

Finnigan ELEMENT GD – Ein neues GDMS zur Analyse hochreiner Materialien

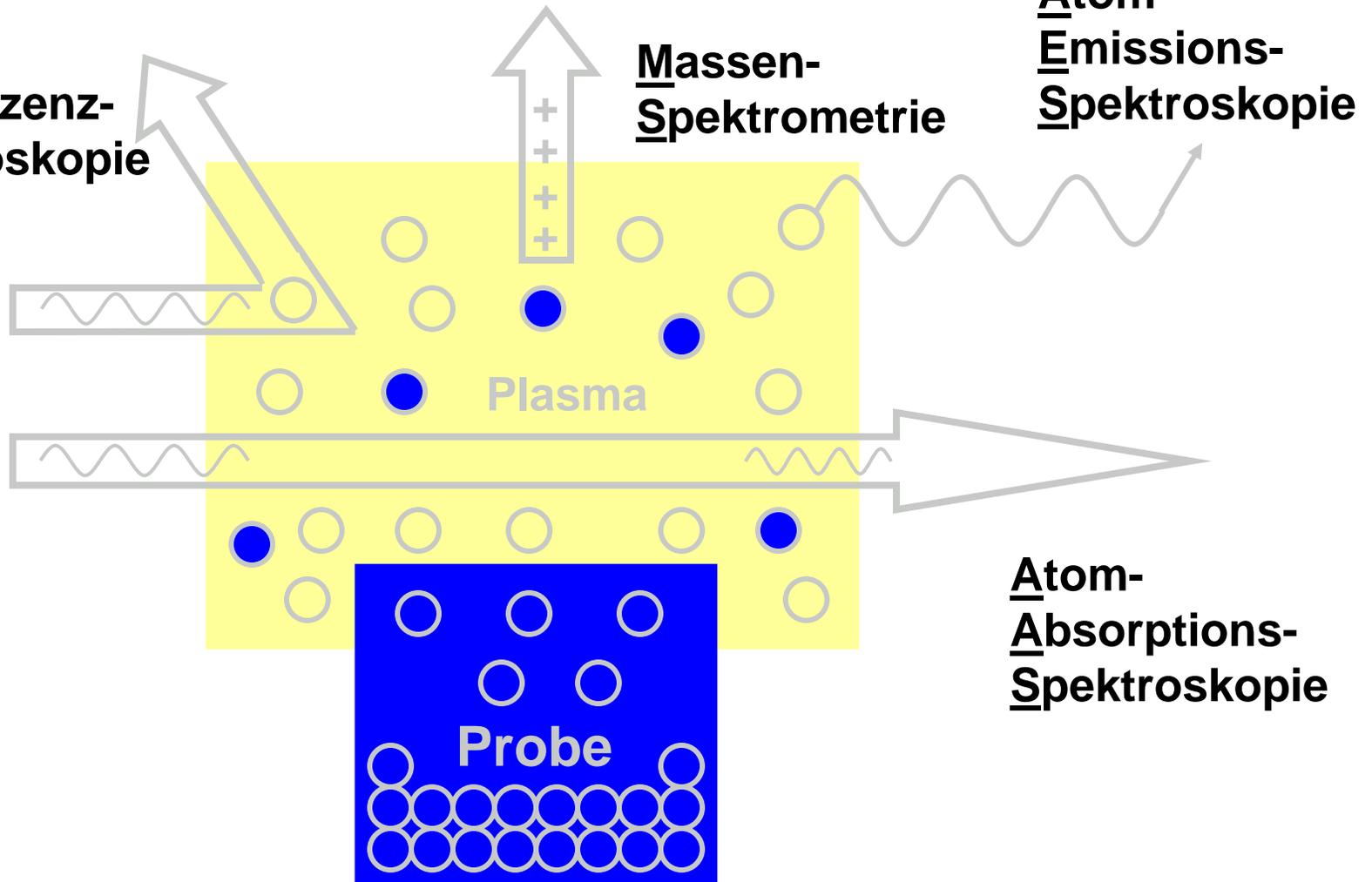
**L. Rottmann, J. Hinrichs, M. Hamester
Thermo Electron (Bremen)**

Atom-Spektroskopie

Atom-
Fluoreszenz-
Spektroskopie

Massen-
Spektrometrie

Atom-
Emissions-
Spektroskopie



Atom-
Absorptions-
Spektroskopie

Glimmentladungs-Massenspektrometrie – Historisches

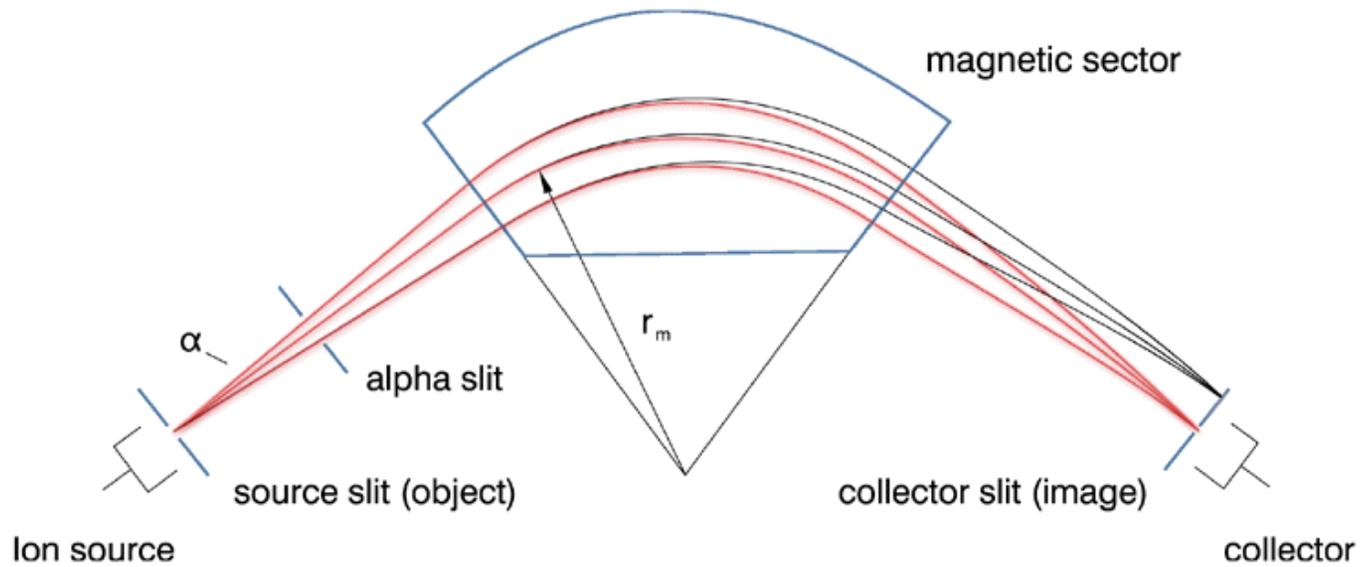


- Gasentladungsenquellen wurden bereits in den Anfängen der Massenspektrometrie benutzt wie z.B. von den Pionieren wie
 - *Joseph John Thomson*
 - *Francis Aston*
 - *Arthur J. Dempster*
- Problem mit Gasentladungsenquellen: Ankopplung der HV an Massenspektrometer
- GD-MS Mitte der 80iger als Technik zur direkten Spurenanalyse von Feststoffen
 - *Erstes kommerzielles Instrument vorgestellt 1985*
 - *Erfolgreich bisher :VG9000*

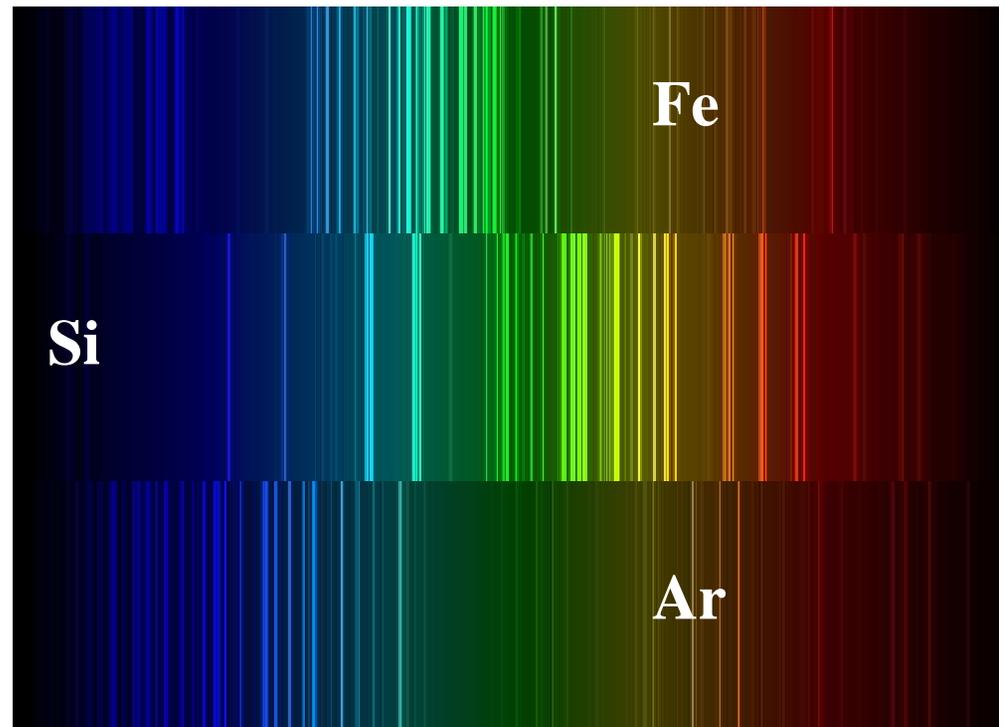
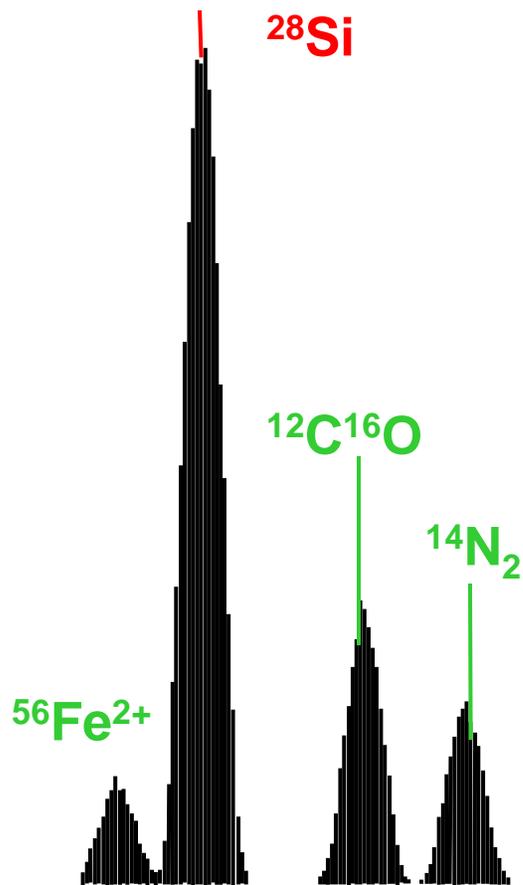
Dispersion und Fokussierung im magnetisches Sektorfeld

$$r_m = \frac{1}{B} \cdot \sqrt{2 \cdot m \cdot U_0}$$

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 \cdot r_m^2}{2 \cdot U_0}$$



Spektrum Si in Fe



Vorteile Massenspektrometrie

- Multielementfähigkeit
- “einfache“ Spektren (ca. 320 Isotope)
- hohe Empfindlichkeit
- niedriger Rauschuntergrund
 - ⇒ niedrige Nachweisgrenzen
- Isotopeninformation
- Hoher dynamischer Bereich

Finnigan Element GD

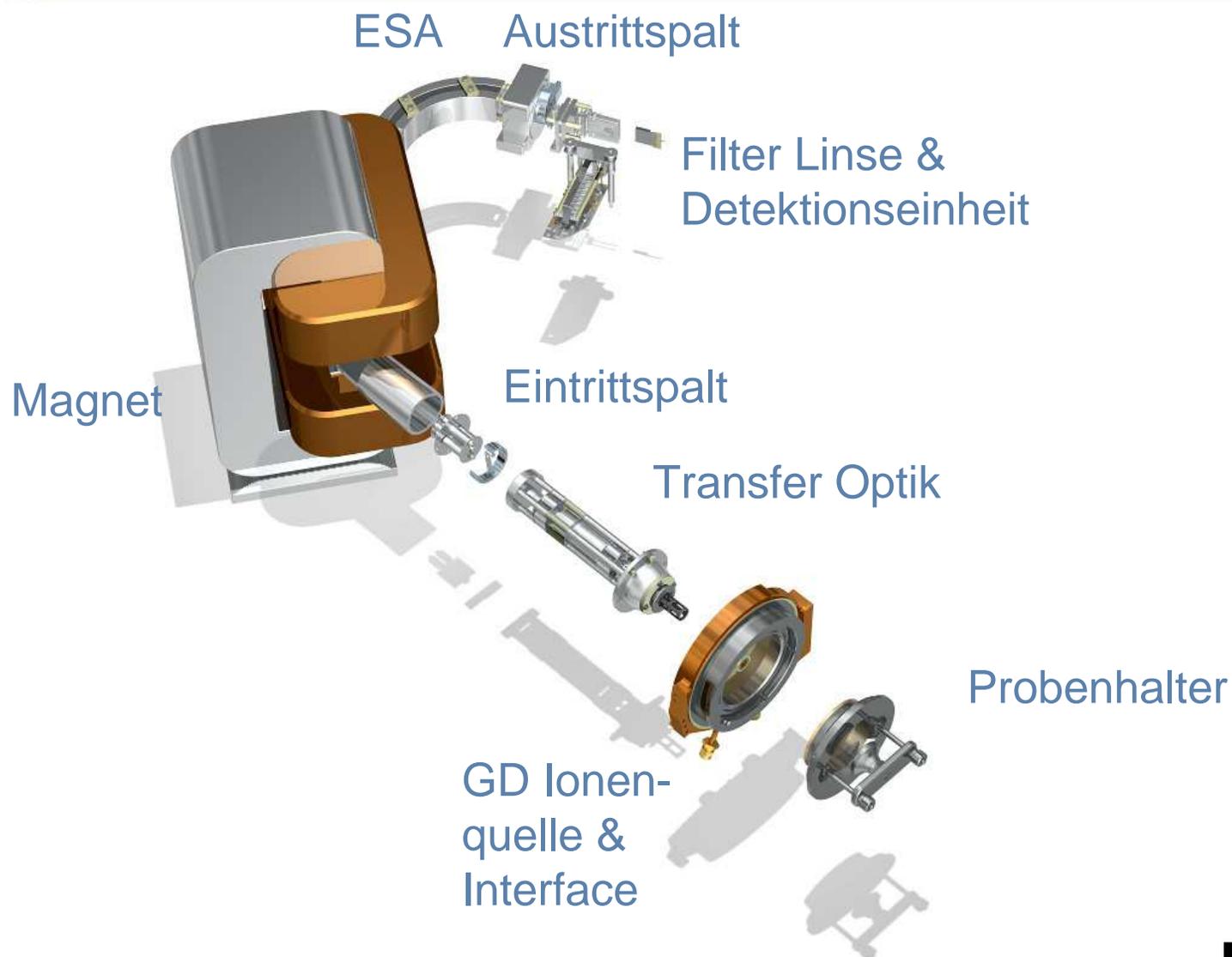


Neues GD-MS...

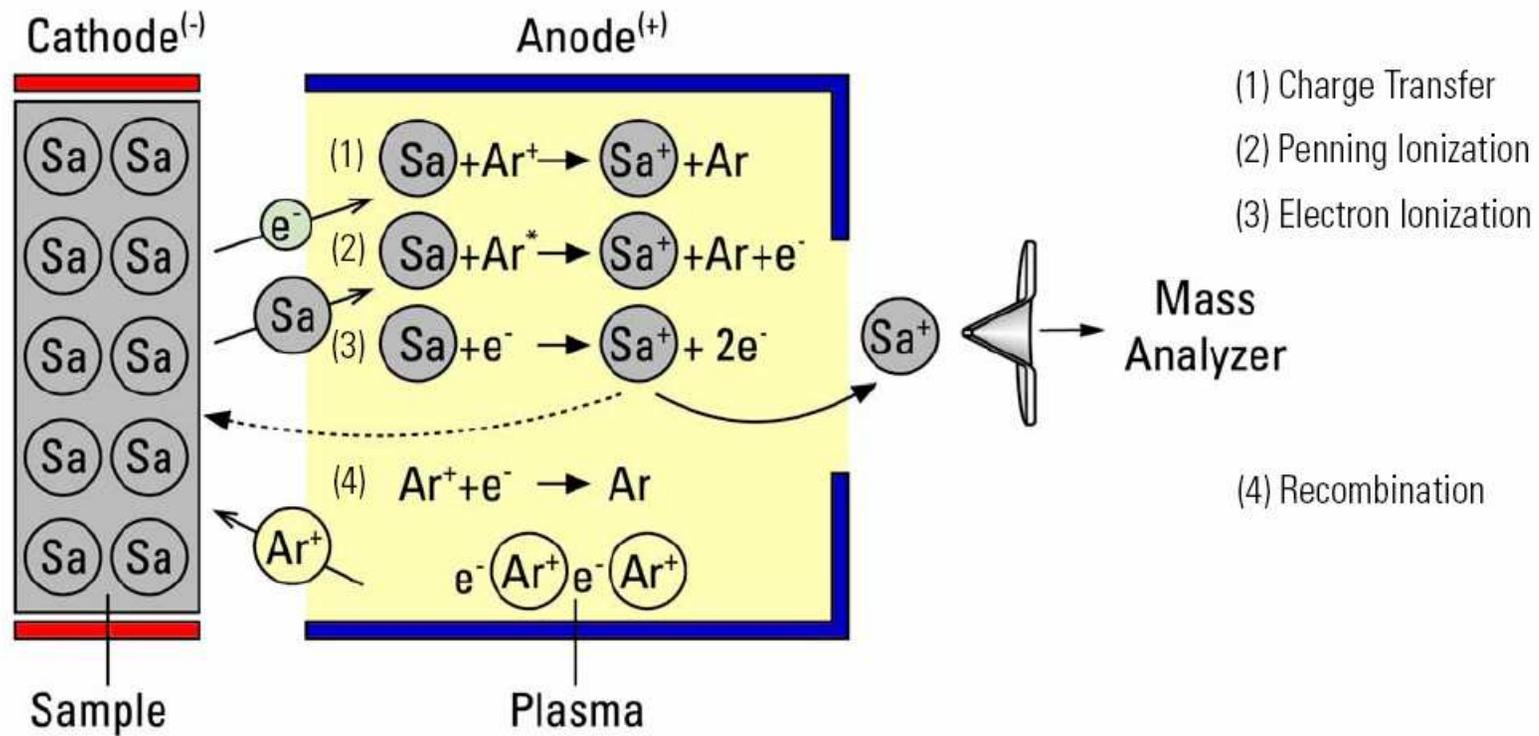
...basierend auf der Plattform
des bewährten HR-ICP-MS
Finnigan Element2

...entwickelt für die
Routineanalytik

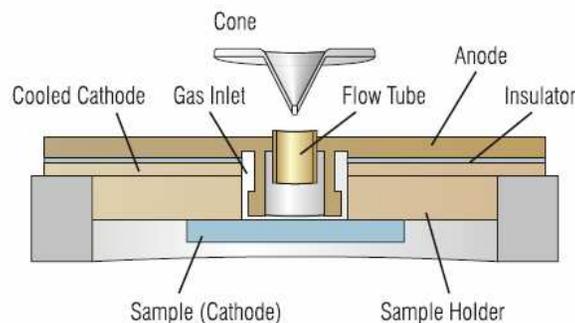
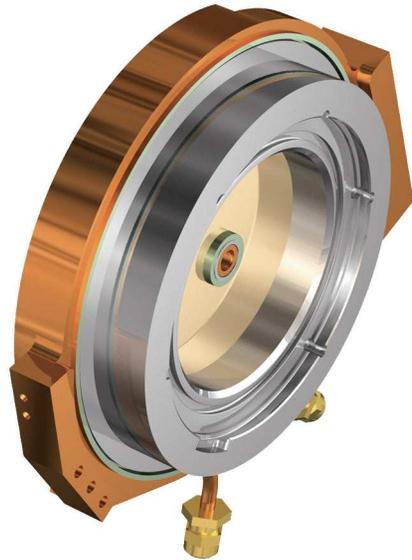
Prinzipieller Aufbau des Finnigan Element GD



DC Glow Discharge Plasma



Finnigan Element GD – Ionenquelle



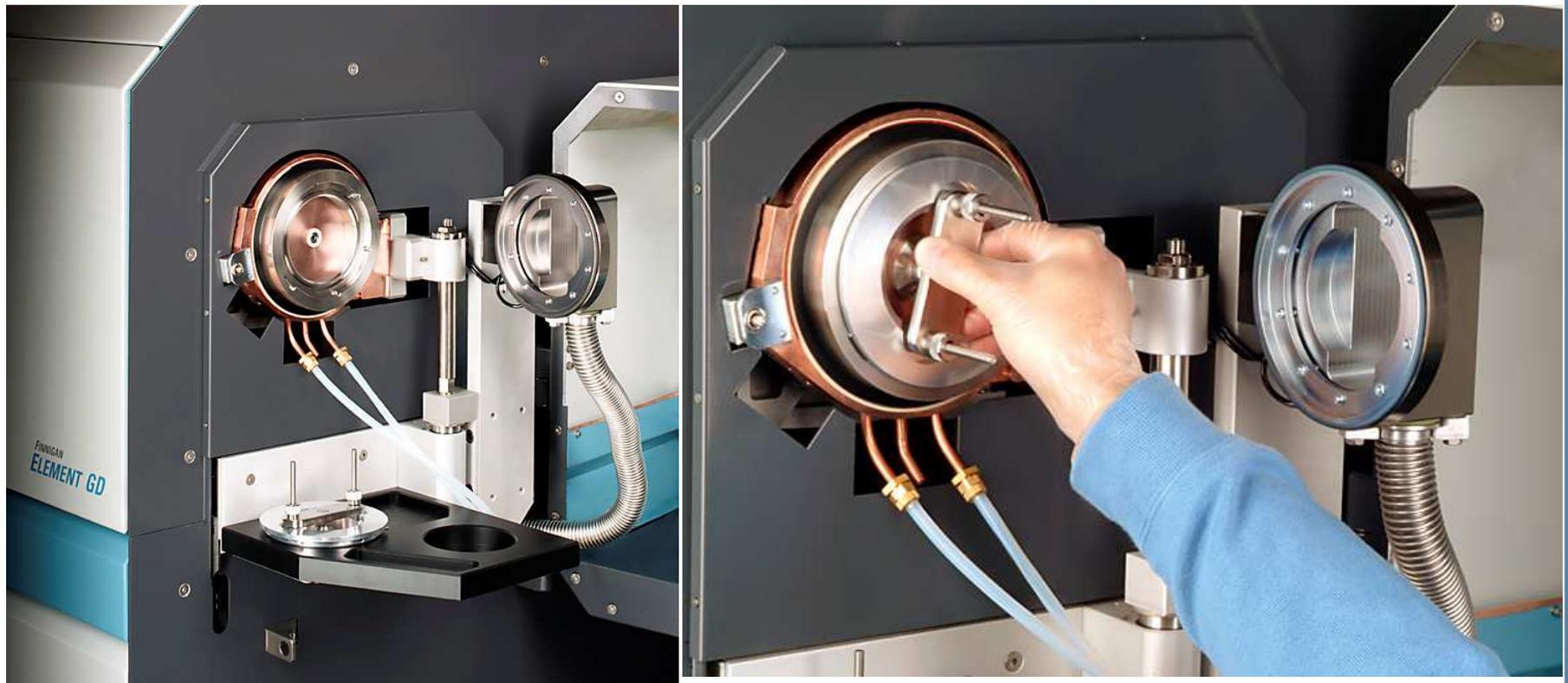
- Ähnlich zu Grimm'scher Quelle
- High power, fast flow Ionenquelle
 - Hohe Sputterraten
 - Hohe Empfindlichkeit
 - Transport des gesputterten Probenmaterials im Gasstrom in Richtung Massenanalysator (nicht Diffusion)
- Anode (ID 8 mm, Länge 20 mm)
- Anode ist wassergekühlt
- Flow tubes (Führungsrohr)
 - Transport von gesputtertem Material, "Ausdehnung" des Plasmas
 - Einfluss auf Kraterprofil, Empfindlichkeit

Finnigan Element GD – Probenhalter

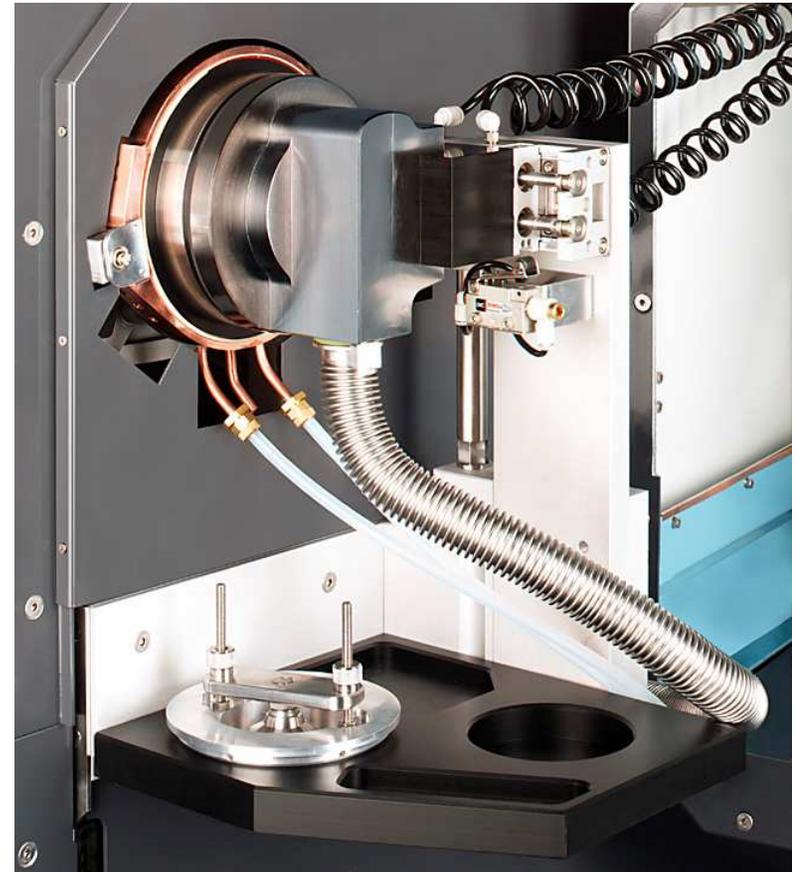


- Flachproben
- Separater Halter für Pin-Proben
- Probengrößen
 - Max. Ø 70 mm, 40 mm Höhe
 - Min. Ø 20 mm
- Probenwechsel in weniger als 1 min

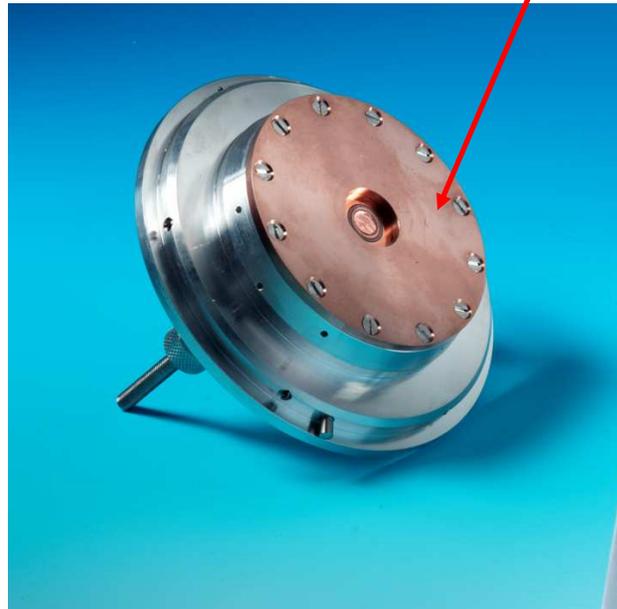
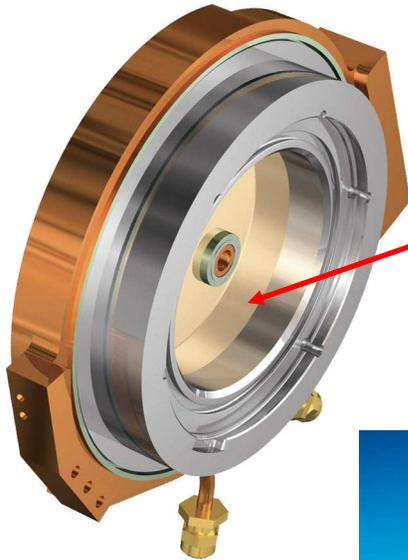
Probenwechsel (1)



Probenwechsel (2)



Probenkühlung



- Kathode gekühlt mit Hilfe von Peltierelementen
 - *Stabile Temperatur im Bereich des Sputterkraters*
 - *Kühlung von Proben mit niedrigem Schmelzpunkt z.B. Ga*
 - *Heizung der Probe vor der Analyse z.B. Ausgasen von gepressten Pulvern*
- Weiterer Probenhalter für kleine Proben (Durchmesser) mit zusätzlicher, rückwärtiger Kühlung

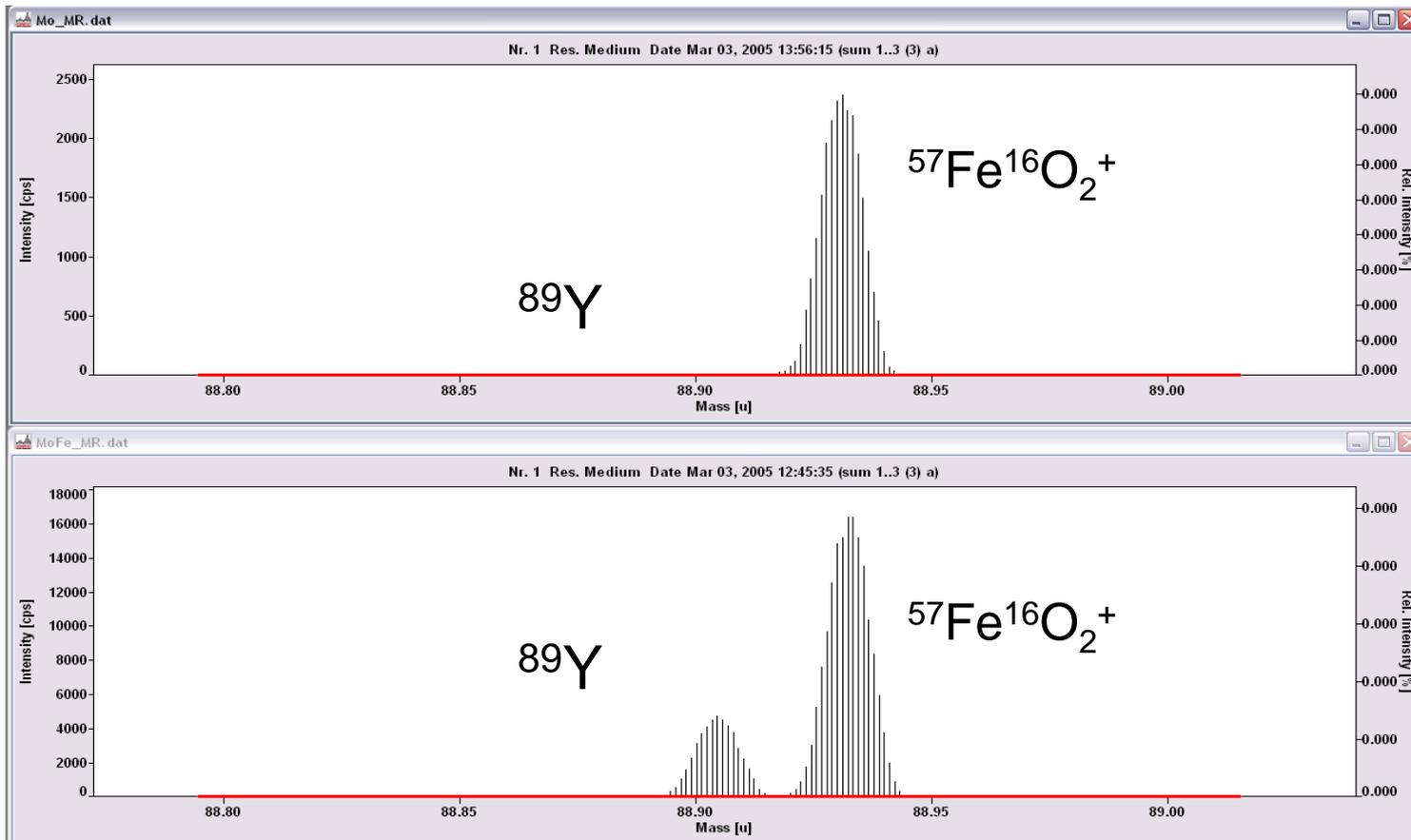
Interface zum Massenanalysator



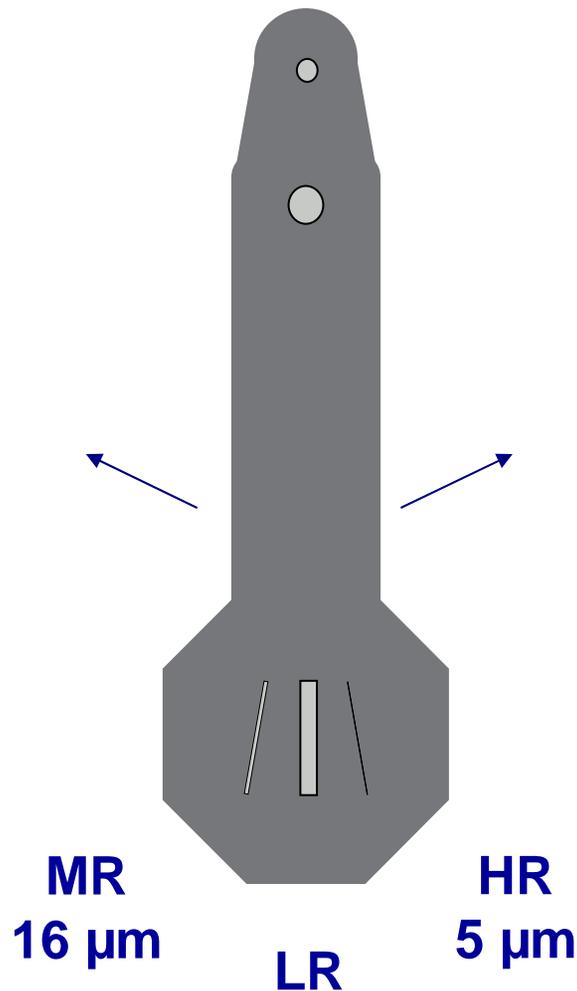
- Extraktion von Ionen aus dem Plasma in den Analysator
- Interface auf Massepotential
- Cone
 - Separierung der Ionenquelle ($\sim 1 \text{ mbar}$) von der ersten Analysatordruckstufe ($\sim 10^{-3} \text{ mbar}$)
 - Transport von Ionen in den Massenanalysator
- Leichter Zugang für Reinigung oder Wechsel des Cones
- Schieberventil hinter Cone für Aufrechterhaltung des Analysatorvakuums ($\sim 10^{-7} \text{ mbar}$) während des Probenwechsels

Warum Hochauflösung ?

Mehr Interferenzen als bei ICP-MS !!



Spaltsystem - Auflösung

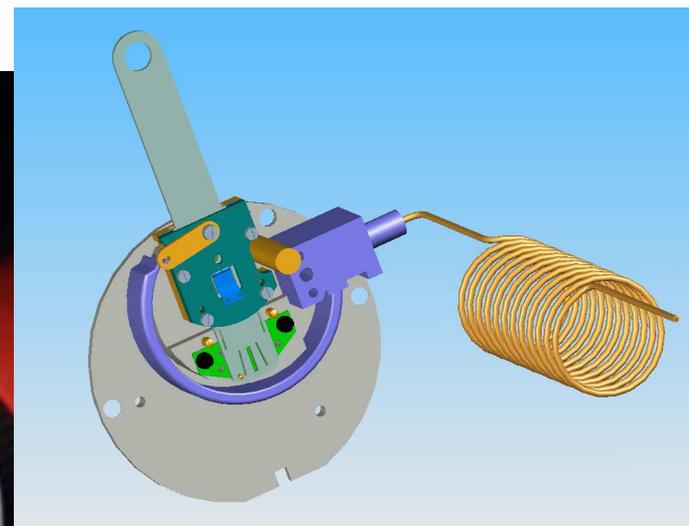


- Der Eintrittspalt definiert die Breite des Ionenstrahls am Eintritt des magnetischen Sektor
- In Kombination mit dem Austrittspalt wird die Auflösung des Massenspektrometers definiert

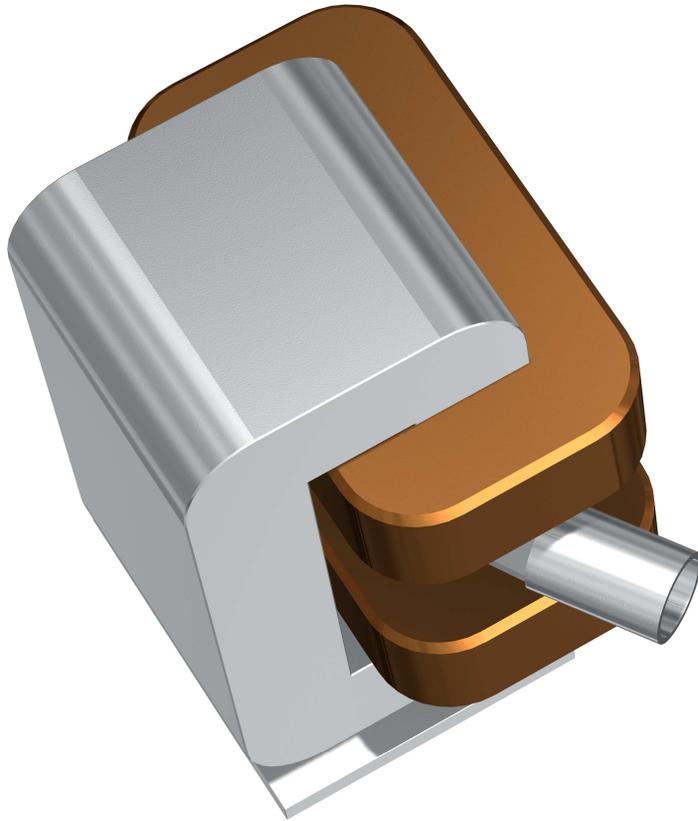
$$R = \frac{m}{\Delta m} \approx \frac{D_0}{s' + s''}$$

- Festspaltdesign
- Bewegung der Spaltposition (= Auflösung) in weniger als 1 s

Spaltsystem – Leichter Spaltwechsel

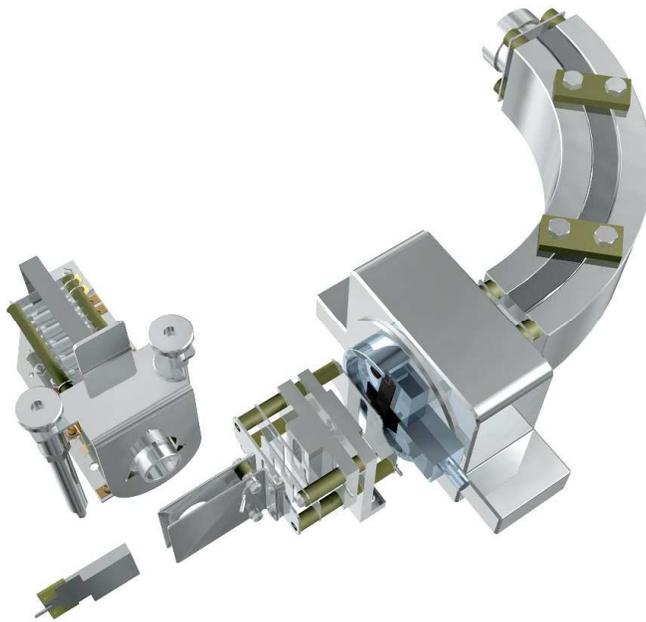


Magnetischer Sektor



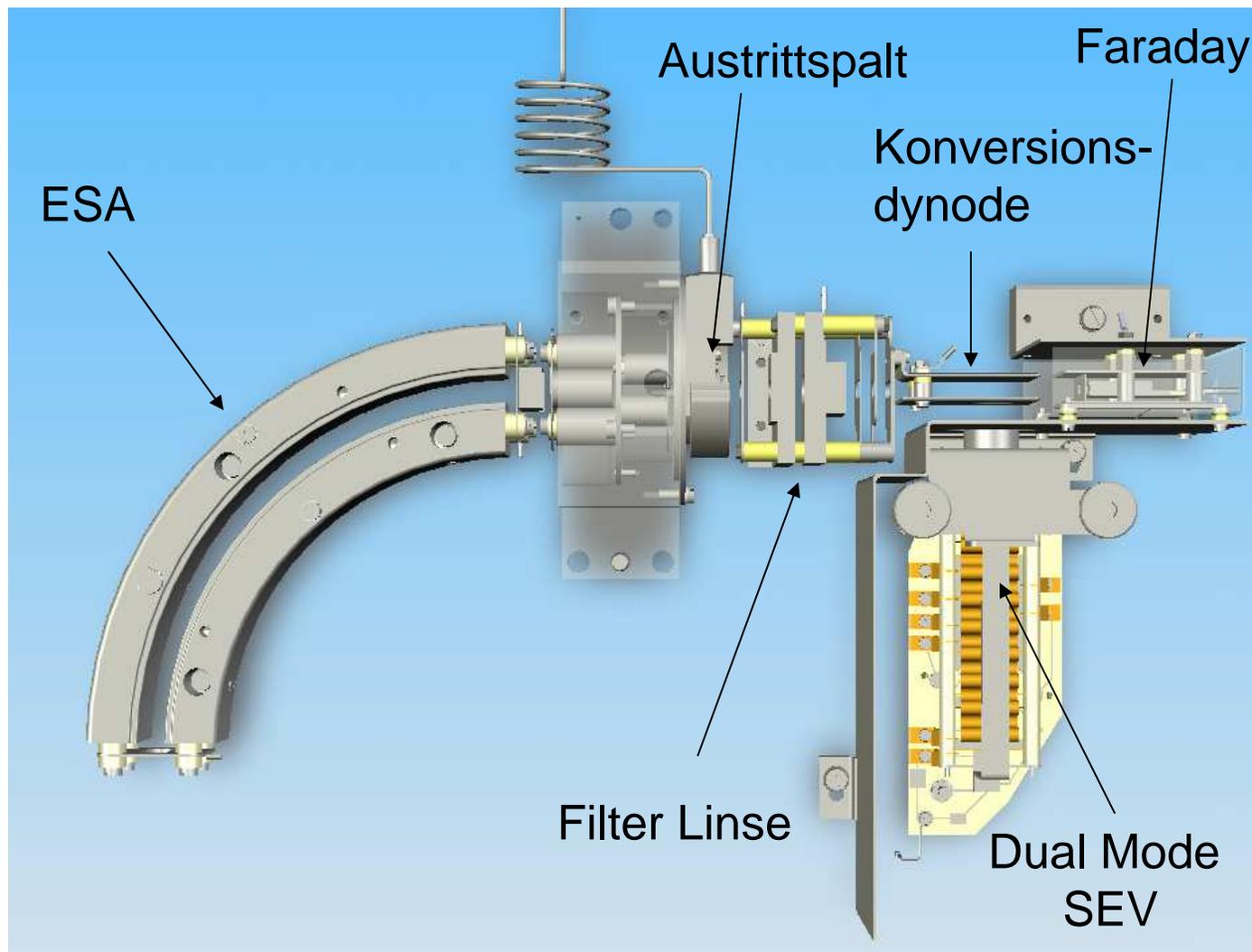
- Entwickelt für Elementanalytik (Massenbereich 2-260)
- Hoch laminiert für höchste Massengenauigkeit und Sprunggeschwindigkeit
- Wassergekühlte Spulen für hohe Massenstabilität
- Angesteuert durch ausgeklügelten Hochleistungsregler für höchste Geschwindigkeiten (< 100 ms m/z 7 to 238 to 7)
- Massenstabilität: 25 ppm / 8h
- Massenkalisierung: ~ 1/Monat

Detektionssystem

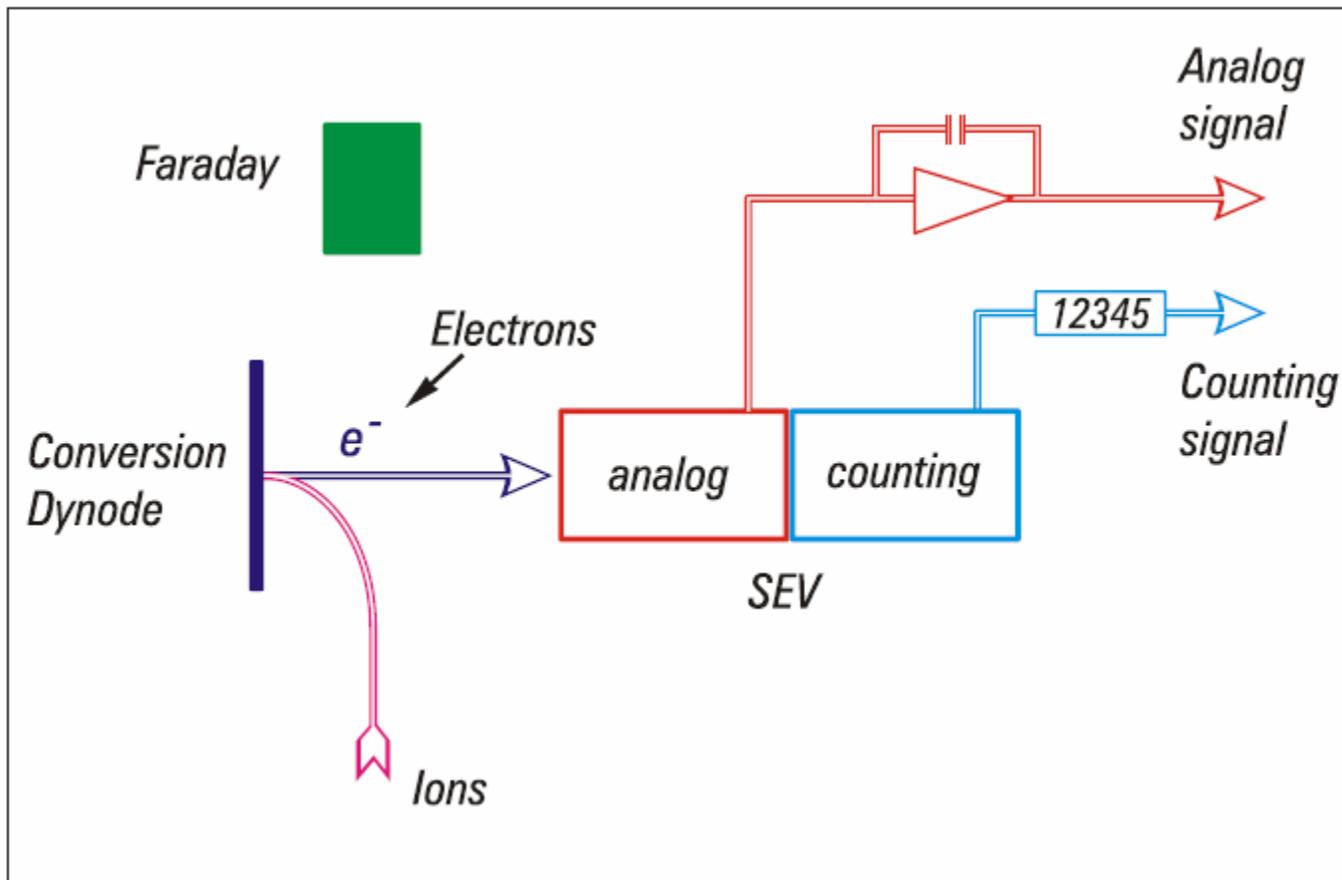


- 3 Detektionsmodi (Faraday, Analog und Counting)
- Mehr als 12 Größenordnungen linearer dynamischer Bereich
- Automatische Auswahl des Detektionsmodus (TRIPLE, BOTH) in Abhängigkeit von der Signalhöhe
- Min. Integrationszeiten: 1 ms für Faraday und Analog, 0.1 ms für Counting
- Keine Einschwing- und Abklingzeiten bei Faradaymessungen
- Automatische, schnelle Crosskalibrierung für die verschiedenen Detektionsmodi.

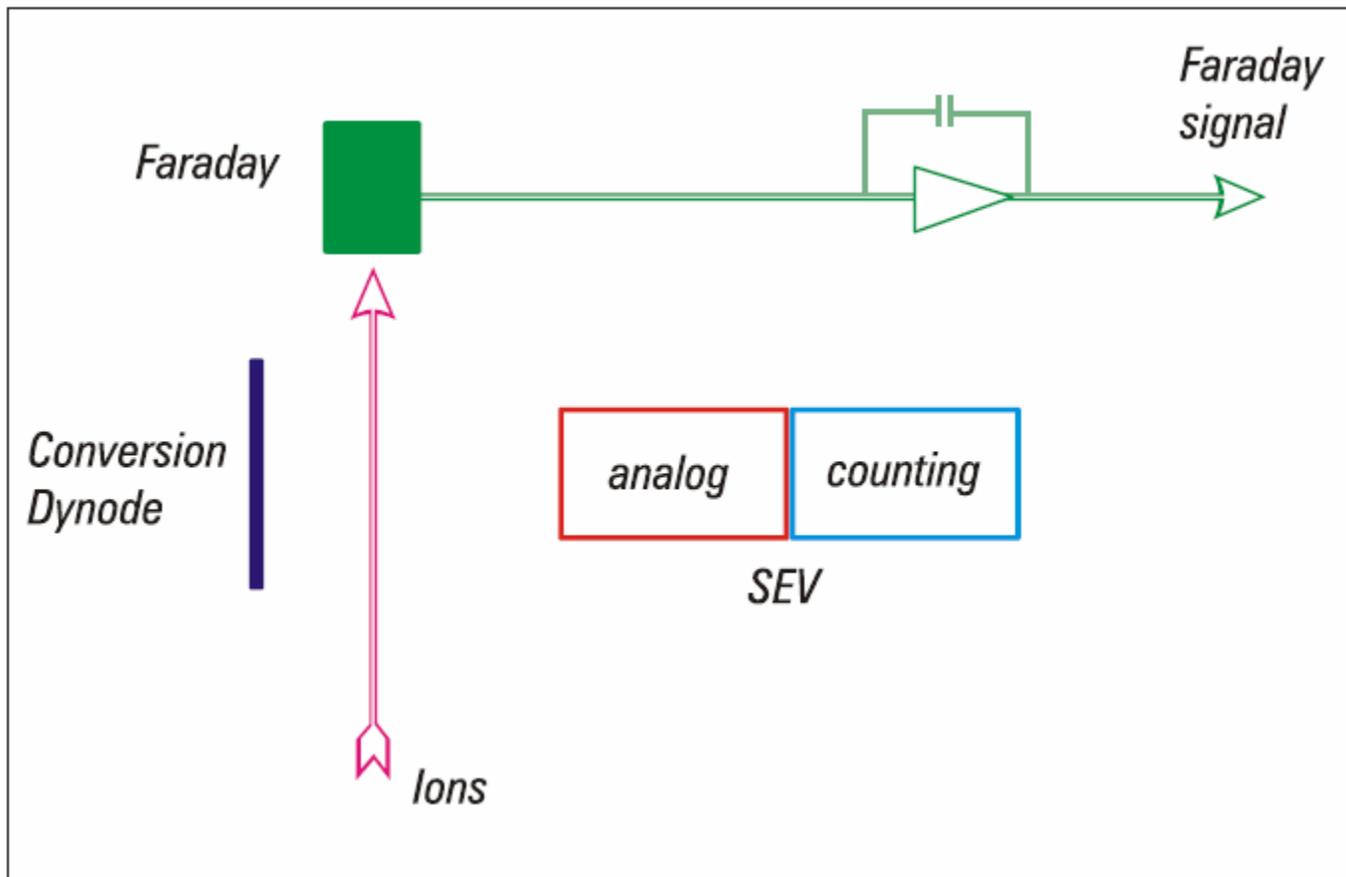
Element GD Detektionssystem



Finnigan ELEMENT GD Analog/Counting



Automatische Umschaltung auf Faraday

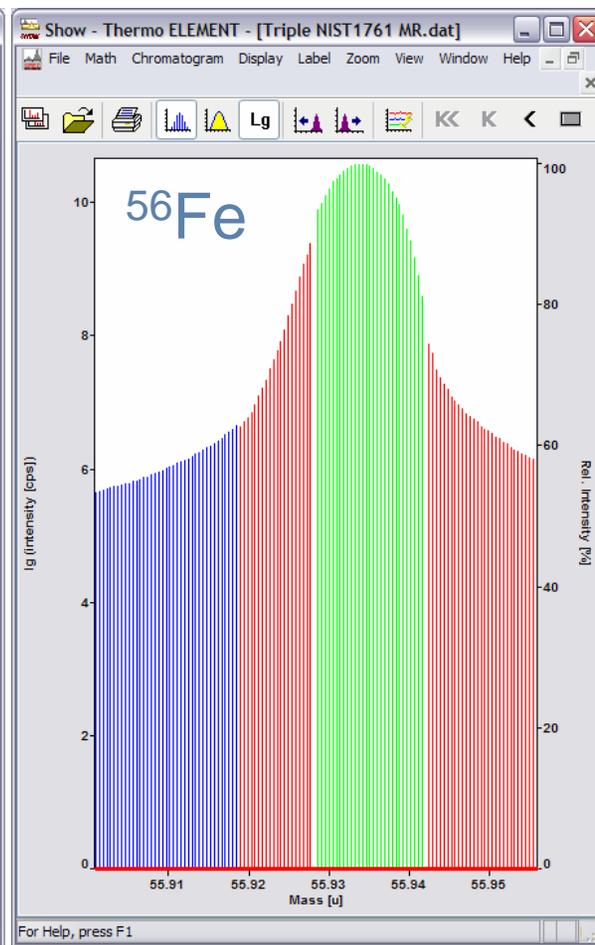
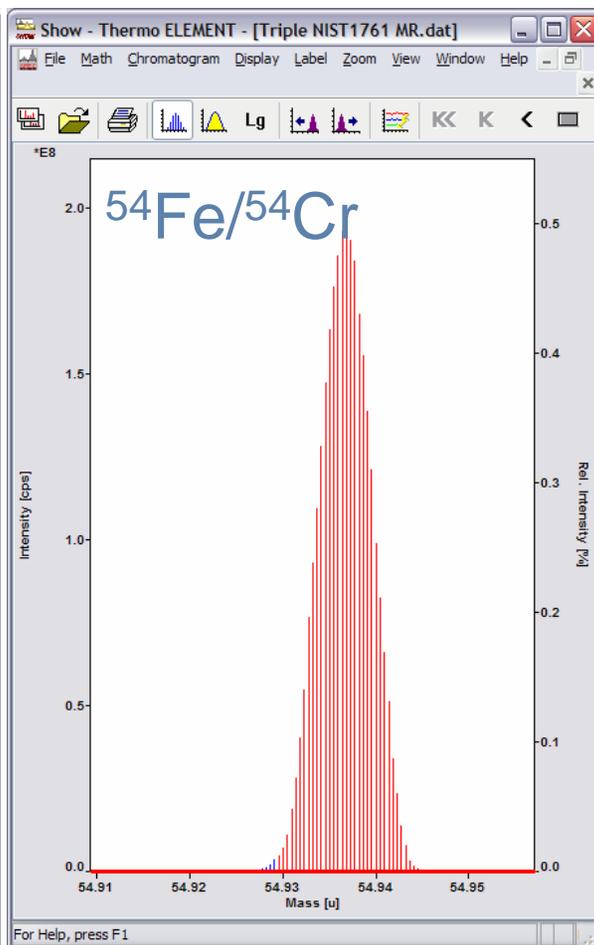
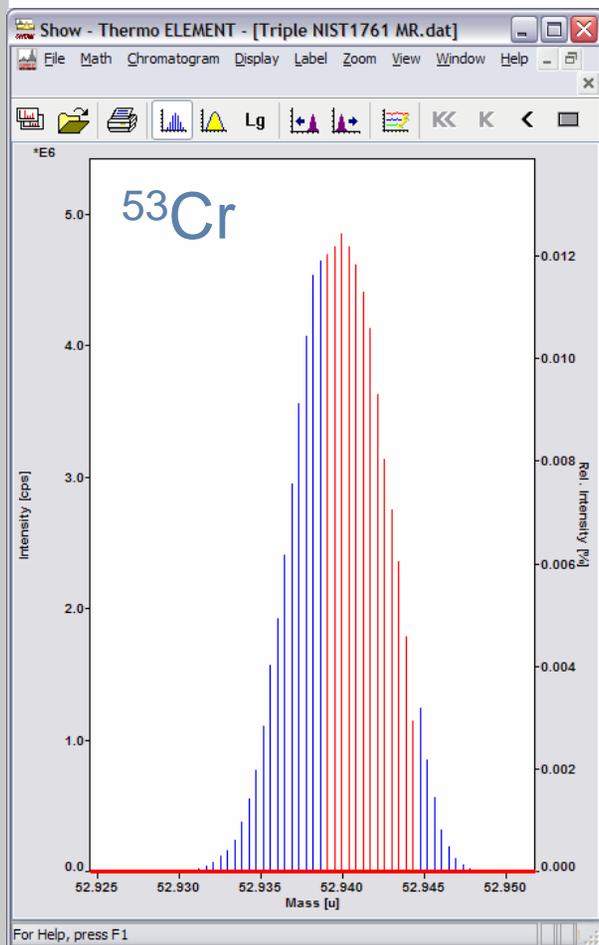


Detektionssystem – Triple Mode (NIST 1761)

SEV-Counting

SEV-Analog

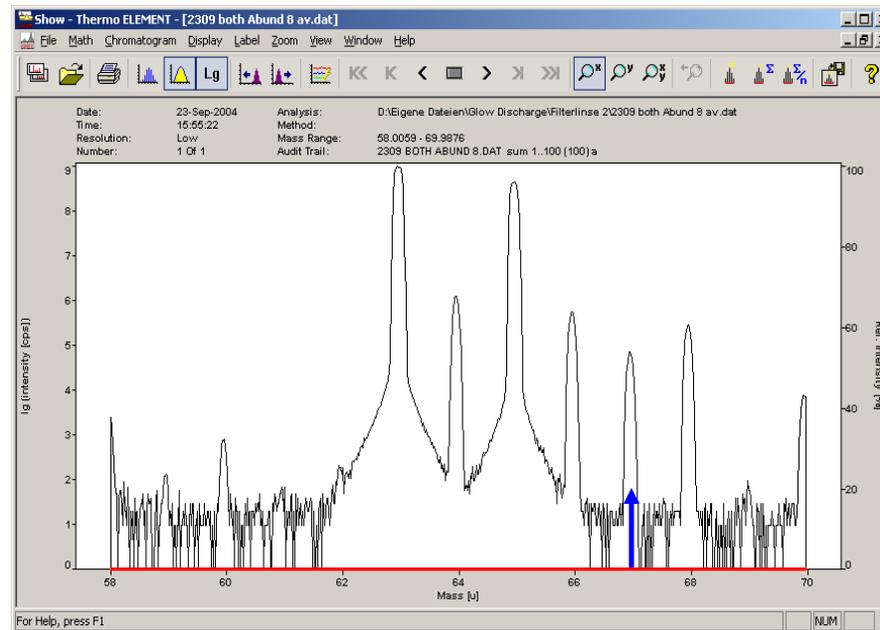
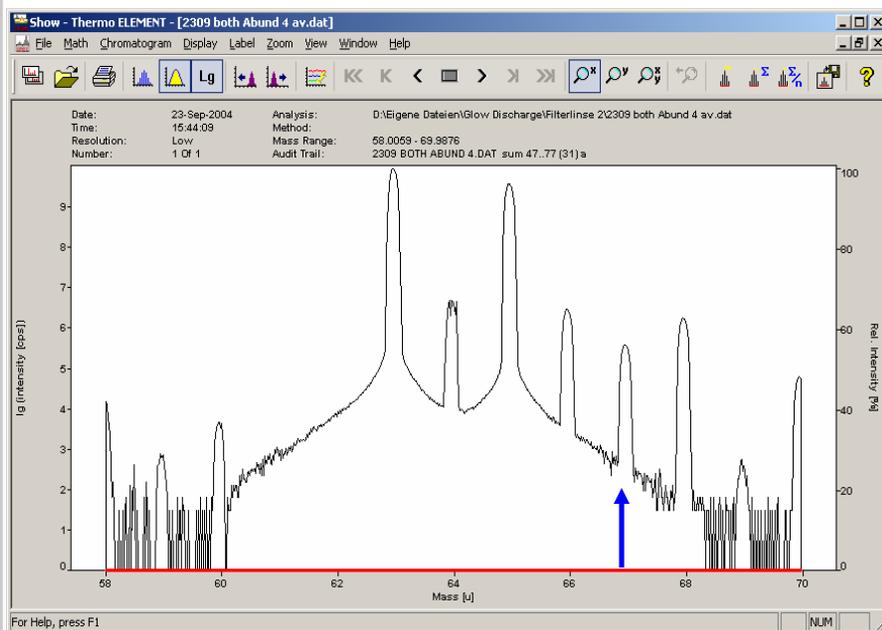
Faraday



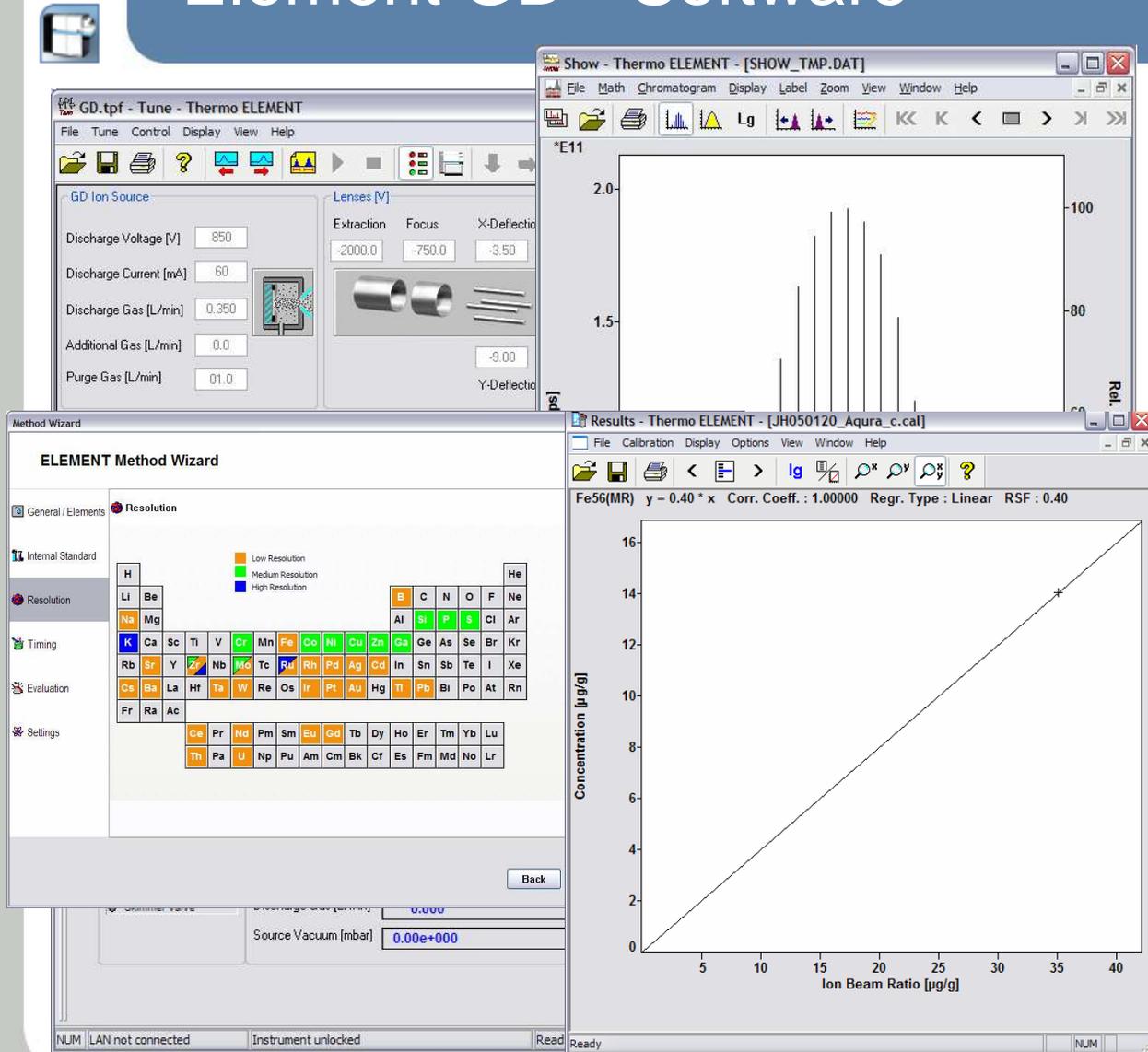
Filter Linse GD: Verbesserte Abundance Sensitivity

-20 V

5 V



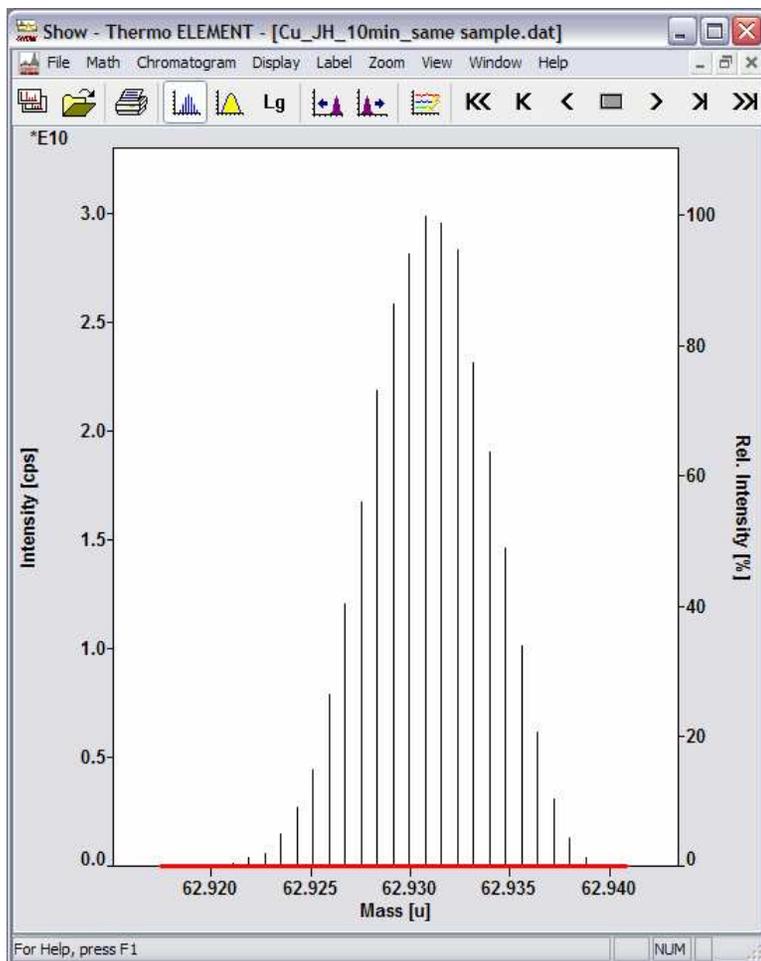
Element GD - Software



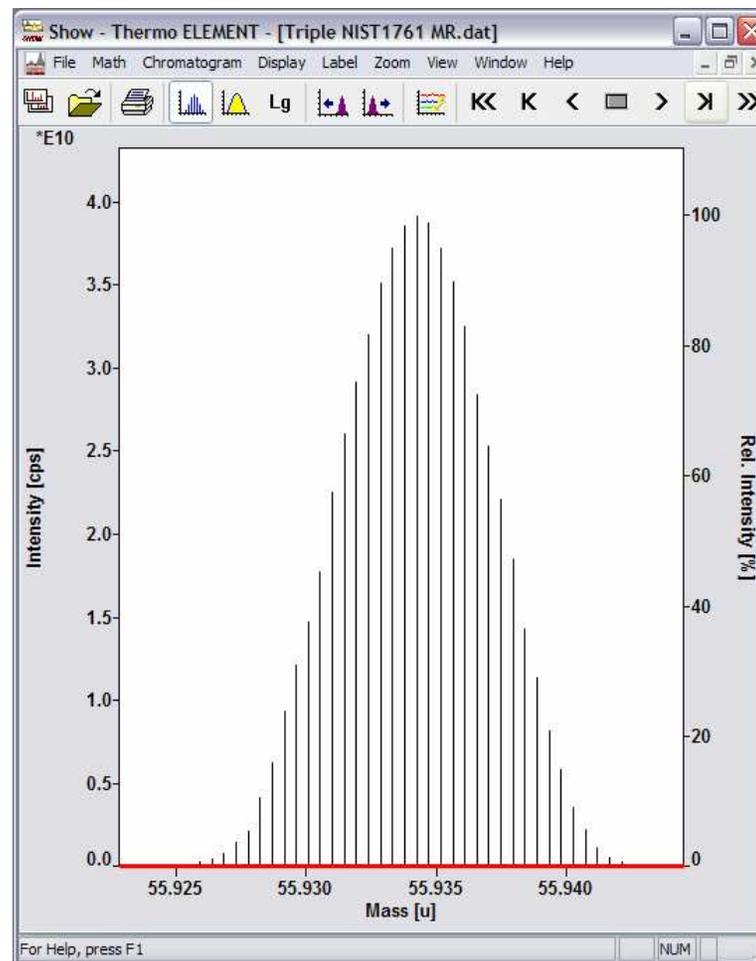
- Optimiert für die Belange eines Routinelabors
 - Einfaches Tuning von Instrumentparametern
 - Intuitive, einfache Erstellung von Methoden und Messsequenzen
 - Real time Anzeige von Spektren, zeitaufgelöster Signale und Ergebnissen
 - Automatischer Datenexport an LIMS Systeme
 - Import von Sequenzen von LIMS (XML, ASCII)
- Einfache Anbindung an Netzwerke
- Remote control Möglichkeiten
- Microsoft® Windows® XP Betriebssystem

Empfindlichkeit (Medium Resolution $R \geq 4000$)

^{63}Cu Kupfer

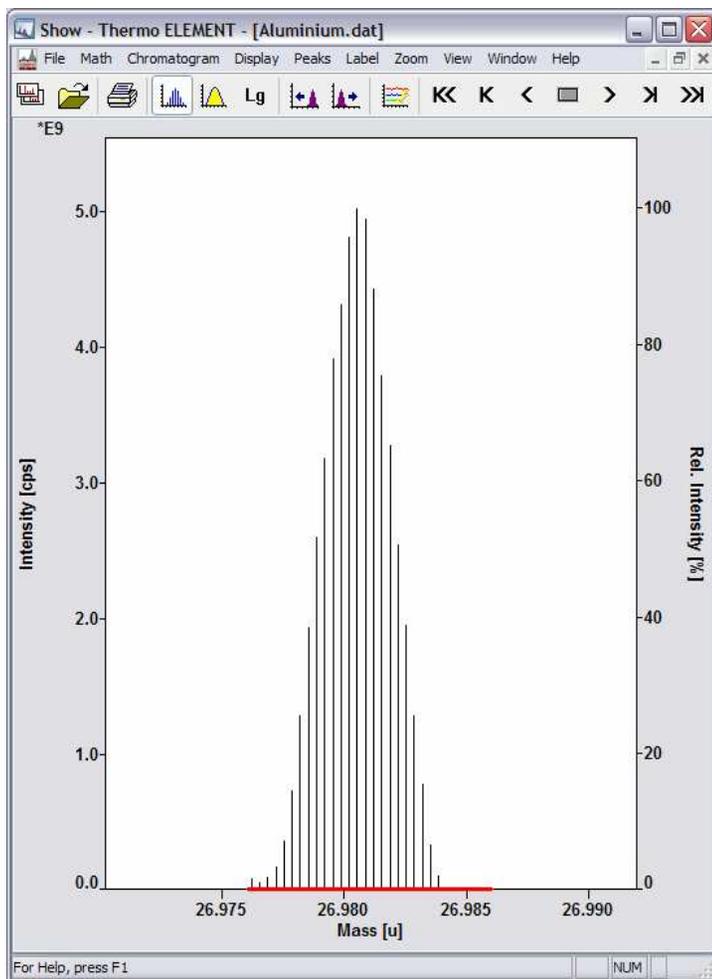


^{56}Fe NIST 1761

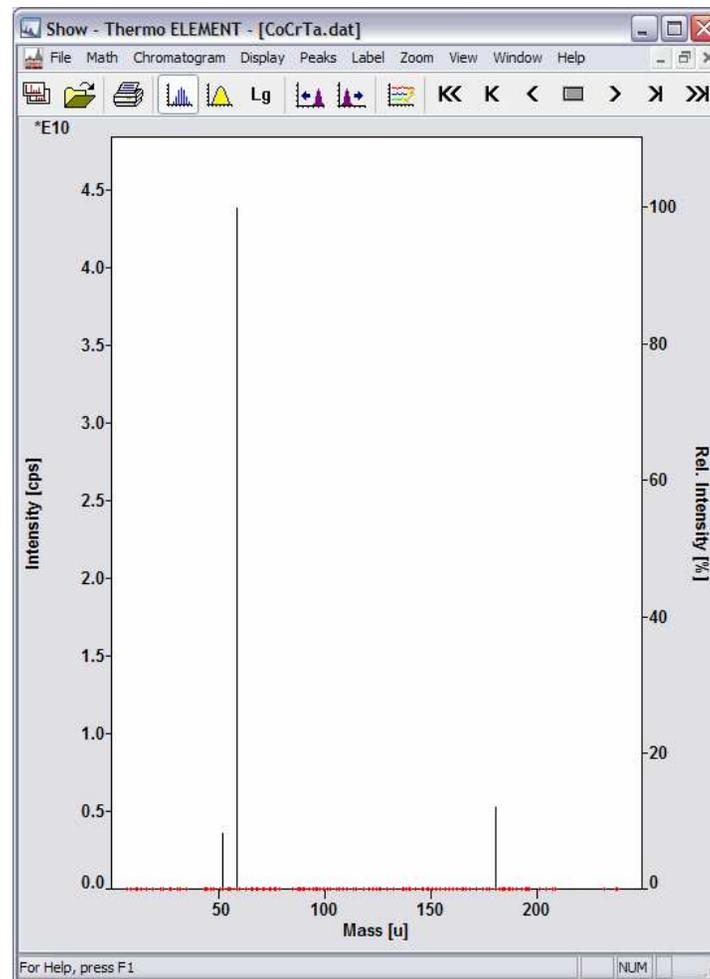


Empfindlichkeit (Medium Resolution $R \geq 4000$)

^{27}Al Aluminium Probe

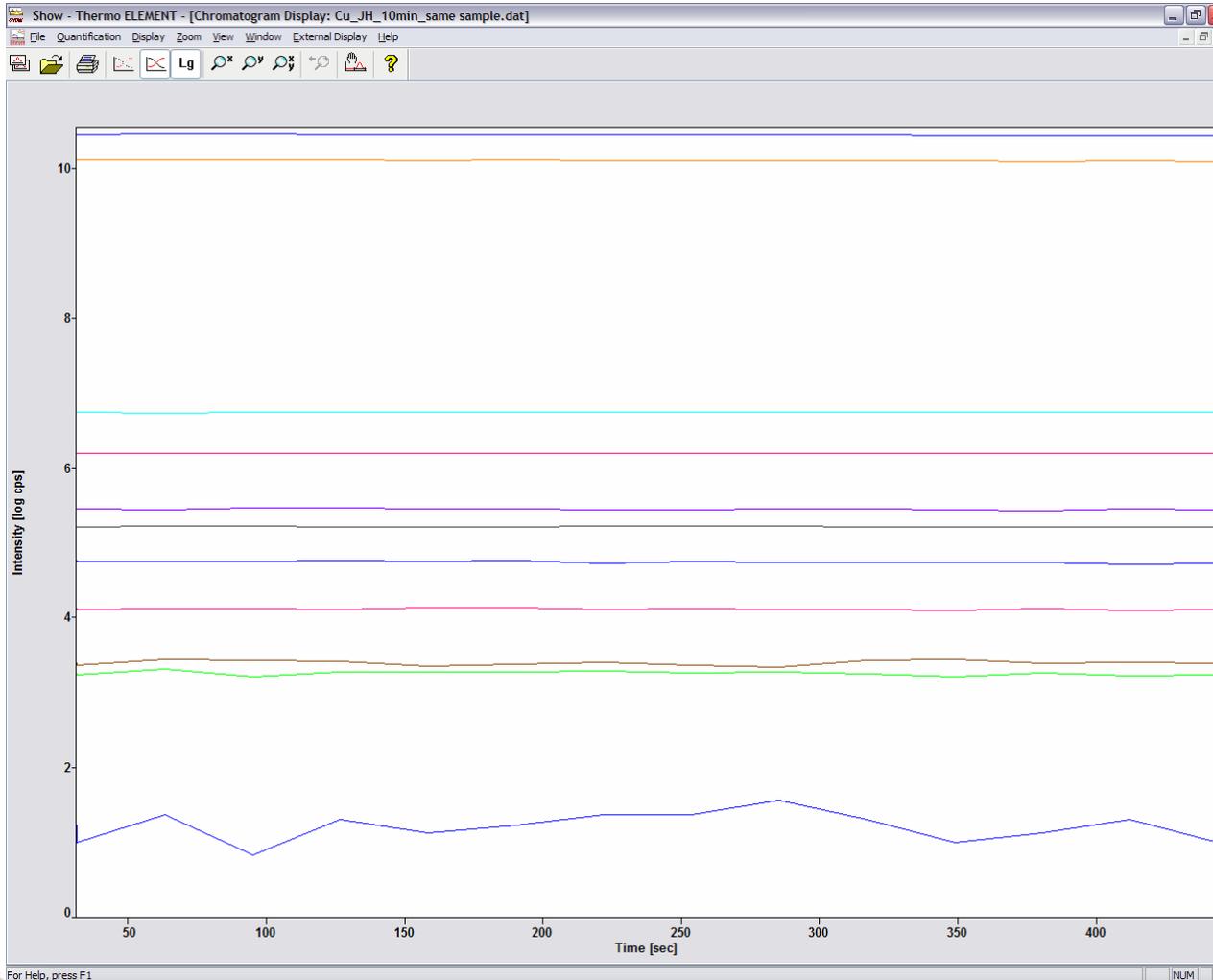


CoCrTa Legierung



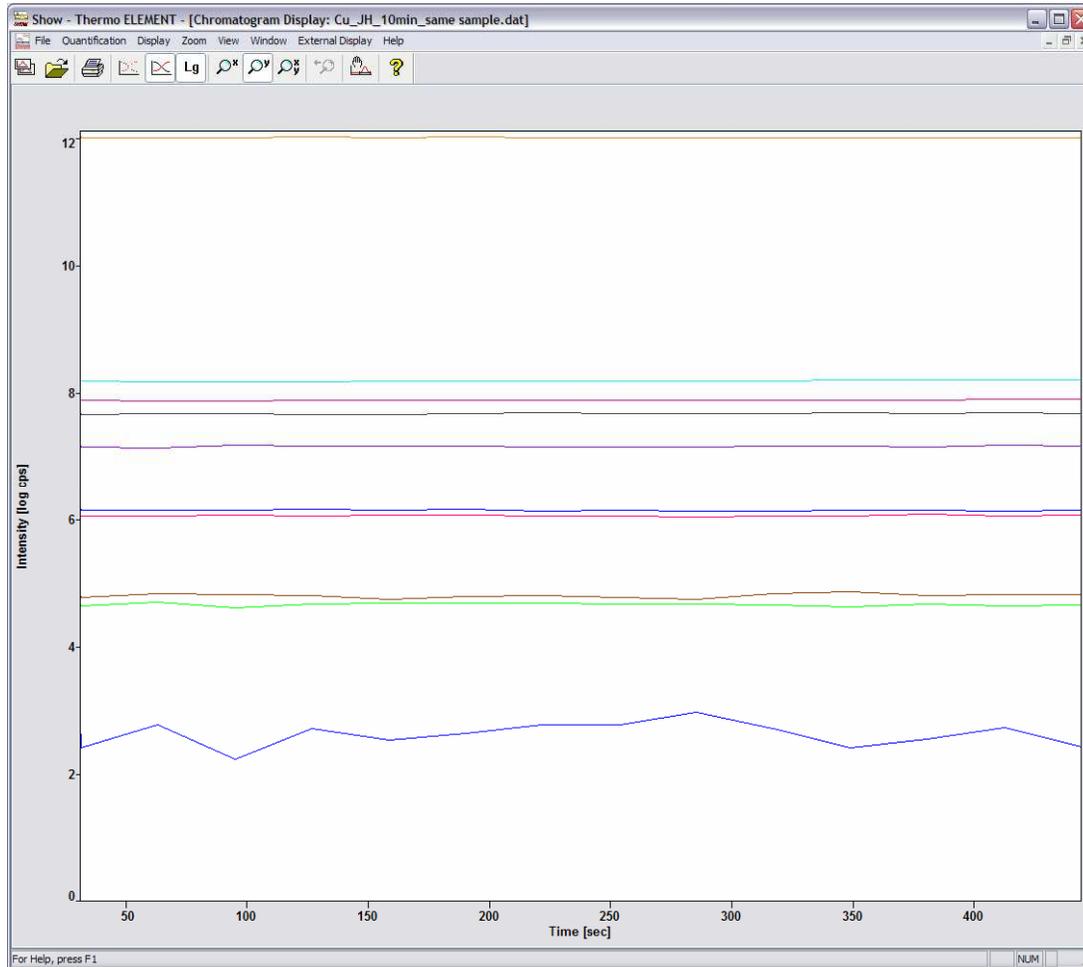
Signal Stabilität (Cu, 350 mL·min⁻¹ , 850 V, 55 mA)

Integrationszeit pro Kanal: 50 ms Ta, 10 ms Matrix, 20 ms für andere Elemente; 20 Kanäle pro Peak



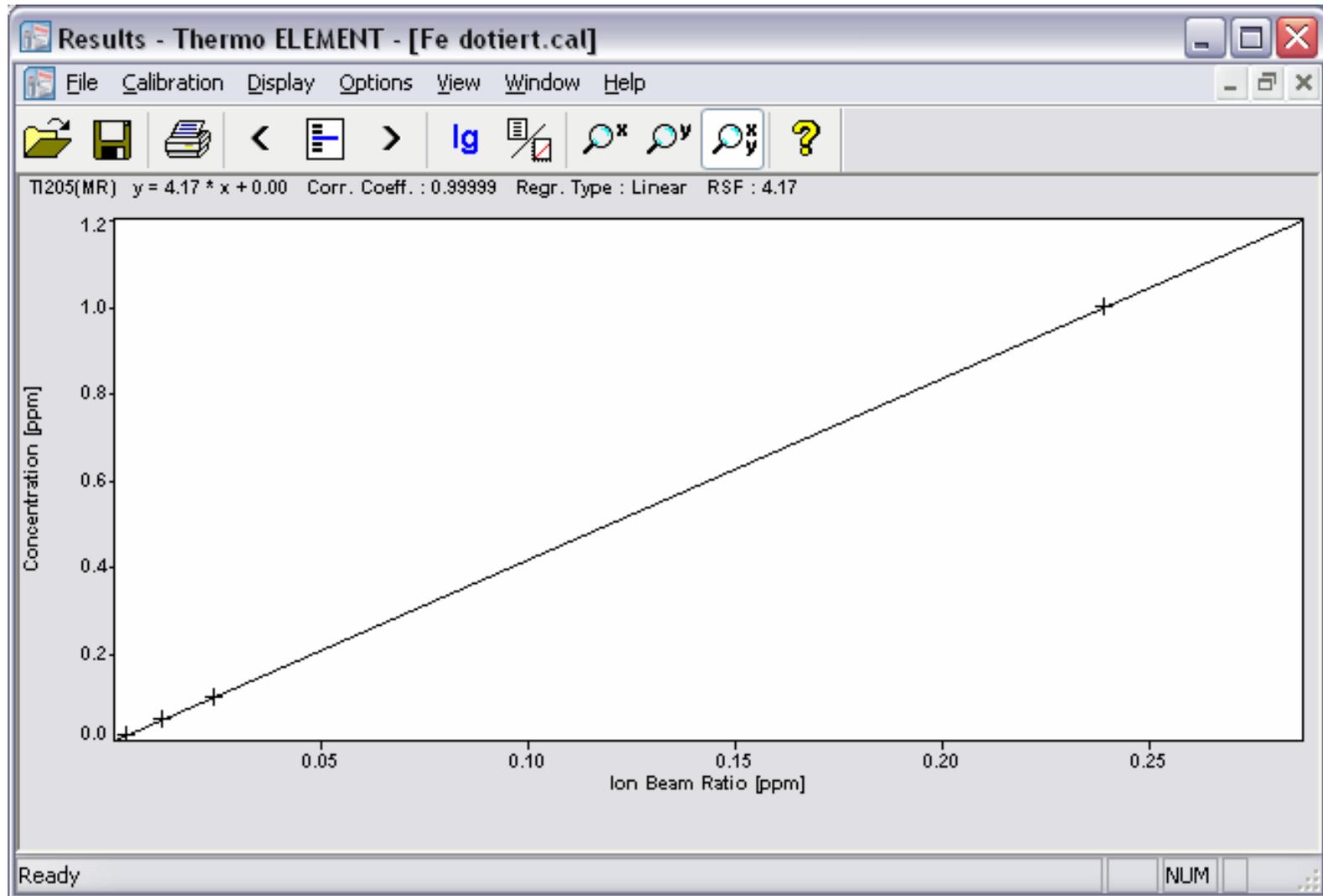
Isotope	Int. Intensity [cps]	RSD [%]
⁶³ Cu	2.7·10 ¹⁰	1.6
⁶⁵ Cu	1.2·10 ¹⁰	1.6
⁵⁶ Fe	5.5·10 ⁶	0.7
²⁰⁸ Pb	1.6·10 ⁶	0.6
¹⁰⁹ Ag	2.7·10 ⁵	2.3
¹¹⁹ Sn	1.6·10 ⁵	1.6
⁷⁵ As	5.4·10 ⁴	3.3
¹¹⁴ Cd	1.3·10 ⁴	2.6
¹⁹⁷ Au	2.4·10 ³	7.4
³¹ P	1.8·10 ³	6.4
¹⁸¹ Ta	1.8·10 ¹	43.4

Stabilität IBR (Cu, 350 mL·min⁻¹ , 850 V, 55 mA)



Isotope x	Ion Beam Ratio · 10 ¹² (x · h(⁶³ Cu)) / (⁶³ Cu · h(x))	RSD [%]
⁶⁵ Cu	1.0 · 10 ¹² (100%)	0.6
⁵⁶ Fe	1.5 · 10 ⁸ (150 ppm)	2.1
²⁰⁸ Pb	7.6 · 10 ⁷ (76 ppm)	1.5
¹¹⁹ Sn	4.7 · 10 ⁷ (47 ppm)	1.7
¹⁰⁹ Ag	1.4 · 10 ⁷ (14 ppm)	2.4
⁷⁵ As	1.4 · 10 ⁶ (1.4 ppm)	2.5
¹¹⁴ Cd	1.1 · 10 ⁶ (1.1 ppm)	2.4
¹⁹⁷ Au	6.3 · 10 ⁴ (63 ppb)	7.8
³¹ P	4.5 · 10 ⁴ (45 ppb)	5.7
¹⁸¹ Ta	4.5 · 10 ² (450 ppt)	42.6

Kalibrierung



Richtigkeit (BCR Copper standard CRM 075)

RSF bestimmt durch Einpunktkalibrierung

Isotope	Concentration [ppm]		
	Element GD	Certified Value	Round Robin*
⁵² Cr (MR)	0.85	0.89	0.82 (0.11)
⁵⁵ Mn (MR)	3.09	3.23	2.32 (0.40)
⁵⁶ Fe (MR)	7.75	9	7.1 (1.6)
⁵⁹ Co (MR)	2.27	2.5	2.46 (0.64)
⁶⁰ Ni (MR)	1.20	1.45	1.25 (0.37)
⁷⁵ As (MR)	3.75	3.7	3.23 (0.47)
¹⁰⁷ Ag (MR)	11.0	12.2	9.67 (2.99)
¹¹¹ Cd (MR)	2.52	2.57	2.57 (1.82)
¹¹⁹ Sn (MR)	1.08	1.09	0.89 (0.12)
¹²¹ Sb (MR)	2.66	2.56	2.43 (0.35)
¹²⁶ Te (MR)	1.58	1.52	1.46 (0.41)
²⁰⁸ Pb (MR)	3.42	3.27	2.38 (0.65)
²⁰⁹ Bi (MR)	1.38	1.4	1.05 (0.42)
⁶⁴ Zn (HR)	3.63	3.47	2.55 (0.55)



*M. Kasik, C.Venzago, R. Dorka,
J. Anal. At. Spectrom. 2003 (18) 603-611
Average of 8 labs SD

Reproduzierbarkeit (5 Stücke AgCu Blech)

Isotope	#1	#2	#3	#4	#5	Average	RSD
^{107}Ag [%]	61.2	61.3	62.1	63.5	63.7	62.3	1.9 %
^{73}Ge [ppm]	45.0	42.3	43.6	44.5	43.0	43.7	2.5 %
^{70}Ge [ppm]	44.4	41.9	43.1	43.3	41.9	42.9	2.5 %
^{197}Au [ppm]	1.35	1.37	1.34	1.42	1.43	1.4	2.9 %
^{111}Cd [ppb]	166	161	148	149	156	156	5.0 %
^{114}Cd [ppb]	164	161	163	152	157	159	2.9 %
^{24}Mg [ppb]	1.59	1.37	1.28	1.59	1.13	1.4	14.5 %
^{181}Ta [ppb]	0.58	0.35	0.68	0.52	0.57	0.5	22.6 %

Geschwindigkeit: (Cu 5 N Halb-quantitative Übersichtsanalyse)

Isotope	Concentration [ppb]	Isotope	Concentration [ppb]
¹¹ B (MR)	15	¹¹⁵ In (MR)	22
²³ Na (MR)	45	¹¹⁹ Sn (MR)	65
²⁴ Mg (MR)	13	¹²³ Sb (MR)	666
²⁷ Al (MR)	66	¹²⁷ I (MR)	0.2
²⁸ Si (MR)	385	¹³⁰ Te (MR)	1
³¹ P (MR)	511	¹³³ Cs (MR)	0.2
⁴⁴ Ca (MR)	68	¹⁸¹ Ta (MR)	0.7
⁴⁵ Sc (MR)	< 0.08	¹⁸⁴ W (MR)	2
⁴⁸ Ti (MR)	13	¹⁸⁷ Re (MR)	0.1
⁵¹ V (MR)	3	¹⁸⁹ Os (MR)	1
⁵² Cr (MR)	33	¹⁹³ Ir (MR)	0.3
⁵⁵ Mn (MR)	18	¹⁹⁶ Pt (MR)	1
⁵⁶ Fe (MR)	489	¹⁹⁷ Au (MR)	0.4
⁵⁹ Co (MR)	2	²⁰² Hg (MR)	0.5
⁶⁰ Ni (MR)	30	²⁰⁵ Tl (MR)	0.4
⁷⁵ As (MR)	462	²⁰⁸ Pb (MR)	153
⁸⁵ Rb (MR)	3	²⁰⁹ Bi (MR)	8
⁸⁸ Sr (MR)	0.9	²³² Th (MR)	< 0.07
⁸⁹ Y (MR)	0.5	²³⁸ U (MR)	0.1
⁹⁰ Zr (MR)	2	³⁹ K (HR)	76
⁹³ Nb (MR)	1	⁶⁴ Zn (HR)	349
⁹⁸ Mo (MR)	10	⁸² Se (HR)	108
¹⁰⁹ Ag (MR)	225	¹⁰² Ru (HR)	15
¹¹⁴ Cd (MR)	4	¹⁰⁶ Pd (HR)	42

Summe Verunreinigungen: 3890 ppb

Estimated Time ✖

Time per Pass [min:sec:ms]	Time per Res. [h:min:sec]
Low Res.: 00 : 00 : 000	Low Res.: 00 : 00 : 00
Med. Res.: 00 : 35 : 378	Med. Res.: 00 : 01 : 46
High Res.: 00 : 21 : 341	High Res.: 00 : 01 : 04
Total [h:min:sec]: 00 : 02 : 52	
<input type="button" value="OK"/>	

Cu_5N.met - Method Editor - Thermo ELEMENT _ □ ✖

File Edit Setup View Resolution Interference Correction Plot Help

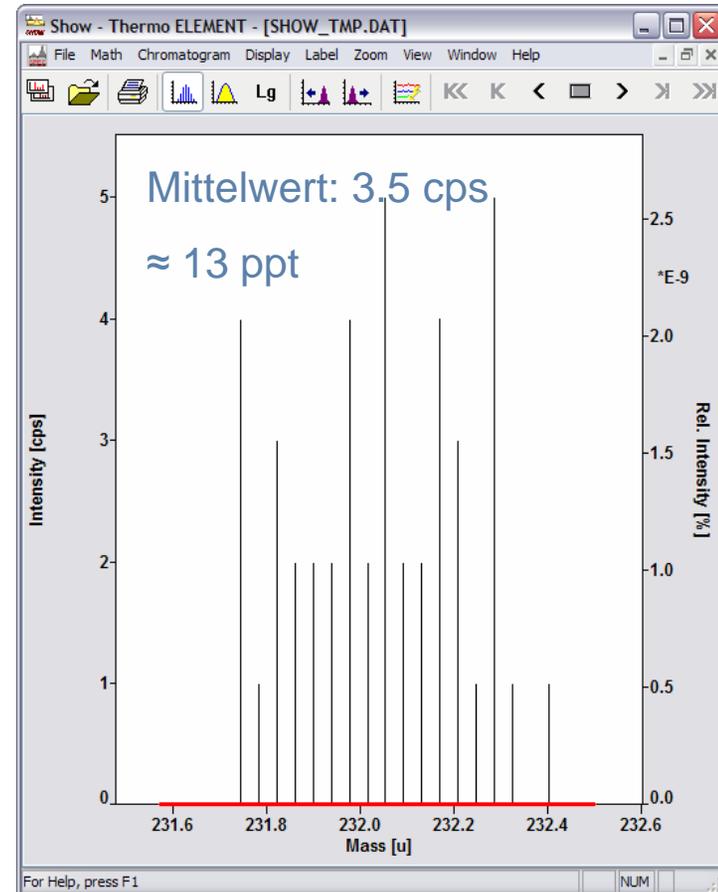
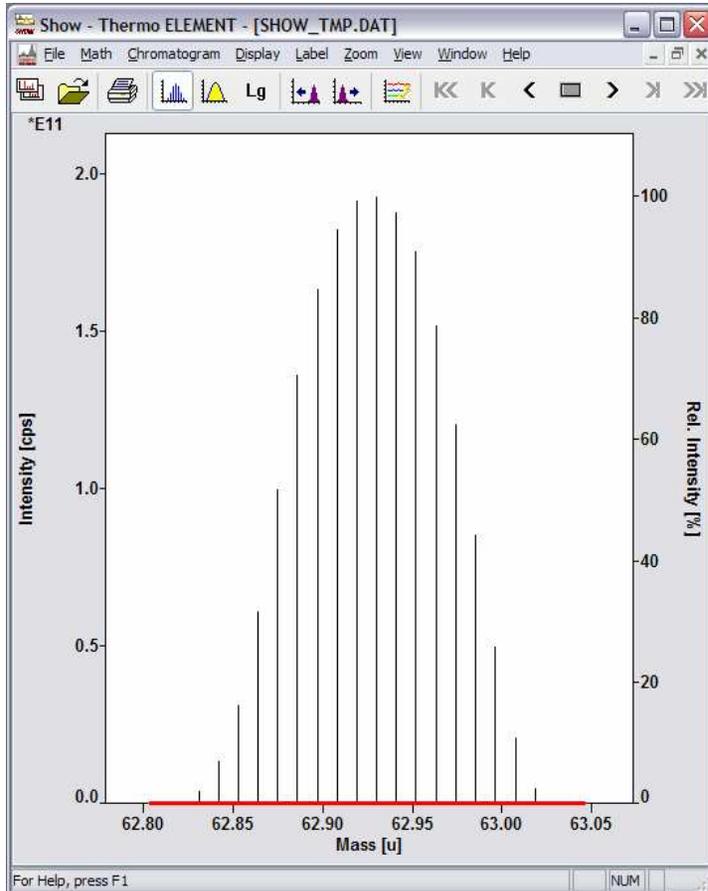
H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

For Help, press F1 NUM

Nachweisvermögen (Th in Kupfer)

Theor. Nachweisgrenze:

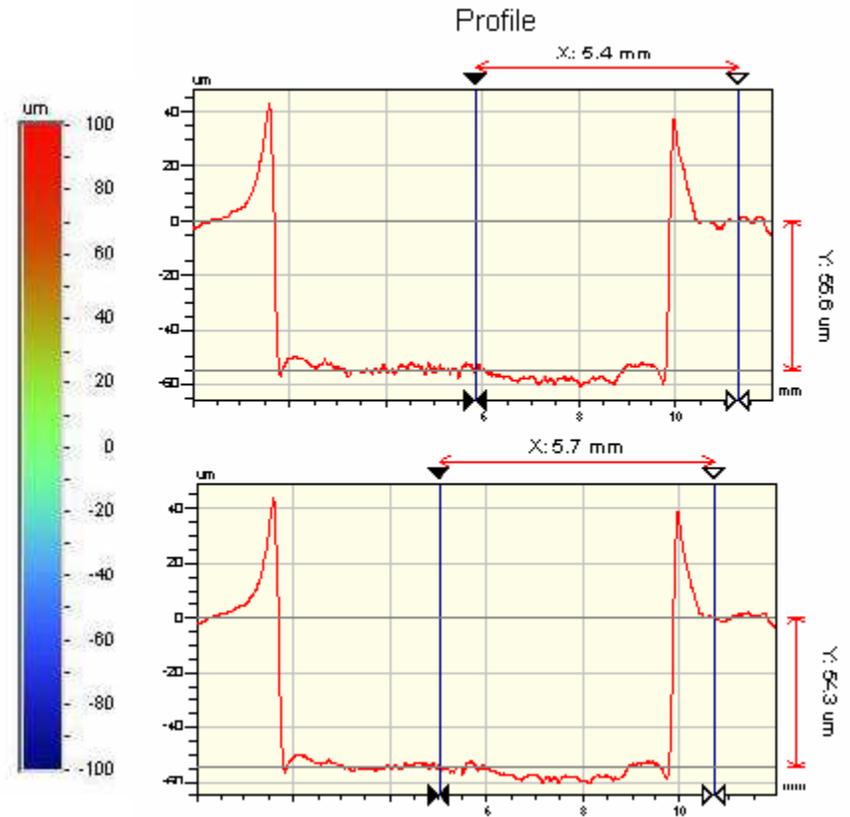
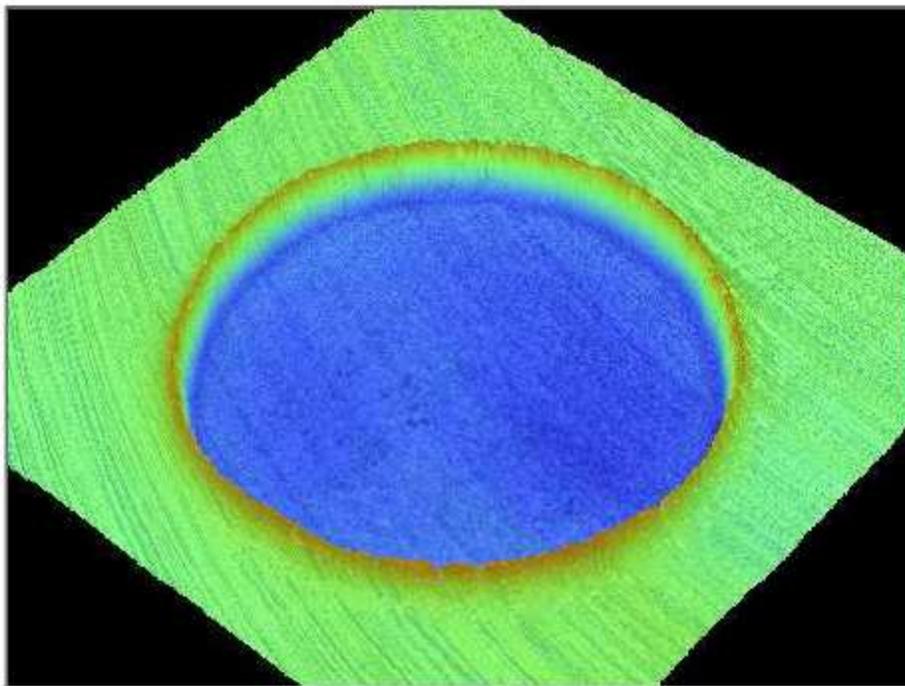
$2 \cdot 10^{11}$ cps Signal bei 0.2 cps Untergrund :NWG_{theor.} : 1 ppt



Integrationszeit pro Kanal: 100 ms Th, 1 ms Cu; 20 Kanäle pro Peak; 10 Spektren

Sputterkrater – Tiefenprofile

Probe: Messing



Finnigan Element GD



- GD-MS entwickelt für Routinemessungen
- Hohe Empfindlichkeit
> 10^{10} cps (1.6^{-9} A)
Gesamtionenstrom R=4000
Cu Matrix (in LR ~ 10x höhere Intensität)
- Niedrige Nachweisgrenzen
(z.B. Th ~ 5 ppt in Cu)
- Exzellente Reproduzierbarkeit
- Einfache Handhabung