## Improved multi-elemental analyses by inductively coupled plasma – sector field mass spectrometry through methane addition to the plasma

I. Rodushkin,\*<sup>*a,b*</sup> P. Nordlund,<sup>*b*</sup> E. Engström<sup>*a*</sup> and D.C. Baxter<sup>*b*</sup>

<sup>a</sup> Division of Applied Geology, Luleå University of Technology, S-971 87 Luleå, Sweden

<sup>b</sup>Analytica AB, Aurorum 10, S-971 87 Luleå, Sweden. E-mail: <u>ilia.rodushkin@analytica.se</u>

## **Electronic Supplementary Information**

Tables showing analyte sensitivities (Table A) and background equivalent concentrations (Table B) at selected methane gas flow rates. Methane was added through a port in the spray chamber via a mass-flow controller. At each methane flow rate the sensitivity for <sup>115</sup>In was optimized.

Supplementary Material (ESI) for JAAS This journal is © The Royal Society of Chemistry 2005

Methane flow rate/ml min <sup>-1</sup>	0	1.8	3.0	6.0
<sup>107</sup> Ag (LR)	650	650	550	410
$^{109}$ Ag (LR)	630	620	530	380
$^{27}$ Al (MR)	31	32	28	24
$^{75}$ As (LR)	120	300	460	410
$^{197}Au(LR)$	470	670	780	600
$^{11}B(LR)$	110	100	81	64
$^{138}$ Ba (LR)	1400	1500	1300	1000
<sup>9</sup> Be (LR)	74	74	76	73
$^{209}\text{Bi}(LR)$	1800	2000	2000	1500
$^{79}$ Br (MR)	3	4	3	3
<sup>44</sup> Ca(MR)	1.5	1.6	1.2	0.9
$^{111}Cd(LR)$	120	130	120	100
$^{114}$ Cd(LR)	280	290	280	240
$^{140}$ Ce(LR)	1000	1800	1600	1200
<sup>59</sup> Co(MR)	39	40	34	26
$^{52}Cr(MR)$	24	28	27	21
$^{133}$ Cs(LR)	1500	1600	1400	1100
$^{63}Cu(MR)$	23	23	21	16
$^{163}$ Dy(LR)	580	640	550	410
$^{167}$ Er(LR)	510	580	500	380
$^{151}Eu(LR)$	1000	1100	930	700
$^{153}\text{Eu}(LR)$	1100	1200	1000	760
<sup>56</sup> Fe(MR)	42	47	43	37
$^{69}$ Ga(MR)	22	25	22	17
$^{71}$ Ga(MR)	15	17	15	12
$^{157}$ Gd(LR)	580	390	310	230
$^{160}$ Gd(LR)	540	610	520	400
$^{70}$ Ge(MR)	3.7	4.7	4.6	3.9
$^{72}$ Ge(MR)	5.1	5.8	5.7	5.0
$^{178}$ Hf(LR)	440	610	570	430
$^{180}$ Hf(LR)	560	790	730	550
$^{202}$ Hg(LR)	110	150	190	170
$^{165}$ Ho(LR)	2300	2600	2200	1700
$^{127}$ I(LR)	550	740	930	820
$^{115}$ In(LR)	1300	1400	1300	1000
$^{115}$ In(MR)	85	90	82	62
<sup>191</sup> Ir(LR)	680	790	720	540
$^{193}$ Ir(LR)	1100	1300	1200	900
<sup>39</sup> K(HR)	5.2	4.8	4.4	3.4
$^{139}$ La(LR)	1000	1900	1700	1300
<sup>7</sup> Li(LR)	210	210	170	130
$^{175}Lu(LR)$	2200	2400	2100	1600
$^{26}Mg(MR)$	2.1	2.3	2.1	1.7
$^{55}$ Mn(MR)	42	47	43	36
$^{98}$ Mo(LR)	240	320	300	250
$^{23}$ Na(MR)	26	30	24	19
<sup>93</sup> Nb(LR)	860	1200	1100	900
$^{143}$ Nd(LR)	240	280	250	180
$^{146}$ Nd(LR)	340	400	350	230
<sup>60</sup> Ni(MR)	11	11	10	8

Table	A. An	alyte se	nsitivity	$\gamma$ (counts s <sup>-1</sup>	per ng l <sup>-1</sup> ) at	different methane	flow rates.
3.6.1	a	. / 1	· _1	0	1.0	• •	6.0

Methane flow rate/ml min <sup>-1</sup>	0	1.8	3.0	6.0
$^{31}P(MR)$	1.6	2.8	4.6	4.5
$^{208}$ Pb(LR)	1100	1100	1000	760
$^{105}$ Pd(LR)	360	330	290	230
$^{106}$ Pd(LR)	420	410	370	290
$^{108}$ Pd(I R)	370	390	360	280
$^{141}$ Pr(I R)	1700	2300	2000	1500
$^{194}$ Pt(LR)	420	2300 /190	2000 470	360
$^{195}$ D+(L D)	420	500	480	370
$^{196}$ D+(L D)	420	300	400	270
F(LK)	320 800	200 240	300 710	270
RU(LR)	800 750	010	/10	500
$\mathbf{K} \in (\mathbf{L} \mathbf{K})$	/ 30	910	00U 1400	000
$^{103}$ Re(LR)	1300	1500	1400	1100
$^{29}$ Rn(LR)	1500	1/00	1500	1200
$^{\circ}$ Ku(LK)	210	240	220	1/0
$^{102}$ Ru(LR)	490	540	490	390
Ru(LR)	150	180	160	130
<sup>22</sup> S(MR)	16	19	17	13
<sup>121</sup> Sb(LR)	300	450	620	560
$\frac{123}{5}$ Sb(LR)	230	350	480	430
$^{45}$ Sc(MR)	32	38	33	26
$S^2$ Se(LR)	20	35	41	35
<sup>28</sup> Si(MR)	17	19	18	24
$^{147}$ Sm(LR)	320	350	300	230
$^{149}$ Sm(LR)	300	320	280	210
$^{118}$ Sn(LR)	350	380	350	280
$^{120}$ Sn(LR)	480	530	480	380
$^{38}$ Sr(LR)	1200	1300	1100	890
$^{181}$ Ta(LR)	1300	1900	1800	1400
$^{159}$ Tb(LR)	2300	2600	2200	1700
$^{125}$ Te(LR)	33	57	73	60
<sup>126</sup> Te(LR)	88	150	200	160
$^{232}$ Th(LR)	1200	2500	2500	1800
$^{47}$ Ti(MR)	2.2	2.5	2.2	17
$^{205}\text{Tl}(LR)$	1600	1600	1500	1100
$^{169}$ Tm(LR)	2300	2600	2200	1700
$^{238}$ U(I R)	1900	2800	2200	1900
$^{184}$ W(LR)	530	700	680	530
$^{51}V(MR)$	26	32	30	23
$^{89}V(I P)$	20 1200	1500	1300	2 <i>5</i> 1100
1(LK)	250	270	210	220
10(LK)	330	370	250	230
$I \cup (LK)$	400	4∠U 7 2	55U 7 1	200
$\Sigma \Pi(MK)$	0.3	1.3	/.1	0.8
<sup>w</sup> Zr(LR)	490	690	630	510

Supplementary Material (ESI) for JAAS
This journal is © The Royal Society of Chemistry 2005

Methane flow rate/ml min <sup>-1</sup>	0	1.2	2.4	3.0	4.8	6.0	7.2
<sup>107</sup> Ag (LR)	2.0	1.9	1.8	1.9	2.2	2.1	2.4
$^{109}$ Ag (LR)	1.8	1.6	1.8	2.0	2.1	2.2	2.3
$^{27}$ Al (MR)	34	45	43	51	48	61	84
$^{75}$ As (LR)	55	37	22	15	13	28	72
$^{197}$ Au (LR)	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.8
$^{11}B(LR)$	15	14	14	16	17	18	20
$^{138}$ Ba (LR)	3.1	3.2	3.7	3.3	3.3	3.3	3.2
<sup>9</sup> Be (LR)	0.08	0.14	0.06	0.09	0.03	0.08	0.08
$^{209}\text{Bi}(LR)$	0.04	0.03	0.04	0.05	0.03	0.04	0.04
$^{79}$ Br (MR)	10	7	9	19	16	25	29
<sup>44</sup> Ca(MR)	26	24	18	11	11	17	18
$^{111}Cd(LR)$	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.8
$^{114}Cd(LR)$	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	1.6
$^{140}$ Ce(LR)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4
<sup>59</sup> Co(MR)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.5
$^{52}Cr(MR)$	2	3	3	5	8	19	47
$^{133}Cs(LR)$	0.03	0.05	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04
<sup>63</sup> Cu(MR)	12	13	11	8	9	15	20
$^{163}$ Dy(LR)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.08
$^{167}$ Er(LR)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
$^{151}$ Eu(LR)	0.04	0.04	0.03	0.05	0.07	0.13	0.41
$^{153}$ Eu(LR)	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.07	0.16
<sup>56</sup> Fe(MR)	17	17	16	17	16	22	26
<sup>69</sup> Ga(MR)	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.3
$^{71}$ Ga(MR)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$^{157}$ Gd(LR)	0.05	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03
$^{160}$ Gd(LR)	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.02
$^{70}$ Ge(MR)	0.1	0.1	1.5	2.3	0.5	0.5	0.8
$^{72}$ Ge(MR)	1.1	5.3	3.4	2.1	2.4	1.5	0.8
$^{178}$ Hf(LR)	0.02	0.04	0.03	0.03	0.03	0.06	0.14
$^{180}$ Hf(LR)	0.02	0.03	0.03	0.04	0.02	0.02	0.04
$^{202}$ Hg(LR)	3.8	4.1	4.0	3.9	4.5	6.9	12
$^{165}$ Ho(LR)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02
$^{127}$ I(LR)	13	22	18	18	17	16	32
$^{191}$ Ir(LR)	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.05
$^{193}$ Ir(LR)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
<sup>39</sup> K(HR)	40	30	30	40	40	30	60
$^{139}$ La(LR)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4
<sup>7</sup> Li(LR)	2	2	2	2	2	2	2
$^{1/5}Lu(LR)$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$^{26}Mg(MR)$	30	30	30	20	20	30	30
$^{55}Mn(MR)$	8	8	8	8	7	8	7
$^{98}$ Mo(LR)	0.4	0.4	0.3	0.4	0.5	0.8	2
$^{23}$ Na(MR)	40	50	40	60	190	900	1200
<sup>93</sup> Nb(LR)	0.05	0.05	0.07	0.04	0.06	0.2	0.6
$^{143}$ Nd(LR)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
$^{140}$ Nd(LR)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
<sup>oo</sup> Ni(MR)	30	40	40	40	60	70	110

**Table B.** Background equivalent concentrations (ng  $l^{-1}$ ) monitored in 0.14 M HNO<sub>3</sub> solution at different methane flow rates.

Methane flow rate/ml min <sup>-1</sup>	0	1.2	2.4	3.0	4.8	6.0	7.2
$^{31}P(MR)$	100	80	90	90	90	90	300
$^{208}$ Pb(LR)	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3
$^{105}$ Pd(LR)	0.7	0.6	0.4	0.5	0.7	1	4
$^{106}$ Pd(LR)	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.6
$^{108}$ Pd(LR)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5
$^{141}$ Pr(LR)	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.06
$^{194}$ Pt(LR)	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03
$^{195}$ Pt(LR)	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03
$^{196}$ Pt(LR)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04
<sup>85</sup> Rb(LR)	1	1	2	1	1	3	6
$^{185}$ Re(LR)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
$^{187}$ Re(LR)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.13
$^{103}$ Rh(LR)	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.06	0.6
<sup>99</sup> Ru(LR)	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.2	1
$^{101}$ Ru(LR)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.2	2
$^{102}$ Ru(LR)	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1	0.5	3
$^{32}S(MR)$	7000	5000	5000	5000	5000	6000	5000
$^{121}$ Sb(LR)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.9
$^{123}$ Sb(LR)	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4
$^{45}$ Sc(MR)	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03	0.3	0.8
$^{82}$ Se(LR)	40	20	10	10	10	20	200
$^{28}$ Si(MR)	2000	2000	1000	2000	2000	3000	5000
$^{147}$ Sm(LR)	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.04
$^{149}$ Sm(LR)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
$^{118}$ Sn(LR)	4	4	4	3	3	4	4
$^{120}$ Sn(LR)	4	4	4	4	3	3	4
$^{88}$ Sr(LR)	2	2	2	2	2	2	3
$^{181}$ Ta(LR)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.8
$^{159}$ Tb(LR)	0.06	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04
$^{125}$ Te(LR)	0.05	0.06	0.04	0.02	0.06	0.06	1
$^{126}$ Te(LR)	0.3	0.2	0.1	0.05	0.2	0.5	5
$^{232}$ Th(LR)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
<sup>47</sup> Ti(MR)	3	3	4	4	3	3	8
$^{205}$ Tl(LR)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
$^{169}$ Tm(LR)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$^{238}$ U(LR)	0.05	0.06	0.06	0.04	0.05	0.06	0.08
$^{184}W(LR)$	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03	0.07
$^{51}$ V(MR)	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.4	0.3
$^{89}$ Y(LR)	0.09	0.08	0.07	0.07	0.08	0.1	4
$^{171}$ Yb(LR)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
$^{1/3}$ Yb(LR)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
$^{66}$ Zn(MR)	20	20	30	40	40	40	70
$^{90}$ Zr(LR)	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	1	3

Supplementary Material (ESI) for JAAS This journal is © The Royal Society of Chemistry 2005