

Development of direct atmospheric sampling for laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry

Doctoral Thesis

Author(s):

Kovacs, Robert

Publication date:

2010

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006288623>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH Nr. 19266

**Development of direct atmospheric
sampling for laser ablation-inductively
coupled plasma-mass spectrometry**

DISSERTATION

Submitted to

ETH Zurich

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

by

ROBERT KOVACS

Dipl. Env. Sci., University of Debrecen, Hungary

born 6th October 1981

citizen of Hungary

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Detlef Günther, examiner

Prof. Dr. Wendelin J. Stark, co-examiner

Prof. Dr. Jozsef Posta, co-examiner

2010

Abstract

Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) represents one of the most popular techniques for direct analysis of solid samples. The 'ease of use' of the technique has attracted particular attention in the past decades, since it offers rapid access to qualitative and quantitative information of components contained within solid samples without the need for sample preparation. However, it requires thorough understanding of the numerous processes involved to improve its capabilities and reduce its limitations. Therefore, the focus of this work was directed towards fundamental studies using LA-ICP-MS and consists of four main topics.

- A) Development of a unique direct atmospheric sampling method for LA-ICP-MS
- B) Investigation of the influence of gas exchange experiments on various fundamental processes in LA-ICP-MS
- C) Investigation of the influence of tube materials on ICP operating conditions
- D) Investigation of new solid gold calibration materials using liquid and solid calibration approaches and their applicability for gold analysis

As the main focus of this work, the novel sampling method describes laser ablation sampling in ambient air, utilizing aerosol suction and gas exchange prior to the ICP-MS without losing significant amounts of particles. With the use of a recently developed Gas Exchange Device (GED), various gases can be online exchanged to argon. The gas exchange is based on gas diffusion through a silica membrane. The present prototype of GED is applicable to exchange air at a flow rate of 0.25 L min^{-1} by Ar at 0.21 L min^{-1} . This gas flow is significantly lower than the commonly applied flow rate of carrier gases used for LA, however the results obtained are very promising. The efficiency of air exchange to Ar was studied using various factors monitored during measurements. Oxide formation, background count rates and potential spectral interferences generally caused by polyatomic ions were found to be in the same order when exchanging air to argon like in case of the general setup utilizing helium as carrier gas. Quantification of various gold, brass and steel samples provided results of similar accuracy and precision as commonly obtained using closed cell configurations and helium as aerosol carrier gas.

The capabilities of air as a new gas environment for LA were studied in terms of sensitivity, signal and aerosol structure, elemental fractionation, and the influence of humidity conditions. The sensitivity using air was approximately 50 % lower than that using helium

based on the ablation of a silicate glass NIST 610 (National Institute of Standards and Technology) standard reference material. Air provided significantly higher sensitivity than Ar (factor of 2) and only the sensitivity of boron was found to be significantly influenced by the humidity of air. Aerosol generation and transport led to a lower elemental fractionation for the ablation of NIST 610 in air in contrast to He. The particle size distribution of aerosols (NIST 610) generated in Ar and air was more stable over longer period of ablation than in He. During ablation in Ar and air, larger spherical particles (up to 1 μm) are also formed (few % of the total aerosol) during ablation at a wavelength of 193 nm. Scanning electron microscopy (SEM) proved that relatively large (around 1 μm) spherical particles are present in the aerosol generated by air and Ar, while the aerosol generated in He consists of agglomerates. Both optical particle counting experiments and scanning electron microscope images proved that the aerosol structure and particle sizes are not affected by the gas exchange process. However, as indicated by the sensitivity measured by ICP-MS, 20 % loss of aerosol was observed when the aerosol is introduced into the gas exchanger. Additionally, experiments on He exchange to Ar were performed to investigate ion diffusion losses within the ICP when He is introduced into the plasma. The obtained results indicate that the low helium gas flow rate (approximately 0.2 L min^{-1} determined by the outlet gas flow rate of the gas exchange device) introduced into the plasma in the present study does not contribute to higher ion diffusion losses in comparison to argon only.

Another important result of this work is the influence of gas impurities from the transport tubes on ICP operating conditions. The molecules (presumably in the form of H_2O) degassing from the inner surface of polyvinyl chloride (PVC) and nylon tubes are entering the carrier gas flow and subsequently the ICP. Although, the amount of these degassing components is low in the He carrier gas, the ICP operating conditions were altered significantly. The presence of the degassing components resulted in signal enhancement (up to 70 %), especially for elements with high 1st ionization potentials during the ablation of NIST 610. Since the amount of oxygen and hydrogen in the carrier gas was decreased over time owing to degassing (desorption of molecules from the tube walls into the gas stream), a drift in element-to-Ca ratios of up to 25 % was observed. This drift can take as long as 1.5 – 2 h and exceeds typical warm up times of ICP-MS instruments. This degassing process using PVC and nylon tubes is both time and tube length dependent. The use of solution nebulization (loading the ICP with H_2O) or performing gas exchange was found to diminish the influence of gas impurities from the transport system on the ICP. In contrast to PVC and nylon, low permeability Teflon and copper tubes provided most stable plasma conditions.

The last topic consists of the characterization of two solid gold calibration materials (NA1 and NA2) in terms of element composition using liquid and solid calibration. To ensure stable element concentrations within the calibration solutions containing Ag, Au and other elements, Ag was first stabilized by transferring it into a chloro-complex. Thus, the multi-element solutions could be diluted with hydrochloric-acid. The applicability of this calibration approach was validated by femtosecond laser ablation of NIST 8053 and 8062 reference materials, which provided accuracy and precision in the order of 8 % and 5 %, respectively, for most of the determined elements. The element concentrations determined by liquid calibration were confirmed by solid calibration using NIST 8053 and 8062. The two solid calibration materials (NA1, NA2) provide access to elements, which are important for archaeological investigations and trace element fingerprint studies of gold. Furthermore, these calibration materials contain Ag as a major element, which provide matrix-matched calibration for the analysis of gold artifacts. Investigations of various gold objects showed the applicability of the produced calibration materials. The analysis of large gold objects were carried out using an open-design ablation cell attached to the surface of the large samples. Since the sealing process caused microscopic contamination on the sample surface, only a few large objects were analyzed. This problem might be overcome in the future with the application of the developed atmospheric sampling approach omitting the need for an ablation cell.

Zusammenfassung

Laserablations-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma als Anregungsquelle (laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, LA-ICP-MS) ist eine der erfolgreichsten Techniken für die direkte Analyse fester Proben. Besonders die ‚einfache Handhabung‘ der Technik sorgte in den vergangenen Jahrzehnten für ihre Attraktivität, da sie ohne Bedarf an Probenvorbereitung schnellen Zugang zu sowohl qualitativer als auch quantitativer Information über die in Festkörperproben enthaltenen Elemente bietet. Trotzdem ist ein tiefgehendes Verständnis der einzelnen Prozesse notwendig, um die Möglichkeiten der Methode zu verbessern und ihre Nachteile zu reduzieren. Deshalb liegt der Fokus dieser Arbeit auf Grundlagenstudien zur Anwendung von LA-ICP-MS und besteht aus vier Hauptteilen:

- A) Entwicklung einer neuen atmosphärischen Beprobungsmethode für LA-ICP-MS,
- B) Grundlagenstudien zum Gasaustausch in der LA-ICP-MS,
- C) Untersuchung des Einflusses des Schlauchmaterials auf die Anregungsbedingungen im ICP,
- D) Evaluation neuer fester Goldkalibrationsmaterialien mittels Flüssig- und Festkörper-Kalibrationsstrategien und ihrer Anwendbarkeit für die Goldanalyse.

Das Hauptthema dieser Arbeit beschreibt die neuartige Beprobungsmethode für Laserablation in Umgebungsluft durch Aerosolansaugung und Gasaustausch vor dem ICP-MS, ohne dass signifikanter Partikelverlust stattfindet. Der Einsatz eines kürzlich entwickelten Gasaustauscher (gas exchange device, GED) erlaubt den direkten Austausch verschiedener Gase gegen Argon. Der Gasaustausch basiert auf Gasdiffusion durch eine Silicamembran. Der momentane Prototyp des GED kann eine Flussrate von 0.25 L min^{-1} Luft durch Argon mit einer Flussrate von 0.21 L min^{-1} austauschen. Dieser Gasfluss ist signifikant niedriger als die übliche Flussrate für in der LA verwendete Trägergase. Trotzdem sind die erhaltenen Ergebnisse sehr vielversprechend. Die Effizienz des Luft-zu-Argon-Austausches wurde anhand zahlreicher Faktoren ermittelt, die während der Messungen überwacht wurden. Oxidraten, Untergrundzählraten und das Auftreten möglicher spektraler Interferenzen, die generell durch polyatomare Ionen verursacht werden, entsprachen beim Austausch von Luft durch Argon der Grössenordnung der bisher erreichten Kenndaten unter Verwendung von Helium als Trägergas. Quantifizierung verschiedener Gold-, Messing- und Stahlproben lieferten Ergebnisse ähnlicher Richtigkeit

und Präzision, wie sie mit geschlossener Ablationszellenkonfiguration und Helium als Trägergas erreicht werden können.

Die Einsatzmöglichkeit von Luft als neue Gasumgebung für LA wurden in Bezug auf Empfindlichkeit, Signal- und Aerosolstruktur, Elementfraktionierung und den Einfluss der Feuchtigkeitsbedingungen untersucht. Basierend auf der Ablation des Referenzmaterials NIST 610 (National Institute of Standards and Technology), eines Silikatglases, lag die Empfindlichkeit bei der Verwendung von Luft ca. 50 % tiefer als für Helium. Luft sorgte für eine signifikant höhere Empfindlichkeit als Ar (Faktor 2), und nur die Empfindlichkeit für Bor wurde signifikant durch die Feuchtigkeit der Luft beeinflusst. Aerosolgenerierung und -transport führten bei der Ablation von NIST 610 in Luft im Vergleich zu Helium zu geringerer Elementfraktionierung. Die Partikelgrößenverteilung des in Ar oder Luft generierten Aerosols von NIST 610 war über eine längere Zeit stabiler als in He. Bei Ablation bei einer Wellenlänge von 193 nm besteht das Aerosol in Ar und Luft zu ein paar Prozent auch aus grösseren kugelförmigen Partikeln (bis zu 1 μm). Rasterelektronenmikroskopie belegte, dass relativ grosse (ca. 1 μm) sphärische Partikel im unter Luft und Argon generierten Aerosol vorliegen, während das in He gebildete Aerosol aus Nanoagglomeraten besteht. Sowohl optische Partikelzählexperimente als auch Rasterelektronenmikroskopiebilder zeigten, dass weder die Struktur noch die Partikelgrößenverteilung des Aerosols durch den Gasaustauschprozess beeinflusst werden. Trotzdem deutet der Empfindlichkeitsverlust der ICP-MS-Messung auf einen Aerosolverlust von 20 %, wenn das Aerosol den Gasaustauscher passiert. Zusätzlich wurden He-zu-Ar-Austauschexperimente durchgeführt, um Diffusionsverluste der Ionen im ICP zu untersuchen, wenn He im Plasma vorliegt. Die Resultate weisen darauf hin, dass die niedrige Heliumgasflussrate (ca. 0.2 L min^{-1} , bestimmt über die Auslassgasflussrate des Gasaustauschers) nicht zu höheren Diffusionsverlusten der Ionen, im Vergleich zu einem reinen Argonplasma, führen.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis dieser Arbeit bezog sich auf den Einfluss von Gasunreinheiten aus Transportschläuchen auf die ICP-Anregungsbedingungen. Die aus den inneren Oberflächen von Polyvinylchlorid- (PVC-) und Nylon-Schläuchen entgasenden Moleküle (wahrscheinlich in der Form von H_2O) treten in den Trägergasfluss ein und werden in das ICP transportiert. Obwohl der Beitrag dieser entgasenden Bestandteile im He-Trägergas sehr gering sind, werden die ICP-Anregungsbedingungen massgeblich verändert. Die Anwesenheit der Ausgasungskomponenten schlug sich in erhöhten Signalintensitäten (bis zu 70 %) nieder. Bei der Ablation von NIST 610 war dieser Effekt besonders ausgeprägt für Elemente mit hohem 1. Ionisierungspotential. Da der Gehalt an

Sauerstoff und Wasserstoff im Trägergas sich mit der Zeit durch Entgasung verringert (Desorption von Molekülen von den Schlauchwänden in den Gasstrom), wurde in den Element-zu-Ca-Verhältnissen eine zeitliche Änderung von bis zu 25 % beobachtet. Die Drift kann bis zu 1.5 – 2 h andauern und übersteigt damit normale Aufwärmzeiten von ICP-Instrumenten. Der Entgasungsprozess bei der Verwendung von PVC- und Nylonschläuchen hängt dabei sowohl von der Zeit als auch von der Schlauchlänge ab. Flüssiger Probeneintrag mit Zerstäubern (Laden des ICPs mit H₂O) oder Gasautausch verringerten den Einfluss der aus dem Transportsystem stammenden Gasunreinheiten auf das ICP. Die stabilsten Plasmabedingungen liessen sich jedoch durch Verwendung wenig durchlässigen Teflons oder von Kupferrohren erreichen.

Der letzte Teil der Arbeit bestand in der Charakterisierung zweier fester Goldkalibrationsmaterialien (NA1 und NA2) in Bezug auf ihre Elementzusammensetzung mit Hilfe von Flüssig- und Festkörper kalibration. Zur Stabilisierung der Elementkonzentrationen in den Ag, Au und andere Elemente enthaltenden Kalibrationslösungen wurde Ag zuerst durch Überführung in einen Chloro-Komplex stabilisiert. Daraufhin konnte die Multielementlösung mit Salzsäure verdünnt werden. Die Anwendbarkeit dieses Kalibrationsansatzes wurde durch Femtosekunden-Laserablation der Referenzmaterialien NIST 8053 und 8062 validiert. Für die meisten der bestimmten Elemente wurden Richtigkeiten und Präzisionen im Bereich von 8 % bzw. 5 % erreicht. Die durch Flüssigkalibration bestimmten Elementkonzentrationen wurden durch Festkörper-Kalibration mit NIST 8053 und 8062 bestätigt. Die zwei festen Kalibrationsmaterialien (NA1, NA2) bieten Zugang zu Elementen, die für archäologische Untersuchungen und Spurenelementfingerabdruckstudien von Gold von hohem Wert sind. Da diese Kalibrationsmaterialien Ag als Hauptelement enthalten, eignen sie sich zur matrixangepassten Kalibration bei der Analyse von Goldartefakten. Untersuchungen an unterschiedlichen Goldobjekten zeigten die Verwendbarkeit der hergestellten Kalibrationsmaterialien. Die Analyse grosser Goldobjekte wurde mit Hilfe einer offenen Ablationszelle durchgeführt, die auf die Oberfläche grosser Proben geheftet wurde. Da der Abdichtungsprozess mikroskopische Verunreinigungen auf der Probenoberfläche zurückliess, wurden nur einige wenige grosse Objekte analysiert. Dieses Problem könnte in Zukunft mit Anwendung der entwickelten atmosphärischen Beprobungsstrategie überwunden werden, für die keine Ablationszelle mehr notwendig ist.