

Diss. ETH No 21690

Investigation of Ion Transmission in  
Inductively Coupled Plasma  
Mass Spectrometry for  
Different Configurations of a  
Vacuum Interface

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

Presented by  
TATIANA EGOROVA  
born 13<sup>th</sup> February 1983  
citizen of Russian Federation

accepted on the recommendation of  
prof. Detlef Günther  
prof. Wendelin Stark  
dr. Bodo Hattendorf

2013

# I. Abstract

---

This work has investigated several approaches to improve ion transmission efficiency and thus sensitivity in inductively coupled plasma mass spectrometry. In a first step, properties of an electrodynamic ion funnel as an ion guide were investigated. Such ion funnel setups were found very efficient for electro spray ionization mass spectrometry instruments, where up to 100 % ions ion transmission was obtained in previous studies. It consists of a stack of ring electrodes with successively decreasing inner diameter and superimposed DC gradient along its axis and an RF field. The RF field creates a so called effective potential near the electrodes and potential-well region in the center of the funnel. Ions are thermalized by collisions and fall towards the centerline of the funnel while the DC gradient accelerates them towards the funnel exit. This configuration achieves a large acceptance area and effective focusing to a narrower conductance-limiting aperture. Higher operating pressures in comparison to common multipole ion guides additionally leads to efficient collisional thermalization of ions.

The adaption of an ion funnel as ion guide for ions extracted from an atmospheric inductively coupled plasma ion source was investigated in different approaches. Initial tests had shown for the first time that an ion funnel of specific geometry can be utilized to transfer also elemental ions through the 2<sup>nd</sup> vacuum stage of a modified commercial ICPMS instrument. However, at optimized conditions, ion transmission was found to be lower in average by one order of magnitude compared with the conventional setup utilizing electrostatic ion optics. Nevertheless the ion transmission was sensitive to the RF and DC fields applied, indicating that the funnel can be used as transfer element instead of the classical ion optics. Parameters for optimum ion transmission were found to depend on  $m/Q$ . With the ion funnel made of 0.5 mm thick electrode rings and 0.5 mm spacing, transmission was optimized for an RF field with amplitudes in the range of 25V to 50V at 600 MHz frequency and a DC gradient of -20V to -40V along the funnel axis.

Partly enclosing the ion funnel enabled its operation as a gas collision cell for the use of reactive or non-reactive gases. An effective reduction  $Ar^+$  and Ar-containing molecular ions was achieved using  $N_2$  and  $H_2$ . The latter is rather favorable in this context as it does not affect the transmission of low  $m/Q$  analyte ions to a great extent.

The coupling of the ion funnel directly downstream the sampler cone in an ICPMS vacuum interface however was not possible because the high electron number density within the plasma expansion just after the sampler orifice led to electric shorting between the funnel electrodes and a breakdown of the RF-field inside the funnel. An additional pumping stage before the ion funnel was again necessary to reduce the plasma load. This ensured stable operation of the RF field and allowed operation of the funnel in a wider pressure range. The transmission could be improved by the applied DC field, though the potential drop between the terminal funnel electrodes was most critical. Nevertheless no improvement of sensitivity was achieved by the applied RF field, which indicated that space charge effects most likely still limit the total current that can be transferred through the smallest apertures at the funnel exit to several nA. Angular resolved measurements of the ion

current exiting the funnel yet indicated an interesting aspect of the RF and DC potential. Both fields caused the angular spread to become narrower without significantly affecting the current measured at the axis. This is interpreted as an effect similar to that of a solid slit by cutting off the fraction of ions from the entire beam that has too low kinetic energies to overcome the effective potential at the exit of the ion funnel.

Another attempt to increase ion transmission through the first vacuum stage was made by investigating the effect of nozzles instead of the conventional sampler. Due to the narrower opening angle of nozzles the expansion degree of the plasma can be decreased, leading to visible changes of the supersonic expansion and corresponding shock structures. A narrower and denser expanding plasma jet occurs, which provides a higher electron and ion density along the expansion axis. Thus higher potential gradients were necessary to achieve charge separation of ions and electrons. Nonetheless a significantly higher ion transmission was attained through a skimmer cone into the 2<sup>nd</sup> vacuum stage. Nozzles with opening angles between 7° and 56° for the conventional sampler cone were investigated together with different skimmer cone orifices in a conventional ICPMS instrument. Smaller opening angles lead to a higher gas load to the 2<sup>nd</sup> vacuum stage and thus require smaller skimmer cone openings in order to maintain the pressure conditions in the mass spectrometer region. The skimmer cone aperture however was found the critical parameter for total ion transmission. The sensitivities for smaller orifice sizes were lower in all cases and yet the confined expansion from the smaller nozzle opening angles could not compensate for the loss when maintaining the pressure limit. Nonetheless the nozzles caused the mass discrimination to decrease and reduced the kinetic energy spread of the ions extracted from the ICP. This would indicate that the ion higher collision frequency near the skimmer orifice can effectively thermalize the ion motion.

The current configuration of the ion funnel yields and the use of the nozzles ultimately did not improve analyte sensitivity in comparison to ICPMS instruments with conventional electrostatic ion optics or the conventional sampler cone, which is most likely caused by the high ion current introduced from the ICP source. Thus the space-charge limit is the crucial issue to be overcome for improving ion transmission. It will thus remain to be investigated further whether there is an opportunity to minimize space charge effects for example by selective reduction of the dominating Ar<sup>+</sup> ions and transfer of the main current to ions of low  $m/Q$  which may be removed from the entire beam in a more convenient way. The results obtained during this study however may also be used to the advantage of other mass spectrometric techniques. In particular, the narrowing of ion energy spread inside the ion funnel or even in the expansion of a supersonic jet can be an advantage for techniques, where, similar to ICPMS, a wide energy distribution can occur for the ions generated for example by laser ablation or glow discharge ionization methods.

## II. Zusammenfassung

---

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Ansätze untersucht, um die Effizienz der Ionen­transmission und damit Empfindlichkeit der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasma­ionen­quelle (inductively coupled plasma mass spectrometry - ICPMS) zu verbessern. Zunächst wurden die Eigenschaften eines elektrodynamischen Ionen­trichters als System zur Ionen­führung untersucht. Solche Ionen­trichter Ansätze konnten bereits erfolgreich für Massenspektrometrie mit Elektro­spray­ionisation eingesetzt, wobei bis zu 100% Ionen­transmission erreicht wurde. Der Ionen­trichter besteht aus einem Stapel von Ringe­elektroden mit kontinuierlich abnehmendem Innendurchmesser an denen ein Hochfrequenzfeld (HF-Feld) mit gegenseitiger Polarität mit einem Gleichspannungsgradienten entlang der Achse angelegt wird. Das HF-Feld erzeugt ein sogenanntes effektives Potential in der Nähe der Elektrodeninnenseiten während an der Achse der Anordnung nur geringe Feldstärken erreicht werden. Ionen, deren kinetische Energie durch Kollisionen abnimmt, können so nahe der Achse angereichert werden. Das Gleichspannungspotential dient dann noch zur Beschleunigung zur Austrittsöffnung des Trichters. Diese Konfiguration ermöglicht eine große Akzeptanz für den Eintritt der Ionen bei gleichzeitiger Fokussierung. Höhere Betriebsdrücke im Vergleich zu herkömmlichen Multipolionen­führungen führt zusätzlich zu einer effizienten Thermalisierung der Ionen durch Stöße mit dem Kollisionsgas.

Die Adaption eines Ionen­trichters zur Führung von Ionen aus einer atmosphärischen Plasma­ionen­quelle, wurde in verschiedenen Ansätzen untersucht. In ersten Tests konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass ein Ionen­trichter mit der hier verwendeten Geometrie eingesetzt werden kann, um auch atomare Ionen durch die zweite Vakuumstufe eines modifizierten, kommerziellen ICPMS Instruments zu leiten. Unter optimierten Bedingungen war die Ionen­transmission allerdings noch um durchschnittlich eine Größenordnung geringer als mit dem herkömmlichen Aufbau mit elektrostatischer Ionenoptik. Nichtsdestotrotz konnten die Transmissionseigenschaften der unterschiedlichen Isotope durch der Wahl der Betriebsbedingungen angepasst werden. Dies zeigt, dass der Trichter prinzipiell als Komponente anstelle einer klassischen Ionenoptik verwendet werden kann. Die Betriebsbedingungen für optimale Ionen­transmission hängen ausserdem vom Masse/Ladung-Verhältnis der einzelnen Isotope ab. Der hier verwendete Ionen­trichter mit Elektroden von je 0,5 mm Dicke und Abstand zeigte höchste Transmission für atomare Ionen bei einem HF-Feld mit einer Amplitude im Bereich von 25V bis 50V, einer Frequenz von 600 MHz und einem Gleichspannungsgradienten von -20 V bis -40V.

Durch eine teilweise Überdeckung des Ionen­trichters ergibt sich ausserdem die Möglichkeit ihn als Reaktions-Kollisionszelle mit reaktiven oder nicht-reaktiven Gasen zu betreiben. Eine effiziente Reduktion der dominierenden  $\text{Ar}^+$ -Ionen sowie Moleküli­onen konnte durch Zugabe von  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  erreicht werden. Da der Einsatz von  $\text{H}_2$  in diesem Zusammenhang eine bessere Transmission von Analyt­ionen mit niedrigerem  $m/Q$  erreicht, ist der Einsatz dieses Gases hier vorteilhaft.

Die Verwendung des Ionen­trichters unmittelbar in der ersten Vakuumstufe eines ICPMS war allerdings nicht möglich, da die hohe Elektronenzahldichte im Plasma zu einem elektrischen

Kurzschluss zwischen den Elektroden des Trichters und damit zu einem Zusammenbruch des HF-Feldes führte. Dies machte den Einsatz einer weiteren Vakuumstufe zwischen Ionentrichter und Samplerkonus erforderlich, um die Plasmadichte innerhalb des Trichters zu reduzieren. Dadurch konnte ein stabiler Betrieb des HF-Feldes auch über einen weiten Druckbereich erreicht werden. In dieser Konfiguration konnte durch den axialen Potentialgradienten eine deutliche Erhöhung der Transmission erreicht werden, wobei sich die Spannungsdifferenz zwischen den letzten beiden Trichterelektroden als kritisch herausstellte. Eine Verbesserung konnte durch das HF-Feld jedoch nicht erreicht werden. Insofern scheint der maximal erreichbare Ionenstrom von einigen nA durch Raumladungseffekte, insbesondere an den Ringelektroden mit kleinstem Innendurchmesser, limitiert.

Messungen der Winkelabhängigkeit des Ionenstroms am Ausgang des Trichters offenbarten eine interessante Wirkung von Potentialgradient und HF-Feld. Durch anlegen beider Felder wurde die Winkeldispersion des Ionenstrahls erheblich reduziert, ohne den axial gemessenen Ionenstrom zu beeinflussen. Dieser Effekt ist ähnlich zu dem eines massiven Spaltes wobei zusätzlich der Ionenanteil mit geringer kinetischer Energie aus dem Ionenstrahl herausgefiltert werden konnte.

In einem weiteren Versuch, die Ionentransmission durch die erste Vakuumstufe zu erhöhen, wurde untersucht, welchen Einfluss ein Einsatz von Düsen anstelle des konventionellen Samplerkonus hat. Durch die kleineren Öffnungswinkel der Düsen kann der Expansionsgrad des Plasmas in der Überschallexpansion reduziert werden, was zu sichtbaren Veränderungen der entsprechenden Schockstrukturen führt. Generell konnte eine deutlich höhere Ionentransmission durch einen Skimmer Konus in die 2. Vakuumstufe erreicht werden. Düsen mit Öffnungswinkel zwischen  $7^\circ$  und  $30^\circ$  sowie für den herkömmlichen Samplerkonus wurden zusammen mit verschiedenen Durchmessern der Öffnung im Skimmerkonus in einem kommerziellen ICPMS Gerät untersucht. Kleinere Öffnungswinkel führten dabei zu einer deutlich höheren Gaslast in der zweiten Vakuumstufe und die Betriebsbedingungen des MS konnten nur durch kleinere Öffnungen im Skimmerkonus aufrechterhalten werden. Dieser Parameter hat sich allerdings als kritische Größe für die maximale Ionentransmission herausgestellt. Die Empfindlichkeit für alle Isotope nahm jeweils mit kleineren Öffnungen ab. Es wurde allerdings beobachtet, dass durch die Düsen mit kleinerem Öffnungswinkel eine geringere Massendiskriminierung im resultierenden Ionenstrahl erreicht wird und dass die kinetischen Energien der Ionen zunehmend ähnlicher werden. Dies deutet darauf hin, dass eine grössere Kollisionswahrscheinlichkeit der Ionen nahe der Skimmeröffnung besteht, die die Ionenenergien effektiv reduzieren können.

Die aktuelle Konfiguration des Ionentrichters oder die Verwendung von Düsen anstelle des konventionellen Samplerkonus ermöglichen im Vergleich zum kommerziellen ICPMS Instrument leider keine Verbesserung der Empfindlichkeit für die atomaren Ionen aus einer ICP Ionenquelle. Die ist höchstwahrscheinlich bedingt durch den hohen Ionenstrom der Quelle und daraus resultierende Raumladungseffekte.

Um den Ionentrichters zur Führung des Ionenstrahls eines ICPMS einsetzen zu können müssten zunächst Möglichkeiten gefunden werden, den Gesamtionenstrom zu reduzieren.

Raumladungseffekte scheinen momentan das grösste Hindernis darzustellen, um die Analytione von der Plasmaquelle effizient durch die Trichteranordnung zu überführen. Ein möglicher Weg wäre  $\text{Ar}^+$ , welches den grössten Anteil des Stroms ausmacht selektiv zu neutralisieren, die Ladung auf eine Spezies mit tiefem  $m/Q$  zu übertragen und sie durch Anpassung der Betriebsbedingungen des Ionentrichters aus dem Strahl zu entfernen.

Einige Resultate, die während dieser Studie erhalten wurden, können allerdings auch vorteilhaft in anderen massenspektrometrischen Methoden zum Einsatz kommen. Im Besonderen ist dies die effiziente Verringerung des Energiespektrums der atomaren Ionen, die insbesondere in der Glimmladungs- und Lasermassenspektrometrie, in denen ähnlich breite Energieverteilungen auftreten wie in der ICPMS, eine bessere Fokussierung des Ionenstrahls ermöglichen sollten.