

Université de Montréal

Détection et caractérisation de nanoparticules d'oxyde de zinc par spectrométrie de masse à plasma inductif en mode particule unique (*single-particle* ICPMS)

par

Laurie Fréchette-Viens

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

Août 2018

© Laurie Fréchette-Viens, 2018

Résumé

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NP) sont parmi les plus utilisées en industrie. Leur production croissante dans divers secteurs comme les cosmétiques et l'agriculture mène inévitablement à une augmentation de leur présence dans l'environnement, alors que leur risque écologique et leur persistance y sont méconnus. Cette problématique est en partie causée par les faibles concentrations auxquelles elles s'y trouvent, souvent inférieures aux limites de détection des méthodes analytiques classiques. Ainsi, le développement d'une méthode sensible et sélective, telle que la spectrométrie de masse à plasma inductif en mode particule unique (SP-ICPMS), est nécessaire. En permettant la détection une à une de particules métalliques à des concentrations de l'ordre des ng L^{-1} , la SP-ICPMS est prometteuse pour la caractérisation des nanomatériaux (NM) métalliques en milieu aqueux. Toutefois, son utilisation est limitée pour les métaux qui, comme le zinc, se dissolvent rapidement, ou dont la concentration ionique est grande en solution car la limite de détection en taille est alors plus élevée. Lors de ces travaux, une résine échangeuse d'ions a été couplée avec la SP-ICPMS afin de retirer les Zn^{2+} et ses complexes labiles présents en solution avant l'analyse des suspensions de ZnO NP. Cette technique a été adaptée avec succès sur un instrument ICPMS de grande sensibilité, permettant de diminuer la limite de détection en taille de ZnO NP de 32 à 8,2 nm dans l'eau déionisée. Pour tester la méthode en milieu naturel, des ZnO NP ont été ajoutées à une eau de rivière et leur distribution de taille ainsi que leur concentration ont été analysées. Après 24 h, les particules ajoutées étaient plus stables dans l'eau de rivière qu'elles ne l'étaient dans l'eau déionisée, probablement en raison de son pH plus élevé. De même, la méthode développée a permis l'analyse de colloïdes naturels contenant du zinc et du cuivre dans une eau de rivière et dans une eau de pluie. La stabilité des particules dans ce milieu a par ailleurs été suivie pendant un mois, durant lequel le contenu métallique de ces particules ne s'est que légèrement dissous.

Mots-clés : Spectrométrie de masse à plasma inductif en mode particule unique, nanoparticules, oxyde de zinc, eaux naturelles

Abstract

The increased production, use and release of engineered nanomaterials (NM) is concerning considering their possible persistence in the environment and their potential toxic issues. Unfortunately, actual knowledge about their presence in natural media is limited, mainly because of their very low concentrations (ng L^{-1}) and the complex matrices in which they are suspected to be found. Therefore, there is a great need to develop analytical techniques that are sensitive, selective and adapted to those natural matrices. To do so, single-particle inductively coupled plasma (SP-ICPMS) is a very promising analytical technique. Allowing the one by one detection of metallic particles, SP-ICPMS has already been used for the characterization of NM in complex media. However, size detection limits (SDL) are higher for some metallic NM, which are, like the Zn base NM, rapidly dissolved or that have a natural high concentration of the ionic form in the sample. As a result, the use of SP-ICPMS for the detection and characterization of zinc oxide nanoparticles (ZnO NP), which is one of the most used in the industry, is a big challenge. To overcome it, an ion-exchange technique was used to remove the Zn^{2+} and its weakly bonded forms present in solution before their analysis. This technique has successfully been adapted to a highly sensitive ICPMS in order to lower the SDL of ZnO NP, going from 32 to 8.2 nm. To test the setup for a natural media, ZnO NP were spiked and analyzed in river water. After 24 h, particles were found to be more stable in the river water, most probably because of its higher pH. Also, the developed method allowed the analysis of natural zinc and copper containing colloids in river and in rainwaters. Stability of these particles in the rainwater was followed during one month during which the metal mass of the particles on average slightly decreased.

Keywords: Single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry, nanoparticles, zinc oxide, natural waters

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	ii
Table des matières.....	iii
Liste des tableaux.....	vii
Liste des figures.....	ix
Liste des sigles, symboles et acronymes.....	xiv
Remerciements.....	xvii
1. Introduction.....	18
1.1. Mise en contexte et problématique.....	18
1.2. Objectifs de recherche.....	22
1.3. Théorie.....	23
1.3.1. ICPMS.....	23
1.3.2. ICPMS en mode particule unique (SP-ICPMS).....	27
1.3.2.1. Temps d'intégration du signal (<i>dwell time</i>).....	29
1.3.2.2. Étalonnage et efficacité de transport.....	31
1.3.3. Techniques pour faciliter la discrimination des NP en présence de grands bruits de fond.....	34
1.3.3.1. Cellules de collision et de réaction.....	34
1.3.3.2. Dilution et paramètres instrumentaux.....	34
1.3.3.3. Résine échangeuse d'ion.....	35
1.3.3.4. Système de membrane de désolvatation.....	37
1.3.4. Méthodes de caractérisation complémentaires utilisées.....	38
1.3.4.1. Diffusion dynamique de la lumière couplé (DLS) et diffusion de la lumière par analyse de phase (PALS).....	38
1.3.4.2. Analyse par pistage de nanoparticules (NTA).....	40
1.3.4.3. Microscopie électronique à transmission (MET).....	41
2. Développement de la méthode.....	43
2.1. Analyses par SP-ICPMS.....	43
2.1.1. Préparation des échantillons.....	43
2.1.2. Utilisation de la résine échangeuse d'ion.....	44

2.1.2.1.	Préparation, lavage et conditionnement des résines	45
2.1.2.2.	Schéma de montage avec la résine.....	47
2.1.2.3.	Choix de la résine.....	48
2.1.2.4.	Limites à l'utilisation des résines en SP-ICPMS	49
2.1.3.	Optimisation des paramètres d'analyse	51
2.1.3.1.	Sensibilité.....	52
2.1.3.2.	Temps d'intégration du signal (<i>dwell time</i>)	55
2.1.3.3.	Isotope analysé.....	56
2.1.3.4.	Temps d'analyse	56
2.1.3.5.	Efficacité de transport.....	58
2.1.3.6.	Suivi de la stabilité du signal avec des NP d'Ag	58
2.1.4.	Utilisation du système de membrane de désolvation (SMD).....	60
2.2.	Traitement des résultats de SP-ICPMS	62
2.2.1.	Traitement des résultats avec NuQuant	62
2.2.1.1.	Identification des NP dans le signal brut	63
2.2.1.2.	Optimisation des paramètres du traitement des résultats.....	65
2.2.2.	Deuxième traitement avec Excel	65
3.	Limitations pratiques de l'analyse par ICPMS en mode particule unique pour la détermination de distributions de taille et la dissolution de nanoparticules : cas des oxydes de terres rares	68
3.1.	Abstract	69
3.2.	Introduction	70
3.3.	Experimental section	71
3.3.1.	Chemicals.....	71
3.3.2.	SP-ICPMS.....	72
3.4.	Results and discussion.....	73
3.4.1.	Adsorption by sample containers.....	73
3.4.2.	Losses to the sample introduction system.....	76
3.4.3.	Use of a cation exchange resin.....	78
3.5.	Conclusion.....	80
3.6.	References	81
3.7.	Supporting Material.....	85
3.7.1.	TEM images.....	85

3.7.2.	Optimization of the dwell time	85
3.7.3.	Sample introduction system.....	87
3.7.4.	Examples of raw intensity plots and particle size distributions.....	88
3.7.5.	Statistics	89
3.7.6.	Role of software on NP signal	95
4.	Quantification de nanomatériaux de ZnO et d'autres colloïdes contenant du zinc dans les eaux naturelles par l'analyse par ICPMS en mode particule unique en haute sensibilité.....	96
4.1.	Abstract	97
4.2.	Introduction	98
4.3.	Material and methods	100
4.3.1.	Polymerware	100
4.3.2.	ZnO NP suspensions	100
4.3.3.	Ion-exchange column (IEC).....	101
4.3.4.	SP-ICPMS analysis and data processing	101
4.3.5.	Phase analysis light scattering	103
4.3.6.	Transmission electronic microscopy (TEM)	103
4.4.	Results and Discussion.....	104
4.4.1.	Improving the size detection limits (SDL) by SP-ICPMS.....	104
4.4.2.	ZnO NP spiked into a river water	105
4.4.3.	Measurement of Zn containing NP in the natural samples	109
4.5.	Conclusions	112
4.6.	Supporting Material.....	117
4.6.1.	Characterization of suspensions of engineered ZnO NP in Milli-Q water	117
4.6.2.	Physico-chemical characterization of the natural waters.....	118
4.6.3.	Impact of SP-ICPMS sensitivity on size determination	119
4.6.4.	Optimization of the ICPMS for the detection of ZnO NP	120
4.6.5.	Zn NP in the natural waters	121
5.	Autres résultats d'analyses effectuées en milieu naturels	123
5.1.	Analyse de particules naturelles contenant du cuivre et d'autres métaux dans un échantillon de pluie	123
5.1.1.	Matériel et méthode	123
5.1.2.	Résultats et discussion	124

5.2. Autres résultats concernant l'analyse des ZnO NP dans les échantillons naturels	127
5.2.1. Autres résines testées pour limiter le bruit de fond lors de la détection des particules contenant du zinc dans une eau de rivière.....	127
5.2.2. Impact du pH et de la dissolution sur les résultats des analyses par SP-ICPMS	129
5.3. Avenir de la technique.....	131
6. Conclusion.....	133
7. Bibliographie.....	135

Liste des tableaux

Tableau 1.1 Interférences les plus communes rapportées dans la littérature et retrouvées lors des analyses par ICPMS pour les isotopes du zinc (adapté de [50]).....	27
Tableau 2.1 Paramètres de lavage et de conditionnement utilisés pour les résines en fonction de leur composition.....	46
Tableau 2.2 Sensibilité et seuil de détection de taille en fonction des différents isotopes de Zn, déterminées pour un échantillon préparé dans l'eau déionisée.....	56
Tableau 2.3 Comparaison des paramètres de détection des ZnO NP en fonction du type de système d'introduction pour cinq jours d'analyse.....	61
Tableau 2.4 Paramètres d'optimisation du signal dans NuQuant.....	65
Tableau 2.5 Types de signaux retirés de la distribution des particules détectées par le deuxième traitement effectué avec le fichier Excel. Sur les exemples, les particules identifiées par NuQuant se trouvent entre les deux barres vertes.	67
Table 3.1 La measurements for mass balance calculations.....	73
Table 3.2 Total adsorbed La to the sampling system and its different parts, measured in single particle mode for an ionic solution of $10 \mu\text{g L}^{-1}$ La (pH 5.9 - 6.5) stored in polypropylene (PP) tubes. Adsorptive losses were evaluated by comparing concentrations determined by SP-ICPMS on non-acidified samples with total La concentrations determined by ICPMS.....	77
Table 3.3 SP-ICPMS analyses of a La_2O_3 NP suspension that was stored for 24 hours at room temperature in FEP and PP containers in the presence of 3.5 mg L^{-1} of an aquatic fulvic acid (Suwannee River fulvic acid standard I). The total La concentration was $101.2 \pm 0.4 \text{ ng L}^{-1}$	80
Table 3.4 Means comparisons PP-FEP for Figures 3.1, 3.3 and 3.8	94
Table 3.5 Non-parametric statistics (Kruskal-Wallis ANOVA) for Figure 3.4	94
Table 3.6 Comparison of two software algorithms for data treatment.....	95
Table 4.1 Average particle diameters and concentrations of NP and dissolved forms of Zn in Milli-Q water or in a $0.2 \mu\text{m}$ filtered Yamaska river water spiked with ZnO NP (nominally 30 nm) and equilibrated for 24 h prior to analysis by SP-ICPMS. Both samples were diluted 10x in Milli-Q water, immediately preceding analysis. Dissolved Zn concentration was determined as the particles's subtract to the total mass of Zn measured after acidification of the sample.....	108
Table 4.2 Main physicochemical characteristics of the natural water samples. TOC=total organic carbon.	118
Table 4.3 Atomic mass, natural abundance, measured sensitivity and likely main interferences of Zn isotopes. The given SDL were calculated for ZnO NP prepared in Milli-Q water and analyzed by SP-ICPMS following passage through a column of Chelex 100 resin.....	120

Tableau 5.1 Concentration ionique en Cu trouvée pour chacun des temps d'analyses.	125
Tableau 5.2 Liste des isotopes détectés sous la forme particulaire par SP-ICPMS dans un échantillon de pluie (liste non-exhaustive). Les sensibilités et les diamètres moyens de l'aluminium et du fer n'ont pas pu être déterminés avec précision en raison des nombreuses interférences dans leur signal et ne sont donc pas rapportés ici.	126
Tableau 5.3 SDT, taille moyenne correspondante détectée, concentration en particules de l'échantillon dilué cinq fois et variation de la concentration mesurée par rapport à l'analyse sans résine.	128
Tableau 5.4 Paramètres physico-chimiques utilisés pour les simulations dans WHAM7 présentées à la Figure 5.2	129

Liste des figures

Figure 1.1 Représentation des principales modifications subies par les NM une fois dans l'environnement (adaptée de [28]).	20
Figure 1.2 Exemple de résultat par SP-ICPMS, pour un même échantillon, où la concentration ionique est A faible et B élevée.	21
Figure 1.3 Représentation d'un nébuliseur de type concentrique.	24
Figure 1.4 A Schématisation du système de sélection de masse de l'instrument AttoM ES de Nu Instruments (adaptée de [49]) B Mode de détection utilisé en fonction de l'intensité du signal au détecteur (inspirée de [49]).	26
Figure 1.5 A Exemple d'une distribution brute et B de la distribution de taille qui lui est associée. C Exemple d'un pic de signal brut correspondant au passage d'une particule dans un échantillon.	28
Figure 1.6 Représentation du signal intégré par le logiciel de deux particules en fonction du temps d'acquisition (dwell time). Les traits gris représentent le passage des particules, alors que les barres bleues représentent l'intégrale du signal selon le temps en fonction du dwell time et les traits dorés le signal associé de ces intégrales pour un point d'acquisition.	30
Figure 1.7 Illustration d'un pic A bien détecté et B incomplet lorsque le temps de repos est important. Dans les deux cas, la durée du temps mort est trop petite pour être représentée ici.	31
Figure 1.8 Représentation du fonctionnement de la résine échangeuse d'ions.	36
Figure 1.9 Schéma du système de membrane de désolvatation de l'Apex Ω , comprenant A le couplage avec l'ICPMS, B le système d'introduction (inspirée de [69]) et C la membrane de désolvatation (inspirée de [69]).	38
Figure 2.1 Distribution de tailles trouvée par MET pour A les ZnO NP de 30 nm et B une image représentative des particules observées par MET.	43
Figure 2.2 Exemple d'une cartouche remplie de résine.	45
Figure 2.3 Schéma de montage utilisé pour le conditionnement des résines et l'élution des suspensions.	48
Figure 2.4 Distributions de tailles obtenues pour l'analyse d'un échantillon de ZnO NP préparés dans l'eau déionisée avec différentes résines.	49
Figure 2.5 Potentiel zêta mesuré pour 5 mg L ⁻¹ des ZnO NP en fonction du pH.	50
Figure 2.6 A Signal brut (courbe bleue) et lissé (orange) de particules ayant un diamètre de 104 nm (largeur du pic à mi-hauteur (FWHM) : 278 μ s) et B de 164 nm (FWHM : 563 μ s), tels que rapportées le logiciel NuQuant. Dans le cas présent, le signal des particules commençait à saturer aux alentours de 900 comptes.	53

Figure 2.7 A Exemple d'une NP de ZnO dans l'eau déionisée ayant saturé le détecteur et dont le signal est scindé en deux particules, ainsi que son impact sur la distribution de tailles : B l'acquisition avec le mode normal (sensibilité : ~100 cps/ppt) est en bleu alors que celle avec le SMD (sensibilité : ~1500 cps/ppt) est en orange. C L'impact de la saturation avec le SMD peut être diminué en utilisant les modes d'acquisition normal (orange) et atténué (vert) pour le même échantillon, puis en combinant les résultats. La ligne rouge représente la limite de 72 nm utilisée pour séparer les deux distributions.....	54
Figure 2.8 Limite de détection pour un échantillon de ZnO NP préparé dans l'eau déionisée en fonction du temps d'intégration du signal.....	55
Figure 2.9 Exemple de signal brut où la suspension n'était pas complètement équilibrée avec le système d'introduction avant son analyse. Le signal du bruit de fond passe de $2,1 \times 10^6$ cps à $1,7 \times 10^6$ cps au cours de l'acquisition.....	57
Figure 2.10 A Comparaison des paramètres d'étalonnage et B des résultats de l'analyse d'une solution de nAg de 20 nm de 20 ng L^{-1} lors d'analyses effectuées à huit reprises durant un même mois. L'efficacité de transport est en vert, la sensibilité en orange, la concentration en particules en jaune et la taille moyenne en bleu.	59
Figure 2.11 A Analyse temporelle de la taille moyenne et de la concentration des ZnO NP et B les distributions de tailles associées.....	60
Figure 2.12 A Interface de traitement des résultats du logiciel NuQuant. Les principales caractéristiques de l'analyse (taille moyenne et concentration des particules, concentration du bruit de fond, SDT...) sont retrouvées dans le tableau du haut, alors que la liste des particules identifiées se trouve à la gauche, et que les résultats bruts sont à la droite. B Ces résultats peuvent être agrandis et examinés une particule à la fois. C Le logiciel affiche également la distribution de tailles des particules identifiées, ainsi que l'application de différents modèles (distributions normales en rouge et log-normale en jaune) sur cette distribution.....	63
Figure 2.13 Exemple d'une coïncidence résolue par le logiciel NuQuant qui ne l'aurait pas été par d'autres logiciels fréquemment utilisés.....	64
Figure 3.1 Effect of time and container material on average particle size for a suspension of La_2O_3 NP stored in (\square) polypropylene (PP) tubes and (\bullet) fluorinated ethylene propylene (FEP) bottles. Error bars correspond to standard deviations determined from triplicate samples.....	75
Figure 3.2 Time resolved signal for a suspension of La_2O_3 NP ($1 \mu\text{g L}^{-1}$ total La) stored for 1 day in A FEP and B PP containers. C and D represent the corresponding particle size distributions (for FEP and PP, respectively).....	75
Figure 3.3 Effect of time and container material on measurements of A total dissolved La and B La_2O_3 NP in a	76
Figure 3.4 A Measured concentrations of dissolved lanthanum; B Measured concentrations of La_2O_3 NP; C Average NP sizes for a suspension of La_2O_3 NP (322 ng L^{-1} total La). Samples were stored in polypropylene (PP) tubes. Measured	

concentrations were obtained using different configurations of the introduction system: (a) PFA nebulizer (self-aspirating mode); (b) Auto-sampler 1: PFA nebulizer connected by a peristaltic pump (PVC tubing) to 60 cm of PFA capillary tubing (0.5 mm internal diameter); (c) Auto-sampler 2: concentric glass nebulizer connected directly to 60 cm of PFA capillary tubing (self-aspirating mode) and (d) Auto-sampler 3: concentric glass nebulizer connected to 60 cm of PFA capillary tubing via peristaltic pump PVC tubing.....	78
Figure 3.5 A Particle size distribution and B characteristic parameters of a suspension of La ₂ O ₃ NP (1.34 μg L ⁻¹ total La), stored for 1 day in polypropylene (PP) tubes and analyzed by SP-ICPMS (a) without and (b) with a coupled ion-exchange column (Chelex100 resin).....	79
Figure 3.6 TEM images of a A and B 17 mg L ⁻¹ suspension of La ₂ O ₃ NP either freshly prepared or C and D equilibrated for 24 hours before analysis.	85
Figure 3.7 Signal intensity of adjacent events (zoom-in of time scan) measured for different dwell times: A 10 μs, B 50 μs and C 500 μs, and D number of events of very low signal intensity as a function of dwell time. Measurements were performed on a suspension of Au NP (NIST-8013 CRM, 100 ng L ⁻¹ , 60 nm nominal size) in fast scan mode.	86
Figure 3.8 Proportion of total lanthanum remaining in suspension as a function of time for an initial concentration of 0.8 to 1.1 μg La L ⁻¹ . La ₂ O ₃ NP suspensions were stored in (□) polypropylene tubes and (●) fluorinated ethylene propylene bottles. Aliquots was sampled and acidified at each time point. Results were normalized to the total concentration of La, obtained for a solution that was acidified in its initial container (i.e. ii/i, Table 3.1).	87
Figure 3.9 Various configurations of the sample introduction system: a PFA nebulizer (self-aspirating mode); b Auto-sampler 1: PFA nebulizer connected by a peristaltic pump (PVC tubing) to 60 cm of PFA capillary tubing (0.5 mm internal diameter); c Auto-sampler 2: concentric glass nebulizer connected directly to 60 cm of PFA capillary tubing (self-aspirating mode) and d Auto-sampler 3: concentric glass nebulizer connected to 60 cm of PFA capillary tubing via peristaltic pump PVC tubing.....	87
Figure 3.10 Concentration of dissolved La obtained with SP-ICPMS analysis for a solution of ionic La (10 μg L ⁻¹) using different configurations of the sample introduction system, as given in Figure 3.9 . Solutions were prepared and stored in polypropylene tubes for one day before analysis.	88
Figure 3.11 Time resolved signal and particle size distribution for a suspension of La ₂ O ₃ NP (1.34 μg L ⁻¹ total La), stored for 1 day in polypropylene (PP) tubes and analyzed by SP-ICPMS A and C without and B and D with a coupled ion-exchange column (Chelex100 100 resin).....	88
Figure 3.12 Raw intensity plot obtained from SP-ICPMS analyses of a La ₂ O ₃ NP suspension that was stored for 24 hours at room temperature in PP containers in the presence of 3.5 mg L ⁻¹ of an aquatic fulvic acid (Suwannee River fulvic acid standard	

I). A acidified sample in 1% HNO ₃ ; B non-acidified sample; C same non-acidified sample as B but analyzed using SP-ICPMS after passage through an ion exchange column. The total concentration of La was 101.2 ± 0.4 ng L ⁻¹	89
Figure 3.13 One-way ANOVA for Figure 3.8 (proportion of total lanthanum remaining in suspension as a function of time for a suspension of La ₂ O ₃ NP stored in polypropylene tubes and (fluorinated ethylene propylene bottles): means comparison using Tukey Test for A and B FEP and C and D PP containers. Black squares indicated that differences were not significant, whereas red points indicated a significant difference at the 5% level.	91
Figure 3.14 One-way ANOVA for Figure 3.1 (Effect of time and container material on average particle size for a suspension of La ₂ O ₃ NP stored in polypropylene (PP) tubes and fluorinated ethylene propylene (FEP) bottles): means comparison using Tukey Test for A and B FEP and C and D PP. Black squares indicated that differences were not significant whereas red points indicated a significant difference at the 5% level.....	91
Figure 3.15 One-way ANOVA for Figure 3.3A (effect of time and container material on measurements of total dissolved La in a suspension of La ₂ O ₃ NP stored in polypropylene (PP) tubes and fluorinated ethylene propylene (FEP) bottles): means comparison using Tukey Test for A and B FEP and C and D PP. Black squares indicated that there were no significant differences at the 5% level.	92
Figure 3.16 One-way ANOVA for Figure 3.3B (effect of time and container material on measurements of La ₂ O ₃ NP in a suspension of La ₂ O ₃ NP stored in polypropylene (PP) tubes and fluorinated ethylene propylene (FEP) bottles): means comparison using Tukey Test for A and B FEP and C and D PP. Black squares indicated that there were no significant differences whereas red points indicated significant differences at the 5% level.	92
Figure 3.17 A Measured concentrations of dissolved lanthanum; B Measured concentrations of La ₂ O ₃ NP; C Average NP sizes for a suspension of La ₂ O ₃ NP (322 ng L ⁻¹ total La). Samples were stored in polypropylene (PP) tubes. A' , B' and C' are corresponding means comparison using Tukey Test. Black squares indicated that there were no significant differences whereas red ones indicated a significant difference at the 5% level. Measured concentrations were obtained using different configurations of the introduction system as described in Figure 3.9	93
Figure 4.1 Time-resolved SP-ICPMS signal and intensity distribution for 30 nm ZnO NP (130 µg L ⁻¹) spiked into Milli-Q water A , C without and B , D with the use of the Chelex resin. Background concentration (low intensity, continuous signal) of Zn was 54 µg L ⁻¹ in A and 0.4 µg L ⁻¹ in B	105
Figure 4.2 A Size distributions obtained after a spike of 130 µg L ⁻¹ of ZnO NP in deionized water (yellow bars) or filtered river water (blue bars). B Size distributions in Milli-Q water with (blue bars, pH 7.8) or without pH adjustment (yellow bars, pH 5.6). C Size distributions in filtered river water with (yellow bars, pH 6.8) or without pH adjustment (blue bars, pH 7.9).	107

Figure 4.3 Size distribution of NPs spiked into a filtered river water sample 24h after preparation (blue bars) and 36h after preparation (yellow bars).....	108
Figure 4.4 Mass distribution of the Zn NP in a river water sampled from the Yamaska River (January 30th) and analyzed by SP-ICPMS in the absence (yellow) and presence (green) of a Chelex 100 resin. Samples were diluted five times with Milli-Q water prior to analysis. Particle compositions are not known, however, for the treatment using the Chelex resin, the maximum peak intensity corresponded to a diameter of 28 nm under the assumption of an NP composed of pure Zn or 33 nm for a Zn oxide.....	110
Figure 4.5A Nanoparticle mass distributions in the rainwater as determined by SP-ICPMS (red bars) and IEC-SP-ICPMS (purple bars). Particle sizes were obtained by assuming that the particles are composed of pure Zn. B Variation of average mass, size and number concentration of Zn-containing colloids in rainwater as a function of time for particles maintained at room temperature. C Corresponding mass distributions of NP at day 0, day 7 and day 30.....	111
Figure 4.6 Zeta potential of ZnO NP as a function of pH (5 mg L ⁻¹ total Zn). Samples were buffered with 0.5 mM MES (for pH 5.5 – 6.5) or HEPES (for pH 7.0 – 9.0).....	117
Figure 4.7 A TEM image of the bare 30 nm ZnO NP and B the corresponding size distribution obtained from the analysis of 289 particles from six TEM micrographs.	118
Figure 4.8 A Influence of the instrument sensitivity on detection of ZnO NP: 102 cps/ppt (blue) and 3.9 cps/ppt (orange). B Expanded view of the smaller diameters.....	119
Figure 4.9 SDL for a suspension of 30 nm ZnO NP in Milli-Q water analyzed by IEC-SP-ICPMS (Chelex 100 resin) for various dwell times.	120
Figure 4.10 Size distribution of a spiked ZnO NP (nominally 30 nm) added to a 0.2 µm filtered sample of the Yamaska river and equilibrated for 36 h, prior to (blue) or following a second 0.2 µm filtration and analysis (pink). Both results were acquired by IEC-SP-ICPMS using a Chelex resin.....	121
Figure 4.11 TEM-EDS analysis of a particle detected in the rain sample.	122
Figure 5.1 A Concentration et B masse moyenne trouvées pour le cuivre dans un échantillon de pluie analysé avec (orange) et sans (bleu) la résine Chelex100.	125
Figure 5.2 Spéciation du zinc (concentration totale : 1,4 x 10 ⁻⁶ M) A sans matière organique et B en présence de 7 µg L ⁻¹ d'acide humique. L'ion libre Zn ²⁺ est représenté en orange, ZnOH ⁺ en gris, Zn(OH) ₂ en jaune, ZnCO ₃ en bleu et ZnHCO ₃ ⁺ en vert. La courbe mauve en B représente la concentration de Zn liée à la partie colloïdale.	130
Figure 5.3 Distributions normalisées obtenues après l'ajout de 93 µg L ⁻¹ de Zn sous la forme ionique (turquoise) et de 129 µg L ⁻¹ de ZnO NP (bleu foncé) dans l'eau déionisée à pH 7,8.	131

Liste des sigles, symboles et acronymes

ANOVA : *Analysis of variance*

$B + 3\sigma$: Signal du bruit de fond additionné de trois fois sa variation normale

C_{NP} : Concentration ionique d'une nanoparticule

C_{part} : Concentration des nanoparticules

cps : Comptes par seconde

DLS : Diffusion dynamique de la lumière

DLVO : Derjaguin, Verwey, Landau et Overbeek

d_{NP} : Diamètre de la nanoparticule

D_T : Coefficient de diffusion

ζ : Potentiel zêta

E : Champ électrique

EDS : Analyse dispersive en énergie

FI : Force ionique

FEP : *Fluorinated ethylene propylene*

FFF : *Field flow fractionation*

f_{parts} : Fréquence de détection des particules

FWHP : Largeur de pic à la mi-hauteur

HDC : *Hydrodynamic chromatography*

HDPE : *High-density polyethylene*

HEPES : *Sodium 4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethane sulfonate*

ICPMS : Spectrométrie de masse à plasma inductif

IET : Technique d'échange ionique

k_B : Constante de Boltzmann

λ : Longueur d'onde

μ : Mobilité électrophorétique

MDG : Générateur de microgouttelettes monodisperses

MES : *2-(N-morpholino)ethanesulfonate*

MET : Microscopie électronique à transmission

MON : Matière organique naturelle

NaN : Pas un nombre
NM : Nanomatériaux
NP : Nanoparticules
 η : Viscosité
 $\eta_{\text{neb}}/\text{TE}$: Efficacité de transport/*Transport efficiency*
NQ : Nu Quant
NTA : Pistage analytique de nanoparticule
 ρ : Masse volumique
PALS : Diffusion de la lumière par analyse de phase
PFA : Perfluoroalkoxy
PP : Polypropylène
PTFE : Polytétrafluoroéthylène
PVC : Polychlorure de vinyle
Q : Charge électrique
q : Débit de la solution
T : Température
 R_h : Rayon hydrodynamique
RSD : *Relative standard deviation*
 σ : Variation normale
S : Sensibilité de l'instrument pour un isotope
SDT/SDL : Seuil de détection de taille/*Size detection limit*
SMD : Système de membrane de désolvatation
SP-ICPMS : Spectrométrie de masse à plasma inductif en mode particule unique
Syn : Syngistix
 t_{dwell} : Temps d'intégration du signal
UCA : Ultracentrifugation analytique
v : vitesse de la nanoparticule
 χ : Fraction massique

*« Circuits are dead, I'm afraid.
- How can it be?
- Human mechanisms are made by human hands, Robin.
None of them is infallible. It is a lesson which must be faced. »*

Batman (1966)

Remerciements

Merci d'abord à Kevin pour la confiance et l'opportunité d'effectuer ma maîtrise dans votre laboratoire. Merci pour votre grande générosité, vos commentaires toujours pertinents et pour m'avoir fait voir le bon côté des choses lorsque le projet n'avancait pas comme je le souhaitais. J'ai beaucoup apprécié travailler avec vous, et ce même si vous aimez la pizza hawaïenne!

Un ÉNORME merci également à Madjid Hadioui, pour toute la « madjie » que tu fais au laboratoire. Tes conseils, réponses à mes nombreuses questions et discussions sur tout et sur rien valent beaucoup plus que les cinq dollars demandés en échange. Merci!

Merci également aux amis et collègues de labo : Elise, ma belle Française que j'aime d'amour, Juliana ma complice du chocolat et de la crème glacée, Ibrahim (yalla habibi!) pour la bonne bouffe, Agil pour la bonne musique et les belles soirées, Faraz pour les discussions toujours intéressantes, François pour avoir accepté de chauffer le bureau au maximum parce que j'avais toujours froid et pour tes niaiseries qui m'ont bien fait rire. Merci aussi à Zhizhong, Lei, Yang, Ruiquig et aux anciens membres du labo pour votre belle compagnie et le généreux partage de vos cultures.

Merci aussi à Elise du Géant pour ta belle folie et tes idées de grandeur au jardin qui me faisaient oublier mes problèmes de grosse machine. Merci à Tim Tom et à Laurie Brown pour la compagnie lors des longues soirées au labo. Merci à mes anciens profs de Sherbrooke pour m'avoir fait comprendre qu'un filet à papillons ne sert pas à grand-chose si on n'apprend pas à s'en servir pour attraper des crocodiles.

Merci à ma famille et à ma belle-famille pour le support moral et les petites attentions.

Merci enfin à Jonathan Graveline pour toutes les petites et grandes choses qu'on fait ensemble, même un loin de l'autre. Merci pour les belles aventures et pour celles à venir : malgré tout ce qui peut arriver, la vie est toujours merveilleuse parce que je sais que tu n'es, malgré tout, jamais bien loin de moi. Je t'aime, ma p'tite bibitte d'amour!

1. Introduction

1.1. Mise en contexte et problématique

Entre les échelles atomique (10^{-10} m) et cellulaire (10^{-6} m) se trouve une classe de matériaux qui se distinguent par leur grande aire de surface par rapport à leur volume, ainsi que par leur confinement élevé d'électrons en un petit volume. Couramment définis comme ayant au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm [6], les nanomatériaux (NM) peuvent être d'origine métallique (Ag, TiO₂, ZnO) ou organique (nanotubes de carbone, fullerènes). Considérant leurs propriétés uniques dans les domaines magnétiques [1], antimicrobiens [2, 3] ou catalytiques [4, 5] notamment, les NM sont déjà utilisés dans certains produits de la vie courante tels que les cosmétiques [7, 8], les textiles [9, 10] et les produits électroniques [11]. En 2015, au Québec seulement, le nombre d'entreprises utilisant des nanomatériaux dans le cadre de leurs activités était estimé à 175 [12]. Ainsi, bien que récemment développées, les NM et les nanotechnologies qui les accompagnent ont déjà une importance économique qui est appelée à grandir avec les années [13].

Malgré les bénéfices que les NM apportent, certaines questions peuvent se poser quant aux risques liés à leur utilisation à grande échelle. En effet, bien qu'il soit attendu que ces matériaux se retrouveront dans l'environnement à travers leur cycle de vie [10, 14], il est présentement extrêmement difficile d'en quantifier la présence. Ce manque d'information est notamment causé par l'absence de techniques analytiques pouvant les mesurer dans des matrices environnementales, où leurs concentrations sont faibles et les interférences possibles sont nombreuses. À ce jour, seules des estimations ont pu être effectuées à partir de leur production annuelle, leur utilisation par les consommateurs et les transformations qu'ils encourent tout au long de leur cycle de vie. Par exemple, Gottschalk et al. [15] ont utilisé un modèle probabiliste basé sur le cycle de vie des NM et sur leur devenir pour estimer la concentration dans l'environnement de cinq différents types de NM d'origine anthropique, en Europe et aux États-Unis. Dans les deux cas, les concentrations en NM métalliques déterminées dans les eaux de surface étaient relativement faibles ($< \mu\text{g L}^{-1}$). Toutefois, pour

les NM d'Ag, de TiO₂ et de ZnO, ces concentrations seraient déjà suffisamment élevées pour être dommageable pour la vie aquatique. Quant à eux, Keller et al. [16] ont estimé l'impact des NM trouvés dans les produits de soins personnels au États-Unis, qui représentent la plus grande partie des produits commercialisés contenant des NM [11]. En considérant leur cycle de vie, ils ont trouvé que, pour cette classe de produits, les NM à base de ZnO seraient les plus libérés dans l'environnement (1800 à 2100 t/année), suivis de ceux à base de TiO₂ (870-1000 t/année). Ils ont également estimé que ces NM sont presque également répartis entre les décharges (36 à 43%), les sols (24 à 36%) et les cours d'eau (28 à 32%), alors qu'une infime partie (< 1%) se retrouve dans l'air.

Afin de favoriser le développement des nanotechnologies de façon sécuritaire tant pour les écosystèmes que pour la société, il est essentiel de tracer un portrait global concret de la présence des NM dans l'environnement. Leur utilisation continue et grandissante est préoccupante, d'autant plus qu'il n'existe présentement aucune réglementation canadienne spécifique pour encadrer leur utilisation et leur disposition. Malgré tout, les études caractérisant la présence de NM présents dans l'environnement sont peu nombreuses, pour plusieurs raisons. D'abord, les faibles concentrations auxquelles les NM sont présents les rendent difficiles à détecter par les techniques habituelles de caractérisation de colloïdes, telles que la diffusion dynamique de la lumière (DLS), l'ultracentrifugation analytique (UCA) ou le pistage analytique de nanoparticule (NTA) [17, 18]. En effet, les limites de détections de ces techniques se situent habituellement dans l'ordre du mg L⁻¹, soit bien supérieures aux concentrations estimées de la présence des NM. La préconcentration des échantillons avant leur analyse peut être une solution, mais différents problèmes liés au recouvrement des particules [19, 20] ainsi que des perturbations dans la distribution de taille de l'échantillon, surtout liées à l'agrégation des particules [21], ont été observés. Par conséquent, une méthode de caractérisation idéale devrait d'abord être suffisamment sensible pour pouvoir détecter les NM à des faibles concentrations, tout en nécessitant un minimum de préparation des échantillons.

Ensuite, considérant les différentes conditions physico-chimiques des milieux dans lesquels ils se trouvent, les NM peuvent encourir une foule de transformations qui dépendent, notamment, du pH, de la force ionique (FI) et de la quantité ainsi que de la nature de la matière organique naturelle (MON) présente [22-24]. Ces transformations peuvent être très variées, allant de la dissolution à l'agrégation en passant par la fonctionnalisation de leur surface et la précipitation (**Figure 1.1**) [25-28]. D'un point de vue analytique, leur détection représente donc un grand défi puisque les méthodes idéales devraient pouvoir caractériser les NM peu importe leur état dans l'environnement tout en permettant de les distinguer des nanoparticules (NP) naturelles. En ce sens, les techniques optiques telles que la DLS, l'UCA et le NTA, qui ne sont pas sélectives, sont problématiques pour les échantillons environnementaux où des colloïdes naturels tels que les aluminosilicates et les oxydes métalliques peuvent être présents et interférer avec le signal des NM [29]. Dans le cas des NM métalliques, une solution à ce problème peut être le couplage de la microscopie électronique à balayage (MET) à l'analyse dispersive en énergie (EDS), mais certains problèmes, dont la création d'artéfacts et une représentation statistique limitée de l'échantillon en raison du faible nombre de particules analysées et du coût des analyses, ont été rapportés [17]. Ces méthodes ne peuvent donc pas, seules, détecter et caractériser les NM présents dans des matrices environnementales.

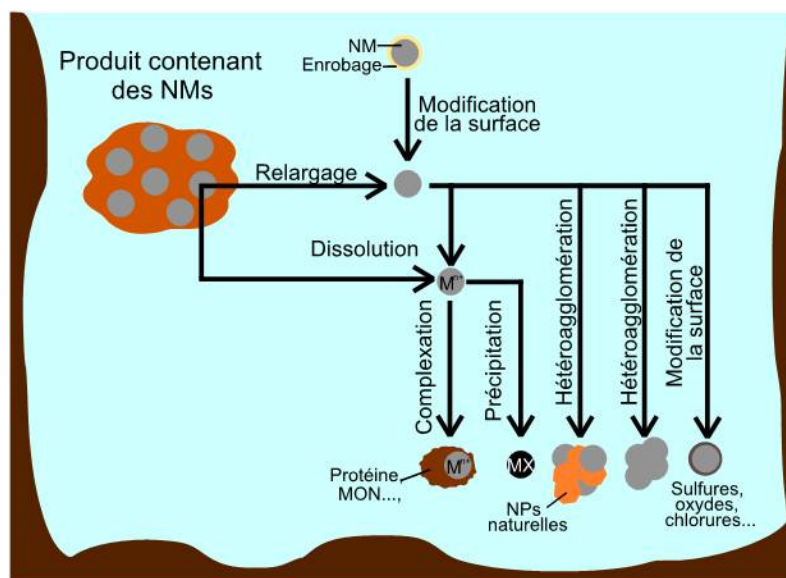


Figure 1.1 Représentation des principales modifications subies par les NM une fois dans l'environnement (adaptée de [28]).

Toutefois, depuis une quinzaine d'années, une nouvelle technique, l'analyse en mode particule unique par spectrométrie de masse à plasma inductif (SP-ICPMS), a été développée pour répondre à ces besoins [30-34]. Utilisant la même instrumentation que pour les analyses de routine de métaux par ICPMS, son fonctionnement repose sur l'utilisation de très faibles temps d'intégration (*dwel time*) afin de distinguer, une à une, le passage de particules métalliques. Comme tous les ions qui composent la particule arrivent au détecteur au même moment, un pic de signal, dont l'intensité dépend de la taille initiale de la particule, est créé (**Figure 1.2A**). En raison de sa grande sensibilité, de sa sélectivité et des faibles concentrations de particules qu'elle peut détecter [35, 36], la SP-ICPMS est de plus en plus prisée pour étudier le comportement des particules métalliques dans les matrices naturelles [27, 37, 38], mais des limitations persistent pour l'étude de certains types de NM. Par exemple, lorsque l'ion analysé est également présent en grande concentration dans l'échantillon, un signal continu et intense est généré. Alors, la détection des plus petits pics, qui correspondent au signal des NM de plus petites tailles, est impossible (**Figure 1.2B**). Ce problème limite l'application de cette technique pour les NM qui, tels que ceux à base d'oxyde de zinc, se dissolvent facilement [22, 39], ou dont l'ion métallique est retrouvé en grande concentration dans l'environnement sous la forme libre ou complexée [28].

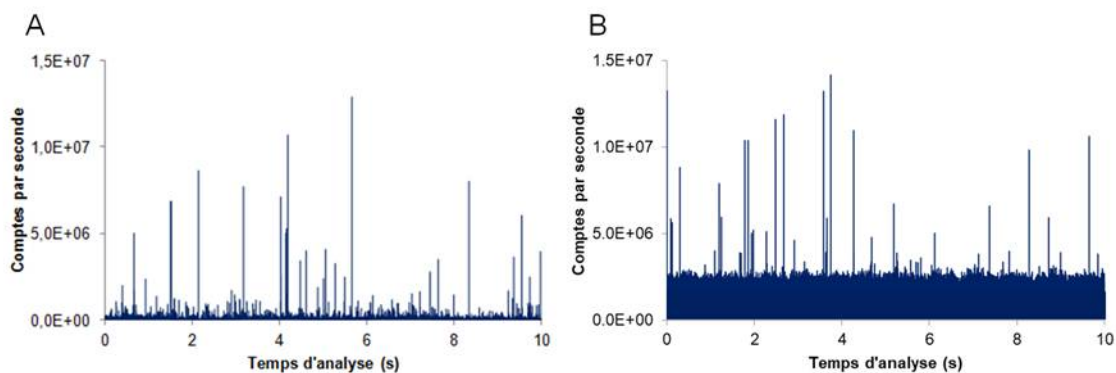


Figure 1.2 Exemple de résultat par SP-ICPMS, pour un même échantillon, où la concentration ionique est **A** faible et **B** élevée.

1.2. Objectifs de recherche

Considérant la grande production de NM de ZnO, le développement d'une méthode sensible pour les détecter dans l'environnement est nécessaire. En ce sens, la SP-ICPMS est très prometteuse, mais sa sensibilité est limitée dans le cas du ZnO. Pour l'améliorer, deux principales stratégies peuvent être utilisées et constituent, ensemble, le point de départ du projet présenté dans ce mémoire. D'abord, des traitements pré-analyse ont été appliqués aux échantillons afin de réduire la quantité d'ions et de complexes à base de Zn qui se rendent au détecteur. Cette méthode a déjà été employée, avec des résultats mitigés, en utilisant une cellule de collision [40, 41], mais s'est avérée plutôt efficace avec l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions (IET) [42, 43]; c'est donc cette solution qui a été retenue. La deuxième stratégie consiste à utiliser un instrument ayant une plus grande sensibilité afin d'augmenter le ratio signal/bruit des particules pour faciliter la ségrégation des pics par rapport au bruit de fond. En combinant ces deux solutions, l'intention première est de diminuer la taille minimale détectable par SP-ICPMS dans différentes matrices naturelles par l'utilisation de la technique IET, le tout en utilisant un ICPMS à champ magnétique (*sector-field*).

Le projet, et donc ce mémoire, sont séparés en différentes étapes. D'abord, une explication des principales méthodes et instruments utilisés au cours des travaux est effectuée. Puis, l'optimisation de la méthode en fonction des différents paramètres qui influencent la détection des plus petites particules est exposée. Le traitement de données est ensuite expliqué en considérant les limitations propres aux échantillons à haut bruit de fond. Puis, les résultats d'une étude sur les limitations de l'analyse par SP-ICPMS pour des NM d'oxydes de terres rares, publiés dans la revue *Talanta*, sont présentés. De même, les résultats de l'utilisation de la technique avec différentes matrices naturelles, dont une eau de rivière à laquelle des NM de ZnO ont été ajoutés afin d'y étudier le comportement, sont rapportés sous la forme d'un article scientifique tel qu'il a été soumis au journal *Talanta* le 20 décembre 2018. L'analyse de nanoparticules naturelles contenant du ZnO (ZnO NP) comprises dans cette matrice est également rapportée. Enfin, des résultats complémentaires liés à l'analyse de différents métaux dans des particules naturelles sont présentés.

1.3. Théorie

1.3.1. ICPMS

L'ICPMS est une technique couramment utilisée pour la quantification des métaux en solution. Ses principaux avantages sont qu'elle permet l'analyse rapide d'un grand nombre de métaux et ce à des concentrations pouvant aller des ng L^{-1} aux mg L^{-1} , dépendamment des métaux analysés [44]. Son fonctionnement est basé sur l'ionisation des atomes lors de leur passage dans une torche contenant un plasma de très haute température (6000-7000 K [45]), puis à la sélection d'un ratio masse/charge précis correspondant à l'analyte sélectionné puis à sa détection. Bien que la configuration des instruments puisse différer d'un modèle à l'autre, leur structure peut être décomposée en trois principales parties. D'abord, on retrouve le système d'introduction, dont le rôle est de produire un aérosol fin contenant les métaux de la solution à analyser. Pour la majorité des systèmes, il est composé d'un système d'acheminement, d'un nébuliseur et d'une chambre de nébulisation. Le système d'acheminement est habituellement composé d'une pompe péristaltique, qui assure un flux continu et constant peu importe la viscosité de la solution analysée [45], ainsi que de tubes de polychlorure de vinyle (PVC), utilisés notamment en raison de la compatibilité de ce matériau avec l'acide nitrique. Ce paramètre est important puisque la majorité des analyses de métaux en solution s'effectuent à bas pH afin d'en assurer une plus grande stabilité [46] ainsi que pour réduire l'adsorption des analytes à sa surface [45, 47, 48].

Quant à lui, le nébuliseur, à base de quartz ou de plastique (du perfluoroalkoxy ou PFA dans la majorité des cas), est composé d'un double tube concentrique dans lequel un gaz, l'argon, est poussé afin de fractionner le liquide en fines gouttelettes pour former un aérosol (**Figure 1.3**). Bien que la taille des gouttelettes soit notamment déterminée par le type de nébuliseur et le débit imposé, elle est habituellement de l'ordre du micromètre [46]. À cause du principe de Venturi, il est également possible de procéder à l'aspiration de la solution sans utiliser la pompe, ce qui peut être utile pour réduire les temps de transport de l'analyse ainsi que de réduire l'adsorption des ions à travers le système d'acheminement.

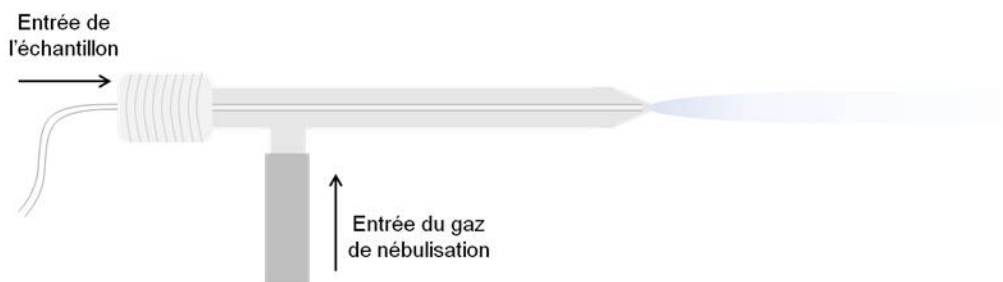


Figure 1.3 Représentation d'un nébuliseur de type concentrique.

Enfin, bien qu'il existe plusieurs modèles de chambre de nébulisation, les plus communes sont les modèles cycloniques et de Scott. Habituellement de quartz, le rôle de ce module est de recevoir l'aérosol produit par le nébuliseur et de le conduire jusqu'à la torche. De même, il a pour but d'éviter le passage des plus grosses gouttelettes ($> 10 \mu\text{m}$) au plasma puisque leur fractionnement y est plus difficile [46], ainsi que de diminuer la quantité totale de matière qui s'y rend pour le garder stable. Il est à noter que, pour les systèmes les plus communs, l'efficacité de transport de l'échantillon de la solution jusqu'au plasma n'est d'environ que de 2%. La chambre de nébulisation peut également être refroidie à l'aide d'un système Peltier afin d'augmenter la stabilité du signal. En effet, ce système permet de réduire la quantité de vapeur qui se rend au plasma, et diminue ainsi les interférences polyatomiques qui y sont reliées en plus de stabiliser la température de nébulisation et d'augmenter la sensibilité et la reproductibilité de l'appareil.

La deuxième partie de l'instrument est le système d'ionisation des métaux, qui comprend notamment la torche et le système d'allumage. Comme l'indique le nom de la technique, le plasma est créé par le passage d'une grande puissance (500 – 2000 W) à très haute fréquence (27 ou 40 MHz) dans une bobine [44]. Un champ magnétique intense est ainsi produit et permet d'éjecter, suite au déclenchement d'une étincelle produite par un haut voltage, les électrons du flot d'atomes d'argon qui est introduit dans la torche. Ces électrons, pris dans le champ magnétique, vont être accélérés, entrer en collision avec d'autres atomes d'argon, éjecter davantage d'électrons et augmenter du même coup la température du plasma par effet Joule.

Lors de leur passage dans ce plasma, les gouttelettes d'analyte passent par plusieurs étapes avant de se rendre au sélecteur de masse. D'abord, elles sont désolvatées, et les analytes qu'elles contenaient passent sous la forme gazeuse tout en étant atomisés et en retournant à l'état neutre. Puis, au contact des électrons du plasma à très haute température, les atomes se retrouveront majoritairement sous la forme de cations monovalents [45]. Il est à noter que des anions sont également formés dans le plasma, mais la majorité des instruments ne permet pas leur détection.

Le faisceau d'analyte poursuit par la suite son chemin à travers une série de cônes permettant de réduire la quantité de matière qui se rend au sélecteur de masse en effectuant une première focalisation du signal. Le faisceau est ensuite dirigé vers le système de détection, qui constitue la troisième et dernière partie de l'ICPMS. Deux principaux éléments s'y retrouvent, à savoir le sélecteur de masse et le détecteur. Dans le premier cas, la majorité des appareils ICPMS sur le marché utilisent un quadripôle en raison de sa grande robustesse et de son faible coût [44]. Ce type de détecteur est composé de deux paires d'électrodes cylindriques et parallèles entre elles dont les potentiels électriques permettent de discriminer le passage des ions jusqu'au détecteur en fonction de leur rapport masse sur charge. Toutefois, d'autres types de sélecteurs de masse ont été améliorés au cours des dernières années et ont permis d'obtenir une plus grande sensibilité de détection ainsi qu'une meilleure résolution que le quadripôle. C'est le cas notamment des sélecteurs à champ magnétique (*sector-field*), tel que celui utilisé lors de ce projet. Dans leur cas, à la sortie des cônes, les ions passent d'abord par une série de lentilles qui permettent de mieux converger le signal pour ensuite être sélectionnés par un aimant en fonction de leur rapport masse sur charge (**Figure 1.4A**) [49]. Alors, les ions sélectionnés se rendent au détecteur, habituellement constitué d'un électromultiplicateur à dynodes discrètes qui permet d'amplifier grandement le signal reçu. Ce mode de détection, appelé pulsé, fonctionne bien pour les plus faibles signaux (0-10⁶ comptes par secondes (cps)). Pour éviter une saturation du détecteur, les faisceaux générant un plus grand signal doivent toutefois être soit atténués avant leur détection, par exemple en utilisant une gille (mode atténué), ou en étant déviés vers un autre détecteur (mode Faraday) (**Figure 1.4B**) [49].

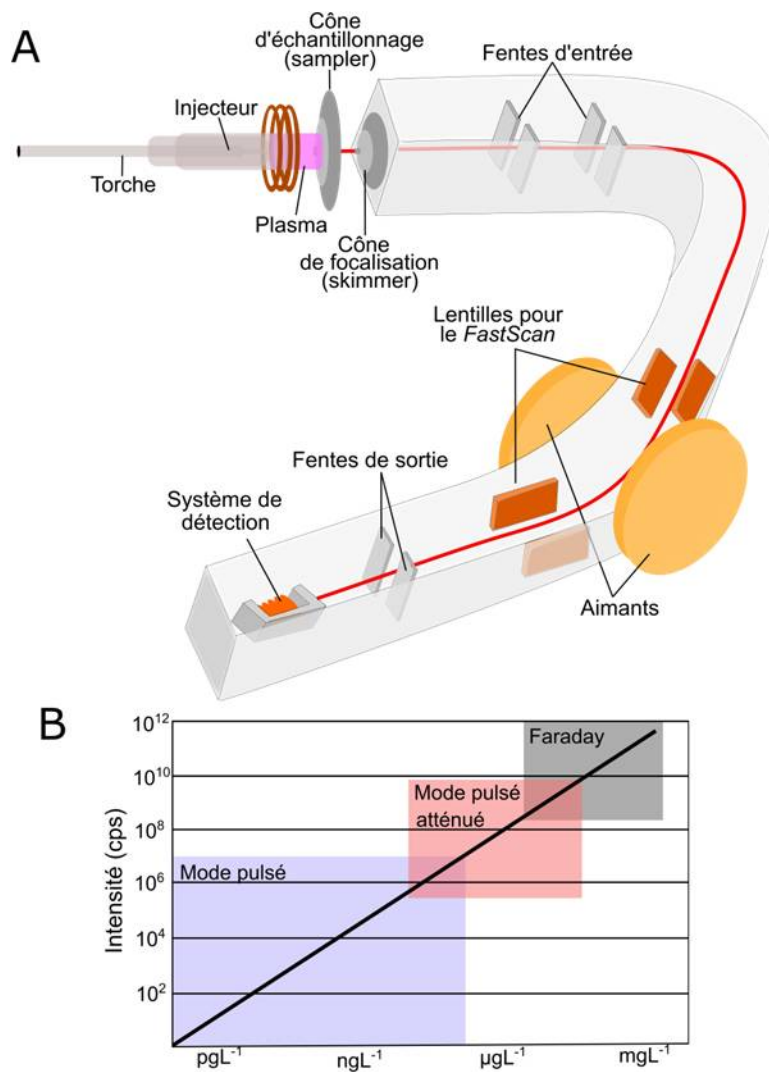


Figure 1.4 **A** Schématisation du système de sélection de masse de l'instrument AttoM ES de Nu Instruments (adaptée de [49]) **B** Mode de détection utilisé en fonction de l'intensité du signal au détecteur (inspirée de [49]).

Malgré ses nombreux avantages, l'utilisation de la technique d'ICPMS présente certaines limitations pour plusieurs éléments du tableau périodique. D'abord, comme la détection se fait par rapport au rapport masse sur charge, il est possible que certains éléments ou combinaisons d'éléments soient détectés en plus de l'analyte d'intérêt. Ces interférences, habituellement formées dans le plasma, peuvent être mono ou polyatomiques et avoir différentes sources. Par exemple, elles peuvent être d'origine instrumentale, notamment à partir d'isotopes d'argon (gaz porteur et d'alimentation), de silicium (torche), de nickel

(cônes), d'azote (air et acide nitrique) et d'oxygène (air, eau et oxydes). De même, des interférences résultant de combinaisons faites à partir d'hydrogène et de carbone sont courantes, auxquelles s'ajoutent toutes les combinaisons possibles avec les isotopes contenus dans les matrices des échantillons [47]. Une façon de diminuer cet impact consiste à judicieusement choisir l'isotope analysé en fonction des interférences possibles, telles que résumées dans le **Tableau 1.1** pour le zinc. Pour cet élément, l'isotope majoritairement utilisé lors des analyses est le ^{66}Zn car, bien qu'il ait une plus faible abondance isotopique, il évite la présence des interférences à base d'azote, d'argon, de nickel et de calcium. Enfin, bien que les ions soient majoritairement retrouvés sous leur première forme ionisée suite à leur passage dans le plasma, il peut arriver qu'une certaine partie soit davantage ionisée ou retrouvée sous la forme d'oxydes, et donc non sélectionnée pour se rendre jusqu'au détecteur. Ces problèmes sont retrouvés de façon importante pour un minimum d'éléments, et il est possible d'en diminuer l'impact, notamment en modifiant la pression d'argon au nébuliseur [45].

Tableau 1.1 Interférences les plus communes rapportées dans la littérature et retrouvées lors des analyses par ICPMS pour les isotopes du zinc (adapté de [50])

Isotope	Abondance isotopique (%)	Interférences
^{64}Zn	48,89	^{64}Ni , $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$, $^{1}\text{H}^+$, $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}_2^+$, $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}_2^+$
^{66}Zn	27,81	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2^+\text{H}^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{17}\text{O}_2^+$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{34}\text{S}^+$, $^{33}\text{S}_2^+$
^{67}Zn	4,11	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^+$, $^{33}\text{S}^{34}\text{S}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+\text{H}^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+\text{H}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{33}\text{S}^{17}\text{O}_2^+$
^{68}Zn	18,57	$^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}_2^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$, $^{34}\text{S}_2^+$, $^{36}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$, $^{34}\text{S}^{17}\text{O}_2^+$, $^{33}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2^+$, $^{32}\text{S}^{36}\text{S}^+$
^{70}Zn	0,62	^{70}Ga , $^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$, $^{34}\text{S}^{18}\text{O}_2^+$, $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{36}\text{S}^{17}\text{O}_2^+$, $^{34}\text{S}^{36}\text{S}^+$, $^{36}\text{Ar}^{34}\text{S}^+$, $^{38}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$

1.3.2. ICPMS en mode particule unique (SP-ICPMS)

Les nombreux avantages de l'ICPMS ont inspiré à Degueldre [30-32] le développement d'une nouvelle technique analytique pour la détection des nanoparticules. Appelée ICPMS en mode particule unique (*single-particle* ICPMS ou SP-ICPMS), cette

méthode utilise la même instrumentation que l'ICPMS. Toutefois, elle se distingue par l'utilisation de très courts temps d'intégration du signal (μs à ms), c'est-à-dire de l'ordre du temps de passage des particules au détecteur ou inférieurs. En effet, après leur passage au plasma où elles sont atomisées et ionisées, les particules deviennent chacune un paquet d'ions qui, en se rendant au détecteur, génèrent un pic de signal dont l'intégrale est liée à la taille initiale de la particule. Le signal brut des particules, intense et aléatoire, se distingue alors de celui des formes dissoutes en solution de l'isotope analysé, continu et de faible intensité en raison de leur distribution homogène dans toutes les gouttelettes nébulisées (**Figures 1.5A et 1.5B**). La taille de chaque particule peut alors être retrouvée en procédant à l'intégration du signal des pics et en supposant une forme sphérique ainsi qu'une composition homogène et cristalline de la particule [33]. La distribution des tailles retrouvées dans l'échantillon peut alors être tracée (**Figure 1.5C**).

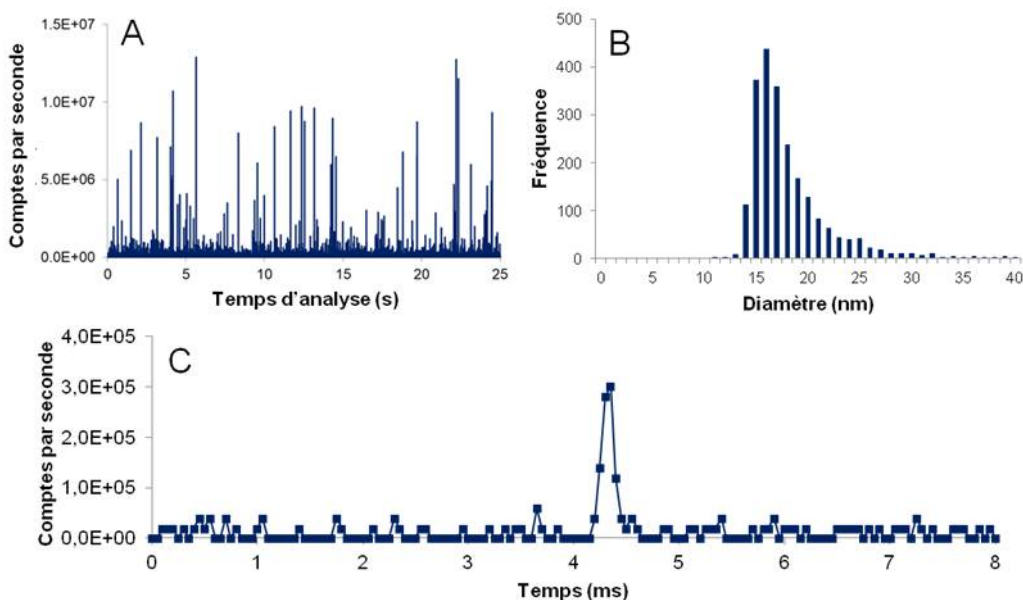


Figure 1.5 **A** Exemple d'une distribution brute et **B** de la distribution de taille qui lui est associée. **C** Exemple d'un pic de signal brut correspondant au passage d'une particule dans un échantillon.

La technique de SP-ICPMS se distingue des principales méthodes de caractérisation des nanomatériaux d'abord en raison de son mode de détection, basé sur le rapport masse sur

charge, qui la rend plus spécifique que les méthodes optiques [51]. De même, comme elle analyse une particule à la fois, elle permet la définition plus précise des distributions de tailles. Puis, contrairement aux techniques microscopiques, elle permet la caractérisation rapide d'un très grand nombre de particules en plus pouvoir quantifier la concentration dissoute du métal analysé. La technique est toutefois limitée par le besoin de connaître la composition et la densité des particules (souvent estimée comme étant celle de la matière pure cristallisée) et la supposition que les particules soient sphériques et pures. Par ailleurs, considérant les faibles temps de passage des particules au détecteur et la vitesse de sélection du ratio masse sur charge, la détection est limitée, pour la majorité des instruments, qu'à un seul isotope par analyse. Enfin, les tailles minimales pouvant être analysées dépendent de la sensibilité de l'appareil pour l'isotope choisi ainsi que de la présence du bruit de fond lors de l'analyse, qui peut varier grandement d'un échantillon à l'autre en fonction de la matrice utilisée. En ce sens, comme les échantillons ne sont habituellement pas en milieu acide, l'adsorption des particules et/ou des ions sur les parois des tubes de l'instrument est possible et peut également jouer un rôle important sur les résultats obtenus [37, 48]. Malgré ces limitations, la technique reste un choix intéressant pour la caractérisation des NM en solution, et il convient d'en approfondir les fondements.

1.3.2.1. Temps d'intégration du signal (*dwell time*)

Élément critique de la technique, le temps d'intégration, ou *dwell time*, correspond à la durée de l'enregistrement du signal pour un point, et détermine du même coup la fréquence d'acquisition [33, 34]. Ce paramètre, entre autres limité par la performance de l'instrument, a beaucoup évolué depuis les débuts de la méthode. En effet, alors que les premières publications utilisaient des de temps d'intégration de l'ordre des ms [31, 33], il est de plus en plus fréquent d'en retrouver de l'ordre des μ s [37, 52, 53]. L'augmentation de la fréquence d'acquisition a pour avantage de mieux définir les pics mesurés, ce qui permet de diminuer le risque de détection simultanée de deux particules [54, 55], un phénomène nommé coïncidence (**Figure 1.6**). De même, elle permet de diminuer le signal continu causé par la présence des ions en solution et des interférences [36, 54, 56]. Ces deniers peuvent être problématiques en

raison de leur signal continu pouvant masquer les pics ayant une plus faible intensité. En diminuant le temps d'intégration du signal, leur importance sera plus faible par rapport à celui des particules, qui reste intense, permettant alors l'obtention de meilleures limites de détection.

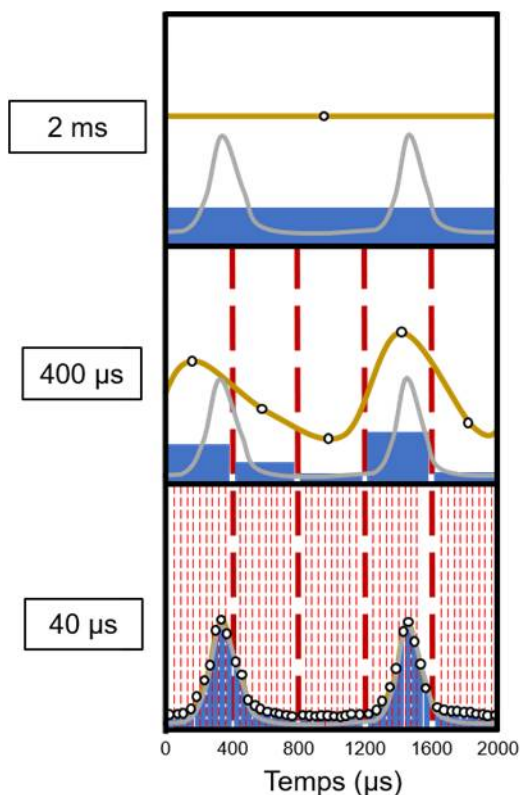


Figure 1.6 Représentation du signal intégré par le logiciel de deux particules en fonction du temps d'acquisition (dwell time). Les traits gris représentent le passage des particules, alors que les barres bleues représentent l'intégrale du signal selon le temps en fonction du dwell time et les traits dorés le signal associé de ces intégrales pour un point d'acquisition.

Deux autres délais liés aux paramètres électroniques de l'appareil peuvent également jouer, dans une moindre mesure, un rôle limitant dans la détection des particules par SP-ICPMS. D'abord, le *settling time*, ou temps de repos, permet à l'instrument de traiter les résultats après leur acquisition et de les envoyer au logiciel. Pour les analyses de métaux dissous par ICPMS, ce temps n'a pas d'impact sur la détection puisque le signal est continu; or, dans le cas d'analyse par SP-ICPMS, sa présence peut avoir pour conséquence de réduire

le signal issu des particules, et donc de sous-estimer les tailles résultantes (**Figure 1.7**). Toutefois, les avancées électroniques permettent maintenant l'utilisation de temps de repos nuls sous un mode d'acquisition nommé *FastScan*, qui impose toutefois un nombre maximal de points d'acquisition par analyse dont le nombre dépend de la mémoire de l'instrument (un million pour l'instrument utilisé lors de ces travaux). Pour sa part, le temps mort (*dead time*) correspond au temps de récupération du détecteur. Bien qu'il ne puisse pas être éliminé, des corrections peuvent être apportées aux résultats pour en réduire l'importance. De même, sa faible valeur (30-50 ns) a un impact plutôt négligeable sur la détection des tailles de NP [57].

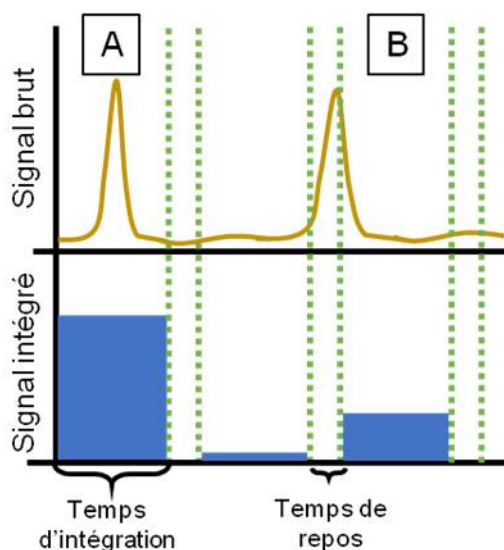


Figure 1.7 Illustration d'un pic **A** bien détecté et **B** incomplet lorsque le temps de repos est important. Dans les deux cas, la durée du temps mort est trop petite pour être représentée ici.

1.3.2.2. Étalonnage et efficacité de transport

Afin de calculer la taille des particules à partir des données brutes, il est essentiel de procéder à deux types d'étalonnage. La première, l'étalonnage en nombre, se nomme efficacité de transport et se définit comme la quantité de particules de la solution qui atteint le plasma par rapport à celles qui ont été nébulisées [34]. En effet, comme il a été mentionné plus haut, le rendement de la nébulisation avec l'utilisation d'un nébuliseur pneumatique est de

l'ordre de 2%; la correction par l'efficacité de transport permet donc de retrouver la concentration originale de particules dans l'échantillon. Pour la mesurer, la technique la plus répandue consiste à analyser une solution étalon de NP dont la concentration et la taille sont connues, et de calculer le ratio de particules détectées par rapport au nombre qui aurait dû être trouvé [33, 34]. Autrement, une méthode indirecte, consistant à peser la différence entre la solution aspirée par rapport à la solution évacuée dans le rejet, est également possible. Cette méthode est cependant moins utilisée puisqu'elle suppose que les NP sont aussi bien nébulisées que les ions et parce qu'elle est souvent moins précise [58]. Enfin, une limitation à ces deux méthodes est qu'elles supposent que l'efficacité de transport est indépendante de la taille des particules, ce qui a été remis en question par certains chercheurs [37, 59].

Ainsi, il est essentiel de mesurer l'efficacité de transport de façon quotidienne pour vérifier le bon fonctionnement de l'instrument et pour obtenir des concentrations de NP exactes. Alors, la concentration en particules (C_{part}), exprimée en particules par millilitre (parts mL^{-1}), peut être retrouvée en considérant la fréquence de détection des particules (f_{parts}), le débit de la solution (q) ainsi que l'efficacité de nébulisation (η_{neb} , %), tel que rapporté par l'**Équation 1.1** [30].

$$C_{part} = \frac{f_{part}}{q\eta_{neb}} \quad (\text{Équation 1.1})$$

Il est à noter qu'il est possible d'améliorer l'efficacité de transport des NP, notamment en optimisant les paramètres de l'instrument (débit de la solution et du gaz de nébulisation, notamment). De même, différentes méthodes d'introduction peuvent être utilisées, que ce soit en utilisant des nébuliseurs à faibles débits [60, 61] ou une membrane de désolvatation pour introduire un aérosol sec directement au plasma (voir la section **1.2.3.4** et [62]). Une efficacité de transport de 100% est d'ailleurs rapportée avec l'utilisation d'un générateur de microgouttelettes monodisperses (MDG) [60, 63].

Le deuxième type d'étalonnage à effectuer quotidiennement permet de relier le signal intégré d'une particule à sa masse correspondante. Cet étalonnage permet alors de déterminer

la sensibilité de l'instrument pour l'élément analysé, et peut varier grandement en fonction des conditions de l'instrument. La technique pour l'effectuer a d'abord été développée en analysant des NP des différentes tailles de l'élément d'intérêt et en y reliant l'intensité du signal produit [32, 33]. Cette méthode n'est toutefois limitée qu'à certains types de NP (Au et Ag essentiellement), puisque des solutions étalons de différentes tailles de ces NP doivent être disponibles.

Pour résoudre ce problème, Pace et al [34] ont plutôt suggéré l'utilisation d'une courbe d'étalonnage obtenue à partir de solutions étalons ioniques de l'élément analysé. Alors, l'intégration du signal du pulse correspondant à chaque particule, en comptes, peut d'abord être converti en concentration (C_{NP}) à partir de l'étalonnage ionique, puis corrigé en fonction de l'efficacité de transport, du débit et du temps d'intégration (t_{dwell}). En considérant la fraction massique de l'élément analysé dans la particule (χ , par exemple celle de Zn dans ZnO) ainsi que la densité de la particule (ρ , estimée comme étant la même qu'à l'état cristallin), le volume de la particule peut être retrouvé, et donc son diamètre (d_{NP}). La taille déterminée par SP-ICPMS représente donc celle d'une sphère formée par tous les atomes d'une particule (**Équation 1.2**) [34, 35].

$$d_{NP} = 2 \left(\frac{C_{NP} q t_{dwell} \eta_{neb}}{\frac{4}{3} \pi \chi \rho} \right)^{1/3} \quad (\text{Équation 1.2})$$

L'utilisation de l'efficacité de transport pour retrouver la taille des particules peut sembler contre-intuitive. Toutefois, elle est essentielle pour corriger l'utilisation d'étalons ioniques dans le calcul de la concentration d'ions par particule. En effet, comparativement à une solution ionique, le transport d'une particule vers le plasma est un événement discret : elle ne peut pas s'y rendre que partiellement. Alors, pour un même nombre initial d'atomes, une particule transportera davantage d'ions au détecteur qu'une solution ionique. Il est cependant à noter que cette correction n'est valide que si tous les ions qui composent les NP s'ionisent et se rendent au détecteur de la même façon que ceux de l'étalon ionique [34, 64].

1.3.3. Techniques pour faciliter la discrimination des NP en présence de grands bruits de fond

Majoritairement causé par la formation d'espèces interférentes dans le plasma ainsi que par la présence d'espèces métalliques dissoutes en solution, le bruit généré lors de la détection de NP par SP-ICPMS est indésirable puisqu'il limite la détection des plus petites particules. Cet effet est encore plus important dans le cas des particules qui se dissolvent facilement, comme celles à base d'argent et d'oxyde de zinc [40]. Plusieurs solutions ont toutefois été développées afin d'en diminuer un impact, dont voici un survol.

1.3.3.1. Cellules de collision et de réaction

Une solution déjà utilisée pour réduire les interférences lors des analyses par ICPMS est l'utilisation de cellules de collision et de réaction. Leur mode d'action peut être multiple en fonction des interférences à éliminer, mais leur fonctionnement recourt habituellement à l'utilisation de gaz dans la chambre de détection afin de favoriser la formation de nouvelles espèces chimiques, ou le transfert de charges pour limiter la détection des éléments interférents [65]. L'efficacité rapportée de cette technique pour la SP-ICPMS, qui peut également avoir pour effet de diminuer la sensibilité de détection [40], est toutefois variable en fonction des types d'interférences [40, 41].

1.3.3.2. Dilution et paramètres instrumentaux

Lorsque le bruit de fond est causé par la présence de métaux ou d'interférents dissous, une méthode simple d'en diminuer l'importance consiste à diluer les échantillons [66]. Ainsi, comme l'intensité du bruit de fond diminue alors que celle des particules reste constante, des particules de plus petites tailles peuvent être détectées. Cependant, le principal désavantage de cette technique est qu'elle diminue également le nombre total de particules présentes en solution, ce qui peut être problématique lors de l'analyse d'échantillons d'origine environnementale en raison de leur faible concentration initiale. Ce point peut être compensé

par un plus long temps d'analyse, mais il n'est pas impossible que la dilution des échantillons entraîne également un changement dans l'état des NP [67].

Une autre technique utilisée pour réduire le bruit causé par les interférences consiste à sélectionner, lorsque possible, un autre isotope d'analyse. Ce choix peut entraîner une baisse de sensibilité en raison de sa plus faible abondance, mais il peut souvent être avantageux. Lorsqu'il n'y a pas d'autres isotopes disponibles pour l'élément, il est parfois possible de soustraire le signal de l'interférant à l'analyte [45]. Autrement, selon les instruments, il peut être possible d'augmenter la résolution de l'appareil pour aider à résoudre ces interférences, ce qui a cependant pour effet de réduire grandement la sensibilité. De même, la résolution nécessaire à la séparation des masses est dépendante des cas et peut parfois trop être grande pour que cette solution soit efficace. Enfin, comme il a été mentionné plus haut, l'utilisation de temps d'intégration plus courts permet également, dans une certaine mesure, de diminuer l'importance du bruit de fond lors des analyses.

1.3.3.3. Résine échangeuse d'ion

Une solution développée précédemment par notre laboratoire pour améliorer la détection de NP en présence d'une grande concentration ionique de l'élément d'intérêt consiste à faire passer la solution à analyser dans une résine échangeuse d'ions avant de procéder à la détection par SP-ICPMS [42, 43, 67]. Les ions métalliques, chargés positivement, sont échangés pour un autre cation ayant une plus faible affinité pour la fonction présente sur la résine, souvent le sodium (**Figure 1.8**). Les NP, quant à elles, sont peu retenues sur la résine (si elles ont une charge de surface négative), et peuvent la traverser pour se rendre au détecteur. Bien qu'une partie des particules puisse y demeurer, cette perte reste souvent négligeable comparativement au nombre de particules précédemment indétectables en raison du grand signal de fond [43].

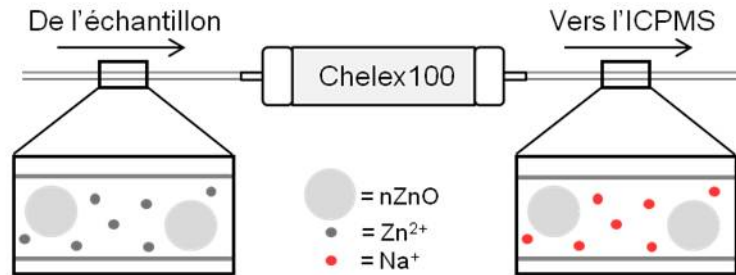


Figure 1.8 Représentation du fonctionnement de la résine échangeuse d'ions.

Un avantage de cette technique est qu'elle peut être couplée directement à l'ICPMS, de façon à diminuer le temps entre le retrait des ions et l'analyse des NP. Aussi, comme le but est d'éliminer les ions en solution, la quantité précise de résine utilisée n'est pas critique, dans une certaine mesure, en autant que le nombre de site d'échanges soit grandement supérieurs à la concentration ionique. De plus, une même résine peut être utilisée plusieurs fois en n'étant rincée qu'à l'eau pour éliminer le surplus de NP, ce qui simplifie les analyses, ou être complètement régénérée lorsque son efficacité est diminuée.

Le rôle des résines couplées à l'analyse par SP-ICPMS ne se limite toutefois pas qu'à l'élimination des ions en solution. Par exemple, Azimzada et al. [68] ont utilisé la résine Chelex100 afin de quantifier la présence de complexes forts (non-retenus) par rapport à celle de complexes faibles et d'ions libres (retenus) à base d'argent dans une eau usée municipale suite à un ajout de NP d'argent. De même, afin de retirer les ions complexés à la matière organique qui n'étaient pas captés par la résine Chelex100 en raison de leur charge négative, Hadioui et al [43] ont utilisé la résine XAD1180 avec un échantillon d'eau de la rivière des Prairies dans lequel des NM de ZnO avaient été ajoutées à une concentration de $36,8 \mu\text{gL}^{-1}$, et sont parvenus à détecter des particules de plus petites tailles qu'avec l'utilisation de la résine Chelex100. Par contre, comparativement à la résine Chelex100, la résine XAD1180 retenait les plus gros agrégats. La limite de détection calculée pour les NP ajoutées dans l'eau déionisée était de 32 nm, alors qu'elle était de 70 nm dans l'échantillon de rivière. Enfin, la résine Chelex100 a permis de détecter, pour la première fois, des particules naturelles contenant du zinc, mais à une concentration trop faible pour être quantifiable [43]. Son utilisation pour l'analyse d'échantillon naturel a donc un grand potentiel.

1.3.3.4. Système de membrane de désolvation

Couplé en ligne à l'appareil ICPMS, le système de membrane de désolvation (SMD) permet l'évaporation du solvant de l'échantillon, créant ainsi un aérosol sec qui se rend à la torche (**Figure 1.9A**). Dans le cadre de ce projet, un SMD de type Apex Ω (Elemental Scientific) a été utilisé. Son fonctionnement repose sur la nébulisation à haute température (~ 140 °C) de la solution à analyser dans une chambre de nébulisation de type cyclonique, puis à la condensation à basse température (~ 3 °C) des vapeurs de solvant (**Figure 1.9B**). L'aérosol passe par la suite par une membrane de désolvation chauffée (~ 160 °C) composée de polytétrafluoroéthylène (PTFE), où il est balayé par un gaz d'argon dans le but d'en retirer un maximum de solvant avant qu'il ne se rende à la torche (**Figure 1.9C**). La sensibilité des produits détectés est alors augmentée; en diminuant la quantité de matière qui se rend au plasma, son efficacité pour l'ionisation des analytes est grandement améliorée. De même, cette technique permet de réduire le taux d'oxydes formés en raison de la faible quantité de solvant restant dans l'aérosol, amplifiant du même coup la sensibilité pour les analytes [69]. L'utilisation du SMD lors d'analyses par SP-ICPMS permet alors de diminuer les tailles minimales détectables, mais également d'augmenter l'efficacité de transport des NP contenues dans les suspensions jusqu'au détecteur. Par contre, le système nécessite de grands temps de lavage entre les échantillons, un apport supplémentaire non-négligeable en argon ainsi que l'utilisation de cônes particuliers pour l'instrument.

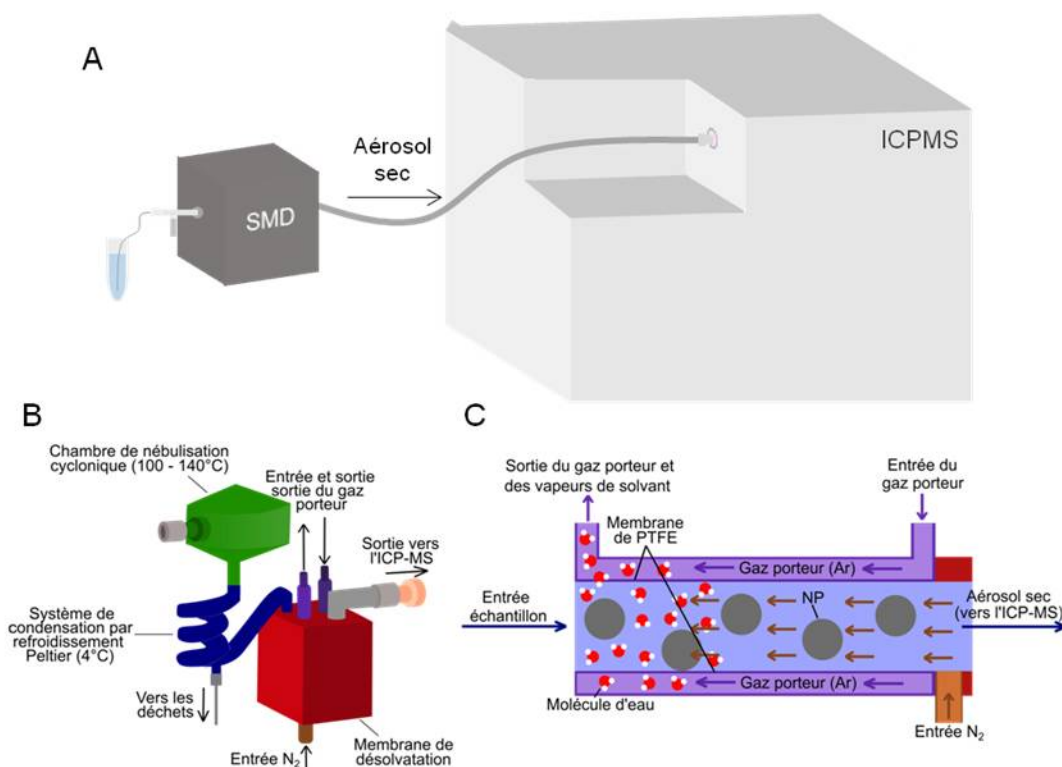


Figure 1.9 Schéma du système de membrane de désolvatation de l'ApexΩ, comprenant **A** le couplage avec l'ICPMS, **B** le système d'introduction (inspirée de [69]) et **C** la membrane de désolvatation (inspirée de [69]).

1.3.4. Méthodes de caractérisation complémentaires utilisées

1.3.4.1. Diffusion dynamique de la lumière couplé (DLS) et diffusion de la lumière par analyse de phase (PALS)

La diffusion dynamique de la lumière est une technique de caractérisation permettant de déterminer le rayon hydrodynamique (R_h) de petites particules. Ce rayon est défini comme étant celui d'une sphère ayant le même coefficient de diffusion que l'analyte [70], et ne peut donc pas être directement comparé à celui mesuré par SP-ICPMS, déterminé comme le rayon d'une sphère contenant tous les ions détectés. Lorsque les particules sont en solution, l'énergie thermique du système ($k_B T$, avec k_B étant la constante de Boltzmann et T la température) et les collisions entre les particules sont responsables du mouvement aléatoire constant des particules, appelé mouvement brownien, dont la vitesse peut être reliée à leur coefficient de

diffusion (D_T). En illuminant la solution d'une source monochromatique et cohérente, la diffusion détectée en un point de l'ensemble des particules comprises en solution est soumise à des fluctuations qui dépendent, entre autres, du passage des particules dans le faisceau, et donc de leur coefficient de diffusion. À l'aide de traitements mathématiques et en connaissant la viscosité (η) du solvant, il est possible, grâce à la relation Stokes-Einstein (**Équation 1.3**), de retrouver le rayon hydrodynamique des particules [71].

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_T} \text{ (Équation 1.3)}$$

L'avantage de cette technique est qu'elle est très rapide, ne requiert pas d'étalonnage quotidien et nécessite peu d'échantillon. Toutefois, comme toutes les particules sont détectées en même temps, elle est moins efficace pour les échantillons polydispersés puisque, tel que défini par la diffusion Rayleigh, les plus grandes particules diffusent plus intensément la lumière que les petites. De même, toujours selon ce critère, l'exactitude dans la détermination de la taille des grandes particules est limitée par la longueur d'onde du laser (λ); autrement le modèle de la diffusion de Mie doit être considéré [70]. Enfin, en plus d'être non-spécifique, une grande concentration de particules (mg L^{-1}) doit habituellement être utilisée afin d'obtenir un signal fiable. Cette méthode est donc intéressante dans la caractérisation de NM bruts, mais reste très limitée pour les applications liées à la détection des NM dans l'environnement.

Analyse complémentaire à la DLS, la diffusion de la lumière par analyse de phase (PALS) est une méthode qui permet la détermination du potentiel zêta (ζ) des particules en solution, c'est-à-dire de leur potentiel au plan limite entre la couche d'eau stationnaire enrobant la particule lorsqu'elle est en mouvement et le reste de la solution. Ce paramètre est donc propre à un milieu précis et permet d'obtenir une estimation de la stabilité des particules en solution. En effet, selon la théorie développée par Derjaguin, Verwey, Landau et Overbeek (DLVO), une particule est stable en solution si elle possède des forces de répulsion à sa surface, qu'elles soient positives ou négatives [70]. Plus concrètement, des particules ayant un potentiel zêta d'une valeur de ± 25 mV sont généralement considérées comme stables en solution [71], autrement, elles auront tendance à s'agréger.

Le potentiel zêta des particules ne peut pas être directement mesuré en solution. Pour en obtenir la valeur, il faut plutôt en mesurer la mobilité électrophorétique (μ) en plaçant la particule dans un champ électrique (E). La mobilité est alors définie comme la vitesse de la particule (v) par rapport au champ électrique appliqué, et est dépendante de la charge nette de la particule (Q), mais également de son rayon hydrodynamique et de la viscosité du solvant (**Équation 1.4**). Différents modèles (Hückel, Henri ou Smoluchowski) permettent par la suite de retrouver le potentiel zêta en fonction de l'épaisseur de la double couche par rapport au rayon de la particule [71].

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{Q}{6\pi\eta R_h} \text{ (Équation 1.4)}$$

1.3.4.2. Analyse par pistage de nanoparticules (NTA)

Utilisant également la diffusion de la lumière des particules liée à leur mouvement brownien, l'analyse par pistage de nanoparticules (NTA) se distingue de la DLS par sa caractérisation, une à une, des particules. En effet, une caméra permet de suivre et d'enregistrer les mouvements des particules, repérables à la lumière issue d'un laser qu'elles diffusent. L'analyse des vidéos permet par la suite de retracer le parcours de chaque particule détectée dans l'image, d'en définir la vitesse en fonction de la longueur de la trajectoire dans un temps connu, et donc la taille en se référant à l'équation de diffusion de Stokes-Einstein (**Équation 1.3**). Comme cette technique mesure chaque particule séparément, l'impact de la polydispersité est moindre que pour la DLS mais reste présent, de même que d'autres limitations liées au mode de détection optique (erreur de détection pour les plus grandes particules en raison de leur plus grande intensité de diffusion, non-spécificité, rayon hydrodynamique déterminé plutôt que rayon « réel », grandes concentrations nécessaires). Toutefois, comme le volume de solution observé est connu, cette technique a également pour avantage de pouvoir déterminer la concentration en nombre des particules présentes.

1.3.4.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

Technique couramment utilisée dans la caractérisation des particules, la microscopie électronique à transmission (MET) permet de retrouver directement la taille « réelle » des particules. Cette méthode est donc particulièrement intéressante dans le cas des suspensions polymorphes et lorsque les tailles attendues sont faibles. Pour obtenir les images, les échantillons, placés dans une chambre à grand vide, sont soumis à un faisceau d'électrons. Sommairement, lorsque les électrons ne rencontrent pas de résistance, ils sont « transmis » au détecteur et un signal est enregistré. Autrement, lorsque les échantillons sont électroniquement denses, comme dans le cas des métaux, les électrons seront déviés de leur trajectoire et seront peu ou pas captés par le détecteur. Ainsi, sur une image obtenue par MET, les contrastes reflètent la densité électronique du matériau analysé. Une autre façon d'obtenir de l'information par rapport à l'échantillon consiste à coupler les observations avec l'analyse dispersive en énergie (EDS) puisqu'elle permet la caractérisation élémentaire d'une section choisie de l'image. En utilisant un faisceau chargé à très haute énergie (électrons, protons ou rayons X), il est possible d'éjecter les électrons de cœur des atomes de l'échantillon. L'énergie de ces électrons est captée et reliée à l'élément dont ils sont issus en fonction du spectre d'énergie mesuré. Ce type d'analyse est toutefois limité par sa sensibilité, puisque le métal doit avoir une concentration minimale de 0,1- 0,5% en masse afin d'être détecté [72].

Malgré ses avantages, la MET présente plusieurs limitations dans le cas de l'analyse des échantillons provenant de matrices environnementales. D'abord, comme les échantillons sont placés dans un environnement sous vide, ils doivent souvent être bien séchés pour pouvoir être analysés. Ainsi, il est difficile d'affirmer que les résultats obtenus représentent l'état des NP telles qu'elles étaient en solution, surtout en ce qui concerne l'agrégation. Puis, la grande quantité de matière organique qu'ils contiennent peut être problématique pour la détection car elle peut mener à l'accumulation de charges et ainsi endommager l'échantillon. Enfin, considérant les faibles concentrations environnementales attendues, il est nécessaire de préconcentrer les échantillons avant leur analyse, mais ceci limite l'exactitude de ce qui est observé. Pour contrer cet impact négatif, une plus grande quantité d'échantillons peut être analysée, mais cela mènerait à une augmentation des coûts d'analyse, qui sont déjà très élevés

en temps et en argent. De même, comme l'analyse produit des images, les concentrations relatives en nombre peuvent être biaisées par la taille des particules. Par exemple, pour un même nombre de pixels, le nombre de particules détectés est plus élevé dans le cas de petites particules que de plus grosses. Enfin, en raison de la sensibilité limitée de la technique pour la détection des éléments par EDS, il serait difficile de détecter des NM adsorbés sur la matière organique ou d'autres particules naturelles. Ainsi, bien qu'elle soit intéressante, la MET ne permet pas, actuellement, de bien caractériser les NM tels qu'ils se retrouvent dans l'environnement.

2. Développement de la méthode

Ce chapitre aborde les éléments importants liés à la détection des nanoparticules de ZnO par SP-ICPMS. L'optimisation des principaux paramètres d'acquisition des résultats, notamment avec l'utilisation de résines, ainsi que le traitement des résultats avec le logiciel NuQuant, sont abordés.

2.1. Analyses par SP-ICPMS

2.1.1. Préparation des échantillons

Des NM de ZnO de 30 nm de diamètre selon le fournisseur (99%, Nanostructured & Amorphous Materials Inc., # 5811HT), et sans enrobage, ci-après désignés sous le terme ZnO NP, ont été achetés sous la forme de poudre. Des analyses par MET ont permis d'observer que ces particules étaient polydisperses et polymorphes, et qu'elles avaient un diamètre moyen de 43 nm (N = 289, diamètre déterminé avec ImageJ) (**Figure 2.1**). La poudre a été gardée dans un contenant hermétique à l'obscurité et à température ambiante pendant toute la durée du projet.

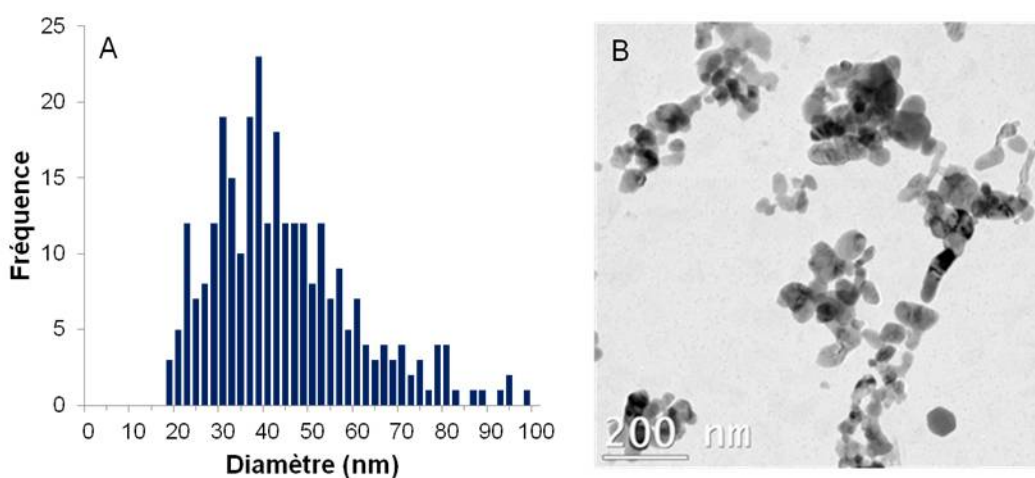


Figure 2.1 Distribution de tailles trouvée par MET pour **A** les ZnO NP de 30 nm et **B** une image représentative des particules observées par MET.

Les échantillons ont tous été préparés en triplicata la veille de leur analyse, sauf dans le cas des études temporelles. Pour ce faire, 30 mg de ZnO NP ont été dilués dans 40 mL de la matrice utilisée. Les échantillons ont ensuite été mélangés au vortex et soumis au bain à ultrasons pendant 10 minutes. Des morceaux de glace ont été ajoutés au bain afin d'éviter le réchauffement de la solution. Une première dilution (200 x) a ensuite été effectuée, puis une deuxième (25-80 x) pour atteindre la concentration finale de ZnO NP souhaitée (40-175 $\mu\text{g L}^{-1}$ au total de Zn, selon les expériences). Les solutions diluées ont ensuite été remises au bain à ultrasons pour en défaire les agrégats restants. Considérant les multiples sources possibles de contamination au zinc [45], tous les tubes et embouts de pipettes utilisés ont préalablement été lavés à l'acide nitrique concentré à 2% pendant un minimum de 24 h, puis rincés sept fois avec de l'eau déionisée avant d'être séchés sous une hotte à flux laminaire. De même, afin de réduire les risques d'adsorption, les embouts de pipette ont été rincés avec les solutions utilisées avant de procéder à leur prélèvement final. Enfin, pour chaque solution finale préparée, une partie a été prélevée et acidifiée afin d'en déterminer la concentration totale en zinc par ICPMS et ainsi la corriger en fonction des possibles contaminations des échantillons lors des manipulations.

2.1.2. Utilisation de la résine échangeuse d'ion

L'analyse des ZnO NP par SP-ICPMS est ardue en raison de leur importante et rapide dissolution. Tel que mentionné précédemment, lorsqu'une grande quantité de la forme ionique du métal analysé est présente en solution, les plus faibles signaux de particules, correspondant souvent aux plus petites tailles, sont difficilement détectables. Considérant cette limitation, peu d'études ont été effectuées sur ce type de NM par cette méthode (ou d'autres méthodes) d'analyse [38, 40, 43]. Dans le cadre de ce projet, la première stratégie utilisée pour y parvenir a consisté à diminuer la concentration du zinc ionique et de ses complexes avant leur arrivée au nébuliseur. Cette méthode de séparation se base, entre autres, sur la charge de surface généralement négative ou faiblement positive des ZnO NP au pH d'analyse (point de charge zéro entre 6,6 et 8,0 selon la force ionique du milieu [22]) et le caractère cationique des Zn^{2+} et de certains complexes inorganiques (ZnOH^+ et ZnHCO_3^+ , notamment). Ainsi, des résines ont

été utilisées pour directement retirer ces ions et leurs complexes par un échange cationique ou, dans le cas des complexes organiques, par affinité électronique. La préparation, l'utilisation et les principales limites de cette technique sont décrites dans les prochaines sections de ce chapitre.

2.1.2.1. Préparation, lavage et conditionnement des résines

Les résines utilisées sont composées de billes dont le diamètre est de l'ordre du micromètre, et sont habituellement à base d'un polymère ou de silice. Ces billes peuvent être greffées d'un composé ayant une fonction chimique permettant l'échange cationique du métal d'intérêt ou, pour les composés organiques, d'une matrice ayant une polarité similaire à celle des composés à retirer. Lors de ce projet, trois types de résines ont été utilisées : celles à base de fonctions acétates pour l'échange cationique (Chelex100 et TAAcONa), de fonctions aromatiques avec différentes polarités pour retirer les composés organiques (XAD7HP, XAD16 et XAD1180) et une résine greffée avec une fonction thiol pour favoriser les deux utilisations (SH). Lors de leur préparation, les résines ont été compactées dans des cartouches de 1 mL fermées par deux filtres de polyéthylène pour empêcher le passage des grains par l'ouverture. Des connecteurs ont par la suite été ajoutés à chaque extrémité de la cartouche pour en permettre la connexion aux tubes de polychlorure de vinyle (PVC) utilisés pour les analyses par SP-ICPMS (**Figure 2.2**) Finalement, les résines ont été lavées et conditionnées en fonction de leur composition. Les conditions utilisées pour chacune des résines sont listées au **Tableau 2.1**.



Figure 2.2 Exemple d'une cartouche remplie de résine.

Tableau 2.1 Paramètres de lavage et de conditionnement utilisés pour les résines en fonction de leur composition.

	Chelex	TAAcONa	XAD7HP	XAD16	XAD1180	SH
Fournisseur	Sigma-Aldrich	Silicycle	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Silicycle
Matrice	Styrène-divinylbenzène	Silice	Ester acrylique	Styrène-divinylbenzène	Styrène-divinylbenzène	Silice
Maillage (<i>mesh</i>)	200-400	230-400	20-60	20-60	20-60	230-400
Composé greffé	Iminodiacétate de sodium	Triaminetétracétate de sodium	Polyaromatique	Polyaromatique hydrophobique	Polyaromatique hydrophobique	Thiol
Rinçage (5 min à 4 mL min ⁻¹)	Eau déionisée					
Lavage (15 min à 0,5 mL min ⁻¹)	HNO ₃ 1,5 M		HNO ₃ 0,075 M			
Rinçage (5 min à 4 mL min ⁻¹)	Eau déionisée					
Conditionnement (15 min à 0,5 mL min ⁻¹)	NaOH 0,1 M		Éthanol 70%			
Rinçage (30 min à 4 mL min ⁻¹)	Eau déionisée					

Lors du lavage des résines, la première étape a consisté à bien les rincer avec de l'eau déionisée. Ensuite, elles ont été lavées à l'aide d'une solution d'acide nitrique dont la concentration dépendait de la nature du composé greffé et du substrat. Le but de cette étape était de désorber les ions métalliques des sites de complexation des résines. En effet, l'utilisation d'une solution de bas pH augmente l'échange des métaux, ce qui favorise leur élution puisque la grande concentration relative des protons par rapport aux ions métalliques favorise leur échange aux sites de complexation ainsi que leur solubilisation. Une fois lavées, les résines ont ensuite été rincées avec de l'eau déionisée pour retourner à un pH neutre.

Le conditionnement a par la suite été effectué en fonction du type d'agent complexant de la résine, essentiellement pour la remettre dans sa forme fonctionnelle. Par exemple, dans le cas de la résine Chelex, cette étape s'est effectuée avec une solution de NaOH pour remplacer les protons par des ions sodium, plus labiles, mais également pour permettre au substrat de retrouver son volume initial. En effet, le copolymère qui la compose se contracte en milieu acide; le passage d'une solution basique lui permet alors de retrouver sa forme initiale. Enfin, la dernière étape consiste en la circulation d'eau déionisée dans la cartouche pour bien rincer la résine. Tout au long du lavage, du conditionnement et des analyses, les solutions ont toujours été circulées dans le même sens de la cartouche afin de garder la compacité de la résine, et donc son efficacité. Il est à noter que le lavage n'a été effectué que lorsqu'une perte de l'efficacité de la résine est constatée, par exemple par l'obtention d'un grand bruit de fond lors des analyses. Dans tous les cas, un blanc de mesure a été effectué avec la résine seule et de l'eau déionisée avant chaque analyse pour vérifier que les particules de ZnO NP ont toutes été retirées et qu'elle est toujours efficace.

2.1.2.2. Schéma de montage avec la résine

Lors des premières analyses couplant l'utilisation des résines avec la SP-ICPMS, les cartouches de résine ont d'abord été branchées directement au système d'introduction, entre la pompe de l'instrument et le système de nébulisation. Toutefois, puisque des grains de résine se sont parfois échappés de la cartouche et ont bouché le nébuliseur, un montage hors-ligne a

plutôt été utilisé lors du développement de la technique (Figure 2.3). Les solutions à analyser étaient alors éluées à faible débit ($0,39 \text{ mL min}^{-1}$) à travers la résine pendant 3 minutes avant d'être récoltées dans un tube de polypropylène (PP). Cette façon de procéder avait pour but d'assurer que les ZnO NP aient bien traversé la cartouche. Lorsqu'un volume suffisant était récolté (typiquement, environ 2 mL), la solution était agitée pour l'homogénéiser et immédiatement analysée par SP-ICPMS.

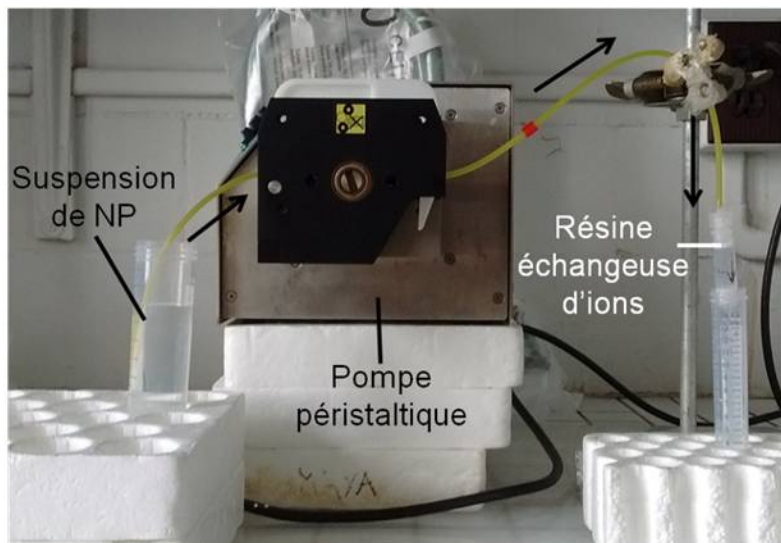


Figure 2.3 Schéma de montage utilisé pour le conditionnement des résines et l'éluion des suspensions.

2.1.2.3. Choix de la résine

La résine optimale à utiliser dépend du type de NP à analyser et de la physico-chimie de la matrice dans laquelle elles sont préparées. Entre autres, la concentration de la MON, la force ionique et le pH de la solution peuvent influencer l'efficacité des résines. En effet, selon les conditions du milieu, les métaux en solution ont une spéciation unique qui peut influencer leurs propriétés chimiques, dont leur capacité à être retenus ou échangés par la résine. Par exemple, des ions compris dans des complexes labiles pourront être plus facilement échangés dans la résine par rapport à ceux pris dans des complexes forts (inertes). De même, la charge de surface des ZnO NP peut être modifiée par l'interaction avec les ions ou la MON, ce qui peut modifier leur interaction avec les résines. Pour avoir une idée de leur efficacité, toutes les

résines mentionnées au **Tableau 2.1** ont d'abord été testées pour des suspensions de ZnO NP préparées dans l'eau déionisée. Les critères utilisés pour déterminer la plus appropriée ont été la taille minimale détectable et la concentration totale de particules détectées. Toutes les résines ont été efficaces pour retenir au moins une partie des complexes de Zn. Toutefois, la résine Chelex100 est celle qui a donné les meilleurs résultats (**Figure 2.4**); c'est donc elle qui a été retenue pour la suite des analyses. Il est par ailleurs à noter que, sans l'utilisation de résine, pratiquement aucune particule n'aurait pu être détectée en raison du bruit de fond trop élevé.

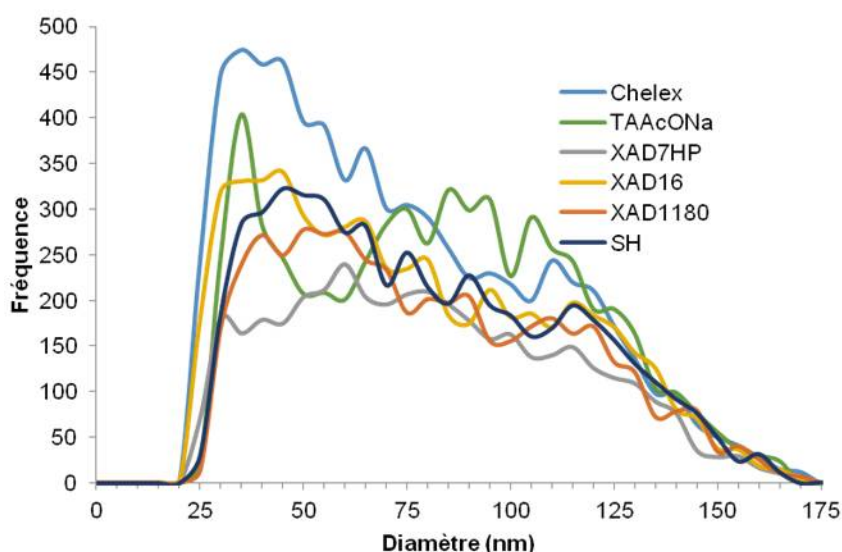


Figure 2.4 Distributions de tailles obtenues pour l'analyse d'un échantillon de ZnO NP préparés dans l'eau déionisée avec différentes résines.

2.1.2.4. Limites à l'utilisation des résines en SP-ICPMS

L'utilisation des résines pour retirer les ions Zn^{2+} suppose que les particules n'y sont pas retenues, principalement en raison de leur charge de surface négative. Or, selon les mesures de potentiel de zêta, les particules ne sont que faiblement négatives pour des pH inférieurs à 8 (**Figure 2.5**). Il est donc possible que la répulsion électrostatique entre la résine et les particules soit faible pour les $pH < 8$ et que dans ces conditions, certaines particules restent prises dans la résine lorsqu'elles sont préparées dans l'eau déionisée.

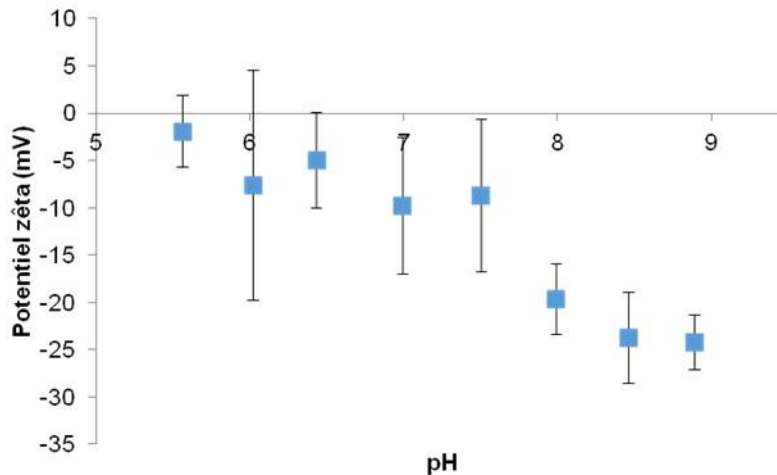


Figure 2.5 Potentiel zêta mesuré pour 5 mg L⁻¹ des ZnO NP en fonction du pH.

Pour vérifier la capacité de la résine à capter les particules, Hadioui et al. [43] ont mesuré le nombre de ZnO NP de 50 nm qui parvenait au détecteur en fonction de la quantité de résine Chelex100 utilisée. Une perte d'environ 10% a été trouvée lorsque le volume de la résine passait de 0,25 à 0,75 mL. Comme le volume utilisé pour ce projet était de 1 mL, il était possible que la perte en particules soit importante. Pour la mesurer, la première étape a consisté à effectuer un bilan de masse des ZnO NP lors de leur analyse. Cette expérience s'est toutefois vite heurtée à plusieurs problématiques expérimentales. D'abord, comme la concentration massique des particules en solution est différente de celle préparée en raison de leur grande dissolution, il est difficile de comparer la concentration mesurée avec une valeur attendue. Un bilan total de masse a donc été effectué, mais un recouvrement de $(63 \pm 4)\%$ a été obtenu. L'expérience a été retentée en acidifiant les résines avec de l'acide concentré à 30% plutôt que 10% pour vérifier que cette valeur n'était pas due à des ions très fortement liés à la résine, mais une très grande variation obtenue pour chacun des échantillons du triplicata (159%, 73% et 95%) met en en doute la validité de ces résultats. Considérant les grandes variations dans les résultats et les problèmes de recouvrement, cette méthode n'a pas été davantage optimisée et a été laissée de côté.

Une autre méthode utilisée pour tenter de mesurer les pertes de ZnO NP a été d'analyser un même échantillon avec et sans la résine Chelex. Dans le deuxième cas, l'échantillon devait toutefois être dilué d'un facteur suffisant pour diminuer le bruit de fond sans trop réduire le nombre de NP détectées. Ainsi, un échantillon de ZnO NP préparé dans l'eau déionisée a été dilué d'un facteur 10, ce qui a permis de détecter des particules ayant une taille allant jusqu'à 50 nm. En ne considérant que les particules de tailles supérieures et égales à cette valeur dans la distribution de l'analyse du même échantillon effectuée avec la résine Chelex, exactement 10 fois plus de particules ont été trouvées. Cependant, le faible nombre de particules détectées dans chacun des cas (14 et 140 particules, respectivement) et le fait que seules les plus grosses particules aient pu être détectées, constituent deux importantes limites à cette méthode. Bref, la quantification des pertes de NP dans la résine reste difficile à effectuer. Cependant, son efficacité à retirer les éléments du bruit de fond qui cache le signal de particules rend son utilisation toujours pertinente, même s'il est raisonnable de supposer que des pertes se produisent.

Enfin, la plus grande limitation liée à l'utilisation des résines a été qu'elle ne permettait pas, avec le système disponible pour ce projet, l'automatisation de la mesure des échantillons. En effet, comme les solutions devaient être analysées immédiatement après leur passage dans la résine, les analyses ont toutes été effectuées manuellement. De même, la présence d'un manipulateur a été nécessaire pour vérifier le bon nettoyage du système d'introduction, qui pouvait prendre jusqu'à une dizaine de minutes lorsque des matrices plus complexes que l'eau déionisée étaient utilisées. Cette limitation a donc nécessité un grand investissement de temps, mais a permis l'obtention de meilleurs résultats.

2.1.3. Optimisation des paramètres d'analyse

La deuxième grande stratégie utilisée pour améliorer la détection du signal des ZnO NP à travers le bruit de fond a consisté en l'augmentation du ratio signal/bruit. Cette section présente les différents paramètres d'analyses qui ont été optimisés pour y parvenir.

2.1.3.1. Sensibilité

La sensibilité et le bruit de l'instrument pour le métal analysé jouent un rôle primordial dans la détermination du seuil de détection de taille (SDT), tel qu'il est décrit par l'Équation 2.1, où σ est la variation normale du bruit de fond, S la sensibilité de l'instrument pour le métal analysé, χ la fraction massique du métal analysé dans la particule et ρ la masse volumique de la particule. Bien qu'une amélioration de la sensibilité entraîne également une augmentation du bruit, la SDT est réduite en raison du caractère exponentiel de la courbe de comptes par seconde selon le diamètre de la particule (cps nm^{-1}). Ainsi, la première étape effectuée pour augmenter la sensibilité du signal a consisté en l'utilisation d'un instrument à secteur magnétique à haute résolution (Atom ES de Nu Instrument). En raison de leur configuration unique, ces instruments possèdent une meilleure efficacité de transmission ionique qui permet d'augmenter leur sensibilité par rapport à celle des appareils à quadripôle [53, 73]. Pour une même particule, le ratio cps nm^{-1} est donc augmenté, et permet de discriminer plus facilement le signal des plus petites particules du bruit de fond ainsi que d'obtenir une meilleure précision dans la détermination des tailles. Dans le cas du ^{66}Zn , la sensibilité est passée de 3,9 cps/ppt pour un instrument à quadripôle à 102 cps/ppt pour celui à secteur magnétique. Alors, toutes les analyses reportées ici ont été effectuées avec cet appareil.

$$\text{SDL} = \left(\frac{6 \times 3\sigma}{S \times \chi \times \rho \times \pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Équation 2.1})$$

Il est cependant à noter que l'utilisation d'une grande sensibilité peut également mener à des problèmes de détection, mais cette fois-ci dans le cas des particules de plus grandes tailles. En effet, comme le signal des particules est concentré en un très petit laps de temps, ces particules produisent des pics plus intenses de signal qui peuvent, dans certains cas, saturer le détecteur. Ce problème est reconnaissable dans le signal brut de l'acquisition lorsqu'une baisse soudaine d'intensité est mesurée dans le signal d'une particule (**Figure 2.6A**). Il est toutefois à noter que ce problème ne touche pas nécessairement que les plus grandes particules. En effet, l'utilisation de plus faibles temps d'intégration et la diffusion du nuage ionique après sa formation dans le plasma font en sorte que le signal de la particule est fractionné sur un nombre variable de points d'acquisition. Alors, il est possible que de très

grosses particules aient un signal complètement résolu, alors que celui de plus petites sature le détecteur (**Figure 2.6B**). La taille totale de la particule, et donc la taille moyenne trouvée pour l'échantillon, sont alors sous-estimées. Dans le cas du zinc, des signaux saturés commencent à apparaître aux alentours de 90 nm; comme la concentration de ces particules est habituellement peu élevée en comparaison avec celles de plus petites tailles, l'impact de cette saturation a souvent pu être négligé.

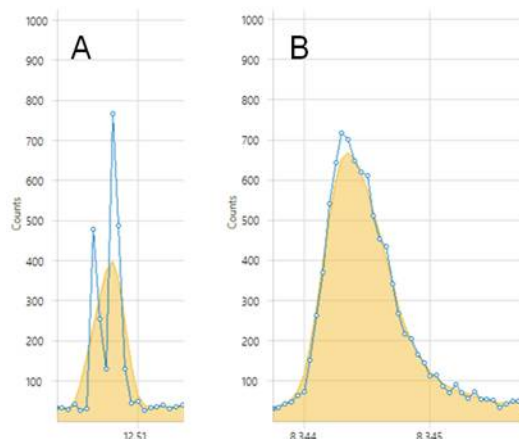


Figure 2.6 **A** Signal brut (courbe bleue) et lissé (orange) de particules ayant un diamètre de 104 nm (largeur du pic à mi-hauteur (FWHM) : 278 μ s) et **B** de 164 nm (FWHM : 563 μ s), tels que rapportées le logiciel NuQuant.

Dans le cas présent, le signal des particules commençait à saturer aux alentours de 900 comptes.

Il est toutefois à noter que, dans certains cas, la baisse d'intensité peut être plus importante. Alors, le signal d'une particule peut être intégré comme en étant celui de deux particules de plus petites tailles (**Figure 2.7A**). Ce dernier point est particulièrement problématique puisqu'il influence directement tous les paramètres utilisés pour caractériser les échantillons. Un exemple marquant peut être observé lors de la caractérisation par SMD des particules préparées dans l'eau déionisée, où les ZnO NP ont tendance à s'agglomérer. En effet, comme ce mode d'acquisition augmente la sensibilité (jusqu'à environ 1500 cps/ppt lors de certaines journées dans le cas du ^{66}Zn), l'impact de cet effet est non-négligeable : ainsi, les signaux saturés débutent aux alentours de 70 nm (**Figure 2.7B**). La solution employée pour en réduire l'impact sur les résultats a consisté à effectuer les analyses avec le mode d'acquisition normal ainsi qu'avec le mode d'acquisition atténué. Comme la taille minimale des particules détectables avec le mode atténué était de 72 nm, les résultats des analyses avec les deux modes

ont été combinés : les valeurs du mode normal ont été utilisées pour les tailles inférieures à 72 nm, alors que celles du mode atténué ont été utilisées pour les tailles supérieures à cette valeur. Bien que le résultat ne soit pas parfait (**Figure 2.7C**), l'impact de la saturation du détecteur est diminué car la distribution des tailles obtenues est davantage similaire à celle obtenue lorsque la sensibilité est plus faible. Cette technique a donc été utilisée lorsqu'une grande proportion des signaux de ZnO NP était saturée.

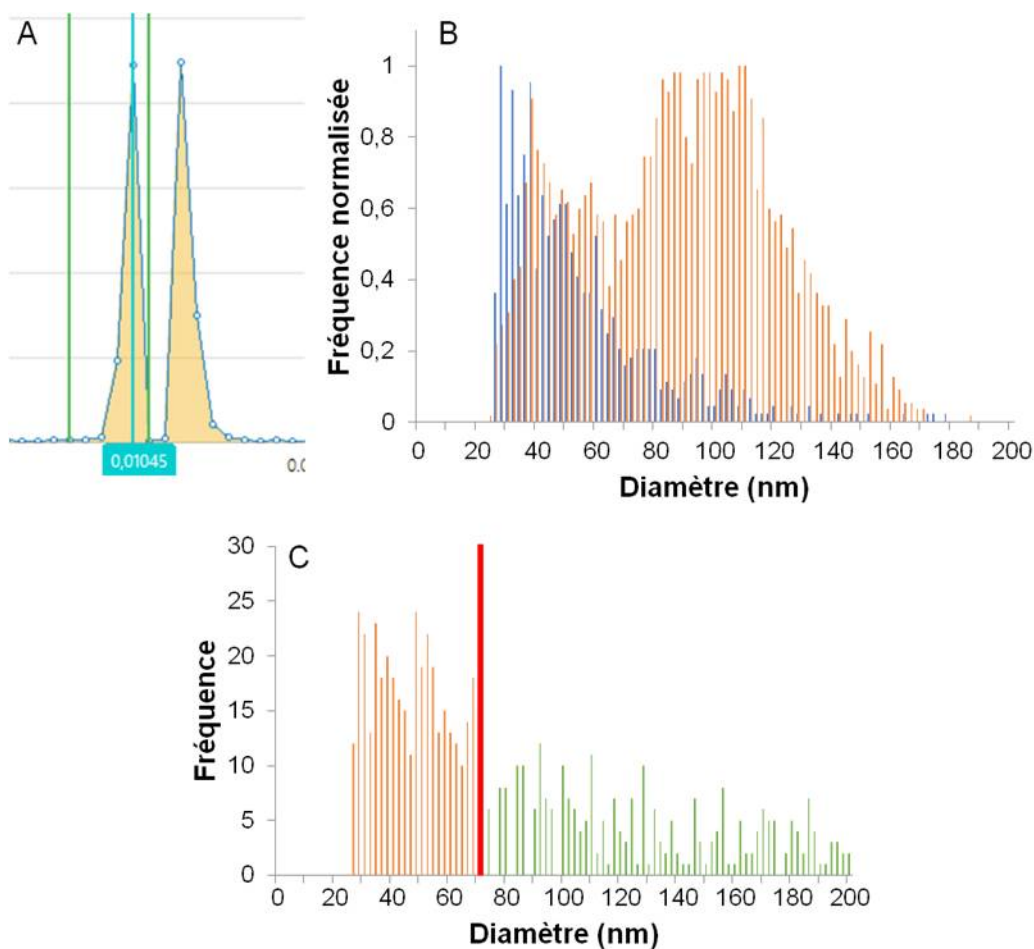


Figure 2.7 A Exemple d'une NP de ZnO dans l'eau déionisée ayant saturé le détecteur et dont le signal est scindé en deux particules, ainsi que son impact sur la distribution de tailles : B l'acquisition avec le mode normal (sensibilité : ~100 cps/ppt) est en bleu alors que celle avec le SMD (sensibilité : ~1500 cps/ppt) est en orange. C L'impact de la saturation avec le SMD peut être diminué en utilisant les modes d'acquisition normal (orange) et atténué (vert) pour le même échantillon, puis en combinant les résultats. La ligne rouge représente la limite de 72 nm utilisée pour séparer les deux distributions.

2.1.3.2. Temps d'intégration du signal (*dwell time*)

En plus de sa plus grande sensibilité, le système électronique amélioré de l'instrument à secteur magnétique utilisé lors de ces travaux a comme avantage de permettre l'utilisation de temps d'intégration du signal variés allant jusqu'à 10 μs . Afin de déterminer la valeur optimale de ce paramètre pour les analyses des ZnO NP, la SDT a été étudiée en fonction du temps d'intégration (**Figure 2.8**). La courbe obtenue peut s'expliquer par deux phénomènes. D'abord, lorsque les temps d'intégration augmentent et deviennent similaires au temps de passage des particules (typiquement, entre 100 et 400 μs [60]), toute l'intensité du signal de la particule n'est contenue qu'en un seul point. Alors, une augmentation subséquente du temps d'intégration ne fera que réduire le ratio signal/bruit en augmentant la valeur du bruit de fond sans modifier celle de la particule. À l'inverse, l'utilisation de trop petits temps d'intégration n'est pas non plus idéale. En effet, dans ces conditions, le signal des particules, qui génère un nombre fixe de comptes peu importe le temps d'intégration utilisé, est fractionné sur davantage de points d'acquisition (voir **Figure 1.6** et [36]), ce qui rend difficile l'identification des plus petites particules. Comme la valeur de 50 μs représente un compromis efficace entre ces deux limites, elle a été utilisée pour toutes les analyses.

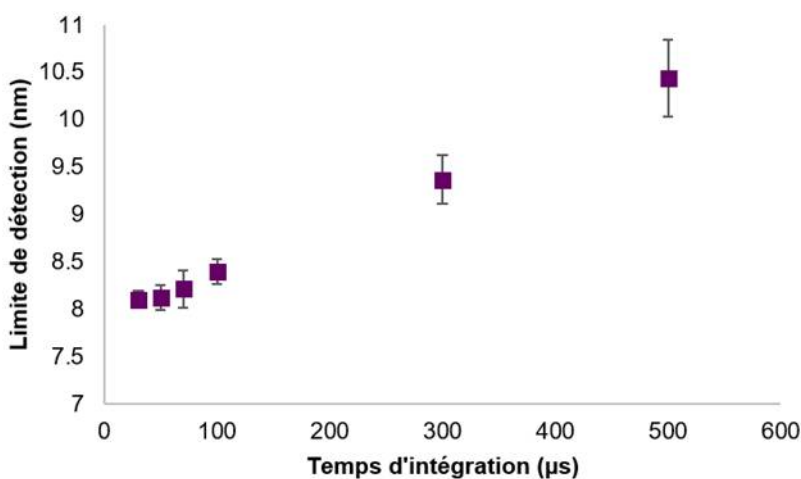


Figure 2.8 Limite de détection pour un échantillon de ZnO NP préparé dans l'eau déionisée en fonction du temps d'intégration du signal.

2.1.3.3. Isotope analysé

Le dernier paramètre d'analyse à déterminer a consisté au choix de l'isotope à analyser. Idéalement, l'isotope présentant la plus grande abondance naturelle ainsi que les interférences les moins importantes est celui qui donne les SDT les plus faibles. Dans le cas du zinc, cinq isotopes stables existent; leurs principales interférences ont été résumées au **Tableau 1.1**. Considérant la plus grande importance des interférences du ^{64}Zn mais de la plus faible abondance naturelle du ^{66}Zn , tous les isotopes ont été testés pour déterminer celui qui permet l'obtention de la meilleure limite de détection dans l'eau déionisée. Bien que l'isotope ^{64}Zn donne une SDT légèrement inférieure aux autres (**Tableau 2.2**), l'isotope ^{66}Zn a finalement été choisi pour toutes les analyses afin d'éviter la présence d'agents interférents tels que $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ et $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, qui pourraient se produire davantage dans les échantillons naturels.

Tableau 2.2 Sensibilité et seuil de détection de taille en fonction des différents isotopes de Zn, déterminées pour un échantillon préparé dans l'eau déionisée.

Isotope	Sensibilité (cps/ppt)	TMD (nm)
^{64}Zn	187.3	7.6
^{66}Zn	104.3	8.1
^{67}Zn	18.5	14.1
^{68}Zn	80.5	8.8
^{70}Zn	2.8	27.3

2.1.3.4. Temps d'analyse

Une des limitations physiques de l'instrument pour l'acquisition des résultats est le nombre maximal de points par analyse. Ce paramètre est particulièrement limitant avec l'utilisation de plus petits temps d'intégration du signal. En effet, comme ces derniers augmentent la fréquence d'échantillonnage, le temps maximal d'analyse possible par acquisition est réduit. En conséquence, lorsque le maximum de points d'acquisitions possible par analyse est utilisé, le nombre de particules détectées, et donc la précision des résultats,

diminuent avec le temps d'intégration tout en créant des fichiers d'analyse volumineux. Pour pallier à ce problème, trois répliques d'analyse de 25 secondes, donc de 500 000 points, ont été effectués avec le temps d'intégration de 50 μ s pour chaque échantillon. Les résultats obtenus pour ces trois acquisitions ont par la suite été combinés lors du traitement des résultats puisqu'ils proviennent du même échantillon.

Lorsque les échantillons étaient aspirés dans le système d'introduction, le temps d'attente avant de lancer les analyses a également été optimisé pour chaque type de montage. Comme les échantillons ne sont pas acidifiés avant leur analyse, certains phénomènes d'adsorption et de relargage peuvent se produire, principalement dans le système d'acheminement. Alors, si l'équilibre n'est pas atteint entre la suspension et les tubes qui la transportent, le bruit de fond, et donc la SDT, seront variables au cours d'une acquisition (**Figure 2.9**). Pour déterminer le temps d'attente optimal avant de lancer l'acquisition, des analyses successives ont été effectuées jusqu'à ce que la concentration en particules et la taille moyenne détectées soient stables. Ces temps étaient fonction de la longueur et du type de tubes utilisés, du débit de la solution et de l'utilisation ou non du SMD. Globalement, un minimum de 3 min d'équilibration était nécessaire lorsque la solution était analysée en mode normal (débit : 0,45 mL min⁻¹), alors que ce temps montait à 6 min lorsque le SMD était utilisé (débit : 0.23 mL min⁻¹).

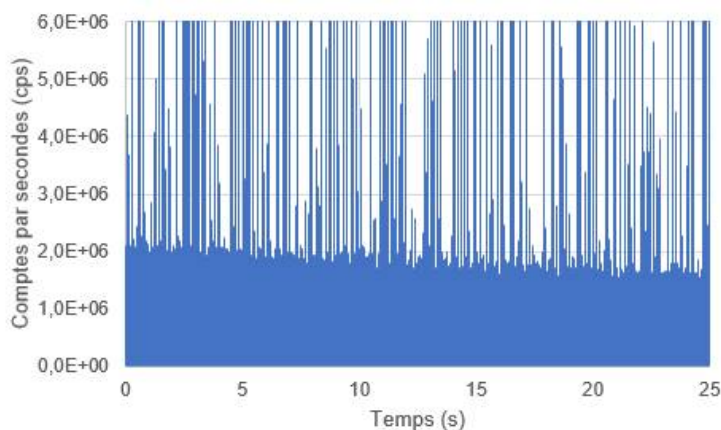


Figure 2.9 Exemple de signal brut où la suspension n'était pas complètement équilibrée avec le système d'introduction avant son analyse. Le signal du bruit de fond passe de $2,1 \times 10^6$ cps à $1,7 \times 10^6$ cps au cours de l'acquisition.

2.1.3.5. Efficacité de transport

La mesure de l'efficacité de transport est un paramètre critique pour les analyses par SP-ICPMS en raison de son influence tant sur la concentration des particules que sur leur taille. Pour l'évaluer, une solution étalon de NM d'or de 60 nm de 50 ng L⁻¹ (NIST, RM 8013) a d'abord été utilisée, mais a été remplacée à mi-parcours par une de 30 nm ultra-uniformes de 20 ng L⁻¹ (nanoComposix, AUXU30-1M). Bien que ces particules ne soient pas reconnues comme étant un étalon, ce choix a été basé en fonction de la méthode de mesure de l'efficacité de transport. Comme cette dernière est calculée à partir des concentrations et des tailles fournies par le vendeur, une plus grande uniformité des particules mène à une estimation plus précise du nombre de particules en solution. Dans tous les cas, la solution d'or a été préparée le jour même des analyses. En moyenne, des efficacités de transport de 2% ont été mesurées en mode normal, alors que des valeurs allant jusqu'à 15% ont été obtenues avec le SMD, selon le nébuliseur utilisé. Cependant, des résultats moyens de 3,7% ont été obtenus lors des analyses.

2.1.3.6. Suivi de la stabilité du signal avec des NP d'Ag

Tout comme la courbe d'étalonnage ionique a été validée avec un échantillon contrôle, la valeur trouvée pour l'efficacité de transport a été validée avec une suspension de NM lors de chaque journée d'analyse. Toutefois, comme les ZnO NP ne sont pas stables, cette confirmation a été effectuée avec des NM d'argent (nAg). Ces NM ont également été choisis en raison de leur facilité de préparation et d'analyse, et parce que les nAg sont aussi des NM utilisés dans les produits de consommation. Les conditions d'analyse et les résultats obtenus pour une solution de nAg de 20 nm à 20 ng L⁻¹ quotidiennement préparée lors de sept jours d'acquisitions effectuées sur une durée d'un mois sont d'ailleurs représentés à la **Figure 2.10**. Des variations instrumentales ont été observées lors de la période analysée. Malgré tout, des résultats plutôt reproductibles ont été obtenus : une taille moyenne de (22 ± 1) nm et une variation moyenne de 6% pour les concentrations en nombre ont été trouvées. Lorsque les résultats obtenus étaient significativement différents de ceux attendus, l'efficacité de transport a été mesurée à nouveau. Si la différence persistait, le système d'introduction a été investigué

en profondeur pour vérifier qu'aucun problème instrumental n'était en cause, et la mesure de l'efficacité de transport ainsi que la courbe d'étalonnage étaient à nouveau effectuées.

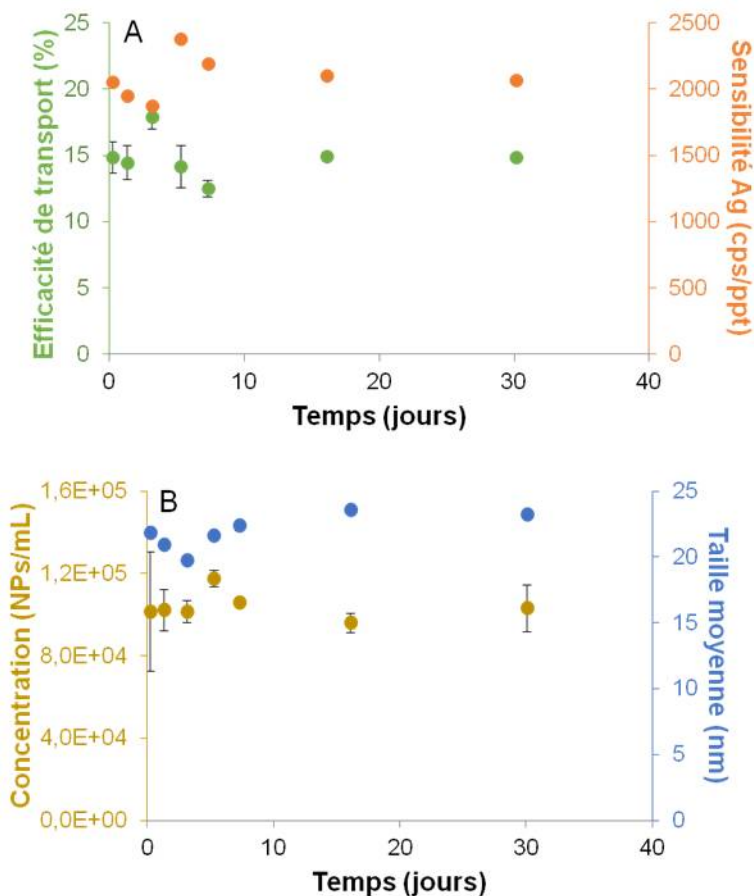


Figure 2.10 **A** Comparaison des paramètres d'étalonnage et **B** des résultats de l'analyse d'une solution de nAg de 20 nm de 20 ng L⁻¹ lors d'analyses effectuées à huit reprises durant un même mois. L'efficacité de transport est en vert, la sensibilité en orange, la concentration en particules en jaune et la taille moyenne en bleu.

Une période d'attente d'un minimum de 24 h entre la préparation des NP et leur analyse est recommandée par plusieurs auteurs [22, 43]. En effet, comme les NP forment un système dynamique où divers phénomènes tels que l'agrégation et la dissolution se produisent, un temps d'attente pour que leur variation soit réduite est nécessaire. S'il n'est pas respecté, la comparaison des résultats entre différentes conditions d'analyse est moins concluante puisque les suspensions ne sont pas comparées dans les mêmes conditions. Une analyse de la taille

moyenne et de la concentration dans le temps des ZnO NP utilisées a donc été effectuée pour déterminer la fenêtre de stabilité de ces particules. Cette dernière a été déterminée comme le moment à partir duquel les variations dans les résultats sont assez faibles pour que l'erreur statistique liée à l'analyse des échantillons soit similaire à celle attribuée aux changements observés dans le système sur une période de temps relativement courte, soit environ 12 h pour permettre le temps d'effectuer les analyses. Cette analyse a donc été effectuée avec les ZnO NP préparées à $177 \mu\text{g L}^{-1}$ dans l'eau déionisée et analysées avec la résine Chelex100 sur une période de huit jours (**Figure 2.11**). La hausse rapide de la taille moyenne des particules ainsi que la diminution de leur concentration laissent présager que les particules s'agrègent rapidement en solution. Ce résultat est d'ailleurs concomitant avec la faible charge de surface des particules au pH de l'eau déionisée, qui était de 5,6 (**Figure 2.5**). Enfin, considérant les résultats de la **Figure 2.11**, les particules restaient relativement stables entre 24 h et 72 h après leur préparation. Les échantillons ont donc tous été analysés durant cette fenêtre de temps.

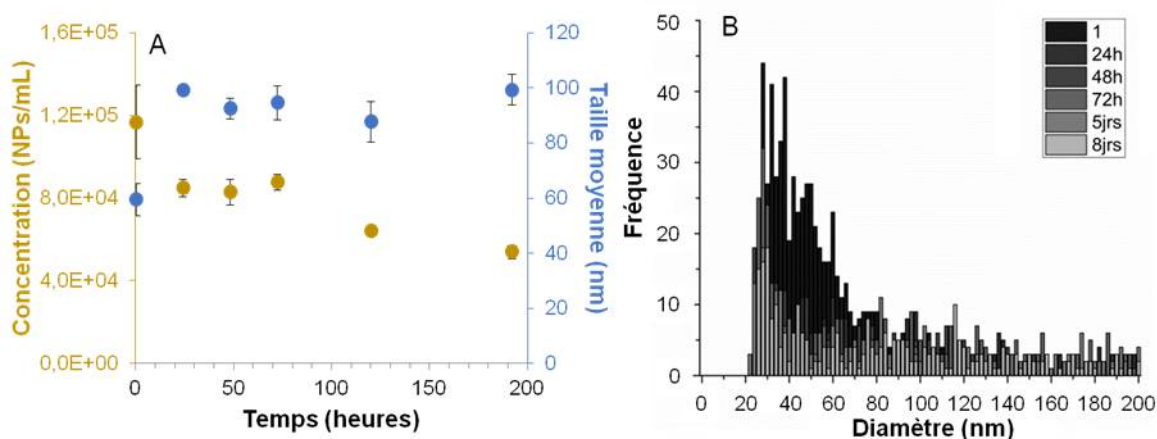


Figure 2.11 **A** Analyse temporelle de la taille moyenne et de la concentration des ZnO NP et **B** les distributions de tailles associées.

2.1.4. Utilisation du système de membrane de désolvatation (SMD)

Malgré ses limitations pour la détermination des tailles des plus grosses particules, l'utilisation du SMD a permis d'améliorer la détection des ZnO NP. En effet, de façon générale, l'efficacité de transport a été légèrement augmentée, passant de 1,9 à 3,7% lors de

l'utilisation du SMD (**Tableau 2.3**). Cette augmentation a également été remarquée pour le Zn, puisque la sensibilité a été améliorée d'un facteur d'environ 7 lors de l'utilisation du SMD, passant de 101 à 686 cps/ppt. Concrètement, ces plus grandes efficacités ont permis de diminuer la SDT pour les ZnO NP. En effet, cette valeur est passée de $(9,4 \pm 0,9)$ nm à $(8,1 \pm 0,8)$ nm avec l'utilisation du SMD. Malgré ces avantages, l'utilisation du SMD a apporté plusieurs problèmes pour la détection des ZnO NP. D'abord, en plus des problèmes précédemment rapportés, la plus grande sensibilité a augmenté les impacts de la variation du signal au cours d'une même journée d'analyse et sur plusieurs jours. Ces variations pouvaient être grandes et étaient courantes, et sont représentées par les résultats de la **Figure 2.10**. Majoritairement causées par des problèmes de nébulisation et par une perte de sensibilité du détecteur, elles rendaient parfois difficile la comparaison entre les résultats obtenus. De plus, une autre limite à l'utilisation du SMD est l'augmentation des temps de lavages nécessaires entre les analyses en raison de sa plus grande surface de contact avec les échantillons. Enfin, considérant la désolvatation des gouttelettes d'analyte, l'état des NP peut changer avant de se rendre au plasma. L'impact de ces variations est toutefois difficile à quantifier. Pour toutes ces raisons, le SMD n'a été utilisé que pour une seule portion du projet, dont les résultats sont présentés aux chapitres 4 et 5.

Tableau 2.3 Comparaison des paramètres de détection des ZnO NP en fonction du type de système d'introduction pour cinq jours d'analyse

	Mode normal	Avec SMD
Sensibilité (cps/ppt)	101 ± 16	686 ± 82
Efficacité de transport (%)	$1,9 \pm 0,5$	$3,7 \pm 0,5$

2.2. Traitement des résultats de SP-ICPMS

2.2.1. Traitement des résultats avec NuQuant

NuQuant est le logiciel développé pour traiter les résultats issus des appareils commercialisés par Nu Instrument. Tout au long du projet, le logiciel a été amélioré et modifié, en grande partie en collaboration avec des chercheurs de notre groupe. Dans le cadre de ce mémoire, la version 2.1.2273.2 a été utilisée. Son interface est avantageuse puisqu'elle permet de visualiser le signal brut de chaque particule, ce qui facilite le traitement des résultats (**Figure 2.12**). De même, le logiciel permet de visualiser la distribution de tailles obtenue pour chaque acquisition ainsi que leur modélisation selon différents modèles (**Figure 2.12C**). Toutefois, une grosse lacune est que les résultats présentés (taille moyenne et concentration des particules, concentration du bruit, SDT...) ainsi que les graphiques tracés ne sont pas exportables, ce qui augmente le temps de traitement des résultats puisque seules la taille et la largeur des pics à mi-hauteur (FWHM) le sont. Malgré tout, NuQuant possède plusieurs avantages, surtout liés au traitement des données brutes, qui seront décrits dans cette section.

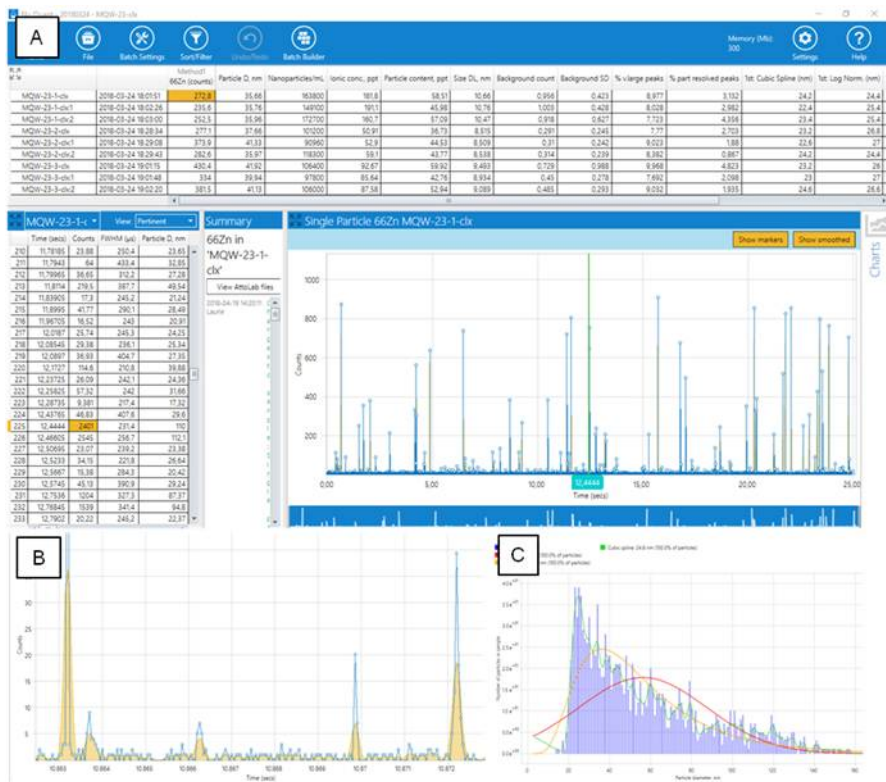


Figure 2.12 A Interface de traitement des résultats du logiciel NuQuant. Les principales caractéristiques de l'analyse (taille moyenne et concentration des particules, concentration du bruit de fond, SDT...) sont retrouvées dans le tableau du haut, alors que la liste des particules identifiées se trouve à la gauche, et que les résultats bruts sont à la droite. B Ces résultats peuvent être agrandis et examinés une particule à la fois. C Le logiciel affiche également la distribution de tailles des particules identifiées, ainsi que l'application de différents modèles (distributions normales en rouge et log-normale en jaune) sur cette distribution.

2.2.1.1. Identification des NP dans le signal brut

Le traitement des résultats obtenus par SP-ICPMS est une étape tout aussi critique que la préparation et l'analyse des échantillons. En effet, comme les NP sont représentées sous la forme de pics de signal par rapport au signal de fond, leur détection peut parfois porter à confusion lorsque leur intensité se rapproche de celle de la SDT. Ainsi, une méthode rigoureuse d'identification des pics doit être utilisée. En ce sens, NuQuant se distingue des autres principaux logiciels de traitement de résultats comme Syngistix. En effet, la méthode de traitement utilisée par ce dernier logiciel consiste à utiliser une limite fixe, en comptes, pour séparer les particules du bruit de fond (typiquement, la moyenne du bruit de fond + trois fois la

variation normale du signal sur toute l'analyse ($B+3\sigma$). Toutefois, la méthode utilisée par NuQuant se rapproche davantage des modèles utilisés en chromatographie. Ainsi, après avoir procédé au lissage des données selon des paramètres choisis par l'utilisateur, le logiciel identifie les points d'inflexion maximaux dans les données brutes. Si leur intensité, en comptes, est inférieure à la moyenne du bruit de fond pour les 15 précédents points d'acquisition additionnée d'une valeur limite déterminée par l'utilisateur (*threshold*), ces points sont automatiquement rejetés. Autrement, les points d'inflexion minimaux se trouvant de chaque côté des points maximaux sont utilisés pour désigner les extrémités du pic. Enfin, afin de rejeter de possible pointes de signal correspondant à du bruit instrumental (*spikes* de signal), un temps de passage minimal est déterminé par l'utilisateur. Dans ce cas-ci, une valeur de 200 μ s a été utilisée. Ce temps correspond également à la largeur de la fenêtre utilisée pour la recherche des points d'inflexion. La valeur du bruit de fond déterminée pour chaque particule y est alors soustraite du signal, et les tailles calculées pour les pics sont rapportées sous la forme d'une liste.

Cette façon de procéder comporte deux principaux avantages. D'abord, comme les pics sont identifiés par les points d'inflexion, les coïncidences peuvent plus facilement être détectées et résolues. En effet, l'autre méthode courante pour limiter la détection des pics dans le signal brut est le retour du signal à la valeur du bruit de fond, ce qui augmente le risque de coïncidence (**Figure 2.13**). Puis, parce qu'elle permet de déterminer une limite de détection différente pour chaque NP, la valeur du bruit de fond soustraite avant de calculer la taille des particules est plus exacte. Ainsi, les résultats sont beaucoup moins influencés par les variations de signal (*drift*) lors d'une prise de mesure.

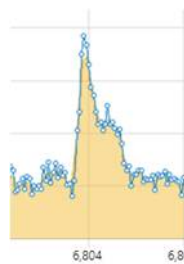


Figure 2.13 Exemple d'une coïncidence résolue par le logiciel NuQuant qui ne l'aurait pas été par d'autres logiciels fréquemment utilisés.

2.2.1.2. Optimisation des paramètres du traitement des résultats

Les paramètres pouvant être optimisés afin de modifier la détermination des NP touchent à la fois le lissage des données et les paramètres d'exclusion des NP détectées. Ces paramètres, ainsi que leur rôle, sont listés au **Tableau 2.4**, et ont été optimisés afin de détecter tous les signaux de NP mais d'inclure le moins de faux pics (voir la prochaine section). Ainsi, ils ont été définis pour chacune des acquisitions, et le seuil accepté s'est avéré être le paramètre le plus critique. Comme les définitions de ces termes peuvent varier selon les versions du logiciel, celles reportées ici sont applicables pour la version utilisée (2.1.2273.2).

Tableau 2.4 Paramètres d'optimisation du signal dans NuQuant.


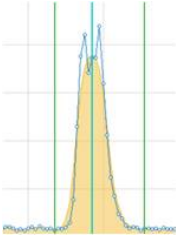
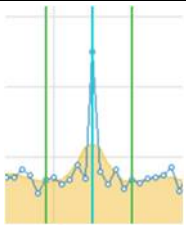
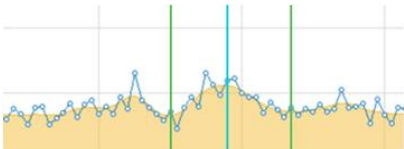
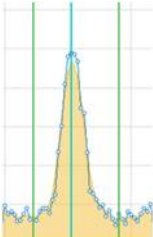
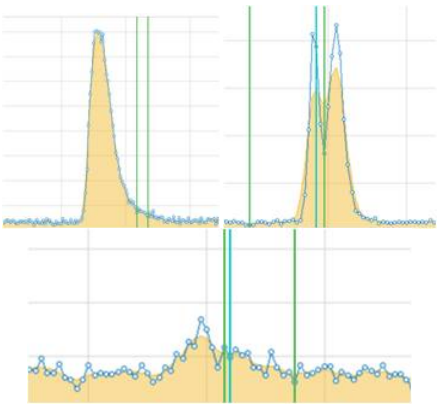
Rôle	Paramètre	Définition	Valeurs possibles	Valeur utilisée
Lissage des données	Nombre de points	Nombre de points utilisés pour moyenniser chaque point d'acquisition	Chiffres impairs de 1 à 13	3
	Nombre d'itérations	Nombre de fois que la moyenne est effectuée	1 à 5	3
Inclusion	Largeur minimale (μs)	Temps minimal de passage accepté et fenêtre de temps dans laquelle le logiciel cherche la présence de points d'inflexion	50 à 1000	200
	Seuil accepté (<i>threshold</i> , comptes)	Valeur ajoutée au bruit de fond trouvé pour chaque particule pour déterminer si le pic est accepté ou non	1 à 500	Optimisé pour chacun (en général, entre 3 et 35)

2.2.2. Deuxième traitement avec Excel

Malgré le grand nombre de paramètres pouvant être modifiés dans NuQuant, il a parfois été impossible d'intégrer tous les signaux de NP dans la distribution sans inclure de faux-positifs, c'est-à-dire la détection de particules qui n'en sont pas. Ces « pics » sont majoritairement issus de la variation du bruit de fond une fois le signal lissé, et sont surtout présents lorsque la concentration du bruit de fond est élevée. Pour les éliminer de la distribution, un deuxième traitement des résultats a été effectué pour chaque acquisition avec un fichier Excel qui a été bâti pour cet usage dans le cadre de ce projet. Comme les seules

informations disponibles pour chacun des pics consistaient en leur taille et leur FWHM, des conditions basées sur ces deux paramètres ont été utilisés pour rejeter les faux pics. Le **Tableau 2.5** résume les différentes conditions imposées lors de ce deuxième traitement. Il est à noter que cette étape a également pour but d'éliminer de la distribution les particules dont le signal n'est pas résolu (le FWHM et/ou le diamètre est dénommé par NaN pour *Not a Number*), et de calculer les différentes informations pertinentes qui ne peuvent pas être extraite du logiciel, et même davantage : tailles moyenne et médiane, mode, ainsi que les concentrations en nombre et en masse. Ces résultats, de même que les distributions de tailles « corrigées », ont alors été exportées dans un autre fichier Excel pour en terminer l'analyse et tracer les distributions de tailles correspondantes.

Tableau 2.5 Types de signaux retirés de la distribution des particules détectées par le deuxième traitement effectué avec le fichier Excel. Sur les exemples, les particules identifiées par NuQuant se trouvent entre les deux barres vertes.

Critères imposés	Exemple	Raison de la condition
Taille minimale (nm)		Signal causé par une variation du bruit de fond plutôt qu'une NP
Taille maximale (nm)		Pics incomplets mais résolus. Les NP de cette taille peuvent être remplacées par celles trouvées avec le mode atténué (voir Figure 2.7)
FWHM minimale (μ s)		Pic de signal non retiré par NuQuant
FWHM maximale (μ s)		Faux signal de NP causé par la variation du bruit de fond
Taille minimale acceptée pour avoir un FWHM plus grand que le maximum imposé (nm)		Pour éviter le retrait de vraies particules ayant une grande FWHM en raison de la condition précédente
Pics non résolus (NaN)		Particules ayant une FWHM ou un diamètre identifié comme NaN et qui doivent être retirés de la distribution

3. Limitations pratiques de l'analyse par ICPMS en mode particule unique pour la détermination de distributions de taille et la dissolution de nanoparticules : cas des oxydes de terres rares

Les résultats présentés dans ce chapitre abordent différentes problématiques liées à la détection de nanoparticules d'oxyde de lanthane (La_2O_3) par SP-ICPMS. Ces problèmes, surtout liés à l'impact du matériel utilisé pour entreposer les solutions et lors de l'analyse, ont également été présents lors des analyses des ZnO NP.

La majorité du travail en laboratoire rapporté et de l'analyse des résultats a été effectuée par l'auteure de ce mémoire. L'interprétation des résultats, la rédaction et la révision de cet article ont été effectuées en collaboration entre l'auteure de ce mémoire et les co-auteurs de l'article.

L'article et l'information supplémentaire ont été publiés dans le journal Talanta sous la référence suivante :

Fréchette-Viens, L., Hadioui, M., Wilkinson, K. J. *Practical limitations of single particle ICPMS in the determination of nanoparticle size distributions and dissolution: case of rare earth oxides*, Talanta, 2017, **163**, 121-126.

Practical limitations of Single Particle ICPMS in the determination of nanoparticle size distributions and dissolution: case of rare earth oxides

Laurie Fréchette-Viens, Madjid Hadioui and Kevin J. Wilkinson*

*email of corresponding author: kj.wilkinson@umontreal.ca

Department of Chemistry, University of Montreal, C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, QC H3C 3J7 Canada.

KEYWORDS. Rare earth oxide, Single Particle ICPMS, Ion-Exchange, Adsorption, Nanoparticles, Lanthanum oxide.

3.1. Abstract

The applicability of single particle ICPMS (SP-ICPMS) for the analysis of nanoparticle size distributions and the determination of particle numbers was evaluated using the rare earth oxide, La_2O_3 , as a model particle. The composition of the storage containers, as well as the ICPMS sample introduction system were found to significantly impact SP-ICPMS analysis. While La_2O_3 nanoparticles (La_2O_3 NP) did not appear to interact strongly with sample containers, adsorptive losses of La^{3+} (over 24 hours) were substantial (> 72%) for fluorinated ethylene propylene bottles as opposed to polypropylene (<10%). Furthermore, each part of the sample introduction system (nebulizers made of Perfluoroalkoxy alkane (PFA) or glass, PFA capillary tubing, and polyvinyl chloride (PVC) peristaltic pump tubing) contributed to La^{3+} adsorptive losses. On the other hand, the presence of natural organic matter in the nanoparticle suspensions led to a decreased adsorptive loss in both the sample containers and the introduction system, suggesting that SP-ICPMS may nonetheless be appropriate for NP analysis in environmental matrices. Coupling of an ion-exchange resin to the SP-ICPMS led to more accurate determinations of the La_2O_3 NP size distributions.

3.2. Introduction

Over the past decade, single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (SP-ICPMS) has rapidly evolved into a powerful technique to measure particle size distributions and particle numbers for metallic or metal oxide nanoparticles (NP) and natural colloids [1, 2]. SP-ICPMS has been used for a variety of matrices including simple aqueous media, surface and waste waters [3, 4], food containers [5] in addition to animal tissues [6-8] and plants [9], following enzymatic extraction. Much of the success of SP-ICPMS comes from its ability to provide detailed information on the composition and particle size distributions of nanoparticles, generally faster and at much lower concentrations than other commonly used techniques such as transmission electron microscopy (TEM) or dynamic light scattering (DLS) [10]. Nonetheless, silver and gold NP remain by far, the most analyzed nanomaterials using SP-ICPMS [7, 8, 11-14], often because experimental difficulties are much greater for other NP. For example, for particles that dissolve extensively, the background signal resulting from the dissolved metal can mask that of the smallest particles, significantly increasing size detection limits [4, 15]. In addition, since SP-ICPMS analyses are necessarily performed on non-acidified samples, adsorptive losses of the ions and particles to various components of the instrument can be important. To date, these effects have generally not been well studied, largely because: (i) stabilized Ag NP and Ag⁺ are not significantly adsorbed by the ICPMS sample introduction system; and (ii) Au NP generally undergoes little dissolution.

In an effort to extend the applicability of SP-ICPMS to nanoparticles other than Ag and Au, the goal of this paper was to evaluate the feasibility of SP-ICPMS for the analysis of a rare earth oxide NP. The production of these NP is increasing substantially [16, 17]. For example, La₂O₃ NP are used to improve the performance of piezoelectric materials; as catalysts in light-converting/emitting materials and for the manufacturing of precision optical glass and high-refraction optical fiber [18-21]. In spite of a growing industrial importance and the potential for increasing environmental release [22-27], the utility of SP-ICPMS has not yet been established for the analysis of NP of the rare earth oxides (with the possible exception of CeO₂ [2, 28]). In this paper, some of the constraints associated with analyses of this type of

NP have been examined. Special attention has been paid to the effects of adsorption on determinations of NP numbers and particle size distributions.

3.3. Experimental section

3.3.1. Chemicals

Suspensions of lanthanum oxide nanoparticles (hereby referred to as La_2O_3 NP) were prepared from a commercially available nano-powder (99.99%, 10-100 nm, US Research Nanomaterials Inc., #: US3265) with an initial particle size distribution that was provided by the manufacturer (based upon a sample analyzed by transmission electron microscopy, TEM), which was confirmed by our own TEM analysis (**Figure 3.6**). Three mg of the La_2O_3 NP powder were suspended in 50 mL of ultrapure water (Milli-Q, $R > 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$; total organic carbon $< 2 \mu\text{g L}^{-1}$); vortexed for 30 s; sonicated in an ultrasonic bath for 10 minutes and finally centrifuged for 5 minutes at 3000 rpm ($1872 \times g$) to remove large agglomerates. The supernatant was sonicated an additional 10 minutes and then diluted in Milli-Q water to a concentration range of 0.64 to $0.94 \mu\text{g L}^{-1}$ (based on an ICPMS quantification of total La in acid digested samples). To facilitate comparison of different parameters, a single freshly prepared supernatant was used for each series of the same experiment. Dilutions were performed on an analytical balance using sample containers made of either polypropylene (PP) or fluorinated ethylene propylene (FEP). Lanthanum calibration solutions were prepared by diluting ICPMS standards (Inorganic Ventures) in 1% v/v ultrapure nitric acid (65%, Aristar Ultra, BDH). A fulvic acid standard (aquatic fulvic acid, 1S101F) was purchased from the International Humic Substances Society.

In some experiments, nanoparticle samples were passed over an analytical grade Chelex100 100 cation exchange resin (50-100 mesh, Sigma-Aldrich) with a binding capacity of 0.7 meq mL^{-1} . The resin was first washed with 1.5 M HNO_3 (65%, Aristar Ultra, BDH), rinsed with Milli-Q water, converted to its Na^+ form using 0.1 M NaOH ($> 98\%$, Sigma-Aldrich) then rinsed with Milli-Q water. The wet and swollen resin was used to fill a small column (1 mL Rezorian solid phase extraction kit with polyethylene frits, Sigma-Aldrich).

3.3.2. SP-ICPMS

A Perkin-Elmer NexION 300x ICPMS was used for data acquisition in single particle mode. The sample introduction system consisted of a quartz cyclonic spray chamber, a quartz injector (2 mm internal diameter) and a nebulizer: either a Micro-Flow PFA-100 self-aspirating nebulizer (90-150 $\mu\text{L}/\text{min}$, SN 100-9178, ESI) or a Meinhard type C0.5 concentric glass nebulizer (0.5 mL min^{-1} , PerkinElmer). Time resolved signals were acquired in fast scan mode using the Syngistix nano application module integrated into the NexION software (version 1.1.4624). For verification purposes, raw data were also reprocessed manually (using Excel) as described previously [23]. All concentrations and particle diameters were determined from triplicate samples. Sample flow rates and transport efficiencies were measured prior to analysis and after routine instrument optimizations. A NIST reference material (RM 8013), consisting of 50 mg L^{-1} of citrate stabilized gold NP with a nominal diameter of 60 nm, was used to determine the transport efficiency. For measurements presented here, data were acquired over 50 s using a dwell time of 500 μs and no settling time. In spite of the ability of the instrument to acquire data at very short dwell times (often leading to lower background noise and improved data quality [24, 25]), a dwell time of 500 μs , in concert with appropriate particle number concentration, was more suitable for this work (details on the determination of an adequate dwell time are provided in the supporting information, **Figure 3.6**). In order to perform mass balances, several different measurements of La concentrations were performed and compared (**Table 3.1**).

Table 3.1 La measurements for mass balance calculations.

Measured form of La	Analytical method	Sample treatment
(i) Total La	ICPMS	Digested sample with HNO ₃
(ii) Non-adsorbed La	ICPMS	Sample transferred to clean tube, and acidified with 1% HNO ₃
(iii) La ₂ O ₃ NP	SP-ICPMS	Non-acidified sample
(iv) Dissolved La	SP-ICPMS	Non-acidified sample

3.4. Results and discussion

3.4.1. Adsorption by sample containers.

Suspensions of La₂O₃ NP (0.64 - 0.94 µg La L⁻¹) were studied over 22 days of storage at room temperature (23 ± 2 °C) in two types of containers: polypropylene (PP) tubes and fluorinated ethylene propylene (FEP) bottles for which an aliquot was sampled and acidified in a new container at each time point. After 22 days, the remaining solution was acidified in the initial container for mass balance calculations. Adsorption occurred for both container materials, but it was substantially greater for the FEP bottles. For example, after 1 day of equilibration, only ca. 28% of the added La was recovered from the FEP tubes, whereas recoveries for PP, while variable, were in the vicinity of 90%. Nonetheless, for both container types, relatively high relative standard deviations (RSDs) were observed for replicate (n=3) samples that were measured on acidified aliquots of the solutions (**Figure 3.7**). The high standard deviations illustrate clearly one of the main problems found when working with NP in non-acidified working solutions - adsorptive losses to the container surfaces and indeed to the pipette tips (made of polypropylene) used to remove the sample aliquots are likely to have caused the high observed variability.

SP-ICPMS performed directly on the non-acidified samples confirmed that the sample storage conditions influenced the partitioning between the particulate and dissolved metal

fractions and particle sizes (**Figure 3.1** and **Figure 3.2**). For instance, average particle diameters in the PP tubes appeared to be consistently larger than those determined in the FEP tubes, which were relatively constant at 36 nm (**Figure 3.1**). Nonetheless, particle sizes in the PP tubes eventually decreased and converged with those in the FEP tubes, giving an average particle size of 35 ± 3 nm after two weeks of equilibration. Dissolved La was notably lower for the dispersions stored in the FEP, with values of 23 ± 9 ng L⁻¹ (corresponding to $3 \pm 1\%$ of total La) being measured after 24 hours of equilibration. In the PP tubes, dissolved concentrations of 84 ± 1 ng La L⁻¹ (corresponding to $10 \pm 2\%$ of total La) were determined (**Figure 3.3A**). In the PP tubes, La₂O₃ NP appeared to undergo long-term dissolution in the PP tubes following its dilution from the stock solution, whereas dissolved La levels were relatively constant in the FEP containers. The results suggested that dissolved La (primarily La³⁺) adsorbed to the FEP walls but not to the PP walls, in agreement with the data obtained by quantitative ICPMS analysis (**Figure 3.7**). Alternatively, it is possible that NP losses with time may have been caused by NP adsorption or by NP agglomeration followed by sedimentation. While it was somewhat counter-intuitive to observe greater adsorptive losses to the fluoropolymer as compared to the polypropylene, trivalent metals (such as La³⁺) have the potential to interact electrostatically with charges in the container walls. It is of note that fluoropolymers (i.e. Teflon) have been previously documented to adsorb Fe(III/II) from lake sediments [34]. The higher dissolution observed in the PP with respect to the FEP (**Figure 3.3A**) is also consistent with the observations of particle sizes (**Figure 3.1**). Since a decrease in the dissolved metal via adsorption will shift the particle equilibrium towards further dissolution, smaller particle sizes would be expected in the FEP containers. While the difference in La recovery (both dissolved and NP) between the FEP and PP was attributed to differences in the adsorptive losses to the container walls, based upon **Figure 3.3**, there also appeared to be an additional and significant La loss to the sample introduction system. Thus, the role of the introduction system was thoroughly investigated in the next section. Finally, it is very important to note that in SP-ICPMS, dissolved metal contributes to the background signal, thereby decreasing the signal to noise ratio, which can result in the masking of the smallest particles [4, 29]. In other words, particle size and particle number determinations may have been more accurate in the FEP containers, even though substantial losses of dissolved La were occurring. This point will also be addressed below.

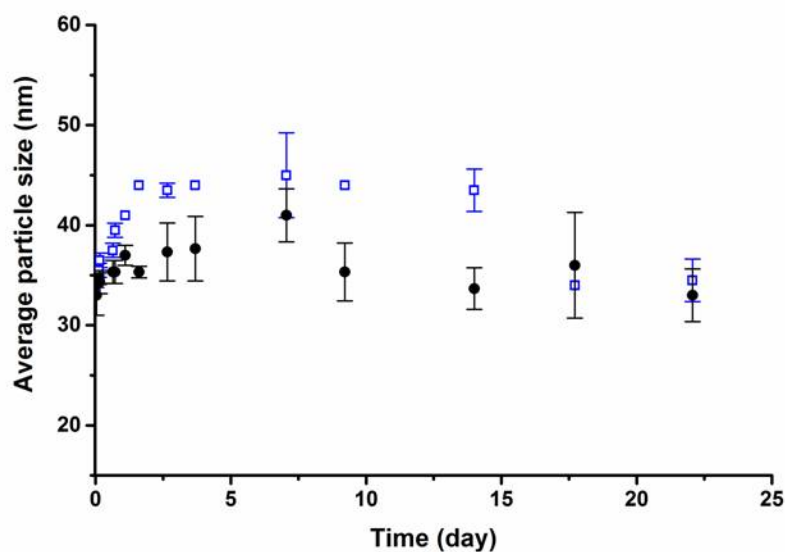


Figure 3.1 Effect of time and container material on average particle size for a suspension of La_2O_3 NP stored in (\square) polypropylene (PP) tubes and (\bullet) fluorinated ethylene propylene (FEP) bottles. Error bars correspond to standard deviations determined from triplicate samples.

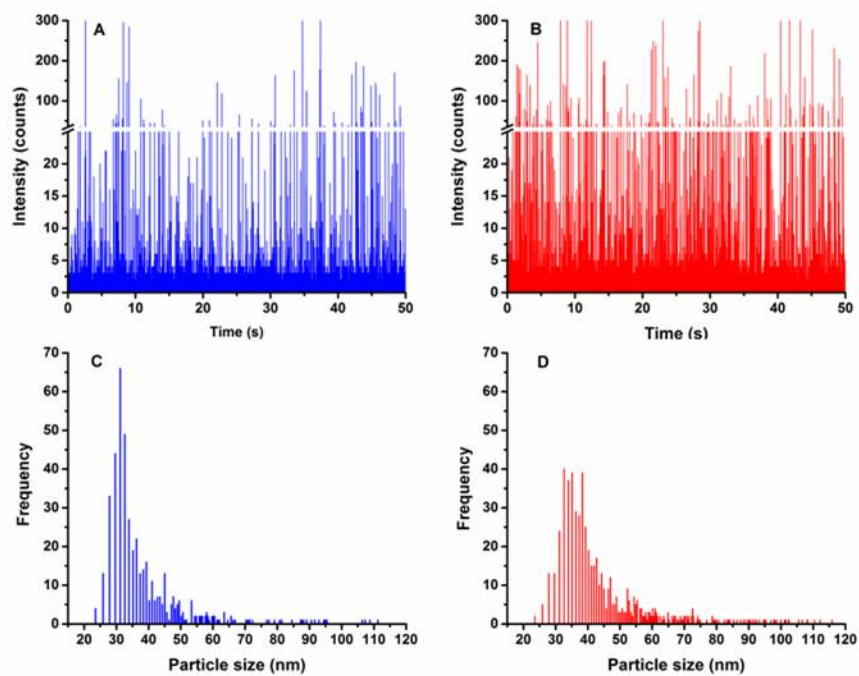


Figure 3.2 Time resolved signal for a suspension of La_2O_3 NP ($1\mu\text{gL}^{-1}$ total La) stored for 1 day in **A** FEP and **B** PP containers. **C** and **D** represent the corresponding particle size distributions (for FEP and PP, respectively).

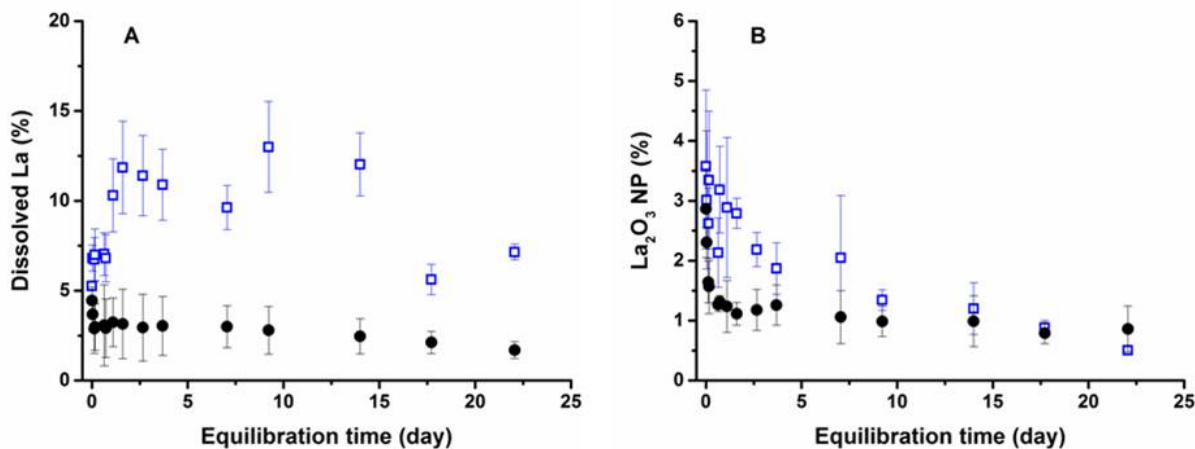


Figure 3.3 Effect of time and container material on measurements of **A** total dissolved La and **B** La₂O₃ NP in a suspension of La₂O₃ NP stored in (□) polypropylene (PP) tubes and (•) fluorinated ethylene propylene (FEP) bottles. Percentages were obtained by normalizing concentrations of dissolved La and La₂O₃ NP obtained in single particle mode (measurements III and iv, **Table 3.1**) by the total concentration of La in an acidified sample (determined by quantitative ICPMS, measurement I, **Table 3.1**).

3.4.2. Losses to the sample introduction system

Another potential adsorptive loss of metal was via the sample introduction system, which, in our case, consisted of a Micro-Flow PFA-100 self-aspirating nebulizer, a quartz cyclonic spray chamber and a quartz injector. Perfluoroalkoxy alkane (PFA) has a similar structure to fluorinated ethylene propylene (FEP), and may have a similar affinity for La³⁺. In order to distinguish adsorptive losses to the containers from those to the sample introduction system, several different configurations were evaluated (**Table 3.2, Figure 3.8**). When the peristaltic pump was used, the sampling flow rate was adjusted to be consistent with that of the self-aspirating mode for each nebulizer, i.e. flow rates of 0.20 mL min⁻¹ for the Micro-Flow PFA and 0.56 mL min⁻¹ for the concentric glass nebulizer. Under these conditions, the transport efficiency was equal to 10 ± 1% and 6.0 ± 0.3% for the Micro-Flow PFA and concentric glass nebulizers, respectively. Accordingly, a greater quantity of aerosol (1.7x) was generated using the glass nebulizer.

Table 3.2 Total adsorbed La to the sampling system and its different parts, measured in single particle mode for an ionic solution of $10 \mu\text{g L}^{-1}$ La (pH 5.9 - 6.5) stored in polypropylene (PP) tubes. Adsorptive losses were evaluated by comparing concentrations determined by SP-ICPMS on non-acidified samples with total La concentrations determined by ICPMS.

<i>Sampling system</i>	Adsorbed La (%)
(a) PFA nebulizer (self-aspirating mode)	22 ± 6
(b) Auto-sampler 1: PFA nebulizer connected by a peristaltic pump (PVC tubing) to 60 cm of PFA capillary tubing (0.5 mm internal diameter)	92.2 ± 0.6
(c) Auto-sampler 2: concentric glass nebulizer connected directly to 60 cm of PFA capillary tubing (self-aspirating mode)	81.5 ± 0.8
(d) Auto-sampler 3: concentric glass nebulizer connected to 60 cm of PFA capillary tubing via peristaltic pump PVC tubing	92 ± 2
<i>Sampling system parts</i>	
Concentric glass nebulizer	21 ± 10
Peristaltic pump PVC tubing	10 ± 3
PFA capillary tubing (0.5 mm internal diameter, 60 cm length)	60 ± 9

Ionic solutions of $10 \mu\text{g L}^{-1}$ La in Milli-Q water containing no NP were analyzed first (**Figure 3.10**). The greatest adsorptive losses (80-92%) were observed when using a 60 cm PFA capillary tubing with an internal diameter of 0.5 mm (configurations b, c and d; **Table 3.2**). Indeed, by comparing the different configurations, it was possible to estimate that the majority of La losses (ca. 67%) could be attributed to adsorption to the PFA tubing, while losses to the micro-flow and the concentric glass nebulizers (ca. 23%) and the PVC tubing (ca. 10%) accounted for the remaining losses.

The different configurations of the introduction systems were also used to evaluate losses for a dispersion of La_2O_3 NP (containing both ionic and La_2O_3 NP). Both the sample containers and the introduction system drastically affected the determination of dissolved La in the NP suspensions (**Figure 3.4A**). As observed above, a large amount of dissolved La was readily adsorbed to the walls of the FEP containers prior to introduction into the SP-ICPMS. Given that dissolved La was already minimized, little additional adsorption occurred and thus the configuration of the sample introduction system had relatively little influence on the

results. On the other hand, for the samples stored in PP tubes, the configuration of the introduction system played a major role on the measurements of dissolved La. For example, for an initial La concentration of 322 ng L^{-1} , dissolved La varied from 8 to 162 ng L^{-1} depending on the configuration (**Figure 3.4A**). Fortunately, NP concentrations (**Figure 3.4B**) and NP sizes (**Figure 3.4C**) were much less affected by the choice of the introduction system and the adsorptive losses. With the exception of the concentric glass nebulizer in self-aspiration mode (case c), where a high concentration of dissolved ions likely hid the signal for the smallest particles, an average particle size of $ca. 36 \pm 4 \text{ nm}$ was measured using all configurations. These observations are consistent with our hypothesis that the majority of the reduction in signal was due to adsorptive losses of ionic La rather than the La_2O_3 NP.

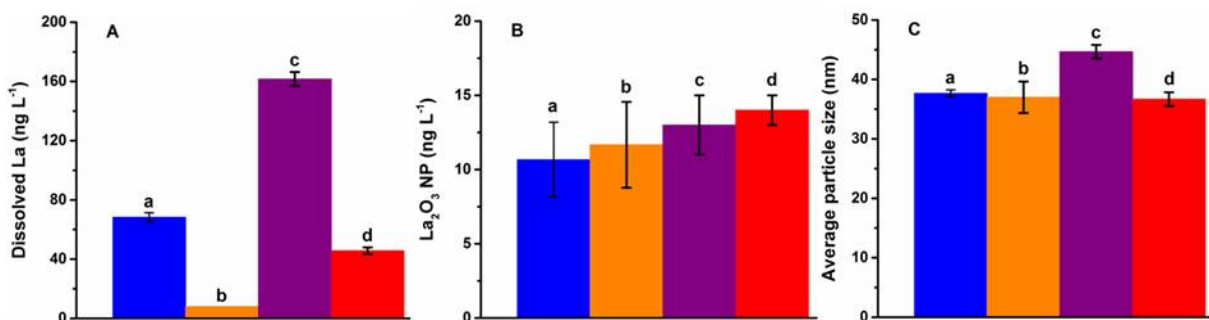


Figure 3.4 **A** Measured concentrations of dissolved lanthanum; **B** Measured concentrations of La_2O_3 NP; **C** Average NP sizes for a suspension of La_2O_3 NP (322 ng L^{-1} total La). Samples were stored in polypropylene (PP) tubes. Measured concentrations were obtained using different configurations of the introduction system: (a) PFA nebulizer (self-aspirating mode); (b) Auto-sampler 1: PFA nebulizer connected by a peristaltic pump (PVC tubing) to 60 cm of PFA capillary tubing (0.5 mm internal diameter); (c) Auto-sampler 2: concentric glass nebulizer connected directly to 60 cm of PFA capillary tubing (self-aspirating mode) and (d) Auto-sampler 3: concentric glass nebulizer connected to 60 cm of PFA capillary tubing via peristaltic pump PVC tubing.

3.4.3. Use of a cation exchange resin

In SP-ICPMS, decreased concentrations of dissolved metal can be beneficial for particle size determinations by effectively increasing the signal (mainly due to NP) to noise (mainly due to dissolved metal) ratio. Indeed, removal of the dissolved metal (using cation exchange resins) has been shown to lower size limits for particle detection and improve measurement reliability [4, 29]. In this study, percolation of the samples through a Chelex-100

ion exchange column (IEC) that was directly coupled to the ICPMS led to an even more efficient removal of La^{3+} , which led to a more accurate determination of the particle size distribution (**Figure 3.5** and **Figure 3.11**). The deliberate removal of dissolved La gave a more monodisperse size distribution, a lower size detection limit (17 nm vs. 26 nm) and less likelihood of attributing small NP to the dissolved metal fraction. Indeed, up to 67% of the smallest particles determined with the IEC were attributed to the dissolved La fraction when the IEC was not used (**Figure 3.5**). The use of the cation exchange column resulted in a reduction of 95% of the background signal (from 97 to 2 ng L^{-1} of dissolved La), leading to better estimation of particle sizes (**Figure 3.5**).

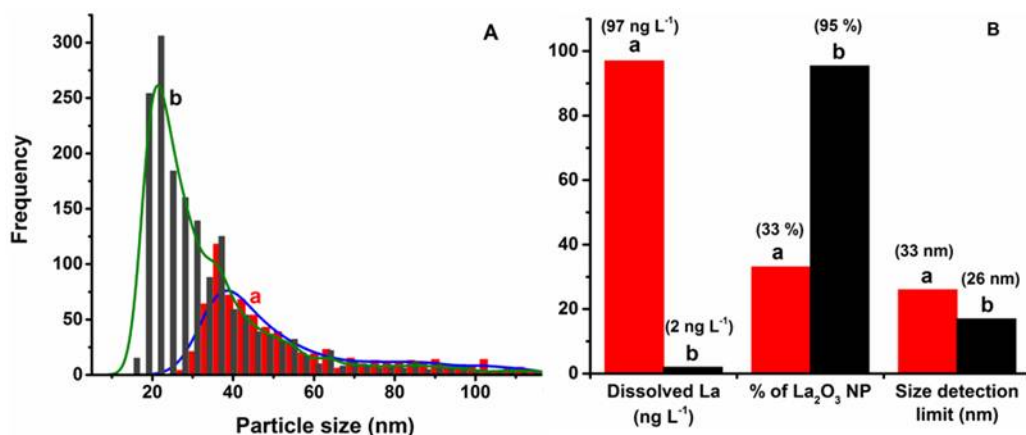


Figure 3.5 **A** Particle size distribution and **B** characteristic parameters of a suspension of La_2O_3 NP ($1.34 \mu\text{g L}^{-1}$ total La), stored for 1 day in polypropylene (PP) tubes and analyzed by SP-ICPMS (a) without and (b) with a coupled ion-exchange column (Chelex100 resin).

Nonetheless, Milli-Q water is often a poor surrogate for natural waters. Therefore, in order to assess whether the important adsorptive losses observed above would persist in environmental samples, La_2O_3 NP ($101.2 \text{ ng La L}^{-1}$) were prepared in the presence of 3.5 mg L^{-1} of an aquatic fulvic acid (FA), which represents realistic levels of natural organic carbon [4, 35]. Suspensions were stored at room temperature in both PP and FEP containers and analyzed after 24 hours. The presence of the fulvic acid reduced adsorptive losses for both the PP and FEP containers. Total losses, including those to the sample introduction system (i.e. configuration “d” above) were 21% for the PP containers and 20 % for FEP containers (**Table**

3.3). Furthermore, no differences were found between the measured concentrations of La₂O₃ NP, either when normalizing for total La determined by ICPMS (i.e. iii/i, Table 1 ; 5.0% and 6.1% for PP and FEP, respectively) or when normalizing for La concentrations obtained by SP-ICPMS (i.e. iii/(iii+iv), Table 1; 6.4% and 7.4% for PP and FEP, respectively). Comparable amounts of dissolved La were measured in both cases. While significantly less adsorption occurred in the presence of the fulvic acid, the high dissolved La (mainly La-FA complexes) gave a high background signal that interfered with the detection of small nanoparticles and likely resulted in an overestimation of the mean particle diameter (52 nm, **Table 3.3**). Moreover, the Chelex-100 cation exchange resin was not able to remove the anionic La-FA complexes (**Figure 3.12**). Other means would likely be necessary to reduce the background signal and size detection limits for natural samples.

Table 3.3 SP-ICPMS analyses of a La₂O₃ NP suspension that was stored for 24 hours at room temperature in FEP and PP containers in the presence of 3.5 mg L⁻¹ of an aquatic fulvic acid (Suwannee River fulvic acid standard I). The total La concentration was 101.2 ± 0.4 ng L⁻¹.

	PP	FEP
Particle number concentration (10 ⁶ L ⁻¹)	4.3 ± 0.7	5.2 ± 0.5
Particle mass concentration (ng L ⁻¹)	5.0 ± 1.2	6.2 ± 3.0
Average particle size (nm)	52 ± 2	53 ± 9
Mode particle size (nm)	30.9 ± 0.8	30.9 ± 0.8
Dissolved La/aerosol (ng L ⁻¹)	75 ± 5	75 ± 4
Particles/aerosol (%)	6 ± 2	7 ± 3
Particles/initial suspension (%)	5 ± 1	6 ± 3
Dissolved La/initial suspension (%)	74 ± 5	74 ± 4
Total loss of La (%)	21 ± 4	20 ± 6

3.5. Conclusion

When analyzing rare earth oxide nanoparticles (and indeed other soluble NP) by single particle ICPMS, it is clear that several precautions are required to ensure the accuracy and reproducibility of particle size determinations and fraction quantification. SP-ICPMS is necessarily performed on non-acidified samples. While this study was focused on lanthanide NP, mass balances are rarely performed in the SP ICPMS literature- other important NP such

as Au (Au^{3+}) or CeO_2 ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) are likely to show similar results. In these cases, the use of mass balances are key to evaluating potential adsorptive losses. Nonetheless, it was shown here that although determinations of dissolved La by SP ICPMS were likely erroneous, particle size distributions and particle number concentrations were less affected (as long as dissolved concentrations were not too high). In order to properly quantify rare earth NP (or other NP with similar characteristics), a more rigorous approach would be to (i) measure the concentration and size distribution of the NP using SP-ICPMS coupled to an ion exchange resin; (ii) quantify the total concentration of the metal following acidification/digestion; (iii) determine the concentration of dissolved metal by difference. With the above precautions and by reducing as much as possible adsorptive losses, it should be possible to properly characterize these difficult to analyze materials by SP-ICPMS.

Corresponding Author

*E-mail: kj.wilkinson@umontreal.ca. Tel.: +1 514 343 674. Fax: +1 514 343 7586

Acknowledgments

Funding for this work was provided by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Fonds de Recherche du Québec - Nature et Technologies. The Syngistix nano application software was graciously provided by Perkin Elmer.

3.6. References

1. C. Degueldre, P.Y. Favarger, Colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectroscopy: a feasibility study, *Colloids Surf. A*, 2003, **217**, 137-142.
2. R.B. Reed, C.P. Higgins, P. Westerhoff, S. Tadjiki, J.F. Ranville, Overcoming challenges in analysis of polydisperse metal-containing nanoparticles by single particle inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2012, **27**, 1093-1100.
3. K. Proulx, M. Hadioui, K.J. Wilkinson, Separation, detection and characterization of nanomaterials in municipal wastewaters using hydrodynamic chromatography coupled to ICPMS and single particle ICPMS, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2016, **408**, 5147-5155.

4. M. Hadioui, V. Merdzan, K.J. Wilkinson, Detection and Characterization of ZnO Nanoparticles in Surface and Waste Waters Using Single Particle ICPMS, *Environ. Sci. Technol.*, 2015, **49**, 6141-6138.
5. K. Ramos, M.M. Gómez-Gómez, C. Cámara, L. Ramos, Silver speciation and characterization of nanoparticles released from plastic food containers by single particle ICPMS, *Talanta*, 2016, **151**, 83-90.
6. K. Loeschner, J. Navratilova, C. Kobler, K. Molhave, S. Wagner, F. von der Kammer, E.H. Larsen, Detection and characterization of silver nanoparticles in chicken meat by asymmetric flow field flow fractionation with detection by conventional or single particle ICPMS, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, **405**, 8185-8195.
7. K. Loeschner, M.S.J. Brabrand, J.J. Sloth, E.H. Larsen, Use of alkaline or enzymatic sample pretreatment prior to characterization of gold nanoparticles in animal tissue by single-particle ICPMS, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, **406**, 3845-3851.
8. R.J. Peters, Z.H. Rivera, G. van Bommel, H.J. Marvin, S. Weigel, H. Bouwmeester, Development and validation of single particle ICPMS for sizing and quantitative determination of nano-silver in chicken meat, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, **406**, 3875-3885.
9. Y. Dan, W. Zhang, R. Xue, X. Ma, C. Stephan, H. Shi, Characterization of gold nanoparticle uptake by tomato plants using enzymatic extraction followed by single-particle inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 2015, **49**, 3007-3014.
10. R.F. Domingos, M.A. Baalousha, Y. Ju-Nam, M.M. Reid, N. Tufenkji, J.R. Lead, G.G. Leppard, K.J. Wilkinson, Characterizing Manufactured Nanoparticles in the Environment: Multimethod Determination of Particle Sizes, *Environmental Science & Technology* 43(19) (2009) 7277-7284.
11. L. Telgmann, C.D. Metcalfe, H. Hintelmann, Rapid size characterization of silver nanoparticles by single particle ICPMS and isotope dilution, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2014, **29**, 1265-1272.
12. D.M. Mitrano, A. Barber, A. Bednar, P. Westerhoff, C.P. Higgins, J.F. Ranville, Silver nanoparticle characterization using single particle ICPMS (SP-ICPMS) and asymmetrical flow field flow fractionation ICPMS (AF4-ICPMS), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2012, **27**, 1131-1142.
13. J. Tuoriniemi, G. Cornelis, M. Hasselov, Size Discrimination and Detection Capabilities of Single-Particle ICPMS for Environmental Analysis of Silver Nanoparticles, *Anal. Chem.*, 2012, **84**, 3965-3972.
14. J.Y. Liu, K.E. Murphy, R.I. MacCuspie, M.R. Winchester, Capabilities of Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Size Measurement of

- Nanoparticles: A Case Study on Gold Nanoparticles, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 3405-3414.
15. S. Lee, X. Bi, R.B. Reed, J.F. Ranville, P. Herckes, P. Westerhoff, Nanoparticle size detection limits by single particle ICPMS for 40 elements, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48**, 10291-300.
 16. C.O. Hendren, X. Mesnard, J. Droge, M.R. Wiesner, Estimating production data for five engineered nanomaterials as a basis for exposure assessment, *Environ Sci Technol* 45(7) (2011) 2562-9.
 17. G.G. Zaines, B.J. Hubler, S. Wang, V. Khanna, Environmental Life Cycle Perspective on Rare Earth Oxide Production, *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* 3(2) (2015) 237-244.
 18. A.V. Vishnyakov, I.A. Korshunova, V.E. Kochurikhin, L.S. Sal'nikova, Catalytic activity of rare earth oxides in flameless methane combustion, *Kinet. Catal.*, 2010, **51**, 273-278.
 19. M. Ghiasi, A. Malekzadeh, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of lanthanum oxy-carbonate, lanthanum oxide and lanthanum hydroxide nanoparticles, *Superlattice Microst.*, 2015, **77**, 295-304.
 20. Z. Lu, T. Wanjun, Synthesis and luminescence properties of Eu^{3+} -activated $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)(\text{WO}_4)$ phosphor, *Ceram. Int.*, 2012, **38**, 837-840.
 21. U. Rambabu, S.-D. Han, Synthesis and luminescence properties of broad band greenish-yellow emitting $\text{LnVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ and $(\text{Ln}_1, \text{Ln}_2)\text{VO}_4:\text{Bi}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}$ and Y) as down conversion phosphors, *Ceram. Int.*, 2013, **39**, 701-708.
 22. Y.H. Ma, P. Zhang, Z.Y. Zhang, X. He, Y.Y. Li, J. Zhang, L.R. Zheng, S.Q. Chu, K. Yang, Y.L. Zhao, Z.F. Chai, Origin of the different phytotoxicity and biotransformation of cerium and lanthanum oxide nanoparticles in cucumber, *Nanotoxicology*, 2015, **9**, 262-270.
 23. L.C. Gerber, N. Moser, N.A. Luechinger, W.J. Stark, R.N. Grass, Phosphate starvation as an antimicrobial strategy: the controllable toxicity of lanthanum oxide nanoparticles, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 3869-3871.
 24. B. Balusamy, Y.G. Kandhasamy, A. Senthamizhan, G. Chandrasekaran, M.S. Subramanian, S.K. Tirukalikundram, Characterization and bacterial toxicity of lanthanum oxide bulk and nanoparticles, *J. Rare Earth*, 2012, **30**, 1298-1302.
 25. Y. Li, H. Yu, P. Li, Y. Bian, Assessment the Exposure Level of Rare Earth Elements in Workers Producing Cerium, Lanthanum Oxide Ultrafine and Nanoparticles, *Biological trace element research* (2016).

26. Y. Ma, L. Kuang, X. He, W. Bai, Y. Ding, Z. Zhang, Y. Zhao, Z. Chai, Effects of rare earth oxide nanoparticles on root elongation of plants, *Chemosphere* 78(3) (2010) 273-9.
27. R. Li, Z. Ji, C.H. Chang, D.R. Dunphy, X. Cai, H. Meng, H. Zhang, B. Sun, X. Wang, J. Dong, S. Lin, M. Wang, Y.P. Liao, C.J. Brinker, A. Nel, T. Xia, Surface interactions with compartmentalized cellular phosphates explain rare earth oxide nanoparticle hazard and provide opportunities for safer design, *Acs Nano* 8(2) (2014) 1771-83.
28. A.R. Donovan, C.D. Adams, Y. Ma, C. Stephan, T. Eichholz, H. Shi, Detection of zinc oxide and cerium dioxide nanoparticles during drinking water treatment by rapid single particle ICPMS methods, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2016, **408**, 1-9.
29. M. Hadioui, C. Peyrot, K.J. Wilkinson, Improvements to Single Particle ICPMS by the Online Coupling of Ion Exchange Resins, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 4668-4674.
30. M.D. Montano, H.R. Badiei, S. Bazargan, J.F. Ranville, Improvements in the detection and characterization of engineered nanoparticles using spICPMS with microsecond dwell times, *Environ. Sci.: Nano*, 2014, **1**, 338-346.
31. A. Hineman, C. Stephan, Effect of dwell time on single particle inductively coupled plasma mass spectrometry data acquisition quality, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2014, **29**, 1252-1257.
32. J.Y. Liu, R.H. Hurt, Ion Release Kinetics and Particle Persistence in Aqueous Nano-Silver Colloids, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**, 2169-2175.
33. M. Hadioui, S. Leclerc, K.J. Wilkinson, Multimethod quantification of Ag⁺ release from nanosilver, *Talanta*, 2013, **105**, 15-19.
34. N. Belzile, R.R.D. Vitre, A. Tessier, In situ collection of diagenetic iron and manganese oxyhydroxides from natural sediments, *Nature*, 1989, **340**, 376-377.
35. E.M. Thurman, *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, 1985.

3.7. Supporting Material

3.7.1. TEM images

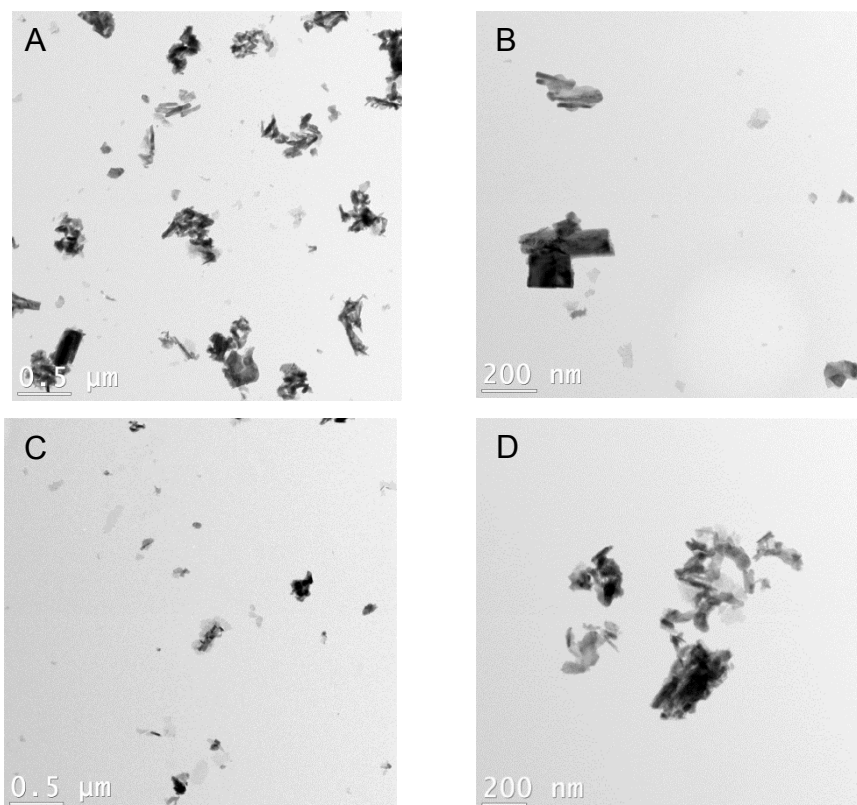


Figure 3.6 TEM images of a **A** and **B** 17 mg L⁻¹ suspension of La₂O₃ NP either freshly prepared or **C** and **D** equilibrated for 24 hours before analysis.

3.7.2. Optimization of the dwell time

In spite of an instrument capability to run at dwell times as short as 10 μs, a dwell time of 500 μs was set for this work. Indeed, signal acquisition on highly stable and well-characterized suspensions of 60 nm gold showed that the use of very short dwell times could lead to signal fragments of very low intensity (1-3 counts) that could be erroneously integrated as not being a particle sub-event. As shown in **Figure 3.7**, the frequency of the sub-events (particle signals isolated from the tails of a particle event) became significant for dwell times that were shorter than 100 μs, resulting in an overestimation of particle number. On the other

hand, if the isolated sub-events were not counted, there was a loss in particle mass, leading to an underestimation of particle size. For dwell times longer than 100 μs , these variations were practically non-existent. Even though the sensitivity of lanthanum was 4 times higher than that of gold (ca. 10 cps/ppt for Au and 40 cps/ppt for La), under the conditions used for this study, we considered it to be safer choice to perform SP-ICPMS analyses using a 500 μs dwell time.

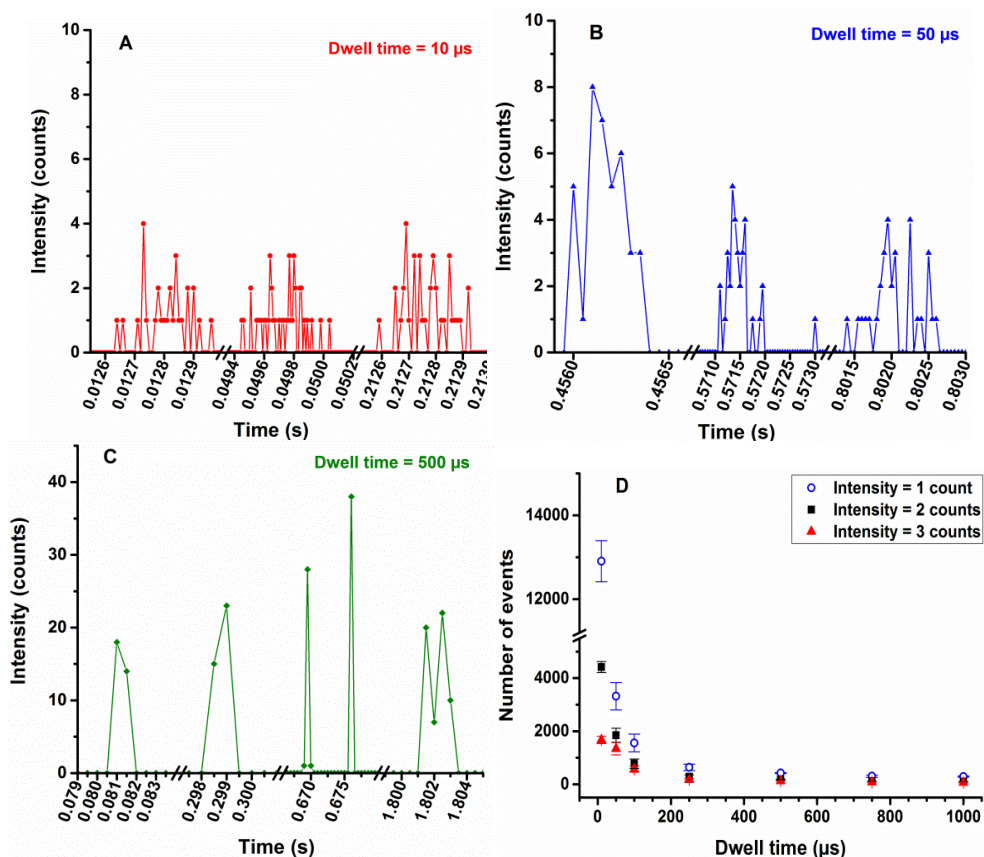


Figure 3.7 Signal intensity of adjacent events (zoom-in of time scan) measured for different dwell times: **A** 10 μs , **B** 50 μs and **C** 500 μs , and **D** number of events of very low signal intensity as a function of dwell time. Measurements were performed on a suspension of Au NP (NIST-8013 CRM, 100 ng L⁻¹, 60 nm nominal size) in fast scan mode.

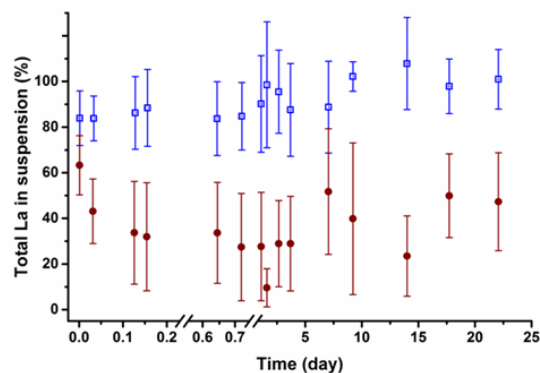


Figure 3.8 Proportion of total lanthanum remaining in suspension as a function of time for an initial concentration of 0.8 to 1.1 $\mu\text{g La L}^{-1}$. La_2O_3 NP suspensions were stored in (□) polypropylene tubes and (●) fluorinated ethylene propylene bottles. Aliquots was sampled and acidified at each time point. Results were normalized to the total concentration of La, obtained for a solution that was acidified in its initial container (i.e. ii/i, **Table 3.1**).

3.7.3. Sample introduction system

The various configurations of the sample introduction system used in this work are shown in **Figure 3.9**.

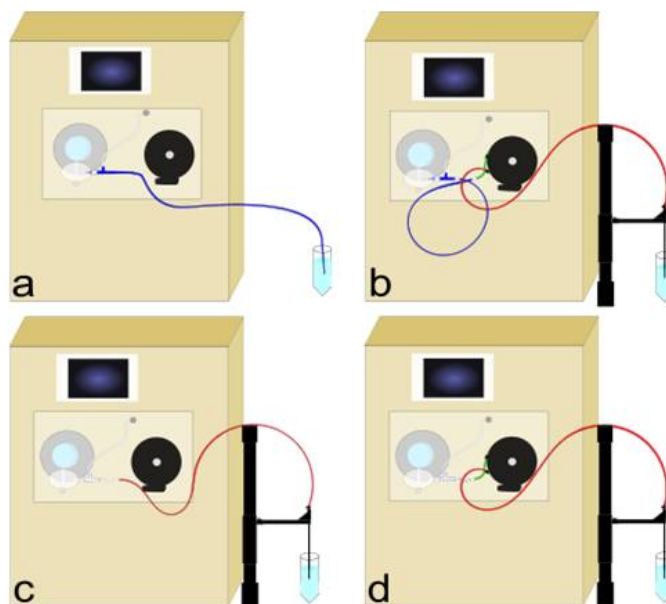


Figure 3.9 Various configurations of the sample introduction system: **a** PFA nebulizer (self-aspirating mode); **b** Auto-sampler 1: PFA nebulizer connected by a peristaltic pump (PVC tubing) to 60 cm of PFA capillary tubing (0.5 mm internal diameter); **c** Auto-sampler 2: concentric glass nebulizer connected directly to 60 cm of PFA capillary tubing (self-aspirating mode) and **d** Auto-sampler 3: concentric glass nebulizer connected to 60 cm of PFA capillary tubing via peristaltic pump PVC tubing.

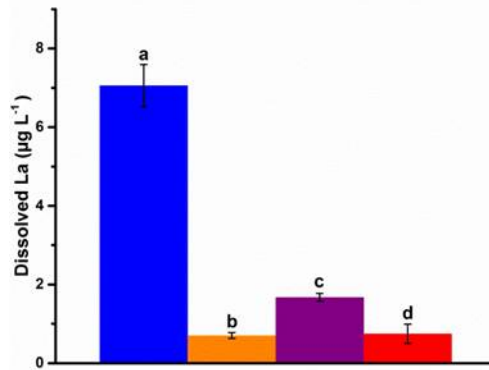


Figure 3.10 Concentration of dissolved La obtained with SP-ICPMS analysis for a solution of ionic La ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) using different configurations of the sample introduction system, as given in **Figure 3.9**. Solutions were prepared and stored in polypropylene tubes for one day before analysis.

3.7.4. Examples of raw intensity plots and particle size distributions

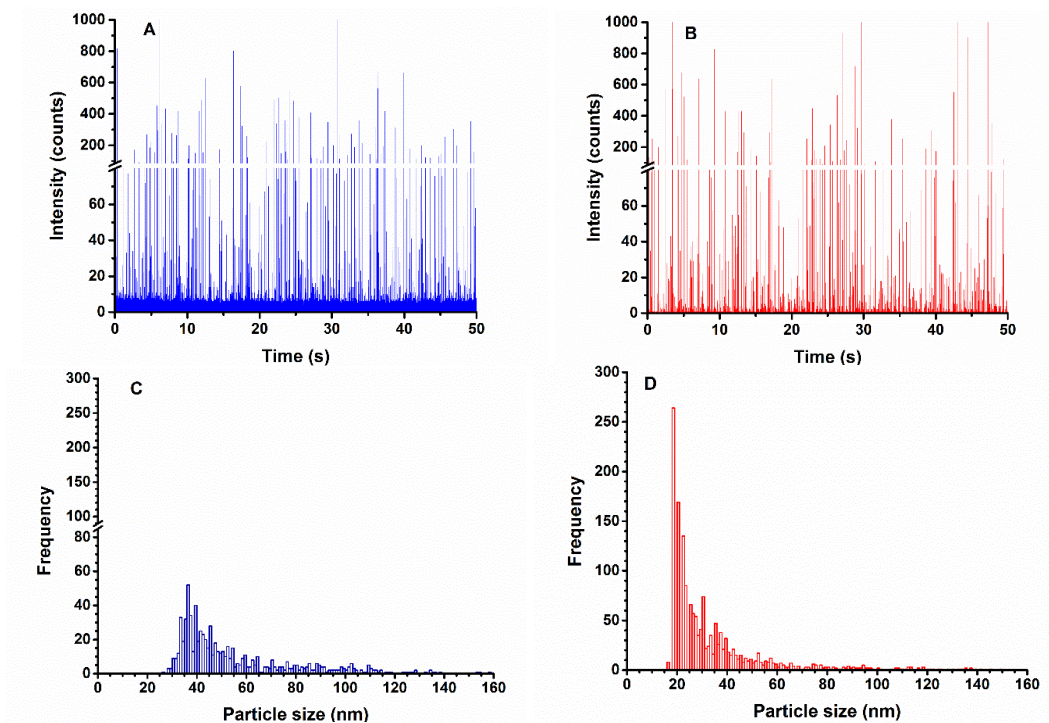


Figure 3.11 Time resolved signal and particle size distribution for a suspension of La_2O_3 NP ($1.34 \mu\text{g L}^{-1}$ total La), stored for 1 day in polypropylene (PP) tubes and analyzed by SP-ICPMS **A** and **C** without and **B** and **D** with a coupled ion-exchange column (Chelex100 100 resin).

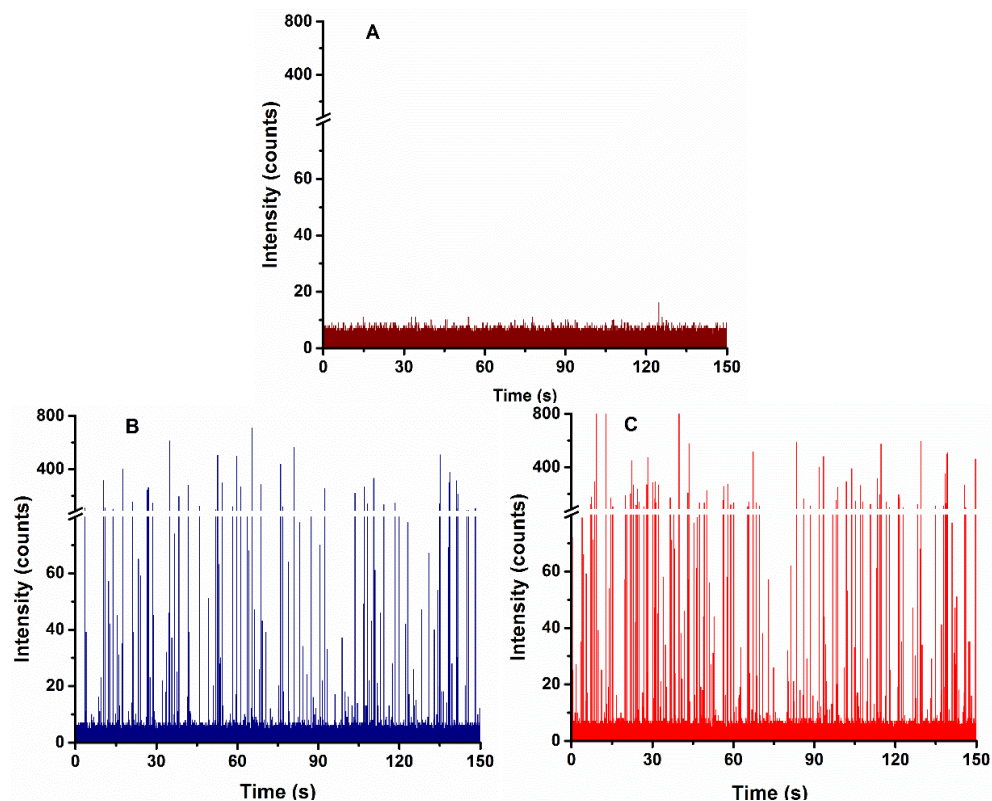


Figure 3.12 Raw intensity plot obtained from SP-ICPMS analyses of a La_2O_3 NP suspension that was stored for 24 hours at room temperature in PP containers in the presence of 3.5 mg L^{-1} of an aquatic fulvic acid (Suwannee River fulvic acid standard I). **A** acidified sample in 1% HNO_3 ; **B** non-acidified sample; **C** same non-acidified sample as **B** but analyzed using SP-ICPMS after passage through an ion exchange column. The total concentration of La was $101.2 \pm 0.4 \text{ ng L}^{-1}$.

3.7.5. Statistics

In order to weigh the significance of differences in the observed variations of the different parameters (size, dissolved La and particle concentrations), statistics were conducted on all data as shown by **Figures 3.13-3.17**. One-way analysis of variance (1-way ANOVA) was performed, in preference to multiple t-tests in order to minimize the chance in committing type I errors. Means comparison plots using Tukey Test for **Figures 3.8, 3.1, 3.3A, 3.3B** and **3.4** are provided in **Figures 3.13-3.17**. In **Figures 3.13-3.16**, mean values of each parameter (total La in suspension, average particle size, proportions of dissolved La and La_2O_3 NP) for each type of container (PP and FEP) were compared for the different equilibration times. Differences in mean values for the four configurations of the sample introduction system are

shown in **Figure 3.17** (A', B' and C'). Statistical differences between PP and FEP containers for each data point in **Figures 3.1, 3.3A, 3.3B** and **3.8** are given in **Table 3.4**. The reliability of the one way ANOVA depends on the normality of data distribution and equal variance. However, in several cases, data were not significantly (at the 5% level) drawn from normally distributed values (mainly due to the small number of replicates (=3) and the relatively large variance). Therefore, non-parametric statistics (herein Kruskal-Wallis ANOVA) were conducted. An example of the results obtained using non-parametric tests for **Figure 3.4** is given in **Table 3.5**. We discuss here only the case of **Figure 3.4** but a similar statistical discussion could be provided for all data. In the case of **Figure 3.4A**, the test of homogeneity of variance (absolute deviations) led to a p-value of 0.042, indicating that the mean concentrations of dissolved La for the four configurations (a, b, c and d) were significantly different at the 0.05 level. This was confirmed by the overall ANOVA as well as from the p-value of $3.3e-11$, which was much smaller than 0.05. Even though the normality test was rejected for configuration d (at 5% level), one can rely on the ANOVA conclusions that can be drawn directly from **Figure 3.3A**, without statistics. Additionally, non-parametric tests led to the same conclusion (see **Table 3.5**). The normality test was rejected for the b configuration in **Figure 3.4B**, but Levene's test (absolute deviations) gave a p-value of 0.35 higher, indicating that the groups (configurations a, b, c and d) had equal variance at the 0.05 level. On the other hand, a p-value of 0.033 (>0.05) was obtained for the overall ANOVA test. This is an indication that the mean values of particle concentrations obtained for the four configurations were not significantly different at the 0.05 level. A similar conclusion can be drawn from nonparametric statistics (**Table 3.5**) as well as directly from **Figure 3.3B**, with reasonable confidence. The normality test was accepted only for the b configuration in the case of **Figure 3.4C**. A p-value of $7.3e^{-4}$ resulting from the overall ANOVA indicated that at least two mean values were significantly different. The means comparison using the Tukey test showed that the mean particle size for the configuration c was significantly different from the three others (a, b and d), a conclusion that was confirmed by non-parametric statistics (Kruskal-Wallis ANOVA) as shown in **Table 3.5**.

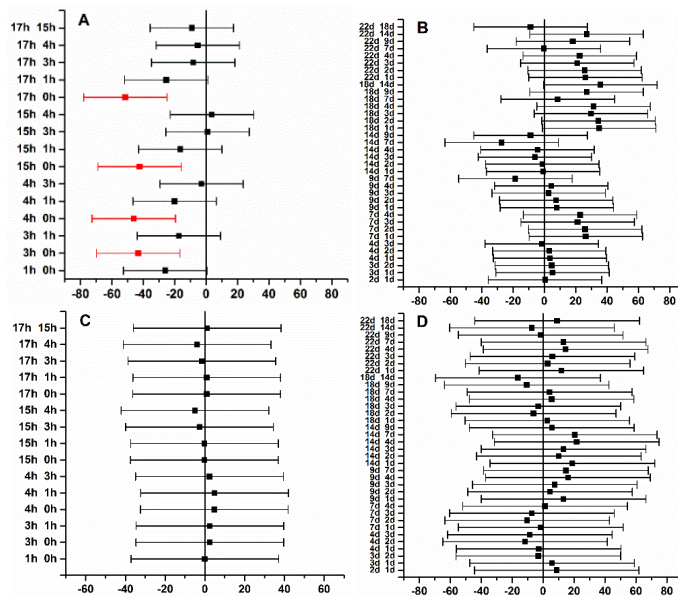


Figure 3.13 One-way ANOVA for **Figure 3.8** (proportion of total lanthanum remaining in suspension as a function of time for a suspension of La_2O_3 NP stored in polypropylene tubes and (fluorinated ethylene propylene bottles): means comparison using Tukey Test for **A** and **B** FEP and **C** and **D** PP containers. Black squares indicated that differences were not significant, whereas red points indicated a significant difference at the 5% level.

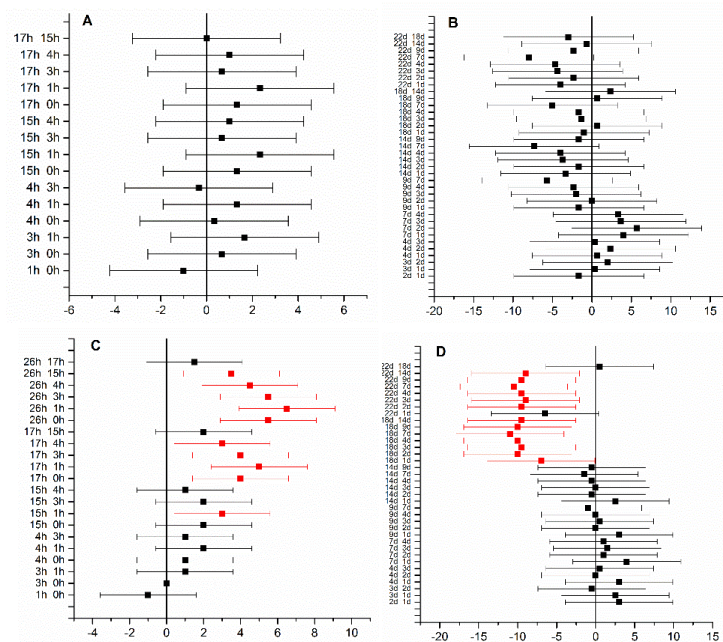


Figure 3.14 One-way ANOVA for **Figure 3.1** (Effect of time and container material on average particle size for a suspension of La_2O_3 NP stored in polypropylene (PP) tubes and fluorinated ethylene propylene (FEP) bottles): means comparison using Tukey Test for **A** and **B** FEP and **C** and **D** PP. Black squares indicated that differences were not significant whereas red points indicated a significant difference at the 5% level.

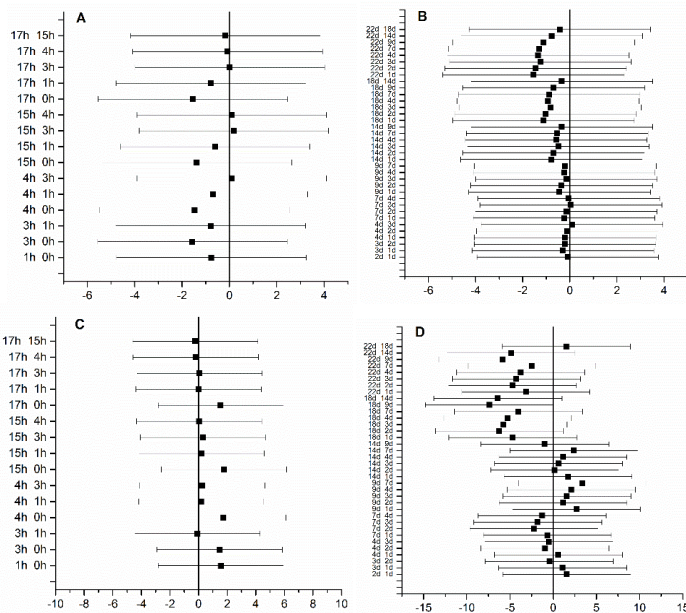


Figure 3.15 One-way ANOVA for **Figure 3.3A** (effect of time and container material on measurements of total dissolved La in a suspension of La_2O_3 NP stored in polypropylene (PP) tubes and fluorinated ethylene propylene (FEP) bottles): means comparison using Tukey Test for **A** and **B** FEP and **C** and **D** PP. Black squares indicated that there were no significant differences at the 5% level.

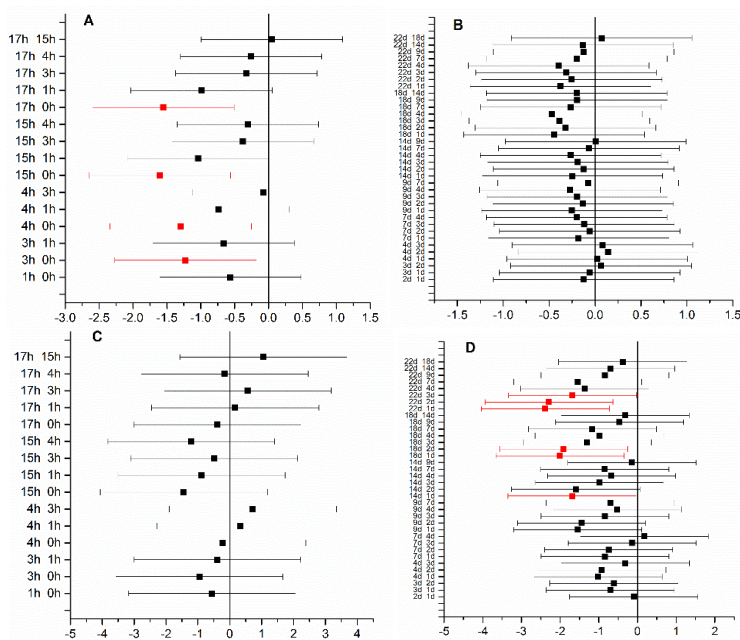


Figure 3.16 One-way ANOVA for **Figure 3.3B** (effect of time and container material on measurements of La_2O_3 NP in a suspension of La_2O_3 NP stored in polypropylene (PP) tubes and fluorinated ethylene propylene (FEP) bottles): means comparison using Tukey Test for **A** and **B** FEP and **C** and **D** PP. Black squares indicated that there were no significant differences whereas red points indicated significant differences at the 5% level.

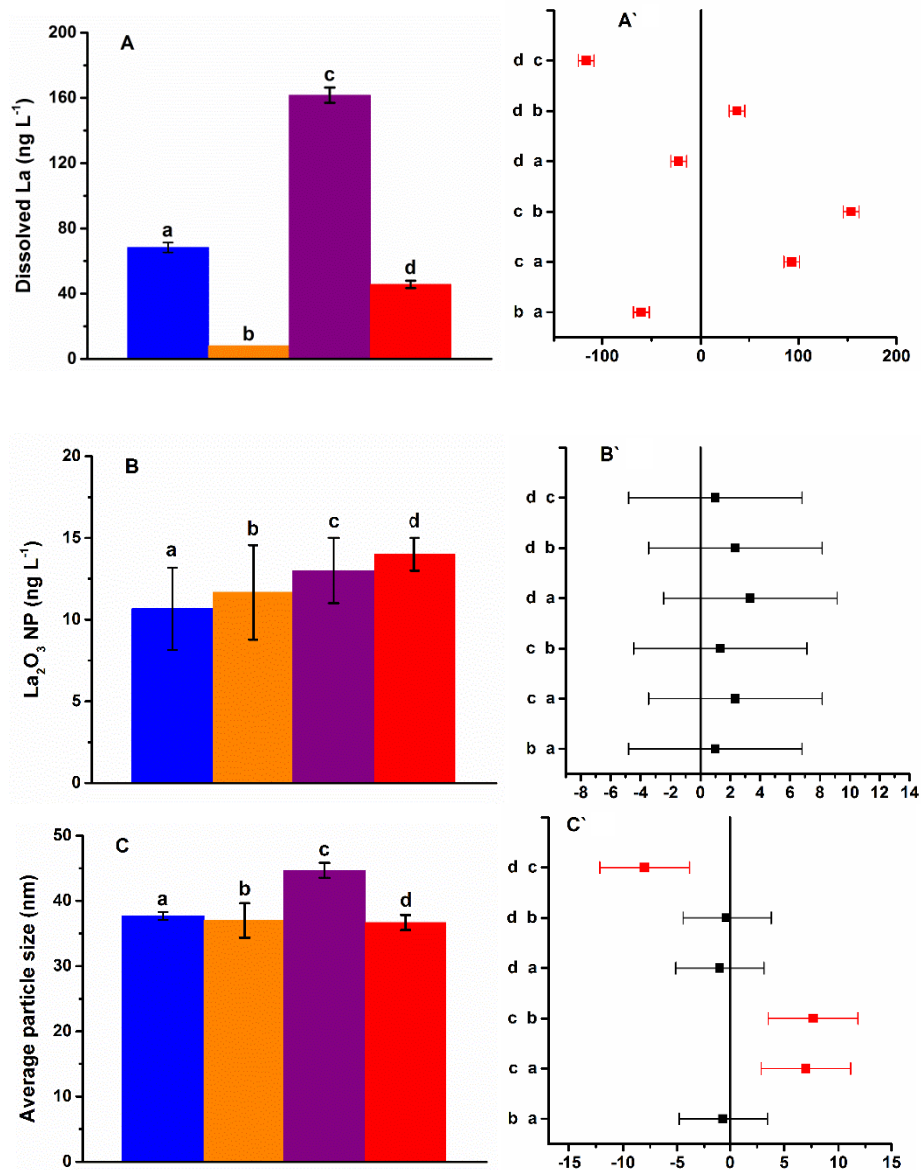


Figure 3.17 **A** Measured concentrations of dissolved lanthanum; **B** Measured concentrations of La₂O₃ NP; **C** Average NP sizes for a suspension of La₂O₃ NP (322 ng L⁻¹ total La). Samples were stored in polypropylene (PP) tubes. **A'**, **B'** and **C'** are corresponding means comparison using Tukey Test. Black squares indicated that there were no significant differences whereas red ones indicated a significant difference at the 5% level. Measured concentrations were obtained using different configurations of the introduction system as described in

Figure 3.9.

Table 3.4 Means comparisons PP-FEP for **Figures 3.1, 3.3 and 3.8.**

Time	Figure 3.1		Figure 3.3A		Figure 3.3B		Figure 3.8	
	P-value	Difference at 5% level	P-value	Difference at 5% level	P-value	Difference at 5% level	P-value	Difference at 5% level
0h	0.028	SD*	0.255	NSD	0.441	NSD	0.111	NSD
1h	0.401	NSD**	0.031	SD	0.355	NSD	0.006	SD
3h	0.239	NSD	0.050	NSD	0.069	NSD	0.009	SD
4h	0.104	NSD	0.047	SD	0.068	NSD	0.009	SD
15h	0.104	NSD	0.114	NSD	0.064	NSD	0.016	SD
17h	0.021	SD	0.068	NSD	0.011	SD	0.006	SD
26h	0.013	SD	0.017	SD	0.083	NSD	0.014	SD
38h	0.000	SD	0.022	SD	0.001	SD	0.023	SD
3d	0.067	NSD	0.019	SD	0.017	SD	0.010	SD
4d	0.077	NSD	0.016	SD	0.123	NSD	0.016	SD
7d	0.272	NSD	0.009	SD	0.204	NSD	0.042	SD
9d	0.028	SD	0.009	SD	0.109	NSD	0.001	SD
14d	0.014	SD	0.004	SD	0.583	NSD	0.006	SD
18d	0.647	NSD	0.012	SD	0.485	NSD	0.060	NSD
22d	0.555	NSD	0.001	SD	0.187	NSD	0.011	SD

**SD: significantly different; **NSD: not significantly different*

Table 3.5 Non-parametric statistics (Kruskal-Wallis ANOVA) for **Figure 3.4.**

Compared configurations of the introduction system	Figure 3.4A		Figure 3.4B		Figure 3.4C	
	p-value	Difference at 5% level	p-value	Difference at 5% level	p-value	Difference at 5% level
a - b	0.037	SD*	0.825	NSD**	0.507	NSD
a - c	0.050	SD	0.261	NSD	0.043	SD
a - d	0.046	SD	0.077	NSD	0.239	NSD
b - c	0.037	SD	0.369	NSD	0.046	SD
b - d	0.034	SD	0.369	NSD	0.817	NSD
c - d	0.046	SD	0.500	NSD	0.043	SD

**SD: significantly different; **NSD: not significantly different*

3.7.6. Role of software on NP signal

To the best of our knowledge, **there is no algorithm that is able to isolate the signal of a very small particle which is “physically” overlapping with the continuous signal of dissolved analyte.** In our work, we always use multiple algorithms (including our own software) before drawing conclusions. For example, in the following table, results obtained by Syngistix (Syn) and NuQuant (NQ) (a fundamentally different algorithm based upon chromatography) are compared for a data set that was acquired by SP-ICPMS and IEC-SP-ICPMS. There was only a small difference in the number of detected peaks and in the determination of the transport efficiency (which may explain why more peaks were observed using Syngistix while a higher concentration of NP was determined with NuQuant). Nonetheless, very similar values of dissolved metal and average particle sizes (the key points in this paper) were obtained using both algorithms.

Table 3.6 Comparison of two software algorithms for data treatment.

	Number of peaks		Average NP diameter (nm)		NP mL ⁻¹		Diss. Conc. (ng L ⁻¹)	
	NQ	Syn	NQ	Syn	NQ	Syn	NQ	Syn
Fig 3.4A (SP-ICPMS)	667	756	55.1	55.4	43100	40500	106.1	100.3
Fig 3.4B (IEC-SP-ICPMS)	1439	1661	35.3	34.9	92860	89053	2.6	1.8

4. Quantification de nanomatériaux de ZnO et d'autres colloïdes contenant du zinc dans les eaux naturelles par l'analyse par ICPMS en mode particule unique en haute sensibilité.

Les résultats présentés dans ce chapitre abordent l'application de la méthode développée lors de ce projet de maîtrise pour la détection des ZnO NP par SP-ICPMS à des échantillons d'eau naturels. Ainsi, la détection de ZnO NP ajoutées à une eau de rivière a été effectuée avec l'utilisation de la résine Chelex100, et les particules naturelles contenant du Zn présentes dans l'eau de rivière ainsi que dans un échantillon de pluie ont également été caractérisées par cette méthode.

Tout le travail en laboratoire ainsi que le traitement des résultats bruts (sauf quelques quantifications de métaux totaux) ont été effectués par l'auteure de ce mémoire. Il est à noter que certains résultats présentés au chapitre 2 sont repris intégralement dans l'article. L'interprétation des résultats, la rédaction et la révision de cet article ont été effectuées en collaboration entre l'auteure de ce mémoire et les co-auteurs de l'article.

L'article et l'information supplémentaire ont été soumis au journal Talanta le 20 décembre 2018 sous la référence suivante :

Fréchette-Viens, L., Hadioui, M., Wilkinson, K. J., Quantification of ZnO Nanoparticles and other Zn Containing Colloids in Natural Waters Using a High Sensitivity Single Particle ICPMS, Talanta, 2018 [manuscrit soumis pour publication].

Quantification of ZnO Nanoparticles and other Zn Containing Colloids in Natural Waters Using a High Sensitivity Single Particle ICPMS

Laurie Fréchette-Viens, Madjid Hadioui and Kevin J. Wilkinson*

*email of corresponding author: kj.wilkinson@umontreal.ca

Department of Chemistry, University of Montreal, C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, QC H3C 3J7 Canada.

KEYWORDS. Zinc oxide, Single Particle ICPMS, Ion-Exchange, Nanoparticles, Colloids, Natural waters.

4.1. Abstract

Inductively coupled plasma mass spectrometry in single particle mode (SP-ICPMS) is becoming a powerful tool of choice for the quantification and characterization of metallic nanoparticles (NP) at very low concentrations. Nonetheless, this technique has relatively high size detection limits for highly soluble nanoparticles (e.g. ZnO, CuO) or NP that are measured in the presence of high background concentrations of dissolved metal. In order to evaluate whether SP-ICPMS could be used to measure a soluble NP under environmentally relevant conditions, an ion-exchange column (IEC) was coupled to a highly-sensitive sector-field ICPMS (IEC-SP-ICPMS) and used to detect both spiked ZnO NP and natural Zn containing colloids in natural waters. The use of an ion exchange column, short dwell times (50 μ s) and a high sensitivity instrument lowered the size detection limit for the measurement of ZnO NP to ca. 8.2 nm in pure water, 14.3 nm in a river water (Yamaska) and 17.7 nm in rainwater. IEC-SP-ICPMS measured ca. $1.7 \times 10^5 \text{ mL}^{-1}$ zinc containing particles in the Yamaska river water and ca. $1.0 \times 10^5 \text{ mL}^{-1}$ zinc containing particles in a local rainwater.

4.2. Introduction

The production of engineered nanomaterials is continuously increasing, although knowledge of their impact on human health and environmental systems remains incomplete. Indeed, the vast majority of data on the concentrations of nanoparticles (NP) in the environment have been generated by modelling estimates [1-4], some of which predicted concentrations that are already at critical levels for some aquatic organisms [2]. Nonetheless, the models are currently limited by a lack of input data on NP concentrations but also the persistence and aging of NP under environmentally realistic conditions (low concentrations, complex matrices). One of the main difficulties to a rigorous assessment of environmental risk (exposure, persistence, fate) is the reliable and sensitive measurement of NP in environmental media.

NP suspensions are complex and dynamic colloidal systems with agglomeration and dissolution occurring simultaneously [5-8] and on relatively short time scales. Although some authors have measured the fate of NP at high concentrations [9-14], these findings, while mechanistically interesting, cannot be directly applied to natural samples where NP are expected to be present at very low concentrations. Indeed, the dissolution, oxidation and agglomeration of NP depend upon their concentrations [15-17], with generally more particle dissolution and less agglomeration (or heteroaggregation) occurring at low concentrations. Unfortunately, most of the commonly used techniques for characterizing NP are neither sufficiently selective nor sensitive (e.g. dynamic light scattering, nanoparticle tracking analysis), or are extremely time consuming (e.g. scanning or transmission electron microscopy) [18, 19] to be used for the detection and quantification of nanoparticles under environmentally relevant conditions. To date, only ICPMS (inductively coupled plasma mass spectrometry) based techniques have been shown to be sensitive enough to measure the low concentrations (down to parts per trillion) that would be expected for many of the engineered NP expected to be found in the environment. Indeed, hyphenated techniques such as field flow fractionation (FFF)-ICPMS and hydrodynamic chromatography (HDC)-ICPMS have been used to measure NP in complex natural matrices [20-24]. However, during the separation

(HDC, FFF) step, samples may undergo some dilution/concentration, potentially modifying the NP fate.

Single particle ICPMS (SP-ICPMS) [25] is an extremely sensitive technique that is amenable to the detection and characterization of low concentrations of NP in natural samples [26, 27]. It is based on the rapid (μs -ms) collection of the transient ICPMS signal, which allows one to distinguish between dissolved metal (constant low intensity signal) and NP (spikes of higher intensity). Since measured NP masses can be related to a particle diameter based upon an assumed shape and particle density, a size distribution and concentrations of the dissolved and NP fractions can be quantitatively evaluated, without the need for separation [25, 28, 29]. The main limitations of SP-ICPMS have been its ability to measure the smallest NP sizes [30] and to quantitatively distinguish between NP and dissolved metals. However, recent improvements in both instrumentation and data processing algorithms have resulted in a lowering of the minimal detectable particle sizes, a better discrimination between dissolved metal and NP and more confidence in particle size distributions [31-33].

Although ZnO NP are among the most used NP in the industry [2], only a few studies have focussed on their detection in the environment [34, 35]. For SP-ICPMS, the high dissolution of the ZnO NP in aqueous media [36-38] makes it very difficult to distinguish between NP events and the background signal due to dissolved metal. Previously, we were able to improve the signal to noise by decreasing the dissolved metal through the coupling of an ion-exchange column (IEC) to the SP-ICPMS (IEC-SP-ICPMS) [35, 39]. In this paper, the size detection limits (SDL, **Equation 4.1**) of ZnO NP were lowered even further by simultaneously combining several strategies: (i) the use of an IEC (lowers background); (ii) the use of a magnetic sector ICPMS (increases sensitivity); (iii) the use of very short ($50 \mu\text{s}$) dwell times (increases signal:noise) [40]; and (iv) the use of a desolvating system for sample introduction (increases sensitivity and transport efficiency). The aim was to develop a sensitive and robust technique that could be used to detect and quantify ZnO NP in natural waters. The optimized technique was first demonstrated for low concentrations of ZnO NP

spiked into ultrapure (Milli-Q) and river waters and then for natural Zn-containing NP in natural river and rainwaters. Although the study was focused on ZnO NP, the optimized technique is also suitable for the detection of other soluble nanoparticles such as Ag and CuO.

4.3. Material and methods

4.3.1. Polymerware

All tubes and pipette tips were soaked in 2% HNO₃ for at least 24 h, rinsed seven times with Milli-Q water and then dried under laminar flow. Pipette tips were rinsed once with test solutions prior to use. Polypropylene (PP, Fisher Scientific) tubes (15 and 50 mL) were used in order to reduce adsorptive losses [41].

4.3.2. ZnO NP suspensions

Uncoated 30 nm zinc oxide NP were purchased in nanopowder form (99 %) from Nanostructured & Amorphous Materials Inc. (5811HT). River water was collected from the Yamaska River on January 30th and March 20th 2018 in Saint-Hyacinthe (QC, Canada). Samples were collected in acid-washed and Milli-Q water rinsed fluorinated ethylene propylene (FEP) bottles at a depth of 30 cm, 2 m from the shore. Rainwater samples were collected in plastic (HDPE) bottles on October 24th, 2017 on the University of Montreal (45.5036400, -73.6158228, QC, Canada) campus. Water samples were stored at 4°C until analysis (within 24 h). The main physicochemical parameters of the natural waters, measured before and after filtration, are provided in Table S1.

For experiments where ZnO NP were spiked into the waters, 3 mg of ZnO powder were first suspended in 40 mL of ultrapure (Milli-Q) water ($R > 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$; total organic carbon $< 2 \mu\text{g L}^{-1}$) or 0.2 μm of filtered Yamaska river water. Suspensions were vortexed (10 s) and then alternatively sonicated (5 min.) and vortexed (2x). Small pieces of ice were

added to the ultrasonic bath to avoid sample heating. NP stock solutions were then diluted to a suitable concentration, covered with aluminium foil in order to minimize the impact of light [42] and left to stabilize for 24 h at room temperature (20 ± 2 °C), prior to analysis.

4.3.3. Ion-exchange column (IEC)

An analytical grade Chelex 100 resin (50–100 mesh, Sigma-Aldrich) was used to decrease dissolved Zn concentrations in the samples. Prior to use, the resin was packed in a 1 mL plastic cartridge between two polyethylene frits (Sigma-Aldrich) and washed with 1.5 M HNO₃ (ACS plus 70 %, Fisher Scientific). The resin was then thoroughly rinsed with Milli-Q water to remove excess acid, converted to its Na⁺ form using 0.1 M NaOH ($\geq 98\%$, Acros Organics) and abundantly rinsed with Milli-Q water. The use of the Chelex 100 resin in its sodium form prevents pH variations that would be possible for the H⁺ form of the resin due to ion exchange. The purity of each IEC was verified by blank measurements prior to NP analysis.

4.3.4. SP-ICPMS analysis and data processing

All analyses were performed on an AttoM ES ICPMS (Nu Instruments, UK) at low resolution (300) using fast scan single ion acquisition [43, 44]. Sector-field instruments have a higher ion transmission efficiency [31, 44], which results in a better sensitivity when compared to quadruple based instruments [45]. To reduce the impact of interferences (**Table 4.3**), ⁶⁶Zn was monitored. Sample introduction occurred via a quartz cyclonic spray chamber cooled to 4 °C and a concentric glass nebulizer (type C, Meinhard) at 0.45 mL min⁻¹. An Apex Omega desolvator (Elemental Scientific) was used for some experiments. In those cases, the sample was nebulized in a spray chamber heated to 140 °C before condensation at 3 °C and passage through a porous membrane at 160 °C. Argon was used as both the membrane sweep gas (6-8 L min⁻¹) and as the nebulizer gas (0.7-1.0 L min⁻¹). No additional carrier gas was required.

When the IEC was used, the sample was first flushed through the resin at 0.39 mL min^{-1} , collected into a 15 mL PP tube for six minutes, then immediately analyzed by SP-ICPMS. This offline procedure was used to reduce analysis time and minimize carryover by facilitating the washing of the sample introduction system with nitric acid and the rinsing of the IEC with Milli-Q water after every sample. A Milli-Q water sample was then analyzed in order to monitor any potential memory effects. Furthermore, in order to reduce the impact of adsorptive losses, the first 3 min. of SP-ICPMS data were systematically ignored in order to allow time for the ionic Zn to equilibrate with the sample introduction system. For each sample, data were acquired in triplicate, using a dwell time of $50 \mu\text{s}$ and an acquisition time of 25 s. In addition, unless otherwise specified, three independently prepared samples were measured.

The sensitivity (the signal intensity produced by a known concentration of metal) of the instrument was determined from a calibration with ionic zinc standards (High Purity Standards 100068-1) and quality control standards (SCP Science 140-102-041) that were diluted into 2% ultra trace HNO_3 . A suspension of ultra-uniform 30 nm gold nanoparticles (NanoComposix, AUXU30-1M), prepared daily at 20 ng L^{-1} , was used to determine the transport efficiency (TE) [29], which is determined from the ratio of the number of detected to injected nanoparticles. Particle number concentrations were also verified for the NIST 8013 reference material (60 nm Au NP) in order to confirm TE calculations. Finally, in order to validate the accuracy of TE, silver NP (NanoXact AGCN20-25M, lot number ECP1691, NanoComposix) with a known particle size (20 nm) were measured using the measured TE and an ionic calibration with Ag standards (High Purity Standards 100068-1).

SP-ICPMS data were processed using NuQuant software version 2.1 [31]. The details of data processing have been given by Shaw et al. [31]. In summary, peaks related to NP were detected by using a rolling search window in which an algorithm searches smoothed data for peak maxima with respect to pre- and post- inflection points that are above background levels. Identified peaks are then integrated between the inflection points and by subtracting

background intensities. The post-inflection point after each peak maximum defines the start of a new rolling search window. Background concentrations of dissolved metal were determined by subtracting the peak signals from the total intensity of the detected signal. For an accurate discrimination of NP peaks from the background, all user defined signal processing parameters (i.e. smooth width, iterations, peak threshold, length of the rolling search window) were optimized for each dataset. Based on values of the full width at half maximum, coincident and erroneously counted peaks (due to fluctuations in the background) were removed from the results.

4.3.5. Phase analysis light scattering

Electrophoretic mobility measurements were performed on the ZnO NP suspensions using a Möbius light scattering instrument (Wyatt Technologies) equipped with a 532 nm laser. Five mg L⁻¹ ZnO suspensions were buffered in 5 mM of sodium 2-(N-morpholino)ethanesulfonate (MES, pH 5.5-6.5) or sodium 4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonate (HEPES, pH 7.0-9.0), prepared in Milli-Q water. Temperature was maintained at 21 °C during the analysis and the Smoluchowski model was used for the zeta potential calculations. Three replicates were measured (5x each), using an acquisition time of 15 s. Means ± standard deviations were calculated from the replicate measurements (**Figure 4.6**).

4.3.6. Transmission electronic microscopy (TEM)

TEM analyses were performed on a JEOL instrument (model JEM-2100F) using a LaB₆ electron gun operated at 200 kV. Samples were prepared on carbon coated copper electron microscopy grids (Electron Microscopy Sciences). NP sizes were evaluated 2 hours after placing a drop of 500 mg L⁻¹ ZnO NP on the Cu grid. ImageJ software was used to determine NP diameters based upon 289 particles from six TEM images (**Figure 4.7**).

For the TEM imaging of the river water samples, large aggregates and particles were first sedimented by centrifugation at 3000 RPM (1872 x g) at 4°C for 5 min. Twenty mL of the supernatant was carefully transferred into 50 mL PP tubes at the bottom of which, copper TEM grids were lightly attached to custom Teflon supports [46]. Colloidal particles were concentrated onto the TEM grids by centrifuging the supernatant a further 13 h at 4000 RPM (2496 x g). Following centrifugation, the TEM grids were carefully removed from the tubes and left to dry in an enclosed plastic box until TEM analysis could be performed.

4.4. Results and Discussion

4.4.1. Improving the size detection limits (SDL) by SP-ICPMS

In an effort to improve detection for the smallest ZnO NP, a sector-field ICPMS (SF-ICPMS), with a high sensitivity and ion transmission efficiency [44, 47], was used for this work. In our case, the sensitivity for Zn was about 26 times higher for the SF-ICPMS as compared to a Q-ICPMS (**Figure 4.8**), leading to a ~3x decrease in SDL. For some experiments, a desolvator was also used to further increase sensitivity and transport efficiency. Although the improvement due to the desolvator was variable and dependent upon the nature of the sample, in general, an additional ~5x improvement in sensitivity was obtained. Finally, dwell times in the range 20 - 500 μ s were tested in order to optimize the NP signal: noise [33, 40, 47, 48]. Over the range of 20 - 100 μ s, little variation in the size detection limit was observed (**Figure 4.9**) and thus a value of 50 μ s was used for all subsequent analysis.

The high and relatively rapid dissolution of ZnO NP in aqueous media makes their detection by SP-ICPMS extremely difficult, due to a significant overlap of the dissolved and NP signals. Indeed, in Milli-Q water, without any sample pre-treatment, only NP and aggregates/ agglomerates with signal larger than 3.5×10^6 (c.a. around 50 nm of ZnO NP) could be distinguished from the background and NP size could not be accurately estimated (**Figure 4.1A**). On the other hand, passage of the sample through the IEC resulted in the removal of nearly all of the ionic background (**Figure 4.1B**). The IEC led to a 166x decrease

in the intensity of the background resulting in the detection of 5x more NP (without IEC, nearly 80% of the ZnO NP were masked by the dissolved Zn). As reported previously [35], only a small proportion (~15%) of negatively charged ZnO NP is retained by the resin. Indeed, with these levels of background, a size detection limit of 52.7 nm was obtained without the resin, whereas size detection limits decreased to 8.2 nm when using the resin.

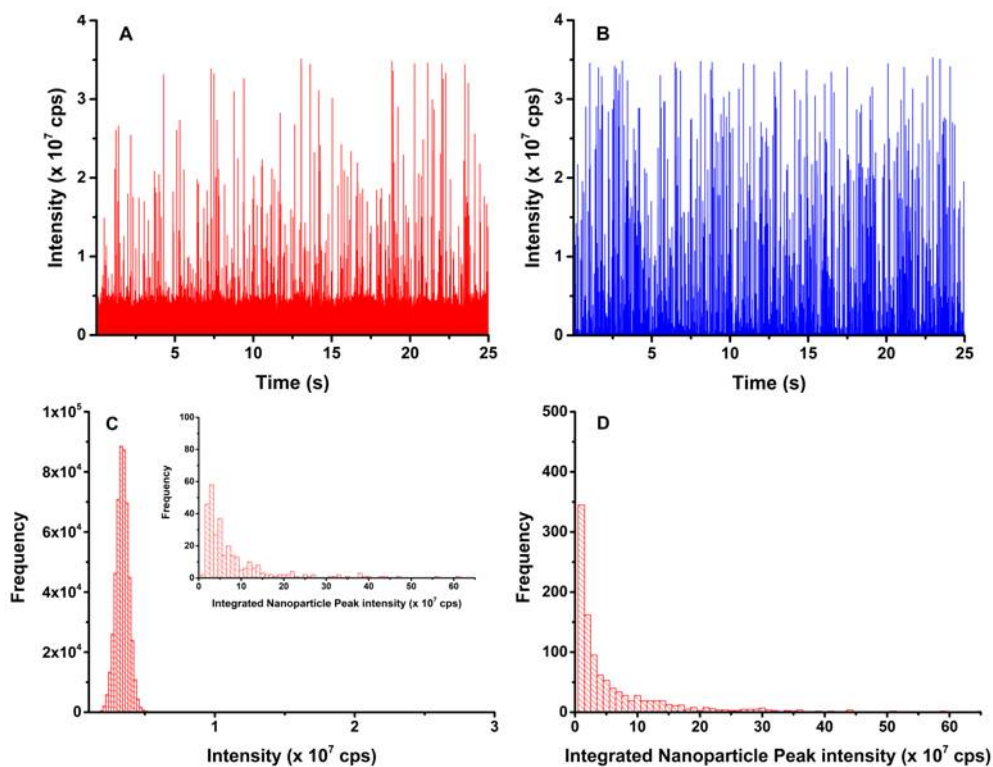


Figure 4.1 Time-resolved SP-ICPMS signal and intensity distribution for 30 nm ZnO NP ($130 \mu\text{g L}^{-1}$) spiked into Milli-Q water **A, C** without and **B, D** with the use of the Chelex resin. Background concentration (low intensity, continuous signal) of Zn was $54 \mu\text{g L}^{-1}$ in **A** and $0.4 \mu\text{g L}^{-1}$ in **B**.

4.4.2. ZnO NP spiked into a river water

For samples of filtered ($0.2 \mu\text{m}$) Yamaska river water that were spiked with the ZnO NP, stabilized for 24 h at room temperature, and then analyzed by IEC-SP-ICPMS, an average NP diameter of $77 \pm 1 \text{ nm}$ was determined (blue bars, **Figure 4.2A**). In parallel, an identical

ZnO NP spike was added to Milli-Q water as a reference sample (yellow bars, **Figure 4.2A**). The river water had a higher pH, ionic strength and natural organic matter content (**Table 4.2**) than the Milli-Q water. NP numbers and sizes were higher in the river water as compared to the Milli-Q water, which can potentially be attributed to: (i) more dissolution of the NP in the Milli-Q water; (ii) higher background in the river water due to more stable forms of dissolved zinc that could not be totally removed by the IEC; (iii) a higher SDL in the river water, which would hide the smaller NP or (iv) the presence of some ‘natural’ Zn containing particles in the river water. Points (i), (ii) and (iii) are linked given that NP dissolution will contribute to increased background levels of dissolved Zn, which will also increase the SDL. Indeed, the higher background levels of Zn in the river water resulted in an increase of the SDL from 8.2 nm in the Milli-Q water to 28.3 nm in the river water. While dissolved Zn in the Milli-Q water was largely removed by the IEC, some residual dissolved Zn remained in the river water even after passage through the IEC, which was attributed to Zn complexed with humic substances, other anionic Zn complexes or very small colloidal particles (i.e. NP below the SDL) [35, 49]. Nonetheless, the pH (pH~6 in the Milli-Q water vs. 7.9 for the river water) appeared to be the major factor responsible for the increased NP dissolution. In Milli-Q water (**Figure 4.2B**), less particle dissolution was observed when ZnO NP were spiked in higher pH solution (blue bars) as compared to pH 6 (yellow bars). Similarly, a very significant decrease in NP number was observed when the pH of the river water samples (**Figure 4.2C**) was decreased from pH 7.9 (blue bars) to 6.8 (yellow bars). Comparison of the **Figures 4.2B** and **4.2C** indicate that at same pH (7.8-7.9), more NP were detected in the Milli-Q water as compared to the river water. Such a result could be attributed to increased agglomeration due either to the presence of the natural organic matter or the higher ionic strength of the natural water.

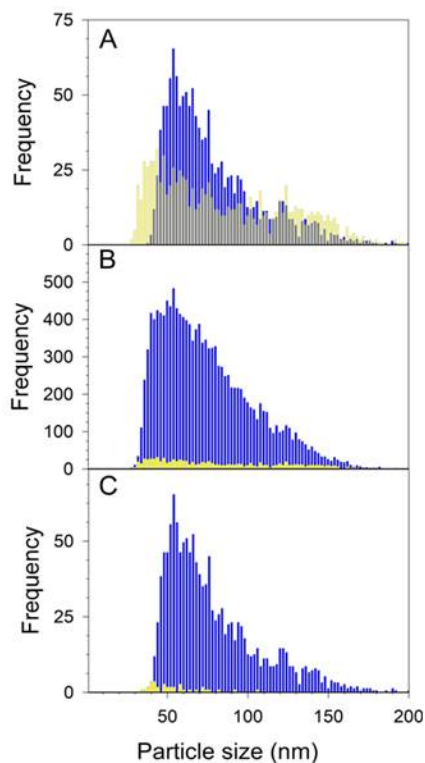


Figure 4.2 **A** Size distributions obtained after a spike of $130 \mu\text{g L}^{-1}$ of ZnO NP in deionized water (yellow bars) or filtered river water (blue bars). **B** Size distributions in Milli-Q water with (blue bars, pH 7.8) or without pH adjustment (yellow bars, pH 5.6). **C** Size distributions in filtered river water with (yellow bars, pH 6.8) or without pH adjustment (blue bars, pH 7.9).

Finally, two experiments were performed to validate the observation of higher numbers of detected NP in the river water and to confirm that they resulted from the spiked ZnO NP (as opposed to pre-existing or natural NP). First, an unspiked, filtered ($0.2 \mu\text{m}$) river sample was analyzed by SP-ICPMS, with and without the Chelex 100 resin. In both cases, only a small number of Zn-containing particles were detected in the filtered river water ($<2500 \text{ particles mL}^{-1}$) as compared to $1.37 \times 10^6 \text{ particles mL}^{-1}$ when $130 \mu\text{g L}^{-1}$ of ZnO NP was added to the sample. Second, ZnO NP spiked into the river water and Milli-Q water were analyzed without the use of the ion exchange resin by simply diluting (10x) the sample in Milli-Q water prior to its immediate analysis. Under these conditions, a SDL of $37 \pm 1 \text{ nm}$ was obtained for both samples. Analysis of the diluted samples (**Table 4.1**) gave roughly the same result as those obtained using the ion exchange resin on non-diluted samples, i.e. about 14x more NP were observed in the river water as compared to the Milli-Q water. Also, similar values for the

mean NP diameters were obtained (IEC-SP-ICPMS: 85 ± 2 nm in Milli-Q water; 77 ± 1 nm in Yamaska River water; **Figure 4.2A**). The observation that the NP were significantly larger than both the nominal NP diameter and the SDL is a clear indication that agglomeration/heteroaggregation of the NP was occurring in the river water. Indeed, when spiked, non-diluted, river samples were re-analysed by IEC-SP-ICPMS 12 h after their first analysis, average particle sizes (82 ± 2 nm) increased slightly, while particle numbers (-59%) and particle mass (-45%) decreased (**Figure 4.3**). Note that observations of decreasing particle numbers should not be entirely attributed to agglomeration as adsorptive losses to container walls and filtration membranes cannot be neglected. Indeed, a smaller number of particles was found after filtration of the suspensions (**Figure 4.10**) [49, 50].

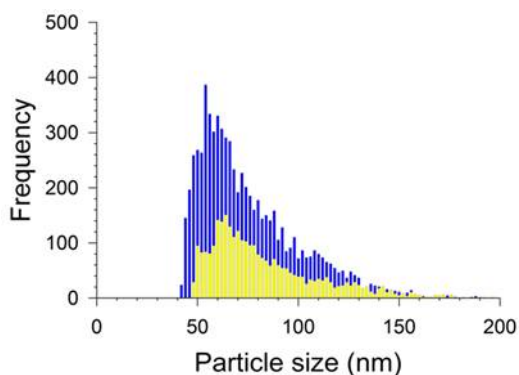


Figure 4.3 Size distribution of NPs spiked into a filtered river water sample 24h after preparation (blue bars) and 36h after preparation (yellow bars).

Table 4.1 Average particle diameters and concentrations of NP and dissolved forms of Zn in Milli-Q water or in a $0.2 \mu\text{m}$ filtered Yamaska river water spiked with ZnO NP (nominally 30 nm) and equilibrated for 24 h prior to analysis by SP-ICPMS. Both samples were diluted 10x in Milli-Q water, immediately preceding analysis. Dissolved Zn concentration was determined as the particles's subtract to the total mass of Zn measured after acidification of the sample.

	Yamaska river water		Milli-Q water	
Average particle diameters (nm)	78	± 2	71	± 15
Particle number concentration (mL^{-1})	14000	± 3000	1000	± 600
Particle mass concentration (ng L^{-1})	26	± 7	5	± 3
Dissolved zinc concentration (ng L^{-1})	12200	± 200	9700	± 600

In summary, data from the spiked samples show that, in these natural waters, nanoparticles down to a lower size limit of 20-30 nm can be detected using the IEC-SP-ICPMS on a sector field instrument. Furthermore, the spiked ZnO NP were persistent in the river water for at least a day, but highly sensitive to pH changes. Clearly, the value of the SDL is an important limitation of the SP-ICPMS technique that will influence the obtained size distributions since it is impossible to conclude whether NP that are below the calculated SDL have dissolved or are simply too small to detect. Therefore, when detecting NP in unknown (non-spiked) samples, it is critical to use strategies, such as those described in section 4.6.3, to lower the SDL to the greatest extent possible. In spite of the demonstrated instrumental sensitivity, very few NP were detected in non-spiked river water samples.

4.4.3. Measurement of Zn containing NP in the natural samples

River water. The ultimate goal of this work was to directly detect and quantify low levels of NP in natural environmental matrices. Unfiltered and unspiked Yamaska river samples were first analyzed by SP ICPMS, without the use of the Chelex resin. Considering the high variation in the background signal, the low intensity of the NP signals and the high total solids concentration, samples were diluted 5x prior to analysis. Without an idea of the particle composition (density, mass fraction), it is impossible to report accurate particle diameters, and so results have been given as the mass of Zn in each NP (**Figure 4.4**). Under the assumption that particles are composed of pure Zn, this would correspond to sizes between 30 and 70 nm. The use of the Chelex 100 resin resulted in a decrease of the SDL from 13.5 nm to 12.3 nm (15.7 and 14.3 nm under the assumption of a ZnO NP), although some of the particles appeared to be removed by the resin (**Figure 4.4**). Indeed, when the freshwater samples were re-analysed after filtration on a 0.2 μm filter, nearly all of the particles were removed, suggesting that most of the particles in the original sample were actually larger, mixed metal, colloidal particles containing a small amount of Zn (**Figure 4.10**).

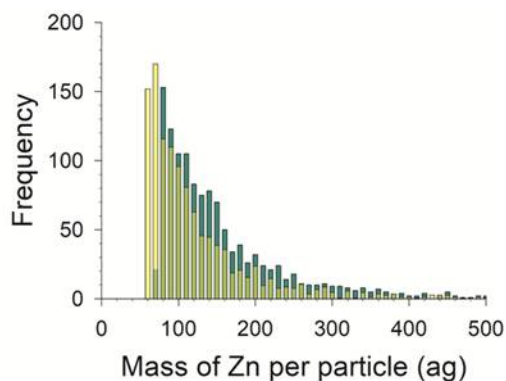


Figure 4.4 Mass distribution of the Zn NP in a river water sampled from the Yamaska River (January 30th) and analyzed by SP-ICPMS in the absence (yellow) and presence (green) of a Chelex 100 resin. Samples were diluted five times with Milli-Q water prior to analysis. Particle compositions are not known, however, for the treatment using the Chelex resin, the maximum peak intensity corresponded to a diameter of 28 nm under the assumption of an NP composed of pure Zn or 33 nm for a Zn oxide.

Rainwater. Because of their less complex matrix, rainwater samples were also analyzed by both SP-ICPMS and IEC-SP-ICPMS, without any filtration or dilution. Furthermore, the desolvator was used to increase the sensitivity by introducing the samples into the plasma in the form of a dry aerosol. The use of the desolvator improved Zn sensitivity by 7x and doubled the sample transport efficiency. For larger NP sizes, SP-ICPMS and IEC-SP-ICPMS gave a similar size distributions (**Figure 4.5A**), however, the background concentration decreased from $2.210 \mu\text{g L}^{-1}$ without the resin to $0.024 \mu\text{g L}^{-1}$ when using the IEC (**Figure 4.5A**). This resulted in a decrease of the SDL from 19.1 to 15.2 nm (based on the assumption of pure Zn NP), which allowed us to observe some of the smaller NP.

The stability of the Zn-containing particles in the rainwater was monitored for one month, at room temperature. With the exception of a slight decrease in particle concentration over the first few days, little variation of either the average Zn mass /particle or the particle concentration was observed in the following 3-week period (**Figure 4.5B**), indicating a fairly important particle stability. Although particle sizes (**Figure 4.5C**) were clearly above detection limits (SDL=15.2 nm in Zn or 17.7 nm in ZnO) and in the NP size range, analysis performed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) on a transmission electron

microscope identified only a few Zn containing particles, all of which were all in the micron-sized range (**Figure 4.11**). This apparent discrepancy was attributed to the higher detection limits for Zn measured by EDS as compared to SP-ICPMS and the chemical heterogeneity of the Zn containing particles, which could micron-sized with a small proportion of Zn.

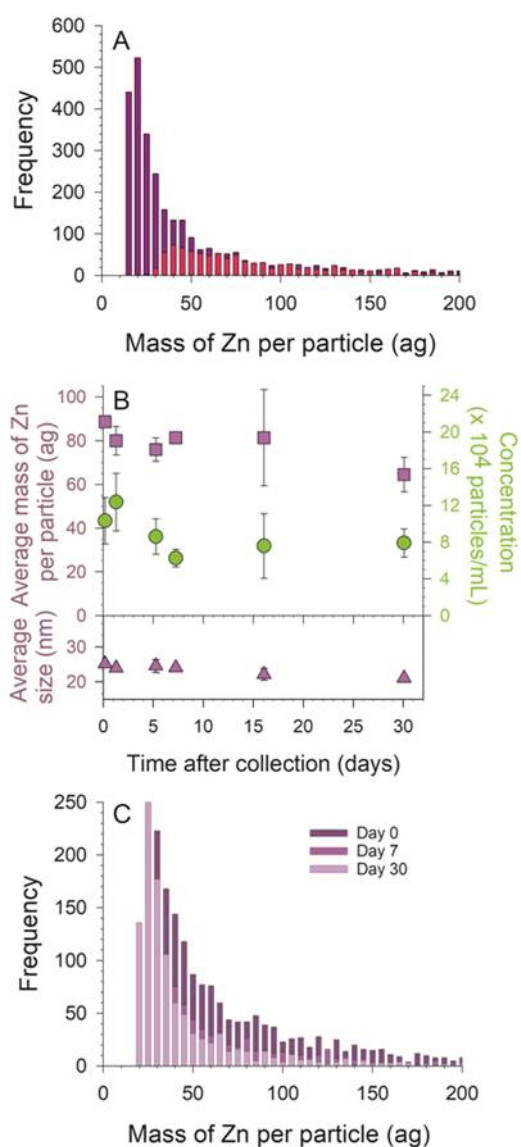


Figure 4.5A Nanoparticle mass distributions in the rainwater as determined by SP-ICPMS (red bars) and IEC-SP-ICPMS (purple bars). Particle sizes were obtained by assuming that the particles are composed of pure Zn. **B** Variation of average mass, size and number concentration of Zn-containing colloids in rainwater as a function of time for particles maintained at room temperature. **C** Corresponding mass distributions of NP at day 0, day 7 and day 30.

4.5. Conclusions

A IEC-SP-ICPMS technique was developed with the capacity to allow the determination of Zn NP in natural samples. For spiked ZnO NP, low concentrations could be detected and quantified. pH was a key parameter that was shown to be critical to the persistence of the ZnO NP in the natural river waters. The technique was used to identify Zn containing particles in two natural waters: a river water and a rain water. Although the technique was sensitive enough to allow the detection of small NP (SDL (ZnO) = 14.3 nm in river water; 17.7 nm in rain), in both natural waters, the majority of Zn-containing particles that were detected were larger particles, with a relatively small proportion of Zn.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

Funding for this work was provided by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, Environment Canada and the Fonds de Recherche du Québec - Nature et Technologies. The authors would like to thank M. Jonathan Graveline for his help with the sampling of the Yamaska river waters.

References

1. N.C. Mueller, B. Nowack, Exposure Modeling of Engineered Nanoparticles in the Environment, *Environmental Science & Technology* 42 (2008) 7.
2. F. Gottschalk, T. Sonderer, R.W. Scholz, B. Nowack, Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for Different Regions, *Environmental Science & Technology* 43(24) (2009) 9216-9222.
3. A.A. Keller, A. Lazareva, Predicted Releases of Engineered Nanomaterials: From Global to Regional to Local, *Environmental Science & Technology Letters* 1(1) (2013) 65-70.

4. T.Y. Sun, N.A. Bornhoft, K. Hungerbuhler, B. Nowack, Dynamic Probabilistic Modeling of Environmental Emissions of Engineered Nanomaterials, *Environ Sci Technol* 50(9) (2016) 4701-11.
5. A.A. Keller, H. Wang, D. Zhou, H.S. Lenihan, G. Cherr, B.J. Cardinale, R. Miller, Z. Ji, Stability and Aggregation of Metal Oxide Nanoparticles in Natural Aqueous Matrices, *Environmental Science & Technology* 44 (2010) 6.
6. T. Tong, K. Fang, S.A. Thomas, J.J. Kelly, K.A. Gray, J.F. Gaillard, Chemical interactions between Nano-ZnO and Nano-TiO₂ in a natural aqueous medium, *Environ Sci Technol* 48(14) (2014) 7924-32.
7. L. Chekli, Y.X. Zhao, L.D. Tijing, S. Phuntsho, E. Donner, E. Lombi, B.Y. Gao, H.K. Shon, Aggregation behaviour of engineered nanoparticles in natural waters: characterising aggregate structure using on-line laser light scattering, *J Hazard Mater* 284 (2015) 190-200.
8. J.R. Conway, A.S. Adeleye, J. Gardea-Torresdey, A.A. Keller, Aggregation, dissolution, and transformation of copper nanoparticles in natural waters, *Environ Sci Technol* 49(5) (2015) 2749-56.
9. S.W. Bian, I.A. Mudunkotuwa, T. Rupasinghe, V.H. Grassian, Aggregation and Dissolution of 4 nm ZnO Nanoparticles in Aqueous Environments: Influence of pH, Ionic Strength, Size, and Adsorption of Humic Acid, *Langmuir* 27(10) (2011) 6059-6068.
10. R.F. Domingos, Z. Rafiei, C.E. Monteiro, M.A.K. Khan, K.J. Wilkinson, Agglomeration and dissolution of zinc oxide nanoparticles: role of pH, ionic strength and fulvic acid, *Environmental Chemistry* 10(4) (2013) 306.
11. R. Ma, C. Levard, F.M. Michel, G.E. Brown, Jr., G.V. Lowry, Sulfidation mechanism for zinc oxide nanoparticles and the effect of sulfidation on their solubility, *Environ Sci Technol* 47(6) (2013) 2527-34.
12. S.M. Majedi, B.C. Kelly, H.K. Lee, Role of combinatorial environmental factors in the behavior and fate of ZnO nanoparticles in aqueous systems: a multiparametric analysis, *J Hazard Mater* 264 (2014) 370-9.
13. F. Mohd Omar, H. Abdul Aziz, S. Stoll, Aggregation and disaggregation of ZnO nanoparticles: influence of pH and adsorption of Suwannee River humic acid, *The Science of the total environment* 468-469 (2014) 195-201.
14. D. Cupi, N.B. Hartmann, A. Baun, Influence of pH and media composition on suspension stability of silver, zinc oxide, and titanium dioxide nanoparticles and immobilization of *Daphnia magna* under guideline testing conditions, *Ecotoxicol Environ Saf* 127 (2016) 144-52.

15. M. Hadioui, S. Leclerc, K.J. Wilkinson, Multimethod quantification of Ag⁺ release from nanosilver, *Talanta* 105(0) (2013) 15-19.
16. J.Y. Liu, R.H. Hurt, Ion Release Kinetics and Particle Persistence in Aqueous Nano-Silver Colloids, *Environmental Science & Technology* 44(6) (2010) 2169-2175.
17. K. Afshinnia, M. Sikder, B. Cai, M. Baalousha, Effect of nanomaterial and media physicochemical properties on Ag NM aggregation kinetics, *J Colloid Interface Sci* 487 (2017) 192-200.
18. R.F. Domingos, M. Baalousha, Y. Ju-Nam, M. Reid, N. Tufenkji, J.R. Lead, G.G. Leppard, K.J. Wilkinson, Characterizing Manufactured Nanoparticles in the Environment: Multimethod Determination of Particle Sizes, *Environmental Science & Technology* 43 (2009) 8.
19. M.D. Montano, G.V. Lowry, F. von der Kammer, J. Blue, J.F. Ranville, Current status and future direction for examining engineered nanoparticles in natural systems, *Environmental Chemistry* 11(4) (2014) 351-366.
20. M. Baalousha, B. Stolpe, J.R. Lead, Flow field-flow fractionation for the analysis and characterization of natural colloids and manufactured nanoparticles in environmental systems: a critical review, *J Chromatogr A* 1218(27) (2011) 4078-103.
21. D.M. Mitrano, A. Barber, A. Bednar, P. Westerhoff, C.P. Higgins, J.F. Ranville, Silver nanoparticle characterization using single particle ICPMS (SP-ICPMS) and asymmetrical flow field flow fractionation ICPMS (AF4-ICPMS), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27(7) (2012) 1131.
22. M.E. Hoque, K. Khosravi, K. Newman, C.D. Metcalfe, Detection and characterization of silver nanoparticles in aqueous matrices using asymmetric-flow field flow fractionation with inductively coupled plasma mass spectrometry, *J Chromatogr A* 1233 (2012) 109-15.
23. B. Meisterjahn, E. Neubauer, F. Von der Kammer, D. Hennecke, T. Hofmann, Asymmetrical Flow-Field-Flow Fractionation coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for the analysis of gold nanoparticles in the presence of natural nanoparticles, *J Chromatogr A* 1372C (2014) 204-211.
24. K. Proulx, M. Hadioui, K.J. Wilkinson, Separation, detection and characterization of nanomaterials in municipal wastewaters using hydrodynamic chromatography coupled to ICPMS and single particle ICPMS, *Anal Bioanal Chem* 408(19) (2016) 5147-55.
25. C. Degueldre, P.Y. Favarger, S. Wold, Gold colloid analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry in a single particle mode, *Analytica Chimica Acta* 555(2) (2006) 263-268.

26. D.M. Mitrano, J.F. Ranville, A. Bednar, K. Kazor, A.S. Hering, C.P. Higgins, Tracking dissolution of silver nanoparticles at environmentally relevant concentrations in laboratory, natural, and processed waters using single particle ICPMS (spICPMS), *Environ. Sci.: Nano* 1(3) (2014) 248-259.
27. F. Laborda, E. Bolea, J. Jiménez-Lamana, Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry for the analysis of inorganic engineered nanoparticles in environmental samples, *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 9 (2016) 15-23.
28. F. Laborda, J. Jiménez-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 Atom Spectrom* 26(7) (2011) 1362.
29. H.E. Pace, N.J. Rogers, C. Jarolimek, V.A. Coleman, C.P. Higgins, J.F. Ranville, Determining transport efficiency for the purpose of counting and sizing nanoparticles via single particle inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal Chem* 83(24) (2011) 9361-9.
30. S. Lee, X. Bi, R.B. Reed, J.F. Ranville, P. Herckes, P. Westerhoff, Nanoparticle size detection limits by single particle ICPMS for 40 elements, *Environ Sci Technol* 48(17) (2014) 10291-300.
31. P. Shaw, A. Donard, Nano-particle analysis using dwell times between 10 μ s and 70 μ s with an upper counting limit of greater than 3×10^7 cps and a gold nanoparticle detection limit of less than 10 nm diameter, *J. Anal. At. Spectrom.* 31(6) (2016) 1234-1242.
32. K. Newman, C. Metcalfe, J. Martin, H. Hintelmann, P. Shaw, A. Donard, Improved single particle ICPMS characterization of silver nanoparticles at environmentally relevant concentrations, *J Anal Atom Spectrom* 31(10) (2016) 2069-2077.
33. M.D. Montano, H.R. Badieli, S. Bazargan, J.F. Ranville, Improvements in the detection and characterization of engineered nanoparticles using spICPMS with microsecond dwell times, *Environmental Science: Nano* 1(4) (2014) 338-346.
34. A.R. Donovan, C.D. Adams, Y. Ma, C. Stephan, T. Eichholz, H. Shi, Detection of zinc oxide and cerium dioxide nanoparticles during drinking water treatment by rapid single particle ICPMS methods, *Anal Bioanal Chem* 408(19) (2016) 5137-45.
35. M. Hadioui, V. Merdzan, K.J. Wilkinson, Detection and Characterization of ZnO Nanoparticles in Surface and Waste Waters Using Single Particle ICPMS, *Environmental Science & Technology* 49(10) (2015) 6141-8.

36. C. Jiang, G.R. Aiken, H. Hsu-Kim, Effects of Natural Organic Matter Properties on the Dissolution Kinetics of Zinc Oxide Nanoparticles, *Environ Sci Technol* 49(19) (2015) 11476-84.
37. G. Brunetti, E. Donner, G. Laera, R. Sekine, K.G. Scheckel, M. Khaksar, K. Vasilev, G. De Mastro, E. Lombi, Fate of zinc and silver engineered nanoparticles in sewerage networks, *Water Res* 77 (2015) 72-84.
38. N. Wang, T. Tong, M. Xie, J.F. Gaillard, Lifetime and dissolution kinetics of zinc oxide nanoparticles in aqueous media, *Nanotechnology* 27(32) (2016) 324001.
39. M. Hadioui, C. Peyrot, K.J. Wilkinson, Improvements to single particle ICPMS by the online coupling of ion exchange resins, *Anal Chem* 86(10) (2014) 4668-74.
40. A. Hineman, C. Stephan, Effect of dwell time on single particle inductively coupled plasma mass spectrometry data acquisition quality, *J. Anal. At. Spectrom.* 29(7) (2014) 1252-1257.
41. L. Fréchette-Viens, M. Hadioui, K.J. Wilkinson, Practical limitations of single particle ICPMS in the determination of nanoparticle size distributions and dissolution: case of rare earth oxides, *Talanta* 163 (2017) 121-126.
42. N. Odzak, D. Kistler, L. Sigg, Influence of daylight on the fate of silver and zinc oxide nanoparticles in natural aquatic environments, *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 226 (2017) 1-11.
43. 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 Atom Spectrom* 28(5) (2013) 646.
44. J. Tuoriniemi, G. Cornelis, M. Hassellöv, A new peak recognition algorithm for detection of ultra-small nano-particles by single particle ICPMS using rapid time resolved data acquisition on a sector-field mass spectrometer, *J Anal Atom Spectrom* 30(8) (2015) 1723-1729.
45. R. Peters, Z. Herrera-Rivera, A. Undas, M. van der Lee, H. Marvin, H. Bouwmeester, S. Weigel, Single particle ICPMS combined with a data evaluation tool as a routine technique for the analysis of nanoparticles in complex matrices, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30(6) (2015) 1274-1285.
46. K.J. Wilkinson, E. Balnois, G.G. Leppard, J. Buffle, Characteristic features of the major components of freshwater colloidal organic matter revealed by transmission electron and atomic force microscopy, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 155 (1999) 24.
47. P. Shaw, A. Donard, Nano-particle analysis using dwell times between 10 μ s and 70 μ s with an upper counting limit of greater than 3×10^7 cps and a gold nanoparticle

detection limit of less than 10 nm diameter, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31(6) (2016) 1234-1242.

48. I. Abad-Alvaro, E. Pena-Vazquez, E. Bolea, P. Bermejo-Barrera, J.R. Castillo, F. Laborda, Evaluation of number concentration quantification by single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry: microsecond vs. millisecond dwell times, *Anal Bioanal Chem* 408(19) (2016) 5089-97.
49. A. Azimzada, N. Tufenkji, K.J. Wilkinson, Transformations of silver nanoparticles in wastewater effluents: links to Ag bioavailability, *Environmental Science: Nano* 4(6) (2017) 1339-1349.
50. D.A. Ladner, M. Steele, A. Weir, K. Hristovski, P. Westerhoff, Functionalized nanoparticle interactions with polymeric membranes, *J Hazard Mater* 211-212 (2012) 288-95.

4.6. Supporting Material

4.6.1. Characterization of suspensions of engineered ZnO NP in Milli-Q water

Zeta potential measurements showed that ZnO NP had a slight negative charge at most pH, with high electrostatic repulsion expected only for pH>8 (**Figure 4.6**). Transmission electron microscopy was also used to characterize the ZnO NP (**Figure 4.7A**). Analysis of 289 particles from six TEM micrographs gave an average diameter of 43 ± 18 nm (**Figure 4.7B**).

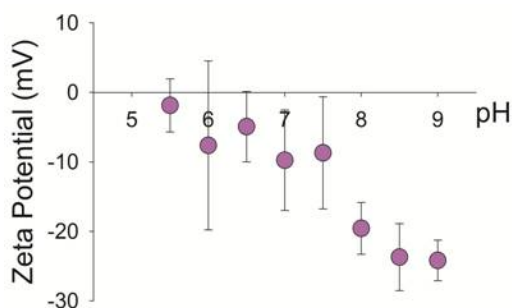


Figure 4.6 Zeta potential of ZnO NP as a function of pH (5 mg L^{-1} total Zn). Samples were buffered with 0.5 mM MES (for pH 5.5 – 6.5) or HEPES (for pH 7.0 – 9.0).

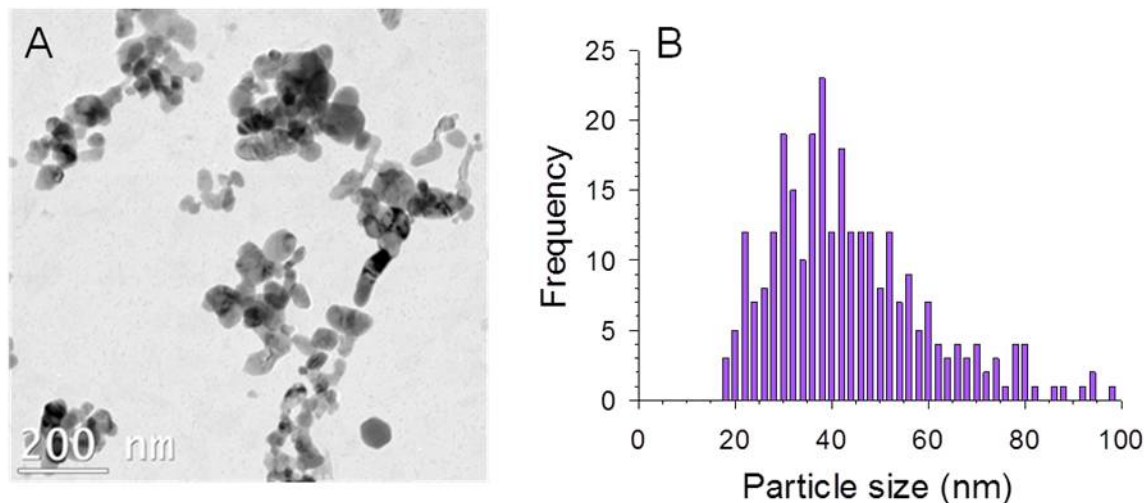


Figure 4.7 A TEM image of the bare 30 nm ZnO NP and B the corresponding size distribution obtained from the analysis of 289 particles from six TEM micrographs.

4.6.2. Physico-chemical characterization of the natural waters

Table 4.2 Main physicochemical characteristics of the natural water samples. TOC=total organic carbon.

Parameter	Yamaska river		Rainwater
	January 30, 2018	March 23, 2018	October 24, 2017
pH	7.9	7.9	5.8
TOC (mg C L ⁻¹)	5.8	5.1	0.3
Elemental concentration (µg L⁻¹):			
Na	13220.8	11156.2	112.3
Mg	6122.1	4288.2	13.4
Al	723.6	27.3	3.4
K	2465.3	1581.1	20.6
Ca	18825.4	12562.3	45.0
Mn	33.2	35.9	0.2
Fe	664.0	140.4	4.1
Cu	2.3	1.7	1.5
Zn	2.4	1.5	3.4

4.6.3. Impact of SP-ICPMS sensitivity on size determination

In single-particle ICPMS, numerous factors will influence the minimal detectable size of nanoparticles (SDL). These factors include the variability of the background signal (given by 3σ its standard deviation, σ), the sensitivity of the instrument for the analyzed metal (S) and parameters related to the nature of the particle (i.e. mass fraction of the metal analyzed in the particle, f , and the particle density, ρ , **Equation 4.1**) [1]:

$$\text{SDL} = \left(\frac{6 \times 3\sigma}{S \times f \times \rho \times \pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Equation 4.1})$$

Under the assumption of a spherical NP, an 8x increase in the signal to noise (i.e. S/σ) is required in order to half the lower size detection limit of the particles. Indeed, the influence of instrument sensitivity is shown in **Figure 4.8**, where extrapolation to the x-axis provides an indication of size detection limit for two instrument sensitivities (102 cps/ppt in blue and 3.9 cps/ppt in orange).

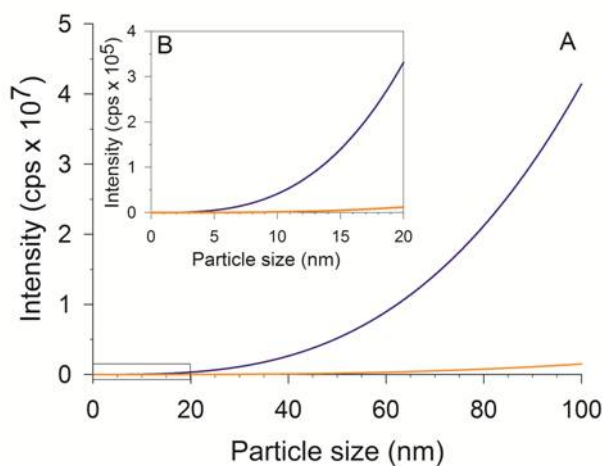


Figure 4.8 **A** Influence of the instrument sensitivity on detection of ZnO NP: 102 cps/ppt (blue) and 3.9 cps/ppt (orange). **B** Expanded view of the smaller diameters.

4.6.4. Optimization of the ICPMS for the detection of ZnO NP

Even if ^{64}Zn has a slightly higher sensitivity in Milli-Q water, ^{66}Zn was chosen to avoid interferences ($^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$) that could easily occur in natural waters (Table 4.3). Note that although it is possible to avoid many of these interferences by switching to a higher resolution on the magnetic sector instrument, the higher resolution measurements have a concurrent loss of instrument sensitivity (and thus were not used here).

Table 4.3 Atomic mass, natural abundance, measured sensitivity and likely main interferences of Zn isotopes. The given SDL were calculated for ZnO NP prepared in Milli-Q water and analyzed by SP-ICPMS following passage through a column of Chelex 100 resin.

Isotope	Mass (amu)	Abundance (%)	Sensitivity (cps/ppt)	SDL (nm)	Interferences
^{64}Zn	63.9291	48.6	187.3	7.6	^{64}Ni , $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+\text{H}^+$, $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}_2^+$, $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}_2^+$
^{66}Zn	65.926	27.9	104.3	8.1	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2^+\text{H}^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{17}\text{O}_2^+$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{34}\text{S}^+$, $^{33}\text{S}_2^+$, $^{50}\text{V}^{16}\text{O}$, $^{132}\text{Ba}^{++}$
^{67}Zn	66.9271	4.1	18.5	14.1	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^+$, $^{33}\text{S}^{34}\text{S}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+\text{H}^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{33}\text{S}^{34}\text{S}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{33}\text{S}^{17}\text{O}_2^+$, $^{5}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^+$, $^{134}\text{Ba}^{++}$
^{68}Zn	67.9249	18.8	80.5	8.8	$^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}_2^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$, $^{34}\text{S}_2^+$, $^{36}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$, $^{34}\text{S}^{17}\text{O}_2^+$, $^{33}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2^+$, $^{32}\text{S}^{36}\text{S}^+$, $^{136}\text{Ba}^{++}$, $^{136}\text{Ce}^{++}$, $^{50}\text{V}^{18}\text{O}^+$
^{70}Zn	69.9253	0.6	2.8	27.3	$^{70}\text{Ge}^+$, $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$, $^{34}\text{S}^{18}\text{O}_2^+$, $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{36}\text{S}^{17}\text{O}_2^+$, $^{34}\text{S}^{36}\text{S}^+$, $^{36}\text{Ar}^{34}\text{S}^+$, $^{38}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$, $^{140}\text{Ce}^{++}$

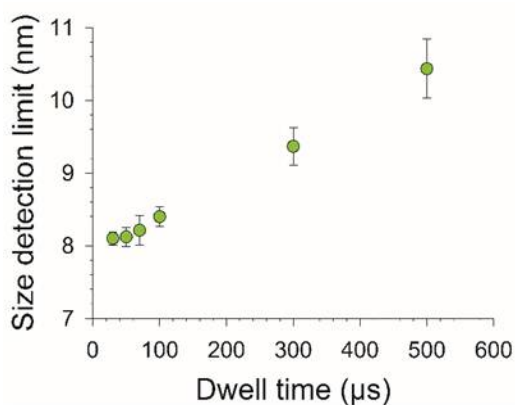


Figure 4.9 SDL for a suspension of 30 nm ZnO NP in Milli-Q water analyzed by IEC-SP-ICPMS (Chelex 100 resin) for various dwell times.

4.6.5. Zn NP in the natural waters

To evaluate the impact of adsorptive losses onto the filter membranes that were used with the natural waters, ZnO NP were spiked into a 0.2 μm filtered river water that was analyzed before and after a second filtration (0.2 μm) that followed 36 hours of particle equilibration. A significant decrease in the number of detected particles smaller than 200 nm was obtained (**Figure 4.10**) that was attributed to two phenomena. First, adsorption of small ZnO particles and ionic Zn on the syringe and filter can occur, as has been reported previously in the literature [2,3]. Second, given ubiquitous presence of colloidal particles such as iron oxides, it is possible that >200 nm heteroagglomerates were formed (and removed by the filtration).

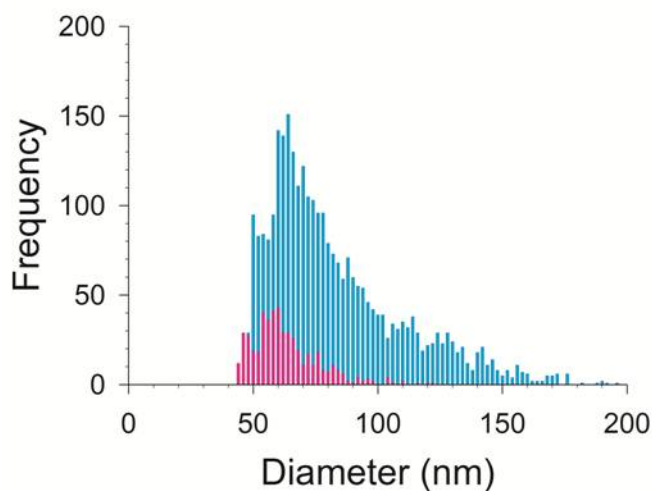


Figure 4.10 Size distribution of a spiked ZnO NP (nominally 30 nm) added to a 0.2 μm filtered sample of the Yamaska river and equilibrated for 36 h, prior to (blue) or following a second 0.2 μm filtration and analysis (pink). Both results were acquired by IEC-SP-ICPMS using a Chelex resin.

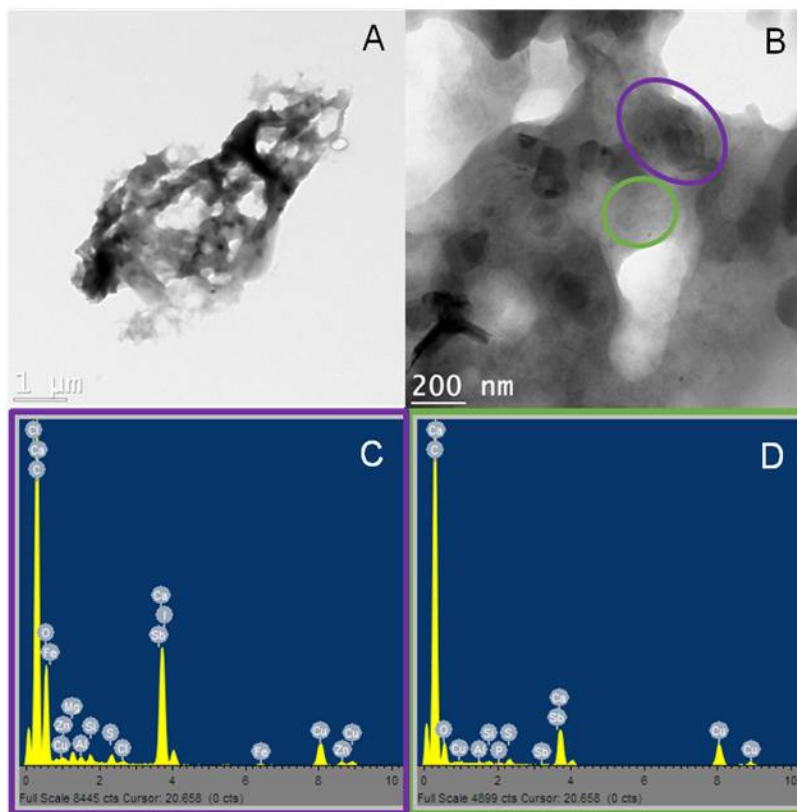


Figure 4.11 TEM-EDS analysis of a particle detected in the rain sample.

References

1. S. Lee, X. Bi, R. B. Reed, J. F. Ranville, P. Herckes and P. Westerhoff, *Environ Sci Technol*, 2014, **48**, 10291-10300.
2. A. Azimzada, N. Tufenkji and K. J. Wilkinson, *Environmental Science: Nano*, 2017, **4**, 1339-1349.
3. D. A. Ladner, M. Steele, A. Weir, K. Hristovski and P. Westerhoff, *J Hazard Mater*, 2012, **211-212**, 288-295.

5. Autres résultats d'analyses effectuées en milieu naturels

Le présent chapitre inclut des résultats liés à l'analyse de particules naturelles contenant du cuivre trouvées dans la pluie. Les analyses ont été effectuées à partir des mêmes échantillons et sur la même période que ceux présentés au chapitre 4. De même, les résultats obtenus avec et sans la résine Chelex100 pour ces échantillons ont été comparés pour vérifier l'utilité de la méthode pour cette application. Puis, d'autres résultats concernant l'analyse de particules naturelles contenant du zinc dans l'eau de rivière sont présentés. Ces derniers concernent entre autres l'utilisation des différentes résines présentées plus tôt pour tenter de réduire la limite de détection en taille, ainsi que l'impact du pH dans la stabilité et la formation des particules.

5.1. Analyse de particules naturelles contenant du cuivre et d'autres métaux dans un échantillon de pluie

Les CuO NP font également partie des NMs les plus utilisées par l'industrie, notamment comme biocide ou comme pigment [8]. Ainsi, ces particules risquent, également, de se retrouver dans la nature au cours de leur cycle de vie. Tout comme le zinc, leur analyse par SP-ICPMS est problématique de par leur dissolution, qui est également importante, mais aussi en raison de leur grande concentration naturelle qui augmente l'importance du bruit de fond. Comme l'utilisation de la résine Chelex100 pour en améliorer la détection n'a jamais été testée, il s'agit donc d'une autre application intéressante à la méthode présentée dans le cadre de ce mémoire.

5.1.1. Matériel et méthode

Les échantillons analysés sont les mêmes que ceux présentés au chapitre 4; toutes les informations concernant leur cueillette, leur physico-chimie et les aspects techniques de

l'analyse par SP-ICPMS peuvent y être retrouvées. Pour toutes les analyses, l'isotope ^{65}Cu a été sélectionné. Les analyses ont donc été effectuées sans filtration préalable à plusieurs reprises sur une période de 30 jours en utilisant le SMD. Toutefois, contrairement aux analyses du zinc, les échantillons ont pu être analysés avec et sans la résine Chelex100 en raison de leur bruit de fond moins important.

5.1.2. Résultats et discussion

Les concentrations de particules contenant du cuivre en fonction du temps avec et sans l'utilisation Chelex100 sont représentées à la **Figure 5.1**. Dans le cas du cuivre, l'utilisation de la résine a permis d'augmenter, en moyenne, la concentration de particules détectées de 16 %. Toutefois, bien que son efficacité varie en fonction des points d'acquisition, son impact semble augmenter avec le temps après la collecte de l'échantillon. Ce comportement peut être lié à la concentration ionique et complexée de Cu en solution, qui augmentait dans le temps (**Tableau 5.1**). Cet impact est par ailleurs également représenté dans la **Figure 5.1B** où la masse moyenne de Cu par particule augmente avec le temps lorsque les échantillons sont analysés sans la résine, alors qu'elle diminue légèrement quand la résine est utilisée. Cette dernière observation est par ailleurs très intéressante pour de futures utilisations de la résine Chelex100 pour les analyses de ce type de métal dans les particules naturelles puisqu'elle permet une lecture complètement différente du comportement des particules en solution, c'est-à-dire qu'elles semblent se dissoudre plutôt que de s'agréger, par exemple. Toutefois, il est important de rappeler que, tout comme dans le cas des ZnO NP, il est impossible de conclure ici sur la nature et sur la taille réelle totale des particules analysées.

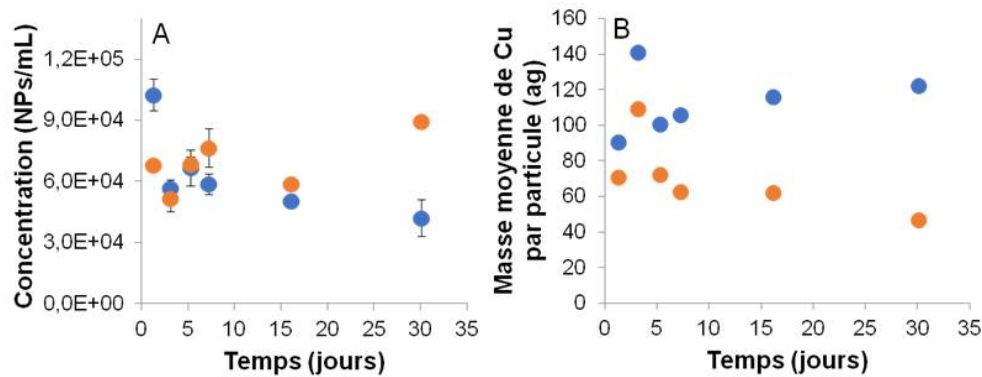


Figure 5.1 A Concentration et B masse moyenne trouvées pour le cuivre dans un échantillon de pluie analysé avec (orange) et sans (bleu) la résine Chelex100.

Tableau 5.1 Concentration ionique en Cu trouvée pour chacun des temps d'analyses.

Nombre de jours après la collecte de l'échantillon	Concentration sans la résine Chelex100 (ng L ⁻¹)	Concentration avec la résine Chelex100 (ng L ⁻¹)
1	225 ± 36	147 ± 29
3	329 ± 24	233 ± 25
5	384 ± 40	214 ± 27
7	623 ± 53	199 ± 27
16	513 ± 19	150 ± 26
30	613 ± 16	173 ± 23

Les résultats obtenus lors de l'analyse du cuivre ont incité à poursuivre la détection des métaux retrouvés sous la forme de particules dans la pluie. Ainsi, l'analyse par SP-ICPMS avec le SMD et sans l'utilisation de la résine Chelex100 a été effectuée pour plusieurs échantillons pour tester les limites de la méthode (**Tableau 5.2**). Il est à noter que tous les métaux n'ont pas été analysés, et que certains d'entre eux (¹⁴⁰Ce, ⁵⁹Co, ⁵²Cr, ¹¹⁵In, ¹³⁹La, ⁵⁵Mn, ⁴⁹Ti, ⁴⁵Sc, ²³²Th et ⁸⁹Y) ont également été trouvés sous la forme particulaire sans être davantage caractérisés. Il est important de mentionner que l'avantage de la technique, bien que l'instrument utilisé ne soit pas suffisamment puissant pour détecter de façon quantitative plusieurs métaux dans une même particule, est qu'elle permette de passer facilement d'un isotope analysé à l'autre. Alors, l'analyse qualitative de la présence d'une foule de métaux sous la forme particulaire peut être effectuée très rapidement puisqu'une acquisition peu prendre moins d'une minute.

Tableau 5.2 Liste des isotopes détectés sous la forme particulaire par SP-ICPMS dans un échantillon de pluie (liste non-exhaustive). Les sensibilités et les diamètres moyens de l'aluminium et du fer n'ont pas pu être déterminés avec précision en raison des nombreuses interférences dans leur signal et ne sont donc pas rapportés ici.

Isotope analysé	Sensibilité (cps/ppt)	Diamètre moyen correspondant (nm)	Concentration (NPs/mL)
¹⁰⁷ Ag	2225	8,4	4,4 x 10 ⁵
²⁷ Al	-	-	1,2 x 10 ⁶
⁷⁵ As	958	11,6	3,4 x 10 ⁴
¹³⁷ Ba	773	19,8	5,6 x 10 ⁴
¹¹¹ Cd	545	8,4	2,2 x 10 ³
⁵⁹ Co	2391	13,8	3,3 x 10 ⁴
¹³³ Cs	6681	18,0	7,0 x 10 ⁴
⁵⁷ Fe	-	-	5,9 x 10 ⁵
⁶⁹ Ga	3068	17,9	7,7 x 10 ⁴
⁶⁰ Ni	475	14,2	3,3 x 10 ⁴
²⁰⁸ Pb	3739	12,2	7,1 x 10 ⁵
⁸⁵ Rb	4169	27,6	2,0 x 10 ⁵
²⁰⁵ Tl	4824	8,5	1,8 x 10 ⁴
²³⁸ U	7297	6,9	7,0 x 10 ⁴
⁵¹ V	3298	19,2	1,7 x 10 ⁵

Bien que certains métaux retrouvés au **Tableau 5.2** soient connus pour être retrouvés en grande concentration dans la nature, la présence de métaux moins abondants peut être surprenante. Pour vérifier que les signaux détectés ne proviennent pas d'artefacts de mesure, différentes expériences ont été effectuées. D'abord, un échantillon d'eau déionisée a été analysé après ces échantillons et, pour tous les métaux rapportés au **Tableau 5.2**, le nombre de pics détectés était nul ou négligeable. Puis, les analyses ont également été effectuées sans le SMD pour éliminer la possibilité que ce module soit à l'origine de pointes d'intensité de signal. Bien que les quantités de pics trouvés étaient inférieures et qu'ils étaient moins intenses en raison des plus faibles efficacités de transport et sensibilités, les mêmes résultats au niveau du type d'éléments générant un signal particulaire ont été obtenus. Enfin, des éléments qui ont peu de probabilités de se retrouver dans les particules trouvées dans la pluie tels qu'un gaz rare (⁸⁹Kr), des métaux nobles (¹⁰⁵Pd, ¹⁹⁷Au et ¹⁹⁵Pt) ainsi que des éléments radioactifs de faibles concentrations naturelles (²³⁴U et ²³⁵U) ont été analysés et n'ont pas été trouvés dans les

échantillons analysés. Enfin, il est probable que des interférences causées par la présence des métaux communs retrouvés dans la pluie soient à l'origine des signaux pour certains isotopes, mais il est à noter que cette hypothèse est de moins en moins probable à mesure que la masse des isotopes analysés augmente.

Ainsi, les probabilités que les métaux détectés soient réellement présents sous la forme de particules sont assez élevées. Ces résultats sont très encourageants pour l'avenir de la méthode, et permettent également de lui ouvrir de nouveaux débouchés, notamment dans l'analyse trace de particules métalliques. En effet, l'avantage de cette technique est qu'elle permet de détecter les métaux sous la forme de pics, ce qui pourrait être avantageux pour des échantillons où les concentrations totales de ces métaux sont très faibles et sous les limites de détection suite à leur digestion et dilution. En effet, certains isotopes trouvés ici sous la forme particulière (^{111}Cd et ^{75}As notamment) n'ont pas pu être détectés par analyse de métaux totaux lorsqu'ils ont été digérés. La technique serait alors à développer pour assurer que les concentrations trouvées soient fiables et reproductible.

5.2. Autres résultats concernant l'analyse des ZnO NP dans les échantillons naturels

Les résultats présentés dans cette section auraient pu faire partie de l'article scientifique présenté au chapitre 4, mais n'y ont pas été intégrés pour en limiter la longueur.

5.2.1. Autres résines testées pour limiter le bruit de fond lors de la détection des particules contenant du zinc dans une eau de rivière

Au chapitre 4, seuls les résultats obtenus avec la résine Chelex100 ont été présentés. Cependant, considérant la nature organique d'une partie des complexes formés par le zinc dans les milieux naturels, les autres résines présentées à la section 2.1.2.1 ont également été testées pour déterminer si elles donneraient de meilleurs résultats. Les critères établis pour le

choix de la résine étaient la SDT obtenue, la concentration en particules mesurée et les pertes constatées par rapport au même échantillon analysé sans la résine. Ainsi, un échantillon d'une eau de la rivière Yamaska collecté le 30 janvier 2018 à Saint-Hyacinthe a été analysé par SP-ICPMS selon la méthode décrite au chapitre 4 pour caractériser les particules à base de zinc qu'elle contenait avec différentes résines. Considérant les concentrations élevées de particules trouvées en solution, elles ont été diluées cinq fois avant d'être analysées. Les résultats pour trois échantillons ont été compilés et sont reportés au **Tableau 5.3**. Aucune des résines testées n'a permis d'obtenir des résultats aussi efficaces que ceux obtenus avec la résine Chelex100. De même, il est intéressant de constater qu'elle-même permet la détection d'une concentration moins élevée de particules malgré une SDT correspondante légèrement plus basse que dans le cas où aucune résine n'était utilisée. Une explication à ce résultat serait que les complexes de zinc trouvés dans l'eau de rivière sont trop stables pour que le zinc puisse être échangé par les résines, et que ces complexes devaient être trop polaires pour pouvoir être captés par les résines de type organique. De même, comme la taille totale des particules devait, en majorité, être supérieure à 0,2 μm (pratiquement aucune particule n'était détectée après la filtration de l'échantillon), ces particules ont pu être stériquement bloquées à l'intérieur des résines. Ainsi, l'utilisation de la résine Chelex100 en milieu naturel ne doit donc être effectuée que si elle est bénéfique pour la détection des particules, ce qui dépend grandement des paramètres physico-chimiques de la solution dans lesquels les particules se trouvent.

Tableau 5.3 SDT, taille moyenne correspondante détectée, concentration en particules de l'échantillon dilué cinq fois et variation de la concentration mesurée par rapport à l'analyse sans résine.

Résine utilisée	SDT (nm)	Taille moyenne correspondante détectée (nm)	Concentration en particules des échantillons dilués (particule/mL)	Variation de la concentration mesurée par rapport à l'analyse sans résine
XAD1180	15 \pm 1	39 \pm 2	43 000 \pm 4 300	-60%
XAD7HP	17 \pm 1	43 \pm 1	32 000 \pm 6 000	-71%
XAD16	18 \pm 2	43 \pm 2	39 000 \pm 13 000	-63%
TAAcONa	13.3 \pm 0.5	37 \pm 2	70 000 \pm 34 000	-35%
SH	9.9 \pm 0.4	31 \pm 2	43 000 \pm 15 000	-60%
Clx	12.3 \pm 0.6	35.1 \pm 0.8	87 000 \pm 12 000	-19%
Pas de résine	13 \pm 0.9	37.2 \pm 0.7	107 000 \pm 12 000	0%

5.2.2. Impact du pH et de la dissolution sur les résultats des analyses par SP-ICPMS

Lorsque la poudre de ZnO NM utilisée dans le cadre de ce mémoire était mise en solution, plus de 99% de l'échantillon se dissolvait rapidement sous la forme solubilisée. Pour vérifier si ces ions pourraient reprécipiter sous la forme de particules lorsqu'ils se trouvaient dans une solution à pH plus élevée comme dans une eau de rivière, des calculs thermodynamiques modélisant l'impact de la présence de la matière organique (représentée par $7 \mu\text{g L}^{-1}$ d'acides humiques) sur la spéciation du zinc ont été effectués avec le logiciel WHAM7 (**Tableau 5.4** et **Figure 5.2**). Ainsi, pour les modélisations effectuées avec la matière organique, les concentrations des complexes de zinc formés (principalement sous la forme de ZnHCO_3^+ et de ZnOH^+) étaient plus faibles que lorsque la matière organique était absente de la modélisation. De même, au pH des eaux naturelles (environ 7,8), la concentration de Zn liée à la fraction colloïdale était le plus élevé. Comme il s'agirait d'ions Zn regroupés sur une particule, leur signal pourrait être confondu avec celui des NM de ZnO lors des analyses par SP-ICPMS. Cette observation s'applique également aux complexes formés avec les ions en solution, c'est-à-dire avec la formation de carbonates, de bicarbonates et d'hydroxydes de Zn.

Tableau 5.4 Paramètres physico-chimiques utilisés pour les simulations dans WHAM7 présentées à la **Figure 5.2**.

	Avec la matière organique	Sans la matière organique
Acides humiques ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	7
Température (K)	293	293
Pression CO_2 (atm)	$3,09 \times 10^{-4}$	$3,09 \times 10^{-4}$
pH	4 à 10,5	4 à 10,5
Concentration totale des espèces chimiques (M) :		
Na	$4,85 \times 10^{-4}$	$4,85 \times 10^{-4}$
Mg	$1,76 \times 10^{-4}$	$1,76 \times 10^{-4}$
K	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$
Ca	$3,13 \times 10^{-4}$	$3,13 \times 10^{-4}$
Zn	$1,40 \times 10^{-6}$	$1,40 \times 10^{-6}$

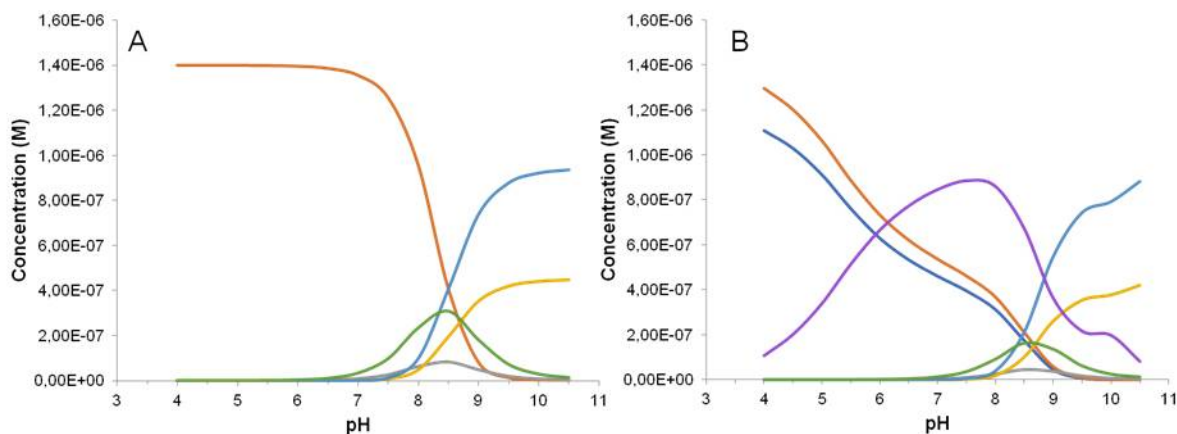


Figure 5.2 Spéciation du zinc (concentration totale : $1,4 \times 10^{-6}$ M) **A** sans matière organique et **B** en présence de $7 \mu\text{g L}^{-1}$ d'acide humique. L'ion libre Zn^{2+} est représenté en orange, ZnOH^+ en gris, Zn(OH)_2 en jaune, ZnCO_3 en bleu et ZnHCO_3^+ en vert. La courbe mauve en B représente la concentration de Zn liée à la partie colloïdale.

Pour vérifier l'impact de la dissolution des ZnO NP sur la possible création de particules qui pourraient être confondues avec les ZnO NP lors des analyses par SP-ICPMS (par exemple à la **Figure 4.2**), environ $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn ionique (ZnCl_2) et de Zn sous la forme de ZnO NP ont été ajoutés à de l'eau déionisée à pH 7,8. Le pH a été ajusté préalablement à l'ajout des analytes avec une solution de NaOH 0.1 M et, bien qu'aucun tampon n'ait été utilisé, sa valeur est restée stable tout au long des analyses. Les mêmes solutions ont également été préparées dans un échantillon d'eau de la rivière Yamaska préalablement filtré. Alors, les solutions ont été stabilisées pendant 24h avant d'être diluée d'un facteur dix pour pouvoir être analysées sans l'utilisation de la résine Chelex100 (**Figure 5.3**). Un nombre non-négligeable de particules a été trouvé dans l'échantillon d'eau déionisée au pH ajusté qui ne contenait initialement que l'échantillon ionique. Quant à l'échantillon de rivière auquel a été ajouté du Zn sous la forme ionique, seul un nombre négligeable de particules ($< 10/\text{acquisition}$) a été détecté (résultats non-présentés). Ces résultats confirment l'importance des paramètres du contrôle et de l'analyse des paramètres physico-chimiques des échantillons lors des analyses effectuées par SP-ICPMS.

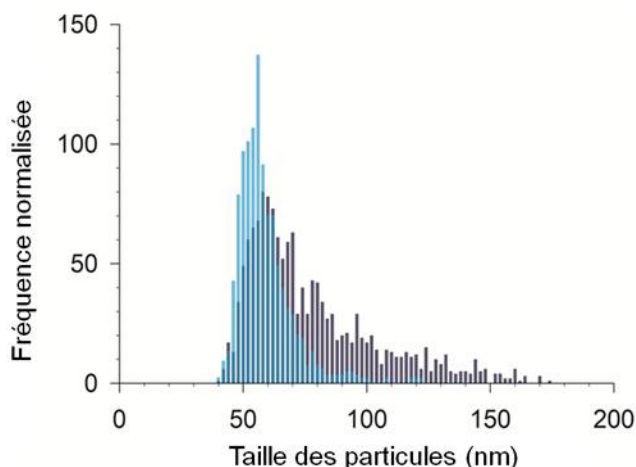


Figure 5.3 Distributions normalisées obtenues après l'ajout de $93 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn sous la forme ionique (turquoise) et de $129 \mu\text{g L}^{-1}$ de ZnO NP (bleu foncé) dans l'eau déionisée à pH 7,8.

5.3. Avenir de la technique

Les améliorations apportées à la technique ont permis de réduire la taille minimale détectable des NM de ZnO par SP-ICPMS. Toutefois, d'autres améliorations pourraient être apportées à la méthode pour l'optimiser davantage. Par exemple, pour augmenter la reproductibilité des expériences ainsi que pour automatiser les analyses, un module automatique rempli de résine pourrait remplacer la cartouche. En ce sens, le modèle de supprimeur ionique utilisé en chromatographie ionique commercialisé par la compagnie Metrohm® serait très intéressant. Il est constitué de trois cellules remplies de résine située sur un rotor et pouvant être connectées à trois entrée/sortie différentes. Ainsi, pendant qu'une résine est utilisée pour l'analyse, la deuxième peut être régénérée et la troisième rincée en même temps, de sorte qu'une cellule est toujours prête pour les analyses. En ajoutant un collecteur de fractions, la concentration ionique du métal capté par la résine pourrait également être analysée afin de calculer les bilans de masse des échantillons.

Autrement, l'impact du pH sur la stabilité et la formation des NM de ZnO par SP-ICPMS mériterait d'être davantage étudié. En effet, les expériences sont souvent effectuées

dans l'eau déionisée pour utiliser une matrice simple, mais, tel qu'il a été vu, des colloïdes de Zn peuvent s'y former et fausser les résultats. En comprenant mieux le comportement des NM de Zn ainsi que celui des ions en solution suite à leur dissolution, des corrections pourront être apportées aux courbes de distribution afin qu'elles représentent mieux celles des NM.

Finalement, l'autre point à améliorer considérant la détection des NM dans les échantillons naturels par SP-ICPMS consiste en la ségrégation des NM vis-à-vis des particules naturelles contenant du zinc à leur surface. Bien que l'instrument utilisé lors de cette recherche puisse difficilement, seul, répondre à cette question, l'utilisation de l'imagerie par microscopie électronique de balayage serait intéressante pour visualiser la répartition de Zn dans les colloïdes organiques avant et après exposition à des NM, à condition qu'ils y soient assez concentrés pour pouvoir être détectés.

6. Conclusion

La caractérisation des NP dans les matrices aqueuses complexes est un défi analytique de taille. Bien que la SP-ICPMS soit présentement la méthode ayant le plus grand potentiel pour y parvenir, certaines limitations persistent pour l'analyse de certains types de NP qui se dissolvent facilement ou qui se retrouvent naturellement en grande concentration dans les matrices naturelles étudiées. En ce sens, les ZnO NP constituent un bon modèle d'étude et ont été utilisées lors des travaux présentés dans le cadre de ce mémoire pour adapter la méthode de détection avec une résine échangeuse d'ion sur un appareil ICP à haute sensibilité.

Ainsi, pour diminuer le bruit de fond lors des acquisitions et pour détecter de plus petites tailles de particules, la combinaison de trois stratégies s'est avérée fructueuse. D'abord, le couplage d'une résine échangeuse d'ion au montage d'analyse a permis de retirer les ions et les complexes labiles de Zn de la solution, et ainsi de réduire grandement le bruit de fond lors des analyses. De même, l'utilisation d'un appareil ICPMS à secteur magnétique, plus sensible qu'un détecteur à quadripôle, a permis d'augmenter le signal généré pour une même particule. L'utilisation de temps d'intégration de l'ordre des microsecondes a également permis de mieux définir le passage des particules, et donc d'augmenter la précision quant à leur taille. Combinées, ces stratégies ont grandement diminué le seuil de détection de taille de 36 à 8,2 nm dans l'eau déionisée. Une attention particulière a également été accordée au traitement des résultats afin d'éviter de limiter le nombre de faux positifs et de faux négatifs dans la distribution de pics résultante.

Le choix des matériaux des contenants utilisés pour préparer et analyser les nanoparticules a un impact sur leur détection. Comme les solutions ne sont pas en milieu acide, l'adsorption des ions qu'elle contient sur les parois peut être importante, notamment en présence de PVC et de PFA. Toutefois, les La_2O_3 NP ne semblaient pas être adsorbés. Comme l'adsorption des ions sur les parois était grandement diminuée lorsque de la matière organique était présente en solution, cette problématique ne devrait pas être trop importante pour les analyses par SP-ICPMS.

La méthode ainsi développée a pu être appliquée à des échantillons d'eaux naturelles. D'abord, des ZnO NP ont été ajoutées à une eau de rivière filtrée pour y suivre leur évolution. En comparant les résultats avec ceux obtenus dans l'eau déionisée, il a été déterminé que le pH jouait un rôle primordial dans la stabilité des particules. De même, les particules naturelles contenant du Zn ont été caractérisées dans une eau de rivière et une eau de pluie. Pour ces deux milieux, la SDT était supérieure que celle trouvée dans l'eau déionisée en raison de la présence de complexes inertes de Zn qui ne pouvaient être retirés de la solution avec la technique d'échange ionique, même si des résines aux différentes propriétés complexantes ont été utilisées. Par ailleurs, ces NP naturelles contenant du zinc ont également été trouvées en très grandes concentrations. Toutefois, comme les particules n'ont pas été séparées en fonction de leur taille totale avant leur analyse et que leur spéciation est inconnue, il a été impossible de déterminer s'il s'agissait réellement de NP, ou si leur composition était hétérogène. De même, il a été impossible de déterminer si elles étaient d'origine naturelle ou anthropogénique.

Ces résultats mettent en lumière la complexité de la détection des NP dans l'environnement et soulignent l'importance de la caractérisation complète des échantillons. En effet, l'analyse combinée de plusieurs paramètres (taille moyenne, concentration en nombre, distribution de taille et le seuil de détection de taille, notamment) est essentielle pour obtenir un meilleur portrait de leur présence. Bien que la détection de ZnO NP dans les matrices environnementales n'ait pas pu être effectuée avec certitude, les développements proposés dans ce mémoire pourront servir d'outils techniques ou de réflexion pour l'amélioration de la détection de NP dans des cas complexes, et pourront être combinés à d'autres stratégies pour discriminer les particules en fonction de leur origine. En ce sens, les travaux de Praetorius et al. [74] sur l'analyse simultanée de plusieurs métaux par SP-ICPTOFMS en utilisant un programme d'intelligence artificielle pour ségréguer les particules naturelles des particules d'origine anthropogénique en fonction de leur empreinte isotopique sont prometteurs. Dans tous les cas, le développement de nouvelles stratégies de caractérisation est nécessaire pour réduire les incertitudes liées aux conséquences sur l'environnement et la santé humaine qu'apporte la croissance de cette industrie, et ainsi s'assurer que son développement s'effectue de façon sécuritaire pour tous.

7. Bibliographie

1. Hochella, M.F.J., Nanoscience and technology: the next revolution in the Earth sciences, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, **203**, 593-605.
2. Gordon, T., et al., Synthesis and characterization of zinc/iron oxide composite nanoparticles and their antibacterial properties, *Colloids Surf. A*, 2011, **374**, 1-8.
3. Martinez-Abad, A., J.M. Lagaron, and M.J. Ocio, Development and characterization of silver-based antimicrobial ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH) films for food-packaging applications, *J Agric Food Chem*, 2012, **60**, 5350-5359.
4. Ansari, S.A., et al., Biogenic Synthesis, Photocatalytic, and Photoelectrochemical Performance of Ag-ZnO Nanocomposite, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 27023-27030.
5. Cheng, C., et al., Enhanced photocatalytic performance of TiO₂-ZnO hybrid nanostructures, *Sci Rep*, 2014, **4**, 4181-4186.
6. IUPAC. *IUPAC Glossary of Terms Used in Toxicology*. 2013 [En ligne]: <https://sis.nlm.nih.gov/enviro/iupacglossary/glossaryn.html> (page consulté le 30 août 2018).
7. de la Calle, I., et al., Screening of TiO₂ and Au nanoparticles in cosmetics and determination of elemental impurities by multiple techniques (DLS, SP-ICPMS, ICPMS and ICP-OES), *Talanta*, 2017, **171**, 291-306.
8. Lewicka, Z.A., et al., The structure, composition, and dimensions of TiO₂ and ZnO nanomaterials in commercial sunscreen, *J. Nanoparticle Res.*, 2011, **13**, 3607-3617.
9. Wu, M., et al., Silver-Nanoparticle-Colored Cotton Fabrics with Tunable Colors and Durable Antibacterial and Self-Healing Superhydrophobic Properties, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26**, 569-576.
10. Wigger, H., et al., Influences of use activities and waste management on environmental releases of engineered nanomaterials, *Sci Total Environ*, 2015, **535**, 160-171.
11. Vance, M.E., et al., Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventor, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2015, **6**, 1769-1780.
12. Endo, C.-A., et al., *Portrait de la nanotechnologie au Québec dans les milieux industriels et de la recherche universitaire et publique*. 2014, IRSST: Montréal, Québec. p. 104.
13. Piccinno, F., et al., Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world, *J. Nanoparticle Res.*, 2012, **14**, 1109-1120.

14. Keller, A.A. and A. Lazareva, Predicted Releases of Engineered Nanomaterials: From Global to Regional to Local, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2013, **1**, 65-70.
15. Gottschalk, F., et al., Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO₂, ZnO, CNT, Fullerenes) for Different Regions, *Environ. Sci Technol*, 2009, **43**, 9216–9222.
16. Keller, A.A., et al., Release of engineered nanomaterials from personal care products throughout their life cycle, *J. Nanoparticle Res.*, 2014, **16**, 2489-2499.
17. Domingos, R.F., et al., Characterizing Manufactured Nanoparticles in the Environment : Multimethod Determination of Particle Sizes, *Environ. Sci. Technol*, 2009, **43**, 7277-7284.
18. Tiede, K., et al., Considerations for environmental fate and ecotoxicity testing to support environmental risk assessments for engineered nanoparticles, *J. Chromatogr. A*, 2009, **1216**, 503-509.
19. Tsao, T.M., Y.M. Chen, and M.K. Wang, Origin, separation and identification of environmental nanoparticles: a review, *J. Environ. Monit.*, 2011. **13**, 1156-1163.
20. Ladner, D.A., et al., Functionalized nanoparticle interactions with polymeric membranes, *J. Hazard. Mater.*, 2012, **211-212**, 288-295.
21. Baalousha, M., B. Stolpe, and J.R. Lead, Flow field-flow fractionation for the analysis and characterization of natural colloids and manufactured nanoparticles in environmental systems: a critical review, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 4078-4103.
22. Domingos, R.F., et al., Agglomeration and dissolution of zinc oxide nanoparticles: role of pH, ionic strength and fulvic acid, *Environ. Chem.*, 2013, **10**, 306-312.
23. Cupi, D., N.B. Hartmann, and A. Baun, Influence of pH and media composition on suspension stability of silver, zinc oxide, and titanium dioxide nanoparticles and immobilization of *Daphnia magna* under guideline testing conditions, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2016, **127**, 144-152.
24. Bian, S.W., et al., Aggregation and dissolution of 4 nm ZnO nanoparticles in aqueous environments: influence of pH, ionic strength, size, and adsorption of humic acid, *Langmuir*, 2011, **27**, 6059-6068.
25. Tong, T., et al., Chemical interactions between Nano-ZnO and Nano-TiO₂ in a natural aqueous medium, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48**, 7924-7932.
26. Chekli, L., et al., Aggregation behaviour of engineered nanoparticles in natural waters: characterising aggregate structure using on-line laser light scattering, *J. Hazard. Mater.*, 2015, **284**, 190-200.

27. Conway, J.R., et al., Aggregation, dissolution, and transformation of copper nanoparticles in natural waters, *Environ. Sci. Technol.*, 2015 **49**, 2749-2756.
28. Laborda, F., et al., Detection, characterization and quantification of inorganic engineered nanomaterials: A review of techniques and methodological approaches for the analysis of complex samples, *Anal. Chim. Acta*, 2016, **904**, 10-32.
29. Filella, M., *Collidal Properties of Submicron Particles in Natural Waters*, in *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*, K.J. Wilkinson and J.R. Lead, Editors. 2007, John Wiley & Sons, Ltd.
30. Degueldre, C. and P.Y. Favarger, Colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectroscopy: a feasibility study, *Colloids Surf. A*, 2003, **217**, 137-142.
31. Degueldre, C. and P.Y. Favarger, Thorium colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Talanta*, 2004, **62**, 1051-1054.
32. Degueldre, C., P.Y. Favarger, and S. Wold, Gold colloid analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry in a single particle mode, *Anal. Chim. Acta*, 2006, **555**, 263-268.
33. Laborda, F., et al., 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.*, 2011, **26**, 1362–1371.
34. Pace, H.E., et al., Determining transport efficiency for the purpose of counting and sizing nanoparticles via single particle inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 9361-9369.
35. Mitrano, D.M., et al., Detecting nanoparticulate silver using single-particle inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2012, **31**, 115-21.
36. Abad-Alvaro, I., et al., Evaluation of number concentration quantification by single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry: microsecond vs. millisecond dwell times, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2016, **408**, 5089-5097.
37. Newman, K., et al., Improved single particle ICPMS characterization of silver nanoparticles at environmentally relevant concentrations, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 2069-2077.
38. Donovan, A.R., et al., Detection of zinc oxide and cerium dioxide nanoparticles during drinking water treatment by rapid single particle ICPMS methods, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2016, **408**, 5137-5145.

39. Reed, R.B., et al., Solubility of nano-zinc oxide in environmentally and biologically important matrices, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2012, **31**, 93-99.
40. Lee, S., et al., Nanoparticle size detection limits by single particle ICPMS for 40 elements, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48**, 10291-10300.
41. Kálomista, I., A. Kéri, and G. Galbács, On the applicability and performance of the single particle ICPMS nano-dispersion characterization method in cases complicated by spectral interferences, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 1112-1122.
42. Hadioui, M., C. Peyrot, and K.J. Wilkinson, Improvements to single particle ICPMS by the online coupling of ion exchange resins, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 4668-4674.
43. Hadioui, M., V. Merdzan, and K.J. Wilkinson, Detection and Characterization of ZnO Nanoparticles in Surface and Waste Waters Using Single Particle ICPMS, *Environ. Sci. Technol.*, 2015, **49**, 6141-6148.
44. Skoog, D.A., F.J. Holler, and S.R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*. Sixth ed. 2007, Belmont, California: David Harris. 1057.
45. Thomas, R., *Practical Guide to ICPMS*. 2004, New York et Bâle: Marcel Dekker, Inc. 339.
46. Dean, J.R., *Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, in *Kirk-Otmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2017, John Wiley & Sons, Inc: New York.
47. Beauchemin, D., Environmental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Mass. Spectrom. Rev.*, 2010, **29**, 560-592.
48. Fréchette-Viens, L., M. Hadioui, and K.J. Wilkinson, Practical limitations of single particle ICPMS in the determination of nanoparticle size distributions and dissolution: case of rare earth oxides, *Talanta*, 2017, **163**, 121-126.
49. NuInstruments, *AttoM High Resolution ICPMS : System Manual Issue 1.0.1*. 2010: Wrexham p. 194.
50. May, T.W. and R.H. Wiedmeyer, A Table of Polyatomic Interferences in ICPMS, *Atomic Spectroscopy*, 1998, **19**, 150-155.
51. Laborda, F., E. Bolea, and J. Jimenez-Lamana, Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry: a powerful tool for nanoanalysis, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 2270-2278.
52. Strenge, I. and C. Engelhard, Capabilities of fast data acquisition with microsecond time resolution in inductively coupled plasma mass spectrometry and identification of signal artifacts from millisecond dwell times during detection of single gold nanoparticles, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 135-144.

53. Shaw, P. and A. Donard, Nano-particle analysis using dwell times between 10 μ s and 70 μ s with an upper counting limit of greater than 3×10^7 cps and a gold nanoparticle detection limit of less than 10 nm diameter, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 1234-1242.
54. Hineman, A. and C. Stephan, Effect of dwell time on single particle inductively coupled plasma mass spectrometry data acquisition quality, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, **29**, 1252-1257.
55. Montaña, M.D., et al., Improvements in the detection and characterization of engineered nanoparticles using spICPMS with microsecond dwell times, *Environ. Sci. Nano*, 2014, **1**, 338-346.
56. Montaña, M.D., et al., Methods for the Detection and Characterization of Silica Colloids by Microsecond spICPMS, *Anal. Chem.*, 2016, **88**, 4733-4741.
57. Tuoriniemi, J., G. Cornelis, and M. Hassellöv, Improving the accuracy of single particle ICPMS for measurement of size distributions and number concentrations of nanoparticles by determining analyte partitioning during nebulisation, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, **29**, 743-752.
58. Smith, D.D. and R.F. Browner, Measurement of Aerosol Transport Efficiency in Atomic Spectrometry, *Anal. Chem.*, 1982, **54**, 533-537.
59. Ramkorun-Schmidt, B., et al., Investigation of a combined microdroplet generator and pneumatic nebulization system for quantitative determination of metal-containing nanoparticles using ICPMS, *Anal. Chem.*, 2015, **87**, 8687-8694.
60. Olesik, J.W. and P.J. Gray, Considerations for measurement of individual nanoparticles or microparticles by ICPMS: determination of the number of particles and the analyte mass in each particle, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 1143-1155.
61. Kanaki, K. and S.A. Pergantis, Using nanoparticles to determine the transport efficiency of microflow and nanoflow nebulizers in inductively coupled plasma-mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 1041-1046.
62. Franze, B., I. Strenge, and C. Engelhard, Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry: evaluation of three different pneumatic and piezo-based sample introduction systems for the characterization of silver nanoparticles, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 1074-1083.
63. Shigeta, K., et al., Application of a micro-droplet generator for an ICP-sector field mass spectrometer – optimization and analytical characterization, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, **28**, 646-656.

64. Laborda, F., et al., Critical considerations for the determination of nanoparticle number concentrations, size and number size distributions by single particle ICPMS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, **28**, 1220-1232.
65. Koppelaar, D.W., G.C. Eiden, and C.J. Barinaga, Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 561-570.
66. Schwertfeger, D.M., et al., Single Particle-Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy Analysis of Metallic Nanoparticles in Environmental Samples with Large Dissolved Analyte Fractions, *Anal. Chem.*, 2016, **88**, 9908-9914.
67. Hadioui, M., S. Leclerc, and K.J. Wilkinson, Multimethod quantification of Ag⁺ release from nanosilver, *Talanta*, 2013, **105**, 15-9.
68. Azimzada, A., N. Tufenkji, and K.J. Wilkinson, Transformations of silver nanoparticles in wastewater effluents: links to Ag bioavailability, *Environ. Sci. Nano*, 2017, **4**, 1339-1349.
69. ElementalScientific, *Apex Omega : Membrane Desolvation System*. Omaha, Nebraska. p. 8.
70. Everett, D.H., *Basic Principles of Colloid Science*. 1988, London.
71. Wyatt Technology. *Understanding Dynamic Light Scattering*. [En ligne]; <https://www.wyatt.com/library/theory/dynamic-light-scattering-theory.html> (page consultée le 30 août 2018).
72. Wilkinson, K., et al., New tabletop SEM-EDS-based approach for cost-efficient monitoring of airborne particulate matter, *Environ. Pollut.*, 2011, **159**, 311-318.
73. Tuoriniemi, J., G. Cornelis, and M. Hassellöv, A new peak recognition algorithm for detection of ultra-small nano-particles by single particle ICPMS using rapid time resolved data acquisition on a sector-field mass spectrometer, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, **30**, 1723-1729.
74. Praetorius, A., et al., Single-particle multi-element fingerprinting (spMEF) using inductively-coupled plasma time-of-flight mass spectrometry (ICP-TOFMS) to identify engineered nanoparticles against the elevated natural background in soils, *Environ. Sci. Nano*, 2017, **4**, 307-314.