

Electrothermal treatment of laser generated aerosols

online suppression of interferences for laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry

Doctoral Thesis

Author(s):

Brogioni, Robert

Publication date:

2012

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-009781926>

Rights / license:

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

Diss. ETH N°20795

Electrothermal Treatment of Laser Generated Aerosols: Online Suppression of Interferences for Laser Ablation–Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

For the degree of

Doctor of Sciences

Presented by

Robert Brogioli

MSc Chemistry, ETH Zurich

Born 23.04.1982

Citizen of

Davesco-Soragno TI

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Detlef Günther

Prof. Dr. Maria Schönbacher

PD Dr. Thomas Lippert

Dr. Bodo Hattendorf

2012

I. Abstract

In this work, the use of electrothermal vaporization (ETV) to heat laser-generated aerosols with the aim of online separation of isobaric interferences and the minimization of matrix related spectroscopic and non-spectroscopic interferences for Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICPMS) was investigated. First, the effects of ETV heating of laser-generated aerosols on signal intensity measured by ICPMS, the temperature dependence of the particle size distribution of the heated aerosol and the effect of carbon, released by the graphite furnace (at temperatures > 1000 °C), on the generation of carbon based polyatomic interferences were studied in detail. For this purpose, a range of solid samples was analyzed: NIST SRM 610 (silicate glass), MBH B26 (Brass), BAM M381 (pure copper), BAM M601 (pure Zink) and Tantalum. ICPMS measurements showed that individual elements are removed from the laser-generated aerosol at characteristic temperatures for the materials studied. The signal reduction was attributed to the vaporization of the elements from aerosol particles and the subsequent condensation on cooler surfaces downstream the heated furnace walls. A signal reduction as high as three orders of magnitude was achieved for volatile elements, such as Ag and Cd when heating laser-generated aerosol of NIST SRM 610. A temperature and matrix dependent change of particle size distribution after aerosol heating was observed by means of laser light scattering and scanning electron microscopy. In the temperature range between 900 and 1200 °C, element unspecific signal suppression was observed for all tested materials, which is supposed to be related to a change of the particle size distribution. A signal reduction of more than 99% was obtained for Rb while Sr remained practically unaffected at a temperature of ~ 2000 °C, which is of particular interest for the determination of Sr isotope ratios in Rb rich samples by LA-ICPMS because of the isobaric interference of ^{87}Rb and ^{87}Sr . Consequently, in the second part of this work the new developed method was characterized for the accurate Sr isotope ratio determination in well-characterized reference standard materials with a Rb/Sr concentration ratio larger than 0.1 (NIST SRM 610, USGS BCR-2G, MPI-DING T1-G, MPI-DING ATHO-G). In addition, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ fused disks containing NIST SRM 987 (Sr carbonate) were spiked with potentially interfering elements (Rb, Yb, Er, Lu, Ca, Fe, Zn, Ga) to investigate the Rb suppression efficiency and the influence of interferences mathematical correction schemes. Fe, Zn, Ga and Lu did not significantly influence the results obtained for the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio whereas Yb and Er introduced a shift towards higher values of the measured $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio. Applying mathematical correction of doubly charged Yb and Er led to more accurate results (200 parts per million deviation from published values) for $[\text{REE}]/[\text{Sr}]$ of 0.7. For fused disks spiked with Rb, an improvement of the accuracy by at least a factor of four for the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio was achieved by heating the aerosol at ~1500 °C compared to non-heated aerosols. For the tested reference materials, the ETV heating of laser-generated aerosols improved the accuracy of the measured $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio by LA-MC-ICPMS by at least a factor of two compared to non-heated aerosols. With the current setup it was possible to achieve accuracies better than 100 ppm for basalt glass ($[\text{Rb}]/[\text{Sr}] = 0.14$) and ~ 200 ppm accuracies for diorite glass ($[\text{Rb}]/[\text{Sr}] = 0.28$). Nevertheless, limitations were identified. For $[\text{Rb}]/[\text{Sr}] \geq 0.69$, the current setup is lacking efficiency for the Rb suppression. In addition to this, inaccuracies caused by doubly charged rare earth elements or Kr background were

not reduced. For this reason, their mathematical correction remains crucial for obtaining precise and accurate results. A setup consisting of two ETV in series was characterized, which improved the efficiency of Rb signal suppression. This should be considered for further developments of LA-ETV-ICPMS.

The thermal treatment of laser-generated aerosols was successfully applied to the online and selective removal of elements from laser-generated aerosols, which is of benefit for interferences minimization for LA-ICPMS. The further development of this technique will broaden the range of applications of LA-ICPMS.

II. Riassunto

In questo lavoro, l'uso di vaporizzazione elettrotermica (ETV) per il trattamento termico di aerosol generati col metodo di campionatura al laser, allo scopo di ottenere una separazione in linea di interferenze isobariche, la minimizzazione di effetti della matrice nonché di interferenze spettroscopiche e non spettroscopiche nell'ambito di analisi con LA-ICPMS è stato investigato a fondo. Come prima cosa son stati studiati gli effetti del trattamento termico tramite ETV degli aerosol generati al laser sull'intensità dei segnali acquisiti con ICPMS. Inoltre è stato analizzato l'effetto del trattamento termico sulla distribuzione granulometrica dell'aerosol, nonché l'effetto del carbonio rilasciato dal fornello a grafite (a temperature superiori ai mille gradi) sulla generazione di interferenze poliatomiche. A questo scopo una selezione di materiali di riferimento certificati sono stati analizzati: NIST SRM 610 (vetro silicato), MBH B26 (ottone), BAM M381 (rame), BAM M601 (zinco) e Tantalio. Le misurazioni tramite ICPMS hanno dimostrato che singoli elementi possono essere rimossi dall'aerosol generato al laser a temperature differenti a dipendenza del materiale analizzato. La riduzione del segnale di tali elementi è stata attribuita alla vaporizzazione degli elementi in questione dalle particelle dell'aerosol e susseguente condensazione dei vapori sprigionati sulle pareti più fredde più a valle della zona riscaldata. Una riduzione del segnale misurato tramite ICPMS di tre ordini di grandezza è stata ottenuta per elementi volatili come Ag e Cd scaldando l'aerosol generato dal materiale di riferimento NIST SRM 610. Un cambiamento della distribuzione granulometrica dell'aerosol dovuta al trattamento termico è stato osservato tramite misurazioni della diffusione di luce laser e microscopia elettronica a scansione. È stata osservata una dipendenza dalle temperature di trattamento e dalla composizione della matrice dei cambiamenti della distribuzione granulometrica. In un intervallo di temperatura tra i 900 e i 1200 °C è stata misurata una soppressione dell'intensità del segnale misurato tramite ICPMS per tutti i materiali studiati, indipendentemente dal tipo di elemento misurato. Questa soppressione di segnale indipendente dagli elementi è stata attribuita al cambiamento di distribuzione granulometrica, nello stesso intervallo di temperatura, dovuto al trattamento termico. Scaldando l'aerosol generato da NIST SRM 610 ad una temperatura di 2000 °C, una riduzione del segnale pari al 99% è stata ottenuta per Rb, mentre il segnale di Sr non è stato influenzato. Questo fatto è importante per la determinazione delle quantità relative di isotopi di Sr tramite LA-ICPMS in campioni contenenti Rb ad alte concentrazioni. Tali misurazioni sono normalmente rese difficili dal fatto che ^{87}Rb interferisce con ^{87}Sr .

Nella seconda parte di questo studio, il nuovo metodo di trattamento in linea degli aerosol generati con ablazione al laser è stato caratterizzato nell'ambito della determinazione accurata di quantità relative di isotopi di Sr in campioni il cui rapporto di concentrazione Rb/Sr è più elevato di 0.1 (NIST SRM 610, USGS BCR-2G, MPI-DING T1-G, MPI-DING ATHO-G). Inoltre, dischi prodotti fondendo $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e il materiale di riferimento certificato NIST SRM 987 (carbonato di calcio) con l'aggiunta di elementi potenzialmente interferenti (Rb, Yb, Er, Lu, Ca, Fe, Zn, Ga), sono stati analizzati allo scopo di testare le correzioni matematiche delle rimanenti interferenze e l'efficacia della soppressione del segnale di Rb. Ne è risultato che Fe, Zn, Ga e Lu non influenzano significativamente i risultati ottenuti per il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Al contrario, la presenza di Er e Yb nel campione influenza significamente i

risultati ottenuti. L'applicazione di una correzione matematica per Er e Yb (REE) presenti ($[REE]/[Sr] = 0.7$) nel campione conduce invece a risultati più accurati (con una deviazione minore di 200 parti per milione rispetto a dati pubblicati). Per dischi fusi contenenti Rb e Stronzio carbonato, un miglioramento dell'accuratezza di almeno fattore 4 è stato ottenuto per il rapporto $^{87}Sr/^{86}Sr$ scaldando l'aerosol a 1500 °C. Scaldando l'aerosol generato da materiali di riferimento certificati è stato possibile migliorare l'accuratezza della determinazione del rapporto $^{87}Sr/^{86}Sr$ di un fattore maggiore di 2 nei confronti di aerosol non riscaldati. Con l'attuale apparecchiatura, è stato possibile ottenere un'accuratezza migliore di 100 ppm per BCR-2G ($[Rb]/[Sr]=0.14$) e di circa 200 ppm per il vetro di diorite ($[Rb]/[Sr]=0.28$). Tuttavia, sono state individuate alcune limitazioni dell'apparecchiatura corrente. Per campioni in cui $[Rb]/[Sr] \geq 0.69$, l'efficienza per la rimozione di Rb dall'aerosol è risultata non essere sufficiente. Inoltre gli effetti di terre rare caricate doppiamente e background di Kr non sono stati eliminati tramite il riscaldamento dell'aerosol e di conseguenza la loro correzione matematica rimane cruciale per l'ottenimento di risultati precisi ed accurati. Un'apparecchiatura con due unità ETV in serie è stata testata risultando in una miglior efficienza per la rimozione di Rb dall'aerosol. Questo approccio dovrebbe essere considerato nel futuro sviluppo di questa tecnica.

Il trattamento termico di aerosol generato con metodo di campionatura al laser è stato applicato con successo nell'ambito della rimozione in linea e selettiva di elementi dall'aerosol. Questo rende possibile la minimizzazione d'interferenze per LA-ICPMS. L'ulteriore sviluppo di questa tecnica permetterà di ottenere una base più ampia di applicazioni per LA-ICPMS