ETH zürich

ETH Library

Construction and evaluation of a pulsed glow discharge time of flight mass spectrometer for real time chemical speciation analysis and for direct solid sampling using laser ablation

Doctoral Thesis

Author(s):
Fliegel, Daniel

Publication date:
2007

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-005524151

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.: 17462

Construction and evaluation of a pulsed glow discharge time of flight mass spectrometer for real time chemical speciation analysis and for direct solid sampling using laser ablation

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Daniel Jan Fliegel

Dipl. Geoökologe, University of Karlsruhe (TH)

born 06.07.1976
citizen of
Germany

accepted on the recommendation of

Prof. D. Günther, examiner
Prof. R. Zenobi, co-examiner
Dr. V. Hoffmann, co-examiner

1. Summary

One goal of this thesis was to evaluates the capabilities of pulsed glow discharge as ion sources for time of flight mass spectrometry (GD-TOFMS). The research focused on studies to investigate the possibilities of GD-TOFMS systems for the chemical speciation analysis and the development of various sample introduction systems. In a first part the electrical characteristics of pulsed glow discharges were investigated. It was shown that the pulsed dc glow discharge follows the well-described laws of steady state glow discharges and therefore, these results are supporting construction and further optimization of pulsed glow discharge TOFMS systems. Furthermore, the possibility of quantification of organic analytes introduced by gas chromatography in a pulsed glow discharged was evaluated on an in-house build linear TOFMS system. It was shown that quantification is possible in the prepeak based on the elemental signature and in the plateau based on the most abundant fragment of the analyte. These findings were transferred to construct a glow discharge ion source for coupling to a semi commercial orthogonal reflectron TOFMS system. The evaluation of this system showed an improvement of the limits of detection by three orders of magnitude when compared to the linear TOFMS system. As a result, significant higher mass resolution and at least similar isotope precision were obtained using the orthogonal reflectron GD-TOFMS. It was further demonstrated that the speed of the data acquisition improved orders of magnitude compared to the linear TOFMS and the possibility to store the complete raw data of a GC run was achieved. To further clarify the influence factors on the ratio of elemental, structural and parent molecular information, such as GD pressure, sample inlet position and cathode anode distance, extensive optimizing studies were carried out. A higher pressure for example leads to a more fragmented analyte, where for the anode cathode spacing an intermediate distance is appropriate to achieve good sensitivity in fragmental and molecular aspects.

To explore the possibility of coupling a pulsed glow discharge MS to other sample introduction systems such as gas chromatography, the influence of analyte introduction into the plasma and the response of the glow discharge plasma was studied. For the capillary position during GC-GDMS coupling, a similar pattern compared to previously reported data on sputtered Cu was shown. The best condition here is also an intermediate sample introduction into the negative glow. These results are valid for flat cathode configurations.

As a result of the quenching experiments, a particle beam interface was developed and coupled to a new designed hollow cathode ion source. The particle beam interface was used to introduce aerosols into the glow discharge. For the coupling of the particle beam with the laser ablation unit, an ablation cell was developed, which allowed ablation under reduced pressure conditions. As a first step the figures of merit of this laser ablation cell were evaluated using ICP-QMS. The particle properties of laser ablated aerosol under reduced pressure were examined

and showed a significant reduction of the particle size distribution and a reduction of fractionation. These results indicated the suitability of low pressure cells in combination with LA. However, since the ICP is an atmospheric plasma and therefore, the coupling of a low pressure laser ablation to the ICP involves several steps, low pressure laser ablation was coupled to the glow discharge as excitation source to avoid a pressure increase from the ablation cell to the plasma source.

The particle beam unit was interconnected between laser ablation site and glow discharge source. Experiments with inorganic samples (SRM NIST 610, Steel and NaCl) showed that the gas temperature of the glow discharge plasma is to low to vaporize inorganic materials. However, for organic samples like halogenated polymers, a fingerprinting of Teflon or PVC based materials on characteristic fragments was possible. The importance of the cathode geometry and cathode surface property was shown for LA-GDMS.

Furthermore, the capability of PB-GD-TOFMS for more general aerosol analysis was studied using direct introduction of cigarette smoke. As results it is shown that the assignment of different constituents in the afterpeak was possible. This demonstrates that the pulsed GD therefore can serve as excitation source for the analysis of environmental relevant aerosols at sufficient small particle sizes.

The results achieved within this work demonstrate significant improvements in GD-TOFMS. The various fundamental studies provided new insights into this technique and demonstrated the current capabilities. Most important the results indicate the potential of further improvement of pulsed GD-TOFMS. However, further applied studies will be necessary to demonstrate the feasibility of pulsed glow discharges as ion sources for realistic samples.

1.1. Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit grundlegenden Untersuchungen einer gepulsten Glimmentladungslampe als Ionenquelle für die Flugzeitmassenspektrometrie (GD-TOFMS). Die Forschung konzentrierte sich darauf, die Möglichkeit zur chemischen Speziierungs-Analyse mittels GD-TOFMS zu untersuchen und verschiedene Probeneinlasssysteme zu entwickeln. Im ersten Teil der Arbeit wurden die elektrischen Eigenschaften einer gepulsten Glimmentladungslampe untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sich die gepulste Glimmentladungslampe ähnlich verhält wie die in der Literatur beschriebenen, nicht gepulsten Lampen. Deshalb können Resultate der nicht gepulsten Lampen zur weiteren Optimierung von gepulsten Ionenquellen herangezogen werden. Weiterhin wurde die Möglichkeit der quantitativen Analyse von organischen Proben, die mittels Gaschromatographie in die Ionenquelle eingebracht wurden, untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass mit einem nicht kommerziellen Massenspektrometer und einer gepulsten Glimmentladung als Ionenquelle, quantitative Analysen in der ersten Phase des Pulses und im Plateau des Pulses möglich sind. Hierbei können am Anfang des Pulses die Elemente des Analyten zur Quantifizierung und im Plateau das häufigste Fragment hinzugezogen werden. Diese ersten Ergebnisse wurden in der Folge dann für die Konstruktion einer Glimmentladungslampe zur Kopplung an ein Prototyp-TOFMS verwendet. Die Hauptvorteile der gepulsten Glimmentladung sind dabei, dass innerhalb eines einzigen Plasmapulses die Ionen der Elemente, charakteristische Fragmente und das Molekülion erzeugt werden. Somit kann die gepulste Glimmentladung als Ionenquelle für Speziierungs-Analytik verwendet werden, wobei im Gegensatz zu konventioneller Analytik nicht zwei verschiedene Ionenquellen wie etwa ICP und EI verwendet werden müssen.

Die Auswertung der Spezifikationen diese neuen Systems ergab, dass der Kennwert Nachweisgrenze im Vergleich zu dem linearen Flugzeitmassenspektrometer um 3 Grössenordnungen verbessert werden konnte. Weiterhin hat das Ionenspiegel-Flugzeitmassenspektrometer eine deutlich höhere Massenauflösung und mindestens dieselbe Präzision bei Isotopen-Messungen im Vergleich zu in der Literatur beschriebenen Systemen. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Geschwindigkeit der Datenerfassung des Prototypen an der ETH mindestens eine Grössenordung schneller ist, wodurch eine komplette GC Messung für den gesamten Massenbereich gespeichert werden kann.

Weiterhin wurde der Einfluss des Gasdruckes in der Glimmentladung, die Position der Probenzufuhr und des Kathoden-Anoden-Abstand auf das Fragmentierungsverhalten des Analyten untersucht. Die umfangreichen Optimierungsstudien zeigen, dass jeder dieser Parameter einen grossen Einfluss auf das Fragmentierungsverhalten hat. Bei höherem Druck wird der Analyt mehr fragmentiert. Der Kathode- und Anode-Abstand bestimmt die

Empfindlichkeit für die Fragmente und das molekulare Ion. Ein Optimum wurde bei einem Abstand von 8 mm bestimmt.

Für die Position der GC Kapillare konnten ähnliche optimale Abstände wie in der Literatur für abgetragenes Kupfer bestimmte Ionen-Verteilungen, in der Glimmentladung gezeigt werden. Die optimalen Bedingungen der Probenzufuhr wurden im Bereich des „negative glow's" der Glimmentladung ermittelt und gelten für flache Kathoden-Geometrien.

Um die Möglichkeit näher zu untersuchen, Glimmentladungen auch an andere Probenzuführungen (ausser Gaschromatographie) zu koppeln wurden die Reaktionen des Glimmentladungsplasmas auf das Einbringen von organischem Analyten getestet. Resultierend aus diesen Experimenten wurde ein Partikel-Strahl-Interface entwickelt und mit einer Hohlkathodenlampe gekoppelt. Eine Studie, die eine neue Laser-Abtrags-Zelle für den Laserabtrag unter reduziertem Druck zum Ziel hatte, und mit induktiv gekoppelter Plasma Massenspektrometrie gekoppelt wurde, zeigte, dass abgetragene Partikel unter niederem Druck kleiner werden und die Elementfraktionierung reduziert werden kann.

Jedoch ist das induktiv gekoppelte Plasma ein Plasma unter Normal-Druck, so dass die Kopplung von einer Unterdruck-Probenkammer mit dem induktiv gekoppelten Plasma einige Zwischenschritte benötigt. Die logische Schlussfolgerung war daher den Unterdruck-Laserabtrag mit einer Unterdruck-Ionenquelle, wie etwa der Glimmentladung, zu koppeln. Um den Gasfluss in der Plasmakammer zu reduzieren und den Unterdruck stabil zu halten, wurde das Partikel-Strahl-Zuführungssystem zwischen Probenkammer und Plasmakammer geschaltet. Experimente mit anorganischen Proben zeigten, dass die Gas-Temperatur der Glimmentladung zu niedrig ist, um anorganische Partikel aufzuschmelzen und zu verdampfen. Jedoch konnte gezeigt werden, dass für organische Proben, wie etwa halogenierte Kunststoffe, charakteristische Signaturen detektiert werden.

Um zu testen, inwieweit sich die Glimmentladung für umweltrelevante Aerosole eignet, wurde Zigarettenrauch zugeführt. Es konnte gezeigt werden, dass viele der, in der Literatur bekannten Inhaltsstoffe von Zigaretten auch mit der Glimmentladung als Ionenquelle nachgewiesen werden können. Dies zeigt, dass Glimmentladungen eine mögliche Anregungsquelle für umweltrelevante Aerosole mit kleinen Partikelgrössenverteilungen sein können.

Die Resultate dieser Arbeit zeigen die Fortschritte mit gepulster Glimmentaldungs-Flugzeitmassenspektrometrie. Die zahlreichen fundamentalen Studien dieser Technik beschreiben die derzeitigen Möglichkeiten.

Klar wird durch die Resultate, dass es jedoch noch einen weiteren Spielraum gibt, diese Technik zu verbessern und damit konkurrenzfähig zu anderen Ionenquellen für Massenspektrometrie zu werden. Aufgrund der ersten Applikationen wird deutlich, dass besonders mit konstanter Probenzufuhr, die gepulste Glimmentlandung ihr Potenzial für Speziierungsanalytik ausspielen kann. Für kurze Probensignale ist die Empfindlichkeit jedoch

durch die nicht kontinuierliche Ionenquelle und den im Vergleich etwa zum ICP oder EI schlechten Ionisierungsgrad in der Glimmentladung limitiert.