

# Fundamentals and Applications of a Plasma-Based Soft Ionization Source for Mass Spectrometry

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Gyr, Luzia

**Publication date:**

2019

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-b-000352315>

**Rights / license:**

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

Diss. ETH No. 26086

# Fundamentals and Applications of a Plasma-Based Soft Ionization Source for Mass Spectrometry

A thesis submitted to attain the degree of  
**DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH**  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

**Luzia Maria Gyr**

MSc ETH in Chemistry, ETH Zurich, Switzerland

born on 18.11.1989

citizen of  
Ebikon (Lucerne) and Einsiedeln (Schwyz)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Renato Zenobi, examiner  
Prof. Dr. Detlef Günther, co-examiner

2019

# Abstract

Plasma-based soft ionization mass spectrometry is a fast and sensitive analytical method for the analysis of a broad range of compounds. The low-temperature plasma generated by the ionization source consists of high-energy species, enabling the ionization of polar and nonpolar compounds with nearly no fragmentation. Plasma-based ionization often occurs at atmospheric pressure or even in open air, providing a direct desorption and ionization of the analyte with nearly no sample preparation. The ionization sources are small, simple and can be used in combination with any mass analyzer. Dielectric barrier discharges (DBD) are often used to generate a stable plasma. Based on this principle, the active capillary plasma ionization source, which operates with nitrogen or air as discharge gas, was developed in our lab. The main difference between the active capillary plasma ionization source and other plasma-based ionization sources is its capability for direct coupling to the ion transfer capillary of the mass spectrometer, thereby providing a very high ion transport efficiency. However, little is known about the ionization process in the active capillary plasma ionization source. This source is particularly suitable for mechanistic studies, as the atmosphere can be precisely controlled. Additionally, the influence of the operating parameters (e.g. discharge gas, applied voltage and frequency) on the performance was unclear.

In this thesis, the active capillary plasma ionization source was studied by electrical, mass spectrometric, and optical emission spectroscopic characterization of reactive species to increase the understanding of the ionization process(es) taking place in the plasma. In the first part of the thesis, the focus was on the mechanism behind the formation of the protonated molecule ( $[M + H]^+$ ), which is predominantly formed from polar compounds. The reaction of the analyte with water clusters ( $H_3O(H_2O)_n^+$ ) is well accepted as the main pathway to generate the  $[M + H]^+$ . However, the protonated molecule was also obtained in a dry atmosphere. Isotopic labelling experiments revealed that polar or nonpolar solvent can serve as an additional proton source. Water also acted as a quenching agent and reduced fragmentation of fragile compounds. Additional ions such as  $[M - H]^+$  and  $[M + OH]^+$  were obtained when using carbon dioxide instead

of nitrogen or air as discharge gas, indicating a direct reaction of the discharge gas with the analyte.

Important factors for soft ionization with nitrogen-based dielectric barrier discharge ionization were revealed by optical emission spectroscopic and mass spectrometric characterization of the active capillary plasma ionization source. Not only the type of reactive species was crucial for achieving soft ionization, but also the mode of sample introduction into the plasma mattered. Soft ionization was only obtained if the analytes had nearly no contact with the filamentary discharges of the nitrogen-based DBD. Direct contact of the analyte with the plasma filaments led to extensive fragmentation. The  $N_2^+$  ions are believed to be key reactive species in plasma-based ionization sources. However, optical emission spectroscopic and mass spectrometric measurements showed only low abundance of  $N_2^+$  in nitrogen-based DBD, which is in contrast to a helium-based DBD operating at open air. Surprisingly, even when all charged species were filtered out before the introduction of the analyte, ionization occurred. Therefore, other reactive species such as excited neutral nitrogen play a more important role in the ionization process than expected.

A current analytical challenge is the detection of perfluorinated compounds (PFCs). These have unique properties and are therefore used in plenty of applications. The ionization of PFCs with the active capillary plasma ionization source led to three product ions:  $M^-$ ,  $[M - F]^-$  and  $[M - F + O]^-$ . Remarkably, by adjusting the voltage and frequency of the plasma, the sensitivity and selectivity of the ionization could be influenced. The radical anion ( $M^{\cdot-}$ ) was only abundant when applying the ignition voltage, while the substitution reaction by oxygen ( $[M - F + O]^-$ ) and the loss of fluorine ( $[M - F]^-$ ) were preferred at higher plasma voltages and at higher frequencies, respectively.

The knowledge gained about the reactive species and crucial parameters of the active capillary plasma ionization source was utilized to develop a method for the online monitoring of thermal decomposition processes of various organothiol- and organoselenol-based self-assembled monolayers on a gold substrate and of an air-sensitive iron complex. For these applications, a temperature-programmed chamber, which was directly coupled to the plasma source, was constructed in order to heat the sample in a controlled atmosphere. For all compounds, multiple thermal decomposition products were detected and identified, thereby revealing important information about the decomposition process. Compared to thermogravimetric analysis coupled to electron impact mass spectrometry, a method which is commonly used for thermal analysis, the method developed here has the advantage of soft ionization. Therefore, it has a high potential for a variety of appli-

cations in surface and materials science, particularly for the study of thermal behavior of samples in specific atmospheres such as nitrogen, oxygen, air, carbon dioxide or under humid conditions. These gases can all be used directly as discharge gas for the active capillary plasma ionization source.

In summary, this thesis provides a deeper understanding of the active capillary plasma ionization source and established the source as a valuable tool for thermal analysis.

# Zusammenfassung

Die auf Plasma-Ionisation basierende Massenspektrometrie ist eine schnelle und sensitive analytische Methode für die Untersuchung einer grossen Bandbreite an chemischen Substanzen. Das Niedertemperaturplasma besteht aus vielen reaktiven Spezies, welche die Ionisierung von polaren und unpolaren Substanzen ohne Fragmentierung ermöglichen. Die plasmabasierten Ionenquellen werden häufig unter atmosphärischem Druck oder auch in der freien Umgebung betrieben, welches eine direkte Desorption und Ionisierung des Analyten ohne Probenvorbereitung erlaubt. Die Ionenquellen sind klein und simple und sie können mit jedem Massenspektrometer kombiniert werden. Die dielektrische Barriereentladung wird oft für die Generierung eines stabilen Plasmas verwendet. Basierend auf diesem Prinzip wurde die "active capillary plasma ionization source" in unserer Forschungsgruppe entwickelt. Der Hauptunterschied von unserer Ionenquelle zu den anderen ist die direkte Kopplung der Ionenquelle mit der Einlasskapillare des Massenspektrometers, welches eine sehr hohe Ionen Transporteffizienz ermöglicht. Jedoch ist noch nicht viel über die Ionisierung in der "active capillary plasma ionization source" bekannt. Die Ionenquelle ist besonders geeignet für die Aufklärung des Ionisationsmechanismus, da die Atmosphäre sehr präzise eingestellt werden kann.

In dieser Dissertation wurde das Verständnis des Ionisierungsprozesses in der "active capillary plasma ionization source", besonders bezüglich der reaktiven Spezies, mit Hilfe von elektronischen, massenspektrometrischen und optischen-emissionsspektroskopischen Messungen vertieft. Im ersten Teil dieser Dissertation wurde auf die Bildung von protonierten Moleküle ( $[M + H]^+$ ) fokussiert, welche vorwiegend aus polaren Verbindungen entstehen. Die Reaktion des Analyten mit Wassercluster ( $H_3O(H_2O)_n^+$ ) ist ein weitgehend akzeptierter Reaktionsweg für die Generierung von  $[M + H]^+$ . Jedoch wurden auch protonierten Moleküle unter trockenen Bedingungen beobachtet. Durch ein Isotopenmarkierungs-Experiment wurde gezeigt, dass auch polare und unpolare Lösungsmittel als Protonenquelle dienen können. Zusätzlich wurde die Fragmentierung von sehr fragilen Substanzen durch die Anwesenheit von Wasser reduziert. Durch den Wechsel von Stickstoff zu Kohlenstoffdioxid als Plasmagas wurden zusätzliche Ionisierungspro-

dukte ( $[M - H]^+$ ,  $[M + OH]^+$ ) erzeugt, was auf eine direkte Reaktion des Plasmagases mit dem Analyten hindeutet.

Wichtige Faktoren für die weiche Ionisierung mit stickstoffbasierter dielektrischer Barriereentladung wurden durch eine elektrische, massenspektrometrische und optische - emissionspektroskopische Charakterisierung der "active capillary plasma ionization source" aufgezeigt. Nicht nur die reaktiven Spezies waren für die weiche Ionisierung verantwortlich, sondern auch die Art der Probenzuführung ins Plasma. Eine weiche Ionisierung war nur möglich, wenn der Analyt keinen Kontakt mit dem filamentären Plasma hatte.

In der Literatur werden  $N_2^+$  als Hauptspezies für die Ionisierung des Analyten betrachtet. Jedoch wurde nur ein kleiner Anteil an  $N_2^+$  bei den optischen-emissionspektroskopischen und masspektrometrischen Messungen beobachtet. Dies ist im Gegensatz zu einer heliumbasierten dielektrischen Barriereentladung in freier Umgebung. Eine Ionisierung war immer noch möglich wenn alle geladenen Teilchen vor der Einführung des Analyten ausgefiltert wurden. Daher sind auch andere reaktive Spezies wie zum Beispiel der neutrale angeregte Stickstoff für die Ionisierung verantwortlich.

Eine aktuelle analytische Herausforderung ist die Detektion von perfluorierten Verbindungen (PFCs). Diese Verbindungen haben aussergewöhnliche Eigenschaften und werden somit in vielen Bereichen eingesetzt. Die Ionisierung von PFCs mit der "activen capillary plasma ionization source" führte zu drei Ionisationsprodukten:  $M^-$ ,  $[M - F]^-$  und  $[M - F + O]^-$ . Die Sensitivität und Selektivität der Ionisierung konnten durch die Anpassung der Hochspannung und Frequenz der Ionenquelle beeinflusst werden. Das Radikalanion ( $M^-$ ) wurde nur bei der Zündungsspannung gebildet. Die Substitutionsreaktion mit Sauerstoff ( $[M - F + O]^-$ ) und der Verlust eines Fluors ( $[M - F]^-$ ) war bei hohen Hochspannungen bzw. Frequenzen präferiert.

Das erhaltene Wissen über die reaktiven Spezies und die wichtigen Parameter der "active capillary plasma ionization source" wurden verwendet um eine Methode für die Echtzeit-Beobachtung von thermischen Zersetzungsprozessen von verschiedenen selbstanordnenden Monolagen und von einem luftempfindlichen Feststoff zu entwickeln. Um die Proben kontrolliert aufzuheizen wurde eine massgeschneiderte Heizkammer hergestellt, welche direkt an die Ionenquelle angeschlossen werden kann. Bei allen gemessenen Proben wurden mehrere thermische Zersetzungsprodukte detektiert und identifiziert. Damit konnten wichtige Informationen über den Zersetzungsprozess gewonnen werden. Im Vergleich mit den Standard-Methoden für die thermische Analyse (z.B. thermogravimetrische Analyse kombiniert mit Elektronenstoss-Massspektrometrie) hat die

hier entwickelte Methode den Vorteil der weichen Ionisierung. Die entwickelte Methode hat daher ein sehr hohes Potential für eine Vielzahl an Anwendungen im Bereich Oberflächen- oder Materialwissenschaft, insbesondere des Studiums des thermischen Verhaltens von Proben in einer spezifischen Atmosphäre wie Stickstoff, Luft, Sauerstoff, Kohlenstoffdioxide oder unter befeuchteter Atmosphäre. Alle diese Gase können auch als Plasmagas für die Ionisierung gebraucht werden.

Zusammenfassend beinhaltet diese Dissertation fundamentale Erkenntnisse welche ein tieferes Verständnis der "active capillary plasma ionization source" erlauben sowie eine auf unserer Ionisationsquelle basierende Methode für die thermische Analyse von verschiedenen Feststoffen.