engelhard, Inductively coupled plasma mass spectrometry: recent trends and developments, *Anal. Bioanal. Chem.*, 399 (2011) 213-219.
- [51] M. Oven, E. Grill, A. Golan-Goldhirsh, T. Kutchan, M.H. Zenk, Increase of free cysteine and citric acid in plant cells exposed to cobalt ions, *Phytochemistry*, 60 (2002) 467-474.
- [52] K.L. Linge, K.E. Jarvis, Quadrupole ICP-MS: Introduction to Instrumentation, Measurement Techniques and Analytical Capabilities, *Geostand. Geoanal. Res.*, 33 (2009) 445-467.
- [53] S.D. Olsen, A. Strasheim, Correlation of the analytical signal to the characterized nebulizer spray, *Spectroc. Acta Pt. B-Atom. Spectr.*, 38 (1983) 973-975.
- [54] M.P. Dziewatkoski, L.B. Daniels, J.W. Olesik, Time resolved inductively coupled plasma mass spectrometry measurements with individual, monodisperse drop sample introduction, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 1101-1109.
- [55] S. Mendez-Alvarez, U. Leisinger, R.L. Eggen, Adaptive responses in *Chlamydomonas reinhardtii*, *Internatl Microbiol*, 2 (1999) 15-22.
- [56] C. Dupont, R. Nelson, s. Bashir, J. Moffet, B. Ahner, Novel copper-binding and nitrogen-rich thiols produced and exuded by *Emiliania huxleyi*, *Limnology and Oceanography*, 49 (2004) 1754-1762.
- [57] Y. Nassiri, J. Mansot, J. Wéry, T. Ginsburger-Vogel, J. Amiard, Ultrastructural and Electron Energy Loss Spectroscopy Studies of Sequestration Mechanisms of Cd and Cu in the Marine Diatom *Skeletonema costatum*, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 33 (1997) 147-155.
- [58] K. Ndung'u, R.P. Franks, K.W. Bruland, A.R. Flegal, Organic complexation and total dissolved trace metal analysis in estuarine waters: comparison of solvent-extraction graphite furnace atomic absorption spectrometric and chelating resin flow injection inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis, *Analytica Chimica Acta*, 481 (2003) 127-138.

- [59] B.L. Sharp, Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry - A review.1. Nebulizers, *J. Anal. At. Spectrom.*, 3 (1988) 613-652.
- [60] C. Dupont, B.A. Ahner, Effects of copper, cadmium and zinc on the production and exudation of thiols by *Emiliania huxleyi*, *Limnology and Oceanography*, 50 (2005) 508-515.
- [61] S.A. Beres, P.H. Bruckner, E.R. Denoyer, Performance evaluation of a cyclonic spray chamber for ICP-MS, *Atom. Spectrosc.*, 15 (1994) 96-99.
- [62] B.L. Sharp, Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry - A review .2. Spray chambers, *J. Anal. At. Spectrom.*, 3 (1988) 939-963.
- [63] A. Gustavsson, The determination of some nebulizer characteristics, *Spectroc. Acta Pt. B-Atom. Spectr.*, 39 (1984) 743-746.
- [64] R.F. Browner, D.D. Smith, Measurement of aerosol transport efficiencies in atomic spectrometry - Comment, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 373-374.
- [65] D.D. Smith, R.F. Browner, Measurement of aerosol transport efficiencies in atomic spectrometry, *Anal. Chem.*, 54 (1982) 533-537.
- [66] S. Gschwind, H. Hagendorfer, D.A. Frick, D. Gunther, Mass Quantification of Nanoparticles by Single Droplet Calibration Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 85 (2013) 5875-5883.
- [67] K. Nishikawa, A. Onodera, N. Tominaga, Phytochelatins do not correlate with the level of Cd accumulation in *Chlamydomonas* spp, *Chemosphere*, (2005).
- [68] S. Gschwind, L. Flamigni, J. Koch, O. Borovinskaya, S. Groh, K. Niemax, D. Gunther, Capabilities of inductively coupled plasma mass spectrometry for the detection of nanoparticles carried by monodisperse microdroplets, *J. Anal. At. Spectrom.*, 26 (2011) 1166-1174.
- [69] S. Gschwind, M.d.L. Aja Montes, D. Günther, Comparison of sp-ICP-MS and MDG-ICP-MS for the determination of particle number concentration, *Anal. Bioanal. Chem.*, 407 (2015) 4035-4044.
- [70] H. Harmens, N.G.C.P.B. Gusmao, P.R. Den Hartog, J.A.C. Verkleij, W.H.O. Ernst, Uptake and transport of zinc in zinc-sensitive and zinc-tolerant *Silene vulgaris*, *Journal of Plant Physiology*, 141 (1993) 309-315.
- [71] A. Hartwig, M. Asmuss, I. Ehleben, U. Herzer, D. Kostelac, A. Pelzer, T. Schwerdtle, A. Burkle, Interference by toxic metal ions with DNA repair processes and cell cycle control: molecular mechanisms, *Environ Health Perspect*, 110 Suppl 5 (2002) 797-799.
- [72] S. Gschwind, M.D.A. Montes, D. Gunther, Comparison of sp-ICP-MS and MDG-ICP-MS for the determination of particle number concentration, *Anal. Bioanal. Chem.*, 407 (2015) 4035-4044.
- [73] C.S. Hassler, R. Behra, K.J. Wilkinson, Impact of zinc acclimation on bioaccumulation and homeostasis in *Chlorella kesslerii*, *Aquatic Toxicology*, 74 (2005) 139-149.
- [74] D. Ortiz, T. Ruscitti, K. McCue, D. Ow, Transport of metal binding-peptides by HMT1, a fission yeast ABC-type vacuolar membrane protein, *J Biol Chem*, 270 (1995) 4721-4728.
- [75] D.A. Hutchins, K.W. Bruland, Iron-limited diatom growth and Si:N uptake ratios in a coastal upwelling regime, *Nature (London)*, 393 (1998) 561-564.
- [76] K. Shigeta, H. Traub, U. Panne, A. Okino, L. Rottmann, N. Jakubowski, Application of a micro-droplet generator for an ICP-sector field mass spectrometer - optimization and analytical characterization, *J. Anal. At. Spectrom.*, 28 (2013) 646-656.
- [77] E. Bolea-Fernandez, D. Leite, A. Rua-Ibarz, L. Balcaen, M. Aramendia, M. Resano, F. Vanhaecke, Characterization of SiO₂ nanoparticles by single particle-inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (SP-ICP-MS/MS), *J. Anal. At. Spectrom.*, 32 (2017) 2140-2152.
- [78] G. Cornelis, M. Hasselov, A signal deconvolution method to discriminate smaller nanoparticles in single particle ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 29 (2014) 134-144.

[79] Y. Ding, J.-L. Miao, G.-Y. Li, Q.-F. Wang, G.-F. Kan, G.-D. Wang, Effect of Cd on GSH and GSH-related enzymes of *Chlamydomonas* sp. ICE-L existing in Antarctic ice., *Journal of Environmental Sciences*, 17 (2005) 667-671.

Annexe 1

Tableau 24. Valeurs de concentration de Ag^+ obtenues par ICP-MS permettant de déterminer le débit du MDG à 69 V et 100 Hz avec la technique des gouttes calculées par dilution d'une solution à concentration élevée.

Durée d'impulsion (μs)	Essais	Concentration mesurée (ppt)	Volume mesurée (mL)	Concentration dispenser (ppb)	Volume dispensé (mL)	Temps (min)	Débits ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Débits Moyens ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Écart-type (μL)
15	1	1355,624	10	10000	0,0014	5	0,27	304	39
15	2	1345,053	10	10000	0,0013	5	0,27		
15	3*	4870,660	10	10000	0,0049	5	0,97		
15	4	1692,522	10	10000	0,0017	5	0,34		
15	5	1689,442	10	10000	0,0017	5	0,34		
20	1	3370,374	10	10000	0,0034	5	0,67	726	49
20	2	3978,497	10	10000	0,0040	5	0,80		
20	3	3643,788	10	10000	0,0036	5	0,73		
20	4	3425,203	10	10000	0,0034	5	0,69		
20	5	3721,681	10	10000	0,0037	5	0,74		
25	1	4461,522	10	10000	0,0045	5	0,89	898	8
25	2	4538,725	10	10000	0,0045	5	0,91		
25	3	4470,886	10	10000	0,0045	5	0,89		
25	4	4524,330	10	10000	0,0045	5	0,90		
25	5	4456,007	10	10000	0,0045	5	0,89		

Annexe 2

Les résultats de l'annexe 2 sont les résultats des efficacités de transport obtenues pour des débits d'argon dans le bas de l'adaptateur allant de 0,30 à 1,30 L/min et des débits d'hélium dans le micro-distributeur de 0,00 à 0,75 L/min. Les efficacités de transport sont obtenues à 1 Hz sur 60 s. L'efficacité de transport est calculée en divisant le nombre de pic obtenu sur 60 secondes par 60, soit le nombre de pics attendu. La solution utilisée est une solution de NPs d'Or de 50 nm à 100 µg/L. Les données ont été prise en triplicata. Lorsque la première valeur d'efficacité de transport était de zéro (aucun pic), des tirets sont visibles puisque l'analyse n'a pas été effectué à deux autres reprises.

Tableau 25. Efficacités de transport pour des débits d'argon dans le bas de l'adaptateur avec 0,00 et 0,05 L/min d'hélium dans le microdistributeur avec le deuxième adaptateur vertical

		Débit hélium dans le micro-distributeur (L/min)							
		0,00				0,05			
		Nombre de pics obtenu	Efficacité de transport (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)	Nombre de pics obtenu	Efficacité de transport (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)
Débit argon nébuliseur (L/min)	1,30	0	0	-	-	0	0	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	1,20	0	0	-	-	0	0	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	1,10	0	0	-	-	0	0	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	1,00	0	0	-	-	0	0	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	0,90	0	0	-	-	12	0,20	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	0,80	0	0	-	-	20	0,33	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	0,70	0	0	-	-	35	0,58	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	0,60	0	0	-	-	35	0,58	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
0,50	0	0	-	-	13	0,22	-	-	
	-	-			-	-			
	-	-			-	-			
0,40	0	0	-	-	0	0	-	-	
	-	-			-	-			
	-	-			-	-			
0,30	0	0	-	-	0	0	-	-	
	-	-			-	-			
	-	-			-	-			

Tableau 26. Efficacités de transport pour des débits d'argon dans le bas de l'adaptateur avec 0,10 et 0,15 L/min d'hélium dans le microdistributeur avec le deuxième adaptateur vertical

		Débit hélium dans le micro-distributeur (L/min)							
		0,10				0,15			
		Nombre de pics obtenu	Efficacité de transport (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)	Nombre de pics obtenu	Efficacité de transport (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)
Débit argon nébuliseur (L/min)	1,30	0	0,00	-	-	-	-	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	1,20	0	0,00	-	-	1	0,02	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	1,10	0	0,00	-	-	0	0,00	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	1,00	0	0,00	-	-	0	0,00	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	0,90	45	0,75	-	-	14	0,23	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	0,80	60	1,00	0,99	0,02	43	0,72	-	-
		60	1,00			-	-		
		58	0,97			-	-		
	0,70	60	1,00	0,99	0,02	57	0,95	0,97	0,03
		60	1,00			60	1,00		
		58	0,97			57	0,95		
	0,60	58	0,97	0,96	0,01	59	0,98	0,98	0,02
		58	0,97			60	1,00		
		57	0,95			58	0,97		
0,50	59	0,98	0,95	0,06	57	0,95	0,98	0,03	
	53	0,88			60	1,00			
	59	0,98			59	0,98			
0,40	7	0,12	-	-	24	0,40	-	-	
	-	-			-	-			
	-	-			-	-			
0,30	0	0	-	-	0	0	-	-	
	-	-			-	-			
	-	-			-	-			

Tableau 27. Efficacités de transport pour des débits d'argon dans le bas de l'adaptateur avec 0,20 et 0,25 L/min d'hélium dans le microdistributeur avec le deuxième adaptateur vertical

		Débit hélium dans le micro-distributeur (L/min)							
		0,20				0,25			
		Nombre de pics obtenu	Efficacité de transport (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)	Nombre de pics obtenu	Efficacité de transport (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)
Débit argon nébuliseur (L/min)	1,30	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	1,20	24	0,40	-	-	17	0,28	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	1,10	6	0,10	-	-	17	0,28	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	1,00	0	0,00	-	-	38	0,63	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	0,90	0	0,00	-	-	59	0,98	0,99	0,01
		-	-			60	1,00		
		-	-			59	0,98		
	0,80	19	0,32	-	-	58	0,97	0,98	0,02
		-	-			60	1,00		
		-	-			59	0,98		
	0,70	39	0,65	-	-	60	1,00	1,00	0,00
		-	-			60	1,00		
		-	-			60	1,00		
	0,60	57	0,95	0,97	0,02	60	1,00	0,97	0,04
		59	0,98			59	0,98		
		59	0,98			55	0,92		
0,50	60	1,00	0,99	0,01	60	1,00	1,00	0,00	
	59	0,98			60	1,00			
	60	1,00			60	1,00			
0,40	38	0,63	-	-	60	1,00	0,96	0,03	
	-	-			57	0,95			
	-	-			56	0,93			
0,30	1	0,02	-	-	0	0,00	-	-	
	-	-			-	-			
	-	-			-	-			

Tableau 28. Efficacités de transport pour des débits d'argon dans le bas de l'adaptateur avec 0,30 et 0,35 L/min d'hélium dans le microdistributeur avec le deuxième adaptateur vertical

		Débit hélium dans le micro-distributeur (L/min)							
		0,30				0,35			
		Nombre de pics obtenu	Efficacité de transport (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)	Nombre de pics obtenu	Efficacité de transport (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)
Débit argon nébuliseur (L/min)	1,30	38	0,63	-	-	16	0,27	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	1,20	60	1,00	0,93	0,09	53	0,88	-	-
		57	0,95			-	-		
		50	0,83			-	-		
	1,10	58	0,97	0,86	0,14	42	0,70	-	-
		54	0,90			-	-		
		42	0,70			-	-		
	1,00	55	0,92	0,71	0,18	25	0,42	-	-
		36	0,60			-	-		
		37	0,62			-	-		
	0,90	55	0,92	0,82	0,10	41	0,68	-	-
		43	0,72			-	-		
		50	0,83			-	-		
	0,80	40	0,67	-	-	51	0,85	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	0,70	42	0,70	-	-	51	0,85	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	0,60	51	0,85	0,81	0,07	55	0,92	0,97	0,05
		44	0,73			60	1,00		
		51	0,85			60	1,00		
0,50	59	0,98	0,99	0,01	60	1,00	0,97	0,03	
	59	0,98			57	0,95			
	60	1,00			58	0,97			
0,40	60	1,00	0,97	0,04	60	1,00	0,84	0,14	
	55	0,92			45	0,75			
	59	0,98			47	0,78			
0,30	21	0,35	-	-	27	0,45	-	-	
	-	-			-	-			
	-	-			-	-			

Tableau 29. Efficacités de transport pour des débits d'argon dans le bas de l'adaptateur avec 0,40 et 0,45 L/min d'hélium dans le microdistributeur avec le deuxième adaptateur vertical

		Débit hélium dans le micro-distributeur (L/min)							
		0,40				0,45			
		Nombre de pics obtenu	Efficacité de transport (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)	Nombre de pics obtenu	Efficacité de transport (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)
Débit argon nébuliseur (L/min)	1,30	18	0,30	-	-	-	-	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	1,20	49	0,82	-	-	13	0,22	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	1,10	51	0,85	-	-	14	0,23	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	1,00	42	0,70	-	-	34	0,57	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	0,90	56	0,93	0,64	0,26	48	0,80	-	-
		29	0,48			-	-		
		30	0,50			-	-		
	0,80	59	0,98	0,97	0,02	57	0,95	0,47	0,42
		57	0,95			11	0,18		
		59	0,98			17	0,28		
	0,70	60	1,00	0,98	0,02	58	0,97	0,77	0,18
		58	0,97			43	0,72		
		59	0,98			37	0,62		
	0,60	60	1,00	0,99	0,01	57	0,95	0,82	0,11
		59	0,98			44	0,73		
		59	0,98			47	0,78		
0,50	60	1,00	0,98	0,03	60	1,00	0,86	0,12	
	57	0,95			49	0,82			
	59	0,98			46	0,77			
0,40	60	1,00	0,77	0,20	47	0,78	-	-	
	41	0,68			-	-			
	38	0,63			-	-			
0,30	29	0,48	-	-	21	0,35	-	-	
	-	-			-	-			
	-	-			-	-			

Tableau 30. Efficacités de transport pour des débits d'argon dans le bas de l'adaptateur avec 0,50 et 0,75 L/min d'hélium dans le microdistributeur avec le deuxième adaptateur vertical

		Débit hélium dans le micro-distributeur (L/min)							
		0,50				0,75			
		Nombre de pics obtenu	Efficacité de transport (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)	Nombre de pics obtenu	Efficacité de transport (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)
Débit argon nébuliseur (L/min)	1,30	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	1,20	4	0,07	-	-	0	0,00	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	1,10	6	0,10	-	-	0	0,00	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	1,00	13	0,22	-	-	0	0,00	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	0,90	17	0,28	-	-	0	0,00	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	0,80	38	0,63	-	-	1	0,02	-	-
		-	-			-	-		
		-	-			-	-		
	0,70	52	0,87	0,67	0,18	2	0,03	-	-
		37	0,62			-	-		
		31	0,52			-	-		
	0,60	53	0,88	0,81	0,07	2	0,03	-	-
		45	0,75			-	-		
		47	0,78			-	-		
0,50	56	0,93	0,67	0,23	0	0,00	-	-	
	32	0,53			-	-			
	32	0,53			-	-			
0,40	54	0,90	0,55	0,30	-	-	-	-	
	24	0,40			-	-			
	21	0,35			-	-			
0,30	50	0,83	-	-	-	-	-	-	
	-	-			-	-			
	-	-			-	-			

Annexe 3

Tableau 31. Intensité du signal obtenu avec une solution de 500 ug/L de standard de calibration multi-éléments avec un voltage de 69 V, une durée d'impulsion de 15 μ s et une fréquence de génération de goutte de 100 Hz pour le générateur de microgouttelettes.

Débit helium (L/min)	Débit argon (L/min)	Essais	Be > 2000 (counts)	In > 40 000 (counts)	U > 30 000 (counts)	Ce > 50 000 (counts)	CeO / Ce \leq 0,025	Ce++ / Ce \leq 0,03	Bkgd \leq 3 (counts)
0,10	0,80	1,0	4460,0	131746,8	131858,4	153561,0	0,0007	0,006	0,1
		2,0	3849,9	111837,9	119394,3	149392,0	0,0007	0,007	0,2
		3,0	5192,1	193049,4	198938,4	201221,3	0,0006	0,004	0,3
	0,70	1,0	3137,7	82719,9	83723,7	107582,3	0,0007	0,006	0,3
		2,0	3529,3	89938,5	95489,3	113344,5	0,0006	0,005	0,3
		3,0	3786,4	94398,3	100392,4	122399,5	0,0008	0,005	0,5
	0,60	1,0	2411,0	59240,0	51218,0	78278,8	0,007	0,006	0,4
		2,0	2549,3	62392,4	54403,3	83309,3	0,007	0,007	0,2
		3,0	2620,3	65499,5	57101,3	87445,8	0,006	0,008	0,3
0,15	0,70	1,0	2471,7	88059,4	96346,0	112149,9	0,0006	0,005	0,3
		2,0	3298,3	112493,4	113392,0	135322,9	0,0006	0,004	0,1
		3,0	3398,3	115736,4	117332,3	140335,4	0,0006	0,004	0,2
	0,60	1,0	2 072,6	52143,0	56468,1	78011,3	0,0006	0,006	0,1
		2,0	2649,3	68309,3	73404,6	87391,2	0,0007	0,006	0,3
		3,0	3233,9	79397,5	86498,6	104398,5	0,0007	0,006	0,2
	0,50	1,0	1 794,5	36410,8	39441,7	55506,0	0,0007	0,007	0,5
		2,0	1689,3	34856,2	38102,3	53840,2	0,0008	0,009	0,4
		3,0	1929,5	42394,5	47309,4	62774,3	0,0009	0,008	0,4
0,20	0,60	1,0	2 439,5	53938,0	66 011,4	69635,2	0,0007	0,007	0,4
		2,0	3011,2	64430,8	75443,7	78499,3	0,0006	0,007	0,5
		3,0	2344,7	51883,9	64328,5	75720,6	0,0009	0,006	0,3
	0,50	1,0	1 947,0	42241,9	41985,7	62160,2	0,0006	0,006	0,4
		2,0	2102,3	44985,0	44302,3	65449,6	0,0008	0,005	0,2
		3,0	1730,9	40103,4	38750,2	61332,5	0,001	0,005	0,2
0,3	0,90	1,0	2 515,8	71023,6	87293,5	67206,1	0,002	0,010	0,1
		2,0	2790,8	76499,8	91320,9	73759,3	0,002	0,009	0,1
		3,0	3209,0	82304,3	106223,1	84349,7	0,001	0,010	0,2
	0,80	1,0	1 642,7	54399,3	63224,4	60766,3	0,0009	0,008	0,1
		2,0	1223,9	47321,9	55493,1	52399,4	0,0009	0,008	0,2
		3,0	1449,3	50029,6	59803,9	55391,3	0,001	0,009	0,3
	0,70	1,0	1 032,8	37203,3	39 683,8	37228,6	0,0009	0,009	0,2

		2,0	1471,9	51293,0	55311,2	52840,7	0,0009	0,009	0,3
		3,0	1401,2	51092,2	54829,1	51219,3	0,0008	0,01	0,1
	0,60	1,0	2 274,4	74208,8	76 991,9	93 963,6	0,0008	0,006	0,4
		2,0	2301,8	77402,5	79112,4	95879,5	0,0006	0,008	0,4
		3,0	2091,3	69360,3	72439,5	88679,2	0,0006	0,008	0,3
	0,50	1,0	1 976,4	50115,7	41188,6	70 787,4	0,0007	0,006	0,6
		2,0	2204,3	54048,2	45922,6	74493,2	0,0005	0,009	0,5
		3,0	2033,4	52730,9	42231,6	71202,5	0,0005	0,007	0,5
	0,40	1,0	1 365,7	29851,9	20439,1	40616,1	0,0008	0,008	0,9
		2,0	1839,4	41902,3	31632,8	53201,7	0,0007	0,007	0,8
		3,0	1424,5	32173,3	24632,2	44191,8	0,0009	0,006	1,0
	0,30	0,50	1,0	2 000,4	50047,5	46566,5	68174,1	0,0007	0,006
2,0			1592,4	38829,3	34982,1	52039,4	0,0007	0,005	0,9
3,0			1443,8	34993,2	31294,7	47833,2	0,0008	0,005	0,9
0,40		1,0	161,7	3592,7	3257,8	4976,9	0,003	0,04	0,6
		2,0	290,4	6309,2	5228,4	6901,2	0,003	0,03	0,7
		3,0	155,3	3299,5	2998,0	4631,2	0,004	0,03	0,7
0,35	0,60	1,0	785,2	27345,9	28414,0	36617,5	0,0008	0,007	0,2
		2,0	569,3	23364,1	24301,7	32117,4	0,0009	0,006	0,4
		3,0	766,2	27630,4	27944,2	35721,5	0,0008	0,008	0,3
	0,50	1,0	466,9	14949,5	15360,0	19890,8	0,001	0,01	0,4
		2,0	412,7	12938,7	13112,8	17503,1	0,001	0,01	0,3
		3,0	511,3	16293,5	16304,8	21306,9	0,0009	0,008	0,2
0,4	0,70	1,0	1 004,9	40772,0	46927,5	48900,4	0,0009	0,005	0,3
		2,0	960,3	38420,3	42394,1	45209,5	0,0007	0,006	0,2
		3,0	1113,2	43306,7	49985,2	53452,0	0,0008	0,008	0,3
	0,60	1,0	725,4	27980,4	28 006,6	34167,5	0,0009	0,008	0,3
		2,0	990,3	32573,9	34094,9	39031,3	0,0009	0,008	0,4
		3,0	899,2	29840,4	31192,4	36039,8	0,0005	0,007	0,4
	0,50	1,0	2529,6	67780,1	66651,3	88887,6	0,0006	0,006	0,3
		2,0	2309,9	65803,8	63920,7	86192,1	0,0009	0,005	0,2
		3,0	2290,4	63982,7	60039,4	82301,7	0,0008	0,006	0,3