ETH zürich

ETH Library

Laser ablation ICP-MS

Fundamental investigations on aerosols generated by laser ablation at ambient pressure

Doctoral Thesis

Author(s):
Kuhn, Hans-Rudolf

Publication date:
2005

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-005062743

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. 16198

Laser Ablation ICP-MS:

Fundamental investigations on aerosols generated by laser ablation at ambient pressure

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of

Doctor of Natural Sciences

presented by

HANS-RUDOLF KUHN
Dipl. Chem., ETH Zurich
born 19.08.1976
citizen of Meilen (ZH) and Pfäffikon (ZH)

accepted on the recommendation of

Prof. D. Günther, examiner
PD. S. E. Jackson, co-examiner
PD T. Lippert, co-examiner

2005

Abstract

Laser ablation ICP-MS is a widely used analytical technique for spatially resolved analysis of major, minor, trace- and ultra-trace element concentrations in solids. The goal of this study was to evaluate a novel quantification strategy for LA-ICP-MS based on the transported aerosol particle volume. Today, the commonly employed calibration strategy requires an external standard reference material together with an internal standard element. Internal standardization corrects for variations in sample transport efficiency and ablation rate, which depends on the laser energy and the sample matrix. However, finding an internal standard is a difficult task for completely unknown or heterogeneous samples. The use of alternative techniques such as electron microprobe to determine an internal standard concentration is required to obtain quantitative results in LA-ICP-MS.

A quantification strategy based on the transported particle volume requires an accurate technique to size-classify the aerosol particles. For particle size measurements, the particle structures and their agglomeration state is of great importance. Further questions are the particle vaporization and ionization efficiency in the ICP and whether all particles are similar in their stoichiometry or if small and large particles show compositional differences. Therefore, a particle separation device was developed to collect well-separated particle size fractions (as small as 125 nm particle diameter) of an aerosol. The most effective technique was found to be a relatively simple device based on the acceleration of the aerosol and the separation of large particles by centrifugal forces.

The separation of large particles from a brass aerosol led to the result that large aerosol particles are significantly enriched in the less volatile element (Cu). Furthermore, it was shown that the ICP is not capable of fully vaporizing and ionizing these large, Cu enriched particles. The consequences are elemental fractionation effects measured in the MS. This indicates that elemental fractionation is a superposition of a particle size related fractionation effect caused by the laser and incomplete vaporization and ionization of the aerosol particles in the ICP. A similar effect was measured for major and trace elements in glass samples, where concentration ratios of certain elements deviate by up to 90 % for small particles (<125 nm) relative to the total aerosol. The conclusion is that whenever an aerosol contains a large variety of different sized particles, elemental fractionation between different particle size fractions occurs.

Since the MS measures ionized species exclusively, the vaporization and ioniza-

tion size limit of aerosol particles in the ICP is a critical parameter for particle volume based standardization. Large particles are lost in the ICP and should not be considered in the particle volume used to replace the internal standard element. Studies on laser-generated glass particles indicated that particles as small as 150 nm are not ionized fully in the ICP. Smaller particles can be vaporized and ionized completely.

Investigations on aerosol particles generated by laser impact indicated that a large portion of the aerosol consists of condensed particles in the 10 nm size range. However, these particles are transported as agglomerates that are up to 2 μm in size, and the shape of the agglomerates strongly depends on the sample matrix. Together with the vapor, various amounts of spherical particles up to a few μm in size are generated during laser ablation, depending on the ablation conditions used and the ablated sample. The presence of both agglomerates and spherical particles in one aerosol makes high demands on the particle measurement technique, since none of the available techniques can distinguish between the two types of particles. Three different techniques were evaluated for the measurement of laser-generated aerosols. It was shown that particle impaction classifies the agglomerates to be close to their primary particle diameter, while by differential mobility analysis (DMA) agglomerates are classified to be about 10 times larger. Particle diameters measured by light scattering are close to the volume equivalent particle diameters. Spherical particles are classified at their physical diameters by all techniques because the initial calibration is performed with these particles.

The fundamental knowledge gained from the extended aerosol studies allowed the evaluation of a standardization strategy based on the total transported particle volume. It was shown that for one sample, different commonly used ablation spot sizes can be corrected by measuring the particle volume. Under certain conditions, correction factors for internal standardization and volume standardization deviated by less than 10 % for various glasses with different absorptivities. It was also shown that the technique is not applicable for metal samples when using non-metal external standard reference materials.

The results of this work indicate that the measured aerosol particle volume can be used for certain samples instead of internal standardization. However, internal standardization still leads to more precise results and further developments in particle size measurement and the understanding of ICP-excitation mechanisms are required.

Zusammenfassung

Laser Ablation ICP-MS ist eine häufig genutzte Technik zur Analyse von Haupt-, Neben-, Spuren- und Ultraspurenelementen in Festkörpern.
Das Ziel dieser Studie war die Evaluation einer neuartigen Quantifizierungsstrategie für LA-ICP-MS, welche auf dem transportieren Partikelvolumen basiert. Die heutzutage gebräuchlichste Strategie zur absoluten Quantifizierung benötigt einen externen Kalibrationsstandard in Kombination mit einem internen Standardelement. Die interne Standardisierung korrigiert dabei für Variationen beim Probenabtrag und Aerosoltransport. Die Bestimmung eines internen Standards kann besonders für unbekannte oder inhomogene Proben Probleme bereiten. Zur Bestimmung der Konzentration eines internen Standardelementes, welches für die Konzentrationsbestimmung benötigt wird, können Alternativmethoden wie z.B. die Röntgenfluoreszenz hinzugezogen werden.
Die wichtigste Voraussetzung für eine auf dem transportierten Partikelvolumen basierenden Quantifikationsstrategie ist eine verlässliche Grössenbestimmung der Aerosolpartikel. Hierzu ist vor allem die Kenntnis über die Struktur der Partikel und eine eventuelle Partikelagglomeration von Interesse. Weitere Fragen betreffen die Verdampfungs- und Ionisationseffizienz von Partikeln im induktiv gekoppelten Plasma, aber auch die Stöchiometrie der Partikel in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser. Deshalb wurde ein Gerät entwickelt, welches Partikel >125 nm selektiv vom Aerosol abtrennen kann. Dabei werden die Aerosole zuerst beschleunigt und danach die grossen Partikel durch Zentrifugalkräfte selektiv abgeschieden.
Basierend auf der selektiven Separation von grossen Aerosolpartikeln konnte gezeigt werden, dass grosse Messingpartikel (im μm-Bereich) stark mit Kupfer angereichert sind. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass diese grossen Partikel nur unvollständig im ICP ionisiert werden. Diese Fraktionierungseffekte werden darauf im Massenspektrometer gemessen. Daraus erklärt sich, dass die gemessene Fraktionierung eine Überlagerung von partikelgrössen-abhängiger Fraktionierung (vom Laser verursacht) und unvollständiger Ionisation der grossen Partikel im ICP ist. Ein vergleichbarer Effekt konnte auch für Glasproben nachgewiesen werden, wo einzelne Elemente in kleinen Partikeln (<125 nm) um bis zu 90 % vom Gehalt in der ablatierten Probe abwichen. Daraus folgt, dass bei allen Aerosolen mit einer breiten Partikelgrössenverteilung eine grössenabhängige Elementfraktionierung zwischen den Partikeln erwartet werden muss.
Da in einem Massenspektrometer nur ionisierte Spezies gemessen werden können,

ist die Bestimmung der Partikelgrösse, welche im ICP gerade noch verdampft und ionisiert werden kann, sehr wichtig. Dies gilt insbesondere dann, wenn das Partikelvolumen für die Standardisierung verwendet werden soll. Grosse Aerosolpartikel sollten demnach für eine volumenbasierte Standardisierung nicht mit einberechnet werden. Untersuchungen an Glaspartikeln zeigten, dass Partikel grösser als etwa 150 nm nicht vollständig verdampft und ionisiert werden.
Studien an Laser-generierten Aerosolen zeigten, dass ein Grossteil der Aerosolpartikel aus rund 10 nm grossen Nanopartikeln besteht. Diese Partikel, welche aus der Gasphase auskondensiert sind, bilden Agglomerate mit bis zu 2 μm Durchmesser. Die Form der Agglomerate ist stark von der Probenmatrix abhängig. Zusätzlich zu den Agglomeraten werden auch noch sphärische μm-Partikel transportiert. Der Anteil dieser Partikel am Gesamtaerosol hängt dabei stark von den Ablationsbedingungen und der Probenmatrix ab. Das gleichzeitige Vorhandensein dieser beiden Partikeltypen stellt besondere Anforderungen an die Messtechnik, welche zur Partikelgrössenbestimmung verwendet wird. Sphärische Partikel und Agglomerate müssen dabei gleichzeitig gemessen werden. Drei verschiedene Messtechniken wurden evaluiert und es konnte gezeigt werden, dass die Impaktion die Agglomerate entsprechend deren Primärpartikel klassiert. DMA Messungen ergaben im Vergleich zur Impaktion etwa 10x grössere Partikeldurchmesser. Die mittels Lichtstreuung bestimmten Partikeldurchmesser liegen nahe beim Volumen-equivalenten Durchmesser. Sphärische Partikel werden mit allen drei Techniken etwa gleich klassiert, da die Geräte mit solchen Partikeln kalibriert werden.
Die Aerosolstudien erlaubten die Evaluation einer Standardisierung basierend auf dem total transportierten Partikelvolumen. Das gemessene Partikelvolumen ermöglichte es, für unterschiedliche Kratergrössen zu korrigieren. Die Korrekturfaktoren für unterschiedlich transparente Gläser mit ähnlicher Matrixzusammensetzung wichen um weniger als 10 % von denen der internen Standardisierung ab. Im Gegensatz dazu wurden für Metalle stark abweichende Korrekturfaktoren erhalten, wenn ein Nichtmetall zur Standardisierung verwendet wurde.
Die Resultate dieser Arbeit zeigen, dass die Standardisierung über das Partikelvolumen nur für wenige Probenmatrizes verwendet werden kann. Deshalb ist die interne Standardisierung noch immer die präzisere Methode. Die erzielten Resultate zeigen jedoch, dass weitere Grundlagenstudien bezüglich Partikelmessungen und ICP-Anregung notwendig sind, um den Massentransport als Standardisierungsparameter zur Quantifizierung einsetzen zu können.