



Doctoral Thesis

Fundamental Studies on Mass Bias Variability in Multi Collector - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and the Use of Isotope Ratios in Gem Authentication

Author(s):

Fontaine, Gisela Helene

Publication Date:

2010

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-6607157> →

Rights / License:

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

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 19483

Fundamental Studies on Mass Bias
Variability in Multi Collector - Inductively
Coupled Plasma Mass Spectrometry and the
Use of Isotope Ratios in Gem Authentication

A dissertation submitted to
ETH ZÜRICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by

GISELA HELENE FONTAINE

born September 12, 1982

citizen of the Federal Republic of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Detlef Günther, examiner

Prof. Dr. Petra S. Dittrich, co-examiner

Dr. Bodo Hattendorf, co-examiner

2010

Abstract

Fundamental Studies on Mass Bias Variability in Multi Collector - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

The use of multi collector-inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS) for the measurement of isotope ratios is very favorable, because the inductively coupled plasma efficiently ionizes elements while the simultaneous signal detection can minimize effects from plasma fluctuations by measuring ions produced at the same time. However, trueness and precision of the results are critically dependent on the stability of mass bias within a single measurement and especially between standards and samples.

In this work, the isotope ratios measured for MC-ICPMS measurements were found to be critically dependent on the ICP operating conditions. The observed mass bias varied up to 1.8 % for $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. The main cause for a variation in mass discrimination could be attributed to changes in the gas temperature of the plasma fraction sampled into the interface and a subsequently varying relative transmission efficiency for isotopes of different m/z . The trend of mass bias by changing the gas flow rates entering the plasma, the RF power or for different sampling depths was found similar in direction as well as its extent. The influence of each parameter on the gas temperature as well as the conditions in the interface determined largely, how much the respective parameters had to be varied to achieve equal deviations. Our findings using a Nu Plasma HR instrument (Nu Instruments, Wrexham, GB) are in accordance with studies carried out on a different MC-ICPMS model (Neptune, Thermo Scientific, Bremen, DE [1]) and were confirmed on a large scale Nu 1700 (Nu Instruments, Wrexham, GB). The general trends must thus be assumed as inherent to MC-ICPMS instruments using double-focusing sector field MS and not to manufacturer specialities.

Around maximum signal intensity conditions, a relative enrichment in the heavier isotopes with decreasing plasma temperature was found for five isotope systems with masses > 40 u and for different sample introduction systems, namely conventional nebulization, membrane desolvation and laser ablation. In most cases, more extreme parameter vari-

ations resulted in a maximum relative depletion of the heavier isotope for high plasma temperatures. On the other hand, lower plasma temperatures were at some point accompanied by a plateau like region of less varying isotope ratios, before a further increase or a decrease was observed. For Li and B isotope ratios, however, the reverse behavior was found with decreasing heavy/light isotope ratios towards lower plasma temperatures.

The aerosol formation process for liquid sample introduction was shown to affect mass bias to only a minor degree. However, the laser ablation process was of importance for the comparability of mass bias of Nd isotopes between lithiumtetraborate samples of different opacity. The mass bias variability with changing sample absorptivity at the laser wavelength was most pronounced for ns-LA. However, the total mass load of the plasma influenced the isotope ratios measured only minorly. Most probably, the sample laser interaction is responsible for the bias observed by producing matrix-dependent aerosols of different particle size distributions and degrees of isotope fractionation. Adding a heavy element matrix without changing the sample opacity did not show a great influence on mass bias, underlining the importance of the aerosol morphology rather than plasma load and additional space charge effects by a heavy matrix element. Still, also for laser ablation, the distinct dependence of the isotope ratio measured on the gas temperature was confirmed.

Mass bias variability with gas temperature, however, was nearly eliminated for Nd isotope ratios when tuning the ion optics for highest sensitivity at each parameter setting using two different MC-ICPMS. The thus stabilized mass bias showed, that its variation is not prevalently introduced in the plasma itself. A model for mass-selective ion beam loss at an aperture within the mass spectrometer part is proposed based on changing trajectories of ions generated at different plasma conditions. The small changes in the kinetic energy of ions in dependence on the carrier gas flow rate (< 0.64 V in this study) in comparison to their kinetic energy spread (~ 1.5 V) were found to be an unlikely candidate to cause the variable relative transmission efficiencies. In contrast, a differently expanding ion beam by changing the angular spread of the ion trajectories as well as a change in the point of charge separation may be appointed to cause the observed variations for isotope systems of higher mass than Ar. However, for elements lighter than Ar, the weight of the influence of mass discriminating processes may change. Whereas diffusion in the plasma and interface might be much more crucial than for the heavier elements, a decreasing space charge by a reduction in the number of Ar ions in the beam may also be responsible for declining isotope ratios with lower gas temperatures.

Applying a selection of three mass fractionation law to Nd ratios measured at different ICP and ion optics settings, the power and the exponential law were found equally suitable to correct for mass bias for a selected range of instrumental conditions. The Russell law, however, resulted in systematic over- or underestimation of the isotope ratio at parameter settings different from the initial ones. For a given study, one or the other mass fractionation law might give the “better” results, depending on the operating conditions. However, one has to be very careful to assume then the same dependence for sample and standards. Due to the more pronounced dependency on the operating conditions, the Russell law might be more prone to produce inaccurate results for not perfectly matrix-matched standards.

The Use of Isotope Ratios in Gem Authentication Whereas colored andesine/labradorite had been thought unique to the North American continent, red andesine supposedly coming from the Democratic Republic of the Congo (DR Congo), Inner Mongolia, and Tibet has been on the market for the last 10 years. After red Inner Mongolian andesine was proven to be Cu-diffused by heat treatment from colorless andesine starting material, efforts were taken to distinguish minerals sold as Tibetan and Inner Mongolian andesine. Using ns-laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry, the main and trace element composition of andesines from different origins was determined. Mexican, Oregon, and Asian samples were clearly distinguishable by their main element content (CaO, SiO₂, Na₂O, and K₂O), whereas the composition of Inner Mongolian, Tibetan, and DR Congo material was within the same range. Since the Li concentration was shown to be correlated with the Cu concentration, the formerly proposed differentiation by the Ba/Sr vs. Ba/Li ratio does not distinguish between samples from Tibet and Inner Mongolia, but mainly between red and colorless material. Using fs-laser ablation-multi collector-ICPMS, laboratory diffused samples showed variations up to 3 ‰ for ⁶⁵Cu/⁶³Cu within one mineral due to the diffusion process. Ar isotope ratio measurements proved that heat treatment will reduce the amount of radiogenic ⁴⁰Ar in the samples significantly. Only low levels of radiogenic Ar were found in samples collected onsite in both mine locations in Tibet. Together with a high intra-sample variability of the Cu isotope ratio, andesine samples labeled as coming from Tibet are most probably Cu-diffused, using initially colorless Inner Mongolian andesines as starting material. Therefore, at the moment, the only reliable source of colored andesine/labradorite remains the state of Oregon.

Zusammenfassung

Grundlagenstudien zur Variabilität der Massendiskriminierung in Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma und Multikollektor-Detektion Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma und Multikollektor-Detektion (MC-ICPMS) eignet sich sehr gut für Isotopenverhältnismessungen. Während das induktiv gekoppelte Plasma fast alle Elemente effizient ionisiert, minimiert die parallele Signalerfassung Effekte, die sich aus Plasmafluktuationen ergeben, da die gemessenen Ionen alle zur gleichen Zeit im Plasma erzeugt werden. Dabei hängen jedoch Richtigkeit und Präzision der Ergebnisse stark von der Stabilität der Massendiskriminierung ab. Dies gilt sowohl innerhalb der Einzelmessung als auch besonders zwischen Messungen von Proben und Standards.

In dieser Arbeit wurde eine ausgeprägte Abhängigkeit der mit MC-ICPMS gemessenen Isotopenverhältnisse von den Arbeitsbedingungen des ICPs beobachtet. Für $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ variierte die Massendiskriminierung bis zu 1.8 %. Der Hauptgrund für die Variation der Massendiskriminierung konnte Änderungen der Gastemperatur der in das Interface überführten Plasmafraktion zugeordnet werden. Nachfolgend ändert sich die relative Transmissioneffizienz für Isotope unterschiedlicher Masse-zu-Ladungsverhältnisse. Der Trend der Massendiskriminierung war sowohl in Richtung als auch in Ausprägung ähnlich für Änderungen der Plasmagasflüsse, der RF Power als auch des Abstandes zwischen Plasmafackel und Interface. Unsere Beobachtungen mit dem Nu Plasma HR (Nu Instruments, Wrexham, GB) sind in Übereinstimmung mit Untersuchungen auf einem anderen MC-ICPMS Modell (Neptune, Thermo Scientific, Bremen, DE [1]) und wurden zudem auf dem Nu 1700 (Nu Instruments, Wrexham, GB) bestätigt. Die generellen Trends sind deshalb MC-ICPMS-Geräten allgemein und nicht speziellen Ausführungen der Herstellerfirmen zuzuschreiben.

Für fünf Isotopensysteme mit Atommassen > 40 u wurde eine relative Anreicherung des schwereren Isotops mit abnehmender Plasmatemperatur gefunden. In der Umgebung der Messkonditionen, die zu höchster Signalintensität führen, galt dies nicht nur für kon-

ventionelle Zerstäubung, sondern auch, wenn dieser eine Membrandesolvatisierung nachfolgte, oder wenn das Aerosol mit Laserablation (LA) generiert wurde. Für extremere Parametervariationen wurde in den meisten Fällen bei hohen Plasmatemperaturen ein maximaler relativer Verlust des schwereren Isotops, also ein Isotopenverhältnisminimum, beobachtet. Bereiche tieferer Plasmatemperaturen hingegen wurden fast immer von einer plateauartigen Region mit vergleichsweise wenig variierenden Isotopenverhältnissen begleitet. Ein weiteres Absenken der Plasmatemperatur führte dann zu wieder stärkeren Transmissionsunterschieden zwischen den Isotopen, die entweder in einem grösseren Verlust der leichteren oder der schwereren Isotope mündete. Die Isotopenverhältnisse von Li und B verhielten sich im Gegensatz dazu umgekehrt. Die zwei leichten Isotopensysteme zeigten zunehmende relative Verluste des leichteren Isotops mit ansteigender Plasmatemperatur.

Für die Einführung flüssiger Proben konnte gezeigt werden, dass der Aerosolbildungsprozess die resultierende Massendiskriminierung nur zu einem geringen Grad beeinflusst. Der Laserablationsprozess hingegen war für die Vergleichbarkeit der Nd Isotopenverhältnisse in Lithiumtetraboratproben mit unterschiedlichem Absorptionsvermögen von grosser Bedeutung. Am ausgeprägtesten war die beobachtete Variabilität in Abhängigkeit des Absorptionsvermögens der Probe bei der Laserwellenlänge für ns-LA. Der gesamte Masseintrag ins Plasma beeinflusste die gemessenen Isotopenverhältnisse hingegen kaum. Sehr wahrscheinlich wird die beobachtete Abweichung durch die Wechselwirkungen zwischen Laserstrahlung und Probe verursacht. Ändert sich diese Wechselwirkung bei unterschiedlicher Probendurchlässigkeit, werden matrixabhängig Aerosole unterschiedlicher Partikelgrössenverteilung und Ausmass an Isotopenfraktionierung gebildet. Die Zugabe eines schweren Elementes (Ho) zur Matrix, das die Probendurchlässigkeit nicht änderte, zeigte hingegen keinen grossen Einfluss auf die Massendiskriminierung. Diese Beobachtung unterstreicht die Bedeutung der Aerosolmorphologie im Vergleich zum Gesamtmasseintrag ins Plasma und Änderungen in der Raumladung durch das schwere Element. Trotzdem wurde auch für die Laserablation eine ausgeprägte Abhängigkeit des gemessenen Isotopenverhältnisses von der Gastemperatur bestätigt.

Wurde jedoch die Ionenoptik zweier unterschiedlicher MC-ICPMS für jede Parametereinstellung auf höchste Empfindlichkeit justiert, liess sich die Änderung der Massendiskriminierung mit der Gastemperatur für Nd Isotopenverhältnisse fast vollständig unterbinden. Die so stabilisierte Massendiskriminierung zeigte, dass ihre Variabilität nicht vornehmlich im Plasma selbst verursacht wird. Deshalb wird ein Modell vorgeschlagen,

das massenselektiven Ionenstrahlverlust an einer Lochblende innerhalb des Massenspektrometers damit erklärt, dass die Flugbahnen der Ionen mit den Plasmabedingungen variieren. Da die gemessene Änderung der kinetischen Energie der Ionen in Abhängigkeit der Gasflussrate geringer (< 0.64 V) ausfiel als ihre Energieverteilung (~ 1.5 V), ist eine relative Änderung in der kinetischen Energie der Ionen zueinander wahrscheinlich nicht Ursache der variablen relativen Transmissionseffizienzen. Im Gegensatz dazu könnten sowohl Änderungen des anfänglichen Ausbreitungswinkels der Ionenflugbahnen als auch in der Verschiebung des Punktes der Ladungstrennung in einem sich unterschiedlich ausbreitenden Ionenstrahl resultieren, dessen unvollständige Transmission durch eine kleine Öffnung im Spektrometer zu den Variationen führt, die für Isotopensysteme schwererer Massen als Argon beobachtet wurden. Für leichtere Elemente hingegen könnte sich der Beitrag der jeweiligen massenselektiven Prozesse zur Massendiskriminierung ändern. Diffusion im Plasma und im Interface kann für die leichten Elemente, deren relativer Massenunterschied zwischen den Isotopen hoch ist, sehr viel entscheidender sein als für die schwereren Elemente. Der zunehmende Verlust des jeweiligen leichteren Isotops bei ansteigenden Plasmatemperaturen liesse sich ausserdem durch stärker ausgeprägte Raumladungseffekte erklären, wenn die effizientere Ionisierung des Plasmagases dazu führt, dass die Konzentration der Argonionen im Ionenstrahl zunimmt.

Die Anwendung dreier Massenfraktionierungsgesetze auf die bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen gemessenen Daten zeigte, dass sowohl das Potenz- als auch das Exponentialgesetz gleich gut geeignet sind, um Massendiskriminierung bei einer Reihe instrumenteller Bedingungen zu korrigieren. Die Ergebnisse der mit dem Russell-Gesetz korrigierten Isotopenverhältnisse hingegen variierten systematisch mit den jeweiligen Parametereinstellungen. Somit mag das eine oder andere Gesetz für bestimmte Betriebseinstellungen zu den "besseren" Resultaten führen, die mit den bekannten Werten besser übereinstimmen. Damit auch genauere Ergebnisse daraus resultieren, muss dazu jedoch die gleiche Abhängigkeit für Proben und Standards angenommen werden. Durch die ausgeprägteren Variationen der korrigierten Werte mit den Arbeitseinstellungen ist es für das Russell-Gesetz jedoch wahrscheinlicher, dass nicht vollständig matrixangepasste Standards zu kleinen Änderungen der Plasmabedingungen und damit zu falschen Resultaten führen.

Der Einsatz von Isotopenverhältnismessungen bei der Echtheitsprüfung von Edelsteinen Obwohl das Vorkommen farbigen Andesins/Labradorits allein dem Nordame-

rikanischen Kontinent zugeschrieben wurde, ist seit zehn Jahren roter Andesin auf dem Markt, dessen Herkunftsorte der Demokratischen Republik Kongo, der Inneren Mongolei und Tibet zugeschrieben werden. Nachdem bewiesen wurde, dass die rote Farbe der Andesine aus der Inneren Mongolei der Kupferdiffusion unter Hitzebehandlung farblosen Ausgangsmaterials entstammte, wurden Anstrengungen unternommen, um unter der Bezeichnung tibetisch oder inner mongolisch verkaufte Mineralien zu unterscheiden. Die Haupt- und Spurenelementzusammensetzungen von Andesin unterschiedlicher Herkunft wurden mittels ns-Laserablation-ICPMS bestimmt. Die Hauptelementgehalte (CaO, SiO₂, Na₂O, and K₂O) erlaubten eine klare Unterscheidung des Materials aus Mexiko, dem US-Staat Oregon und Asien. Eine Unterteilung der Proben in zur Inneren Mongolei, Tibet und der Demokratischen Republik Kongo gehörende, erlaubte die Zusammensetzung hingegen nicht, da sich die Konzentrationen im gleichen Bereich befanden. Die vormals vorgeschlagene Unterscheidung über das Ba/Sr- zu Ba/Li-Verhältnis war ebenfalls nicht möglich, da sich zeigen liess, dass die Li- und die Kupferkonzentrationen korrelierten. Somit unterschied das Ba/Li-Verhältnis nicht zwischen Proben aus Tibet und der Inneren Mongolei, sondern vielmehr zwischen rotem und farblosem Material. Mit der Hilfe von fs-LA-ICPMS liessen sich in im Labor diffundierten Proben ⁶⁵Cu/⁶³Cu-Verhältnisse nachweisen, die aufgrund des Diffusionsprozesses bis zu 3 ‰ innerhalb einer Probe variierten. Argonisotopenmessungen bewiesen, dass die Hitzebehandlung den Gehalt an radiogenem ⁴⁰Ar in den Proben signifikant reduziert. In den Proben, die an beiden Minenstandorten in Tibet gesammelt worden waren, wurden jedoch nur sehr geringe Mengen an radiogenem Argon gefunden. Zusammen mit einer hohen Variabilität der Kupferisotopenverhältnisse zwischen den Proben lässt sich daraus schliessen, dass die Andesinproben, die als tibetisch ausgewiesen werden, sehr wahrscheinlich durch Kupferdiffusion aus anfänglich farblosem Andesin aus der Inneren Mongolei entstanden. Somit verbleibt der Staat Oregon bisher die einzige verlässliche Quelle für farbigen Andesin/Labradorit.