Gegenwärtiger Stand des ELEMENT GD

Joachim Hinrichs
Applikationsspezialist GD-MS/ICP-MS

Thermofisher Scientific (Bremen) GmbH

Kontakt: joachim.hinrichs@thermofisher.com

Thermo Fisher Scientific (Bremen) GmbH

1975

1995

2005

Bremen MS Centre of Excellence

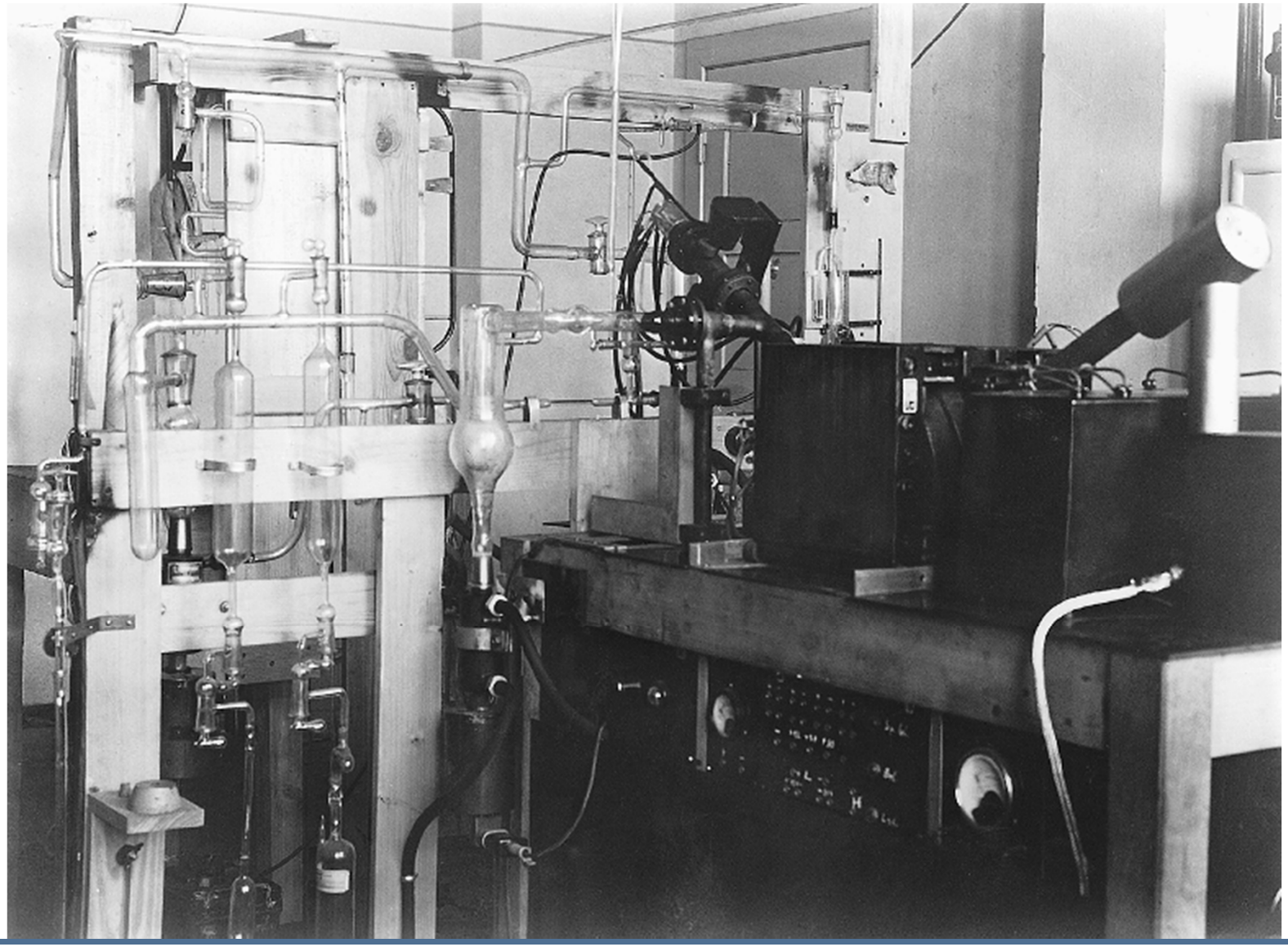
ThermoFisher SCIENTIFIC

Factory and Technologies

- The factory
  - About 60 years tradition
  - About 250 people (160 in 2004) from 10 different countries
  - More than 1/2 are scientists and engineers working in research, engineering and application
- Current Technologies
  - Magnetic sector MS
    - Static multicollector MS
    - Scanning double focusing MS
  - Quadrupole MS
    - ICP-MS
  - FT-MS
    - Ion Cyclotron Resonance (ICR) MS
    - Orbitrap MS

Mass Spectrometry from Bremen

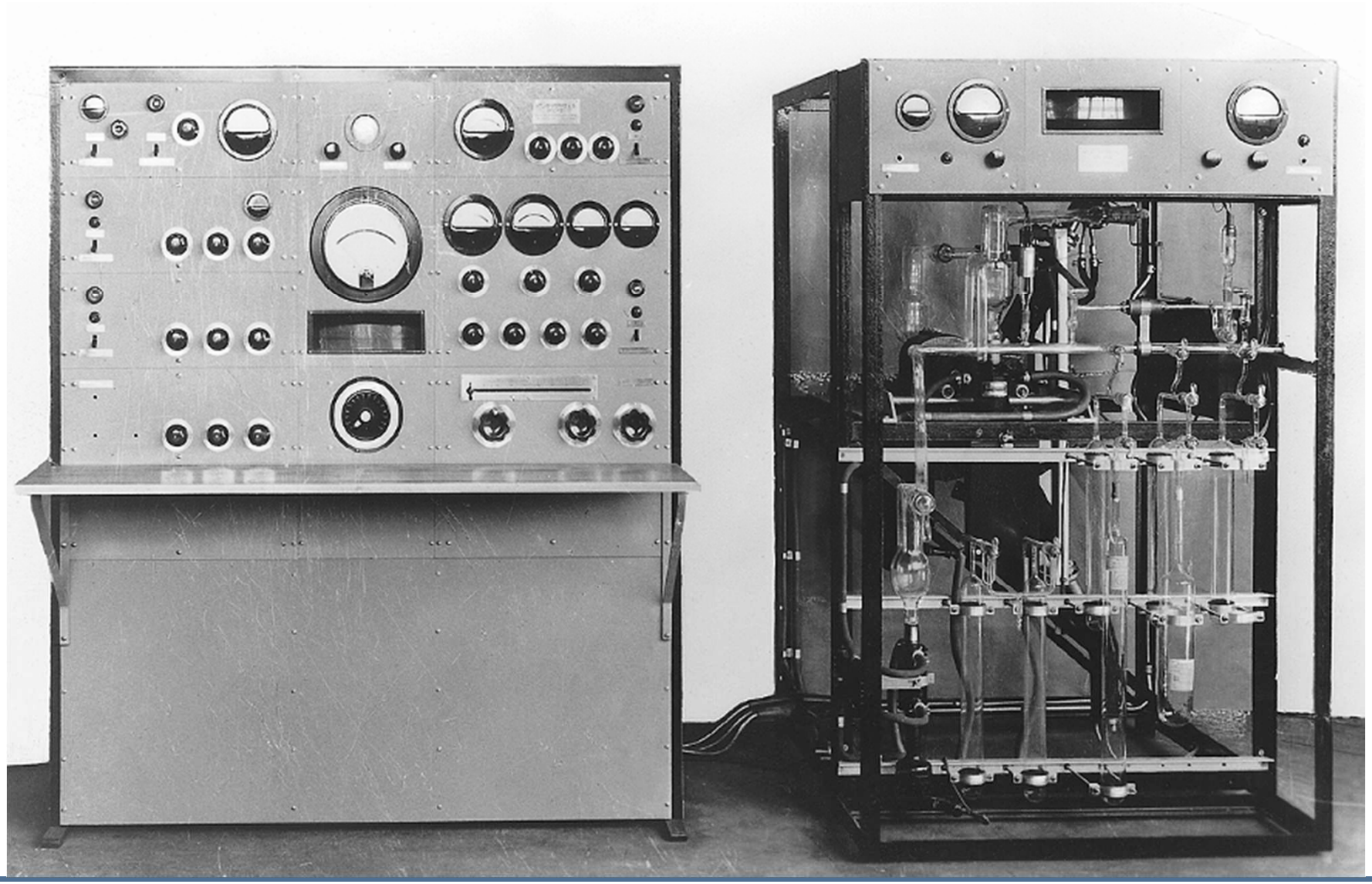
Prototype of the 1st 60° Sector MS1 (1948)



ThermoFisher SCIENTIFIC

Mass Spectrometry from Bremen

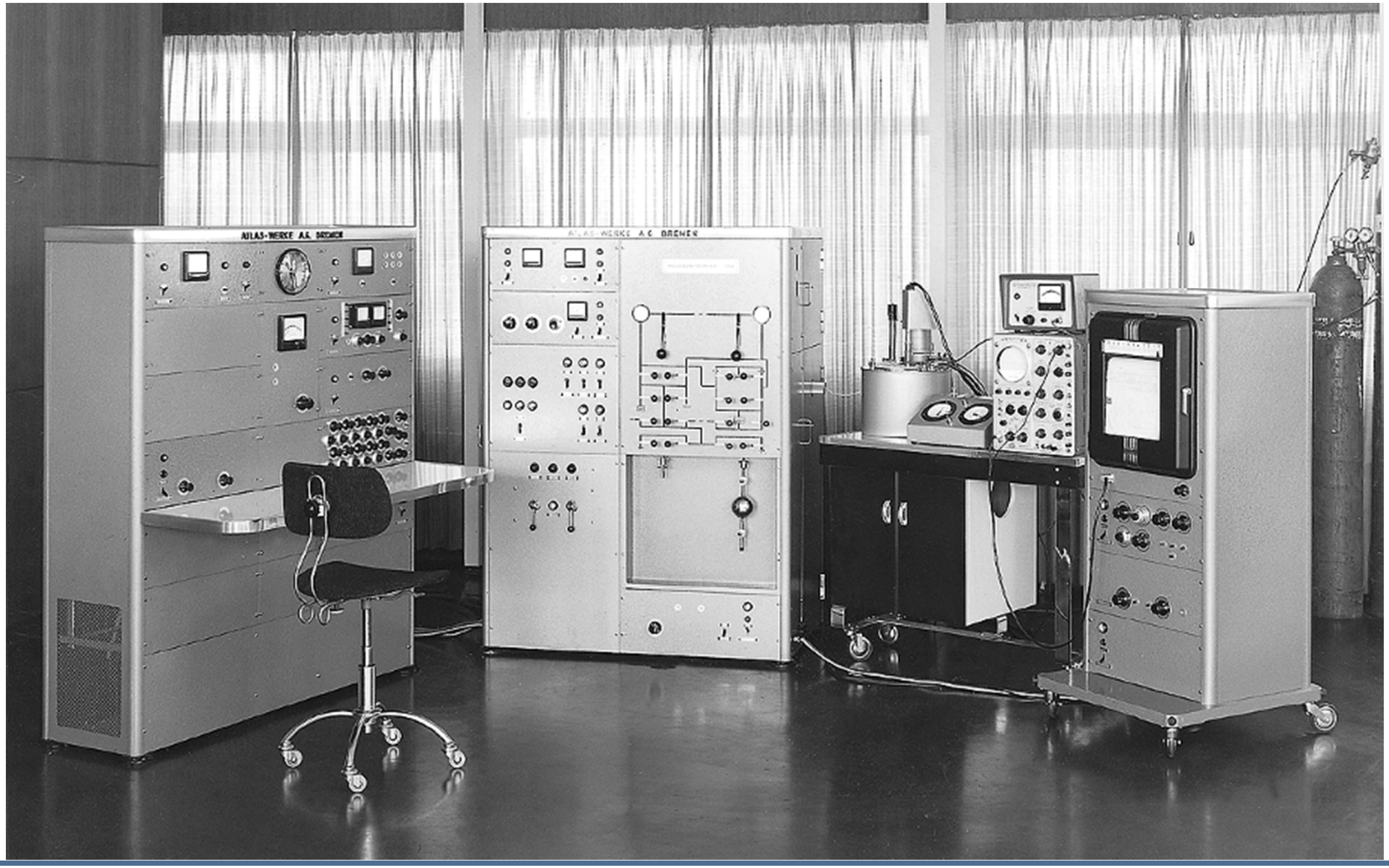
CH3 Prototype, Single Focusing Sector MS (1950)



ThermoFisher SCIENTIFIC

Mass Spectrometry from Bremen

CH4 MS, Coupled to a Capillary Gas Chromatograph (1962)



ThermoFisher SCIENTIFIC

2011 Produkt-Portfolio

LTQ FT Ultra
Hybrid FT-MS

Exactive
Q Exactive
FT-MS

Orbitrap Elite
LTQ Orbitrap Velos
LTQ Orbitrap XL
LTQ Orbitrap Discovery
MALDI LTQ Orbitrap
Hybrid FT-MS

DFS
High Resolution GC-MS

DELTA V
Gas Isotope Ratio MS

MAT 253
Gas Isotope Ratio MS

TRITON *Plus*
Thermal Ionization MS

ELEMENT 2
ELEMENT XR
High Resolution ICP-MS

ELEMENT GD
Glow Discharge MS

XSERIES 2
Q-ICP-MS

NEPTUNE *Plus*
HR MC-ICP-MS

ThermoFisher SCIENTIFIC

Inhalt

- Einführung
- Anwendungsbeispiele
- Laufende Entwicklungen
- Zusammenfassung

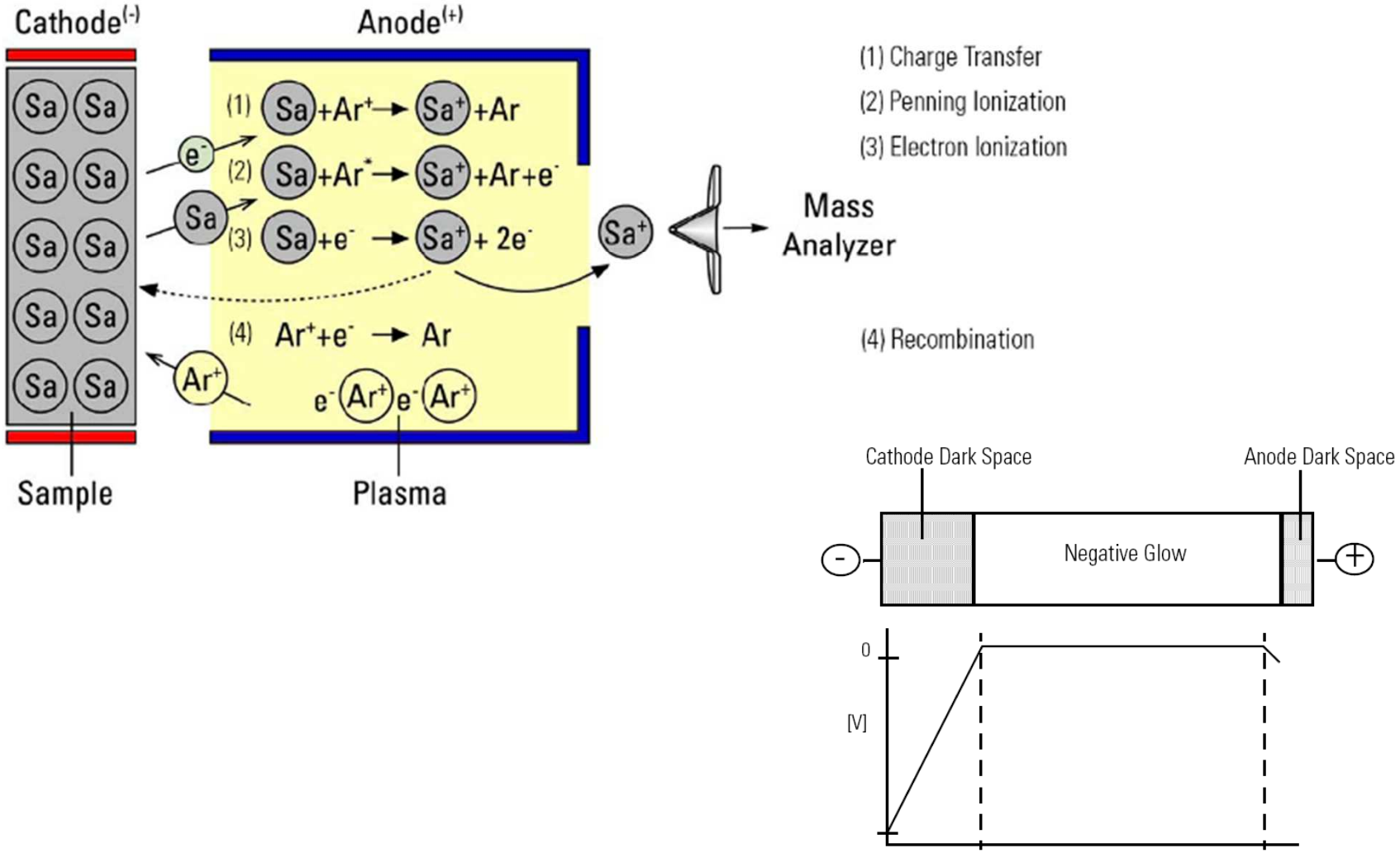
Wofür braucht man ein GD-MS?

- Analyse von Ultraspuren bis zu Matrixbestandteilen
- Sputtern und Ionisierung sind getrennte Prozesse ⇨ nur geringer Matrixeffekt ⇨ semi-quantitative Analyse ohne Kalibration

[ppb]				Sample #1	Sample #2
Isotope	Mass	Resolution	Calibration	Conc. [ppb]	Conc. [ppb]
Na23(LR)	23	LR	STD RSF	1.1	1.2
Mg24(MR)	24	MR	Cal	0.50	0.57
Al27(MR)	27	MR	Cal	0.67	7.79
Si28(MR)	28	MR	Cal	32	14
P31(MR)	31	MR	Cal	1.7	2.3
Cl35(MR)	35	MR	STD RSF	408	485
K39(HR)	39	HR	STD RSF	1.8	1.2
Ca44(MR)	44	MR	STD RSF	2.4	4.2
Sc45(MR)	45	MR	STD RSF	0.07	0.01
Ti48(MR)	48	MR	Cal	4.7	1.7
V51(MR)	51	MR	STD RSF	0.04	0.10
Cr52(MR)	52	MR	Cal	0.41	0.37
Mn55(MR)	55	MR	Cal	0.06	0.08
Fe56(MR)	56	MR	Cal	0.36	0.77
Ni58(MR)	58	MR	Cal	0.40	0.58
Co59(MR)	59	MR	Cal	0.10	0.07
Zn68(MR)	68	MR	Cal	3.8	5.2
Ga69(MR)	69	MR	STD RSF	0.43	0.40
Ge74(HR)	74	HR	STD RSF	3.4	3.5
As75(MR)	75	MR	Cal	1.9	0.9
Se77(MR)	77	MR	Cal	15	20
Br79(MR)	79	MR	STD RSF=1	2.8	2.4
Rb85(MR)	85	MR	STD RSF=1	0.06	0.07
Sr88(LR)	88	LR	STD RSF	0.07	0.10
Y89(MR)	89	MR	STD RSF	0.06	0.06
Zr90(MR)	90	MR	Cal	0.18	0.20
Nb93(MR)	93	MR	STD RSF	0.02	0.07
Mo97(MR)	97	MR	STD RSF	0.71	0.64
Ru102(HR)	102	HR	STD RSF	0.52	0.81
Rh103(HR)	103	HR	STD RSF	9.4	7.4

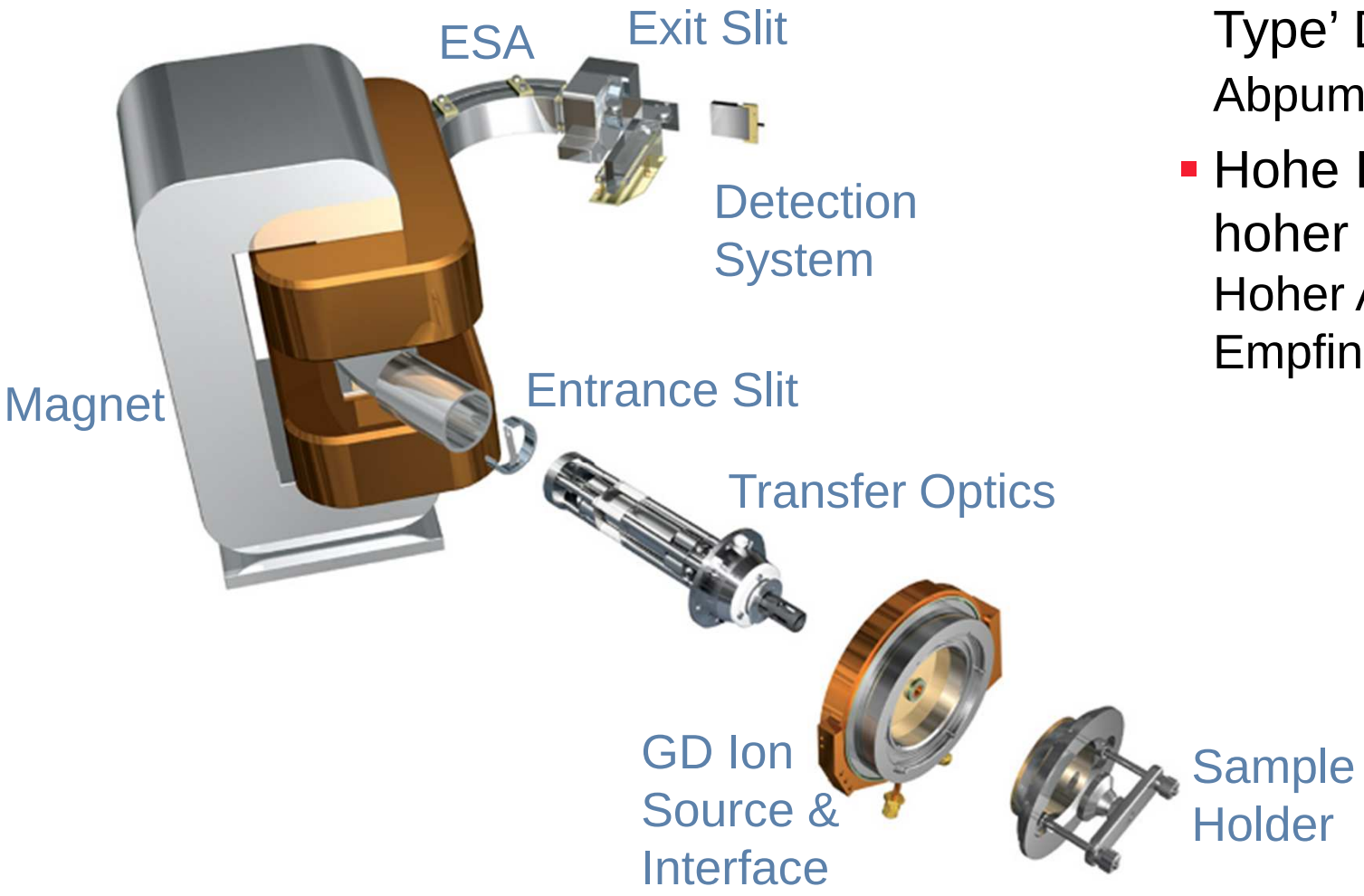
ThermoFisher SCIENTIFIC

Das DC-Glimmentladungsplasma



ThermoFisher SCIENTIFIC

Komponenten des Element GD

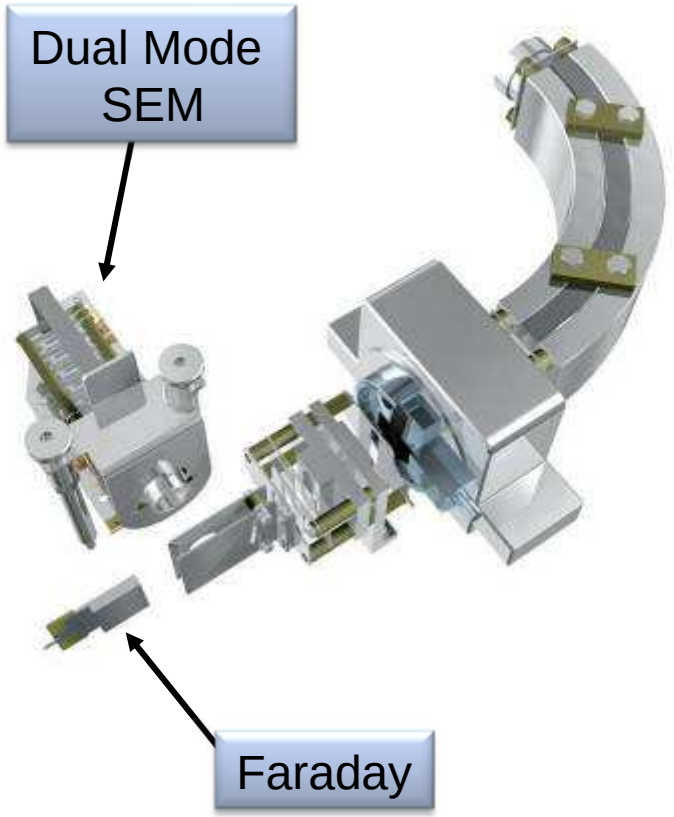


- ähnlich zu ‘Grimm Type’ DC Quelle: Abpumpzeit 10s
- Hohe Leistung, hoher Gasfluss: Hoher Abtrag, hohe Empfindlichkeit

ThermoFisher SCIENTIFIC

Detektionssystem: Voraussetzungen fürs GD

- Grosser dynamischer Bereich
  - Von <ppb bis 100% Matrix, d.h. > 12 Grössenordnungen
  - Gesamtionenstrom zur Evaluierung benutzt
  - Geringes Rauschen
- Linearität
  - Kalibration kann mit Standards durchgeführt werden, deren Konzentration höher ist als in den Proben

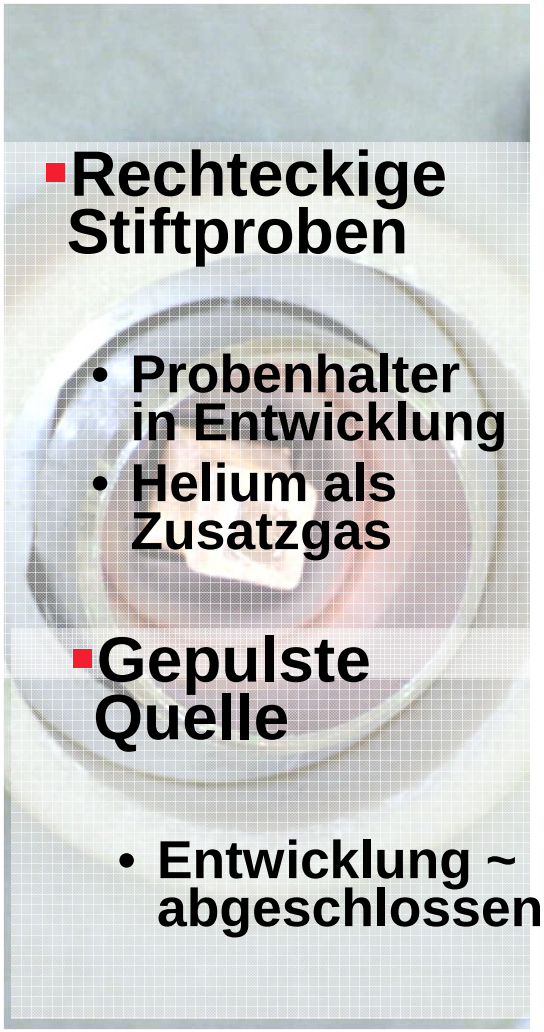


ThermoFisher SCIENTIFIC

Applikationsbeispiele

- **Silizium**
  - Solarzellen
  - Effizienz der Zellen
  - Produktions-kontrolle
  - ppb Nachweis-grenzen

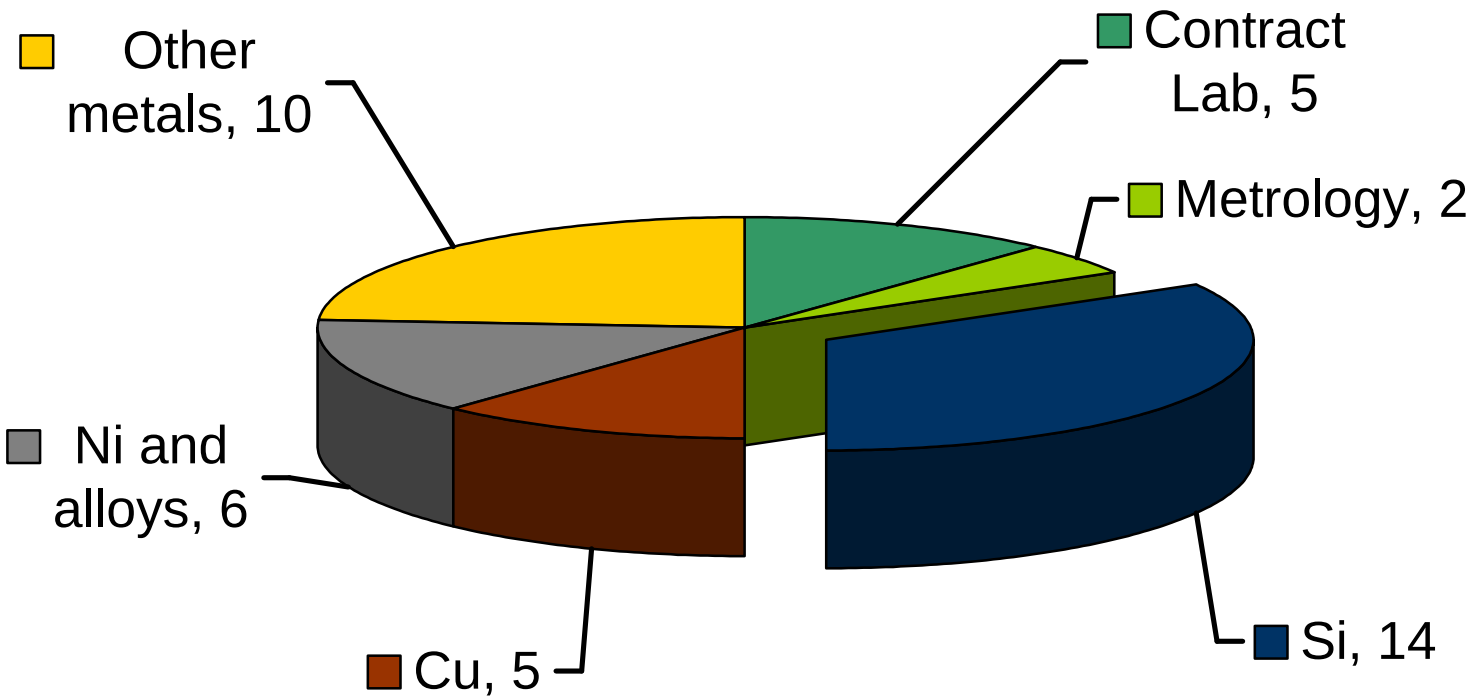
- **Nickel-Super-legierungen**
  - Luft- und Raumfahrt/ Turbinen…
  - Analyse von Ultraspuren [ppb] bis Matrix notwendig



- **Rechteckige Stiftproben**
  - Probenhalter in Entwicklung
  - Helium als Zusatzgas
- **Gepulste Quelle**
  - Entwicklung ~ abgeschlossen

ThermoFisher SCIENTIFIC

ELEMENT GD by application (2011)



> 40 ELEMENT GD bis 2011

Basiert auf der Plattform des ELEMENT ICP-MS (>500 Stück)

ThermoFisher SCIENTIFIC

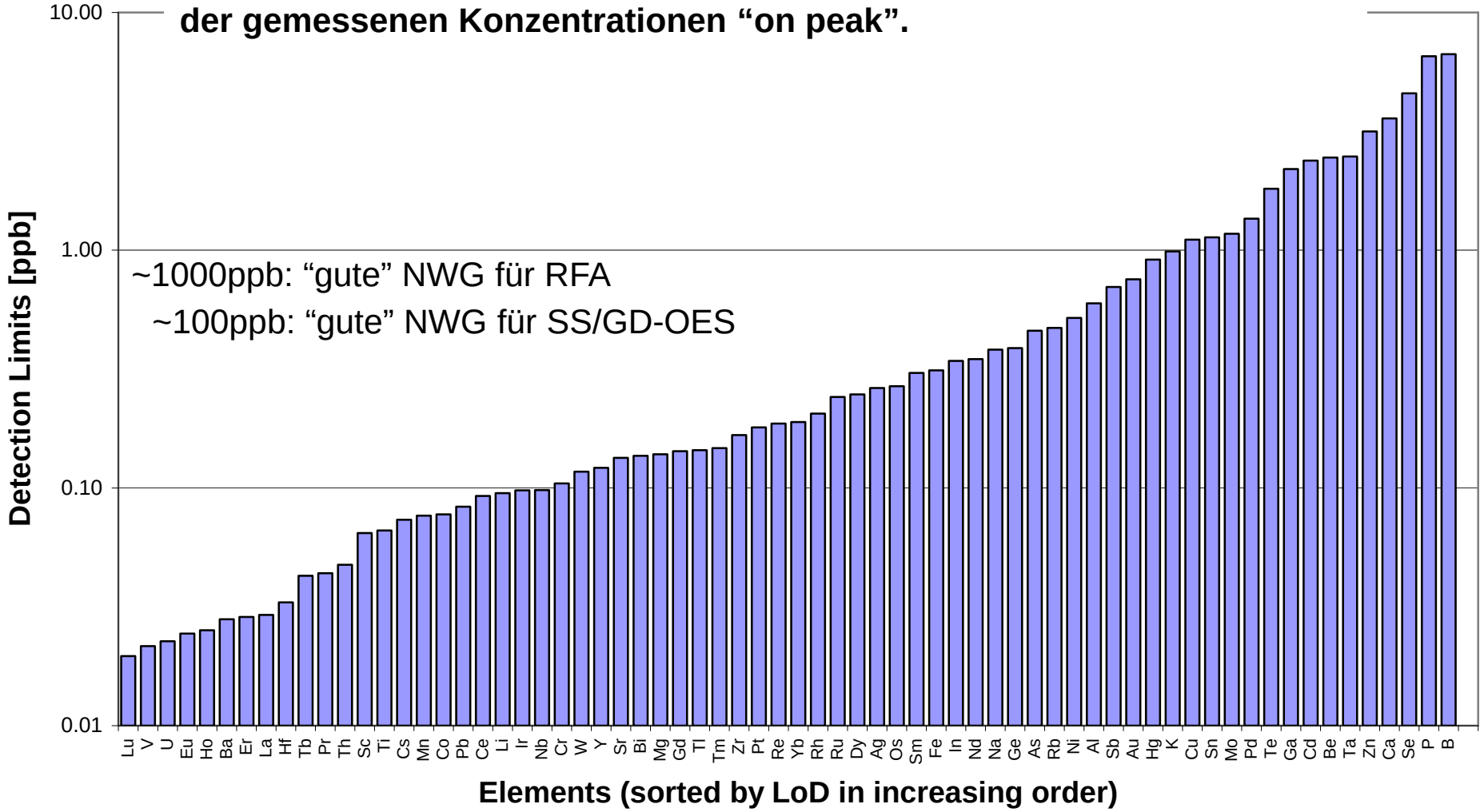
Siliziummessung mit GD-MS:

- sub-ppm bis sub-ppb
- Brüchiges Material
- Inhomogen
- Probenvorbereitung
- Hoher Widerstand
- Reinigung
- Einschlüsse
- Grösse der Proben
- Korngrösse von Pulvern
- Pressbarkeit von Pulvern

ThermoFisher SCIENTIFIC

Gemessene Nachweisgrenzen

NWG in undotierten Si-Proben. 5 Wiederholmessungen inkl. Schleifen zur Probenvorbereitung. NWG berechnet als 3 x Standardabweichung der gemessenen Konzentrationen “on peak”.



ThermoFisher SCIENTIFIC

Schwierigkeit bei Analysen im ppb-Bereich

Eintrag von Quellenteilen:

- Grafit ist leicht verfügbar in hoher Reinheit
- Unbeschichtete Version als Standard
- Für einige Element bessere NWG mit pyrolytischer Beschichtung
- Niedrigste Nachweisgrenzen

ThermoFisher SCIENTIFIC

Kleine Sputterkrater für eingebettete Proben

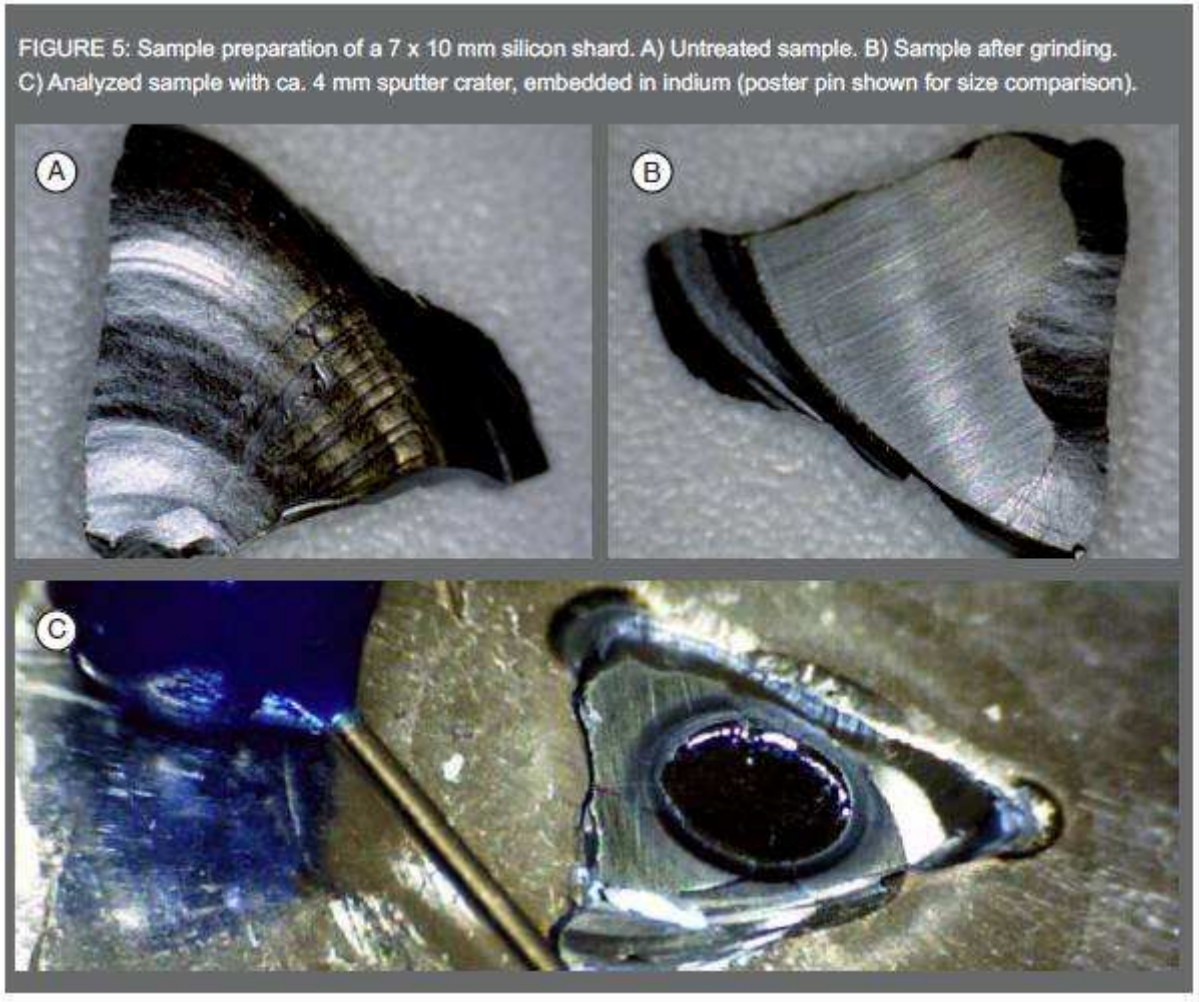


FIGURE 5: Sample preparation of a 7 x 10 mm silicon shard. A) Untreated sample. B) Sample after grinding. C) Analyzed sample with ca. 4 mm sputter crater, embedded in indium (poster pin shown for size comparison).

4mm Anodenkappe

- geringere Empfindlichkeit
- Probe muss eingebettet werden, wenn sie zu klein für den Probenhalter ist (18mm Durchmesser)

ThermoFisher SCIENTIFIC

Pulver – stabile Tabletten, geringe Menge

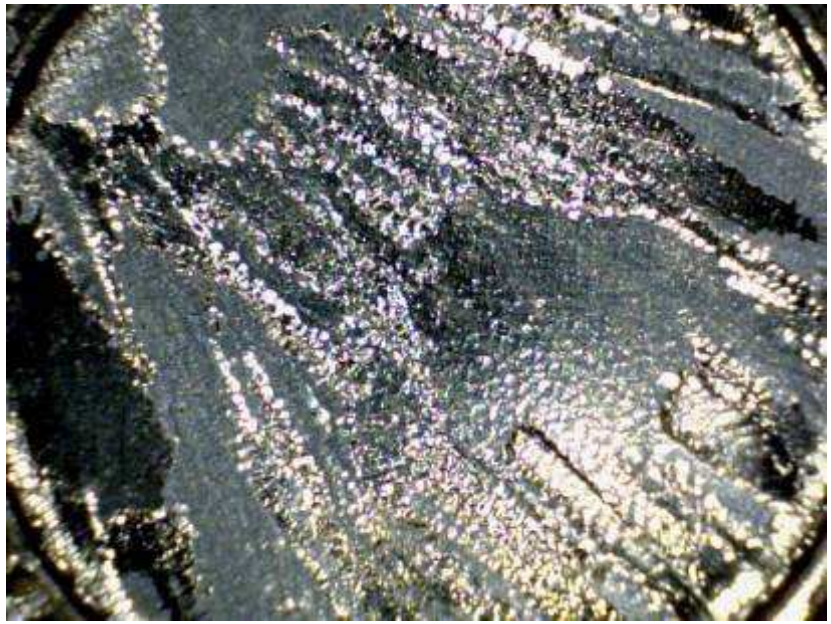
Guter Ansatz für Si-Pulver mit Korngrössen von ca. ~0.5mm und darunter

ThermoFisher SCIENTIFIC

Nickellegierungen

Herausforderungen

- Zuverlässige Routinebestimmungen zur Produktionskontrolle für Ultraspuren bis Matrix
- Wichtig: weiche Metalle im ppm/sub-ppm Bereich verschlechtern die Qualität der Legierung



ThermoFisher SCIENTIFIC

Typisches Beispiel Ni-Legierung: Bi <0.1ppm

%	CRM NIST 1249 Spot 1	CRM NIST 1249 Spot 2	CRM NIST 1249 Spot 3	CRM NIST 1249 Spot 4	CRM NIST 1249 Spot 5	**Certified values NIST 1249**	**STD**	**max deviation minus**	**max deviation plus**
						calib smp	n = 5		
Isotope	Conc. [%]	Conc. [%]	Conc. [%]	Conc. [%]	Conc. [%]	Conc. [%]	Conc. [%]	Conc. [%]	Conc. [%]
Ni60(MR)	**53.43**	**53.16**	**53.23**	**53.10**	**53.23**	**53.29**	**0.12**	**-0.19**	**0.14**
Cr52(MR)	**18.42**	**18.51**	**18.53**	**18.59**	**18.41**	**18.47**	**0.08**	**-0.07**	**0.11**
Fe56(MR)	**17.6**	**17.6**	**17.7**	**17.7**	**17.7**	**17.69**	**0.04**	**-0.1**	**0.0**
Nb93(MR)	**5.21**	**5.31**	**5.19**	**5.24**	**5.27**	**5.20**	**0.05**	**-0.01**	**0.11**
Mo95(MR)	**3.12**	**3.14**	**3.10**	**3.11**	**3.16**	**3.11**	**0.02**	**-0.01**	**0.04**
Ti48(MR)	**0.95**	**0.96**	**0.96**	**0.96**	**0.94**	**0.96**	**0.01**	**-0.01**	**0.00**
Al27(MR)	**0.56**	**0.56**	**0.58**	**0.58**	**0.56**	**0.57**	**0.01**	**-0.01**	**0.01**
Co59(MR)	0.338	0.337	0.336	0.335	0.336	0.337	0.001	-0.002	0.001
Cu63(MR)	0.141	0.141	0.144	0.142	0.140	0.140	0.001	0.000	0.004
Si28(MR)	0.121	0.118	0.125	0.122	0.119	0.120	0.003	-0.002	0.005
Mn55(MR)	0.107	0.107	0.111	0.109	0.107	0.108	0.002	-0.001	0.003
W184(MR)	0.086	0.087	0.084	0.085	0.087	0.085	0.001	-0.0003	0.003
C12(MR)	0.037	0.035	0.039	0.041	0.038	0.038	0.002	-0.003	0.003
V51(MR)	0.0338	0.0339	0.0341	0.0339	0.0331	0.0338	0.0004	-0.0007	0.0003
P31(MR)	0.0135	0.0130	0.0140	0.0136	0.0132	0.0134	0.0004	-0.0004	0.0006
Zr91(MR)	0.0029	0.0030	0.0030	0.0029	0.0028	0.0029	0.00005	-0.00006	0.00006
Ta181(MR)	0.0027	0.0028	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.00004	-0.00001	0.00010
Sn117(MR)	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0024	0.0024	0.00002	0.00001	0.00007
B11(MR)	0.0023	0.0022	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.00007	-0.00013	0.00005
As75(MR)	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.00002	-0.00001	0.00004
Mg24(MR)	0.0012	0.0012	0.0012	0.0013	0.0012	0.0012	0.00003	0.00000	0.00007
S32(MR)	0.0006	0.0006	0.0007	0.0007	0.0006	0.0006	0.00002	-0.00001	0.00004
Zn66(MR)	0.0006	0.0007	0.0007	0.0006	0.0006	0.0006	0.00002	0.00002	0.00007
Ca44(MR)	0.0005	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0005	0.00005	-0.00002	0.00010
Sb121(MR)	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.00000	0.00000	0.00001
Se82(MR)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.00003	0.00001	-0.00001	0.00001
Pb208(MR)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.00001	0.00000	0.00000	0.00000
Ge74(MR)	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	not cert.	0.00000		
Au197(MR)	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	not cert.	0.00000		
Hf178(MR)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	not cert.	0.00000		
Ag107(MR)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	not cert.	0.00000		
Ce140(MR)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	not cert.	0.00000		
Bi209(MR)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	not cert.	0.00000		
Te130(MR)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	not cert.	0.00000		
La139(MR)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	not cert.	0.00000		
Tl205(MR)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	not cert.	0.00000		
Pr141(MR)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	not cert.	0.00000		

ThermoFisher SCIENTIFIC

S in Spuren in Ni-Legierungen

Sulfur conc. [ppm]

Spot	1	2	3	AVG	STD	RSD
Date	Mar 04 2011	Mar 18 2011	Mar 22 2011	n=3 spots	n=3 spots	n=3 spots
Sample 1	**0.060**	**0.058**	**0.065**	**0.061**	**0.003**	**5.7%**
Sample 2	0.348	0.343	0.355	0.35	0.01	1.7%
Sample 3	4.03	3.93	3.90	4.0	0.1	1.7%

Calibrated with NIST 1249: 6.4 ± 1.0 ppm Sulfur certified

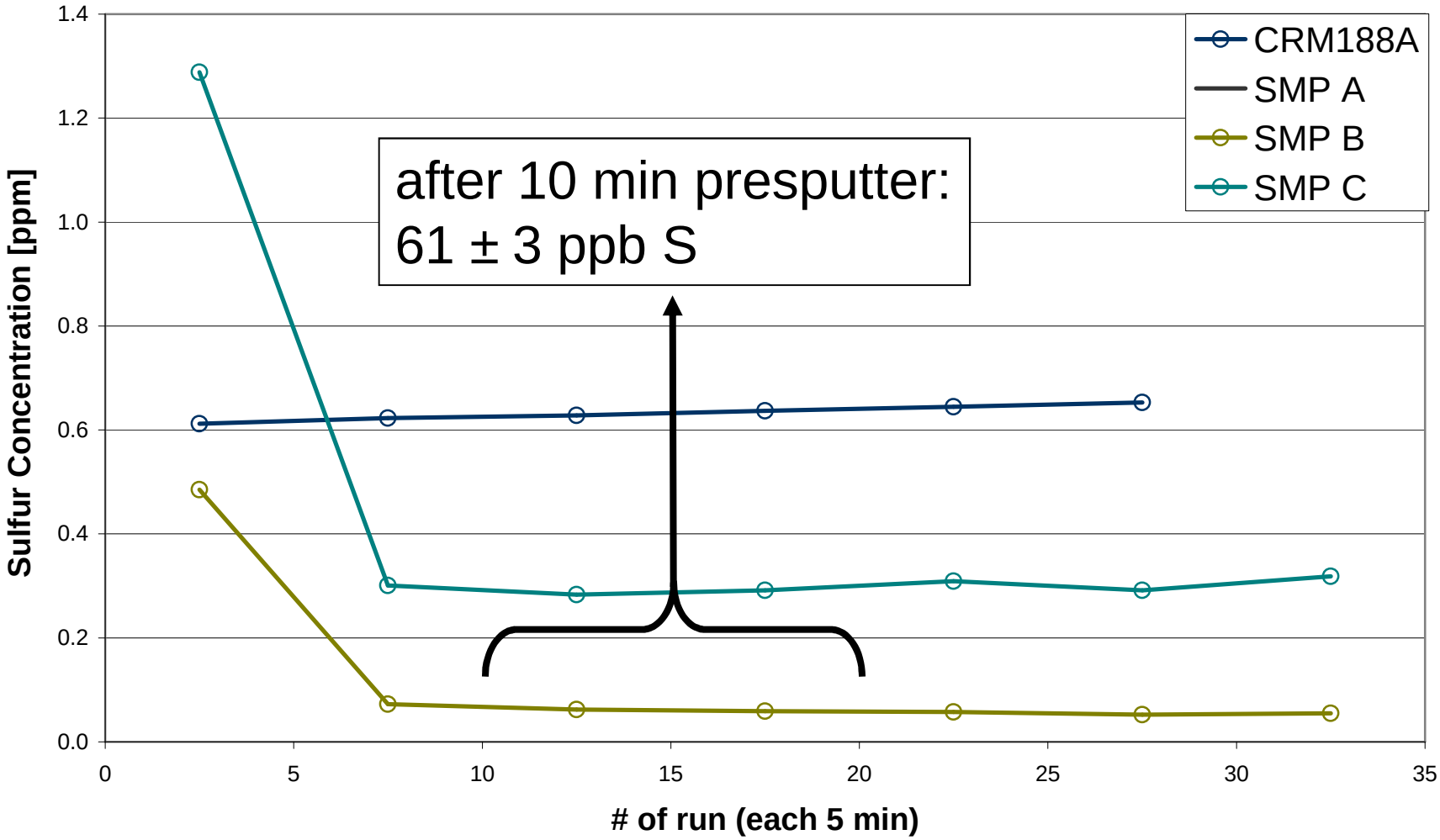
Bemerkung:

Schwefel-Gasreinigungskartusche ist jetzt Standard für alle Neugeräte.

Grund: S wird von Edelstahl-Gaskapillaren freigesetzt

ThermoFisher SCIENTIFIC

Presputter behaviour of S in Ni alloys



S-Kartusche wurde für diese Experimente benutzt.

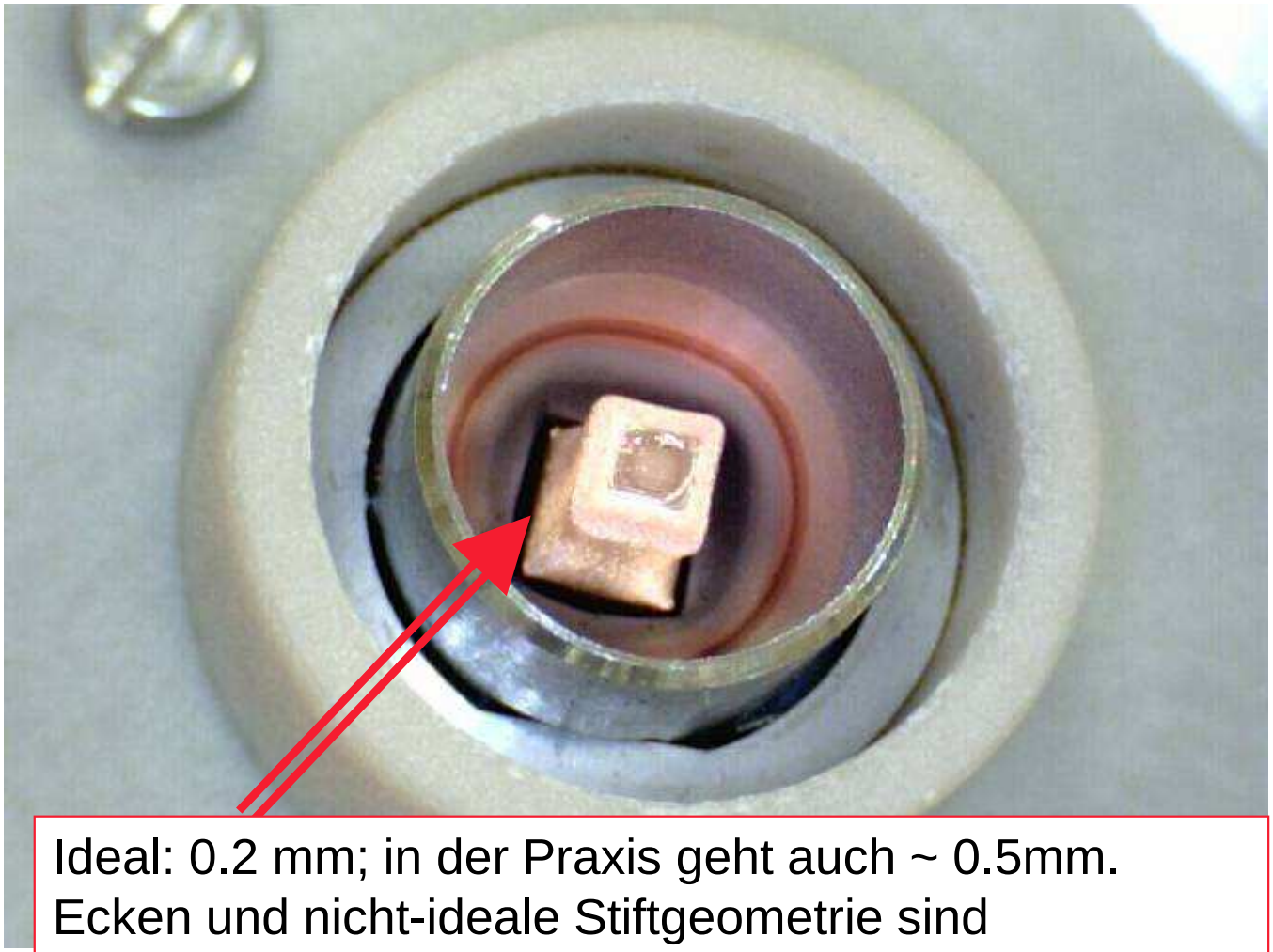
ThermoFisher SCIENTIFIC

Laufende Entwicklungen

- Probenhalter für rechteckige Pins
- Gepulste DC-Quelle

ThermoFisher SCIENTIFIC

Rechteckige Stifte



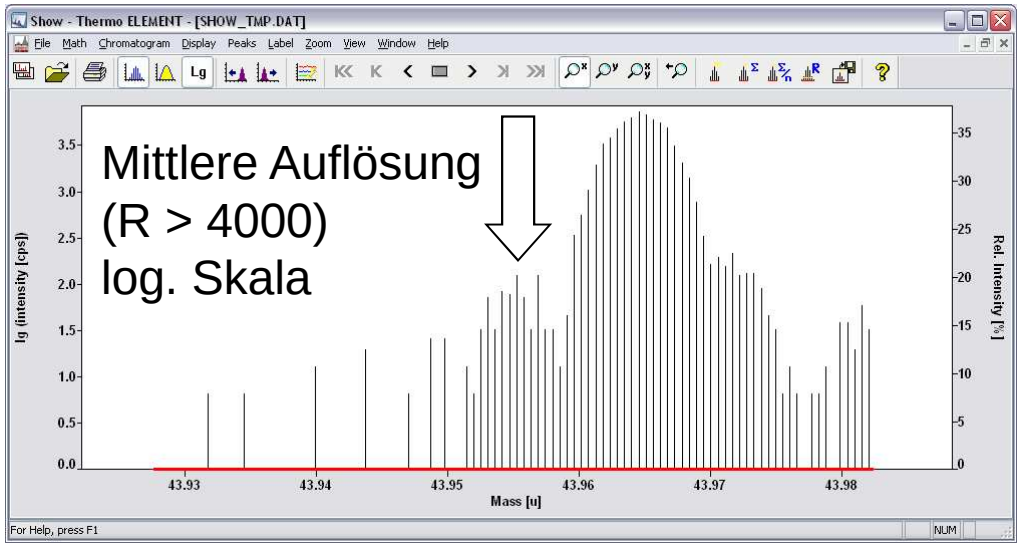
Ideal: 0.2 mm; in der Praxis geht auch ~ 0.5mm. Ecken und nicht-ideale Stiftgeometrie sind problematisch. Lösung: Helium-Zugabe.

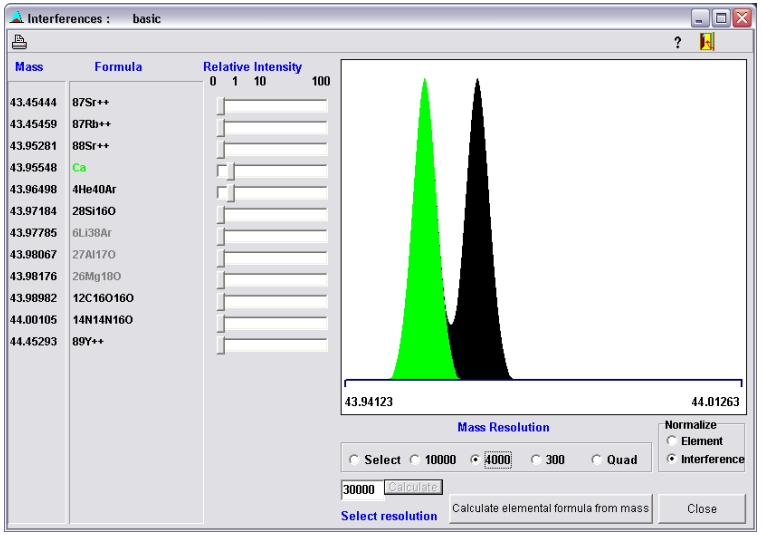
- Isolierspalt ist der kritische Parameter
- He-Zugabe (ca. 150mL/min) vermindert bzw. verhindert ungewollte Entladungen.
- Höhere Empfindlichkeit bei geringer Stromstärke

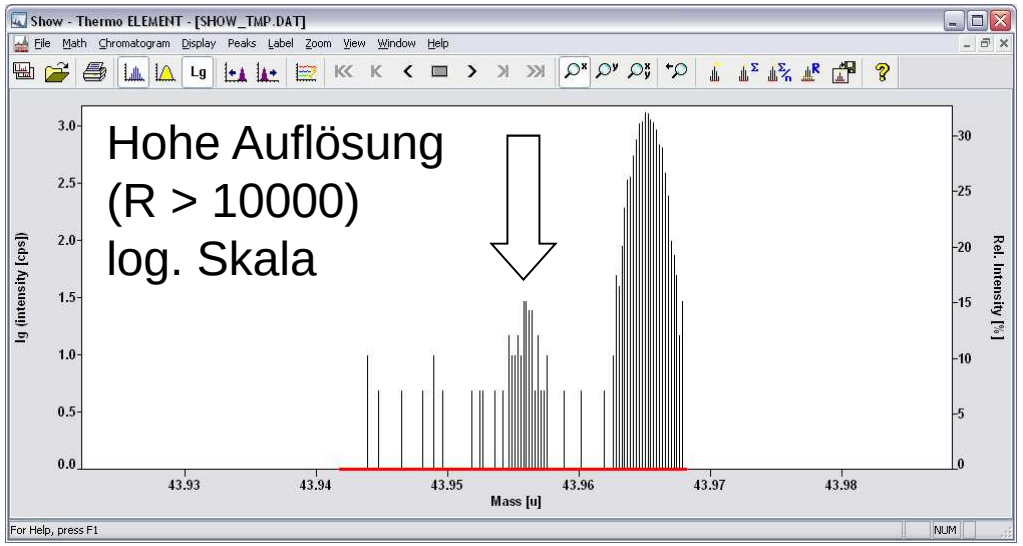
ThermoFisher SCIENTIFIC

Neue Interferenzen durch Helium-Zugabe?

- HeAr-Interferenz kann in Hochauflösung von ^{44}Ca abgetrennt werden (oder man benutzt ^{43}Ca)
- MatrixHe-Interferenz < ppm







ThermoFisher SCIENTIFIC

Einfluss von Helium auf Kalibrierfaktoren

Flachprobe Cu CRM BAM385:

Gemessen mit/ohne He-Zugabe, mit derselben Standard RSF Tabelle

Element	Certificate BAM 385	Pure Argon	Pure Ar plus He addition
Al	28.6+-2.5	27	25
P	12.9 ± 1.0	10	17
S	31.3 ± 1.5	36	53
Cr	9.81 ± 0.20	6.1	5.8
Mn	10.1 ± 0.2	7.9	5.7
Fe	45.4 ± 1.4	57	35
Co	6.93 ± 0.15	8.5	4
Ni	11.9 ± 0.8	16	9
Zn	58 ± 4	74	80
As	11.4 ± 0.8	15	15
Se	7.2 ± 0.5	8.3	8.8
Ag	28.6+-0.8	31	38
Cd	5.8 ± 0.3	6	5.5
Sn	18.0 ± 0.9	12	6
Sb	19.1 ± 0.8	27	21
Te	10.0 ± 0.4	11	11
Pb	11.3 ± 0.5	11	4
Bi	5.81 ± 0.17	4.9	3.2

- erhöhte Empfindlichkeit für leichte Elemente wie P und S ist bekannt
- für schwere Elemente beobachtet man zu geringe Konzentrationen

ThermoFisher SCIENTIFIC

Entwicklung #2: gepulste DC-Quelle

Microsecond pulsed glow discharge in fast flow Grimm type sources for mass spectrometry

M. Voronov,*[ab] P. Šmíd,[ac] V. Hoffmann,[b] Th. Hofmann[a] and C. Venzago[a]

Received 28th October 2009, Accepted 7th January 2010
First published as an Advance Article on the web 27th January 2010
DOI: 10.1039/b922551j

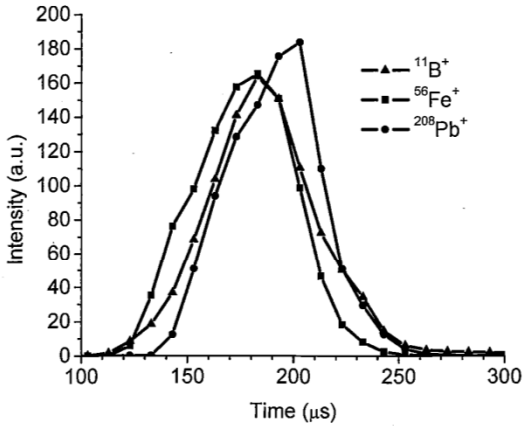


Fig. 4 Dynamics of different sample ions extracted from PGD in ELEMENT GD. PGD Parameters: $L = 430$ sccm, $U = 1.2$ kV, $\tau = 62$ µs, $f = 500$ Hz. Copper sample.

Cite this: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 2263

www.rsc.org/jaas

PAPER

New µs-pulsed DC glow discharge assembly on a fast flow high power source for time resolved analysis in high resolution mass spectrometry†

Glyn Churchill,*[a] Karol Putyera,[a] Viktoria Weinstein,[b] Xinwei Wang[a] and Edward B. M. Steers[b]

Received 7th March 2011, Accepted 8th September 2011

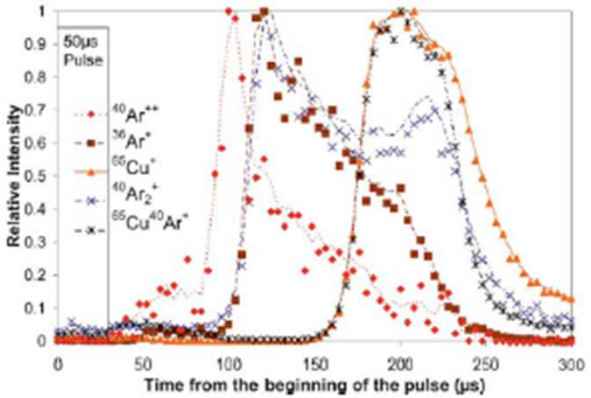


Fig. 5 Typical TRA Temporal profile of a number of atomic and molecular ions using typical discharge conditions: $U = 800$ V, $\tau_{on} = 50$ µs, $\tau_{off} = 450$ µs, $f = 2$ kHz and $L = 350$ sccm.

ThermoFisher SCIENTIFIC

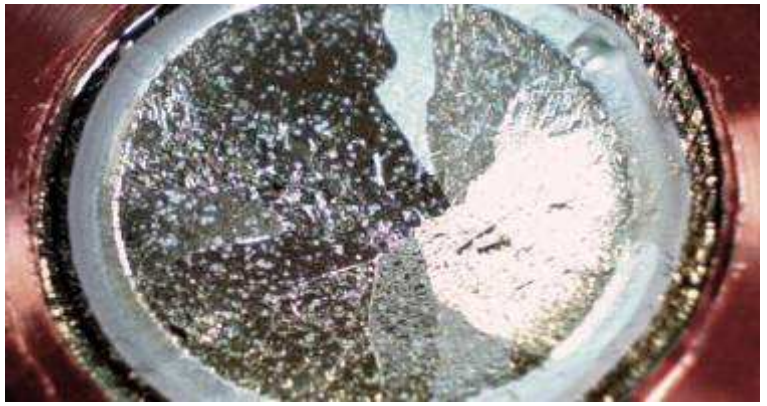
Elektronikkomponenten für gepulste Quelle

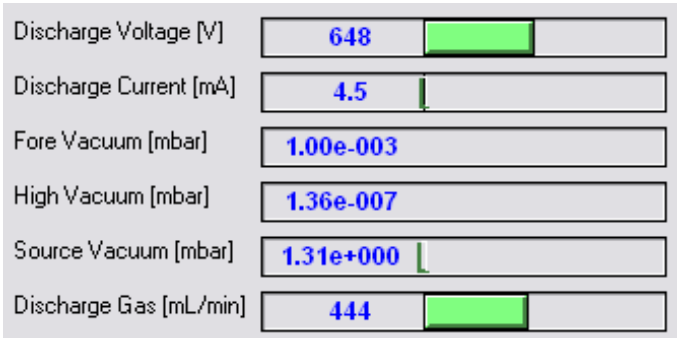
ThermoFisher SCIENTIFIC

Gallium-Messung: Bulk-Konzentrationen [ppb]

Element	Isot.	Resol.	NRCC data	Gallium smp. #1
B	11	MR	<2	2
Sc	45	MR	<0.6	0.2
Fe	56	MR	2	2
Co	59	MR	<0.3	0.2
Zn	66	MR	<3	2.7
Ge	72	HR	<20	14
Ag	107	HR	<65	9
Cd	114	MR	3	3
In	115	MR	110	117
Sn	117	MR	<2	1.6
La	139	MR	<0.2	0.1
Ce	140	MR	<20	0.1
Pb	208	MR	1	0.6
U	238	MR	<0.1	0.05
				smp. #2
Cu	63	MR	15000	18000
Zn	66	MR	110000	100000

Gallium-Proben und Vergleichswerte vom NRCC (National Research Council Canada).



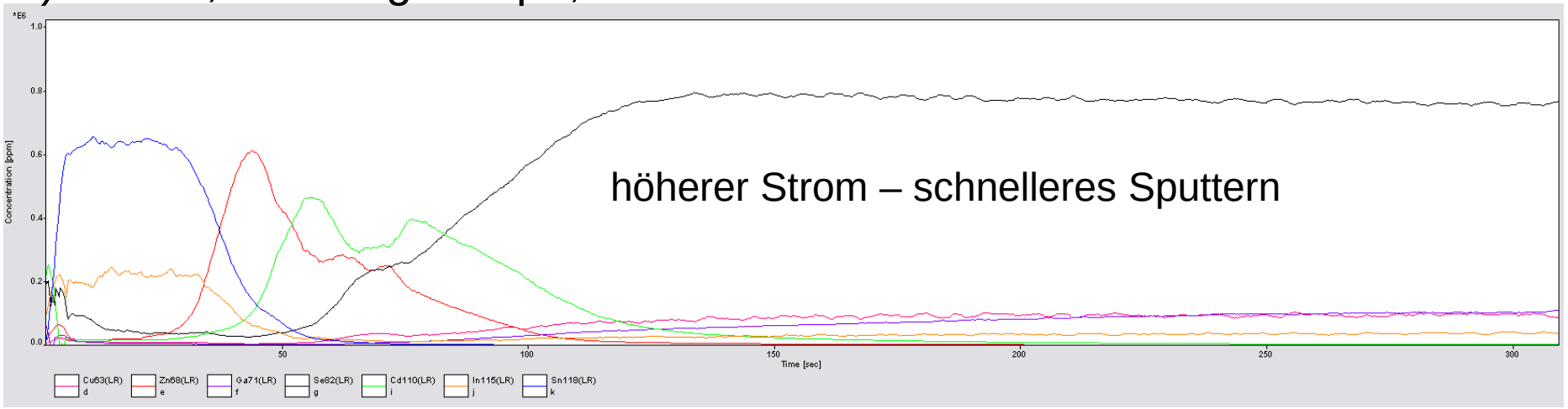


pGD mit 1kHz and 50 µs Pulslänge (5% duty cycle) ergibt gute Intensität bei niedrigem mittlerem Strom und Leistung (ca. 3W).
Continuous DC benötigt ca. 50mA, 30W – Ga-Proben schmelzen

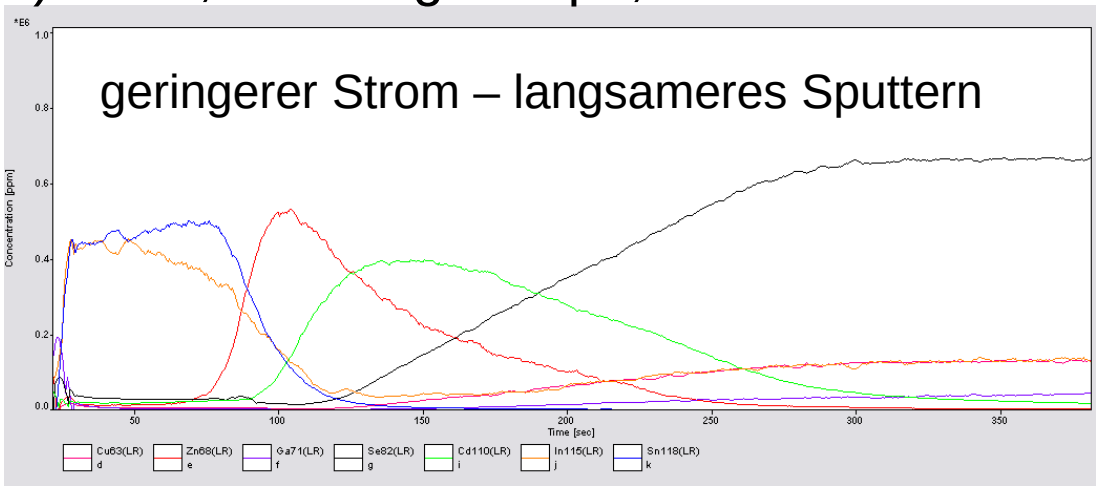
ThermoFisher SCIENTIFIC

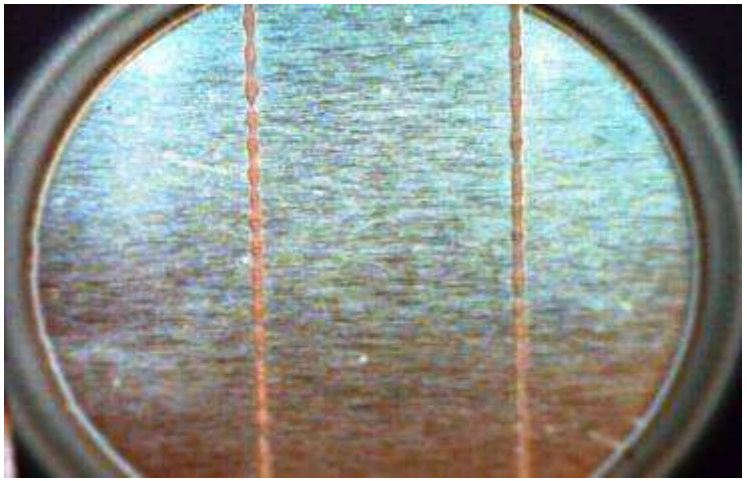
Erste Tests an CIGS-Plastik-Solarzelle

a) 1000V; Pulslänge 15 µs; ~2.8mA mittlerer Strom



b) 700V; Pulslänge 25 µs; ~2.0mA mittlerer Strom

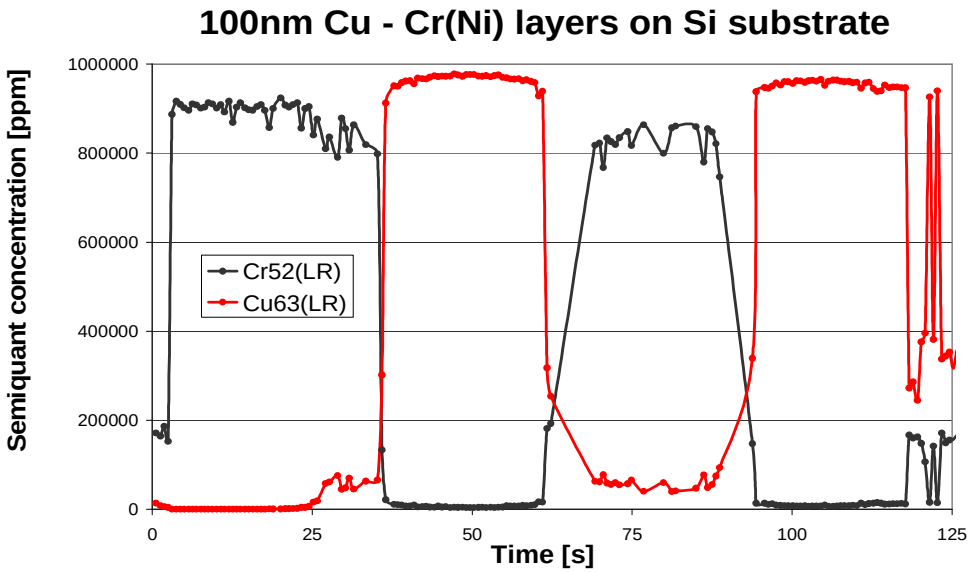




ThermoFisher SCIENTIFIC

Erster Versuch zur Sputterrate mit pGD

Cu/Cr Schichten auf Si



ca. 3.3 nm/s Sputterrate

Scanrate war ca. 2Hz für 10 Isotope.

pGD: weniger Energieeintrag, geringere Sputterraten = hohe Tiefenauflösung.

Spurenmetallbestimmung (und Hauptelemente) im Nanometerbereich scheint möglich.

ThermoFisher SCIENTIFIC

Zusammenfassung

- ELEMENT GD vor allem für Produktionskontrolle und Auftragsanalytik
- Fast-Flow-Quelle: schnelles Entfernen der Oberfläche, daher relativ wenig Schwierigkeiten mit Probenkontamination und Probenpräparation
- Hochreine Proben >5N möglich mit Anodenteilen aus Grafit
- Ca. 2-3 Proben pro Stunde für Gesamtscan im niedrigen ppb-Bereich; ca. 5 Proben pro Stunde im 100 ppb-Bereich
- Probenhalter für rechteckige Stifte in Entwicklung
- gepulste DC-Quelle wird implementiert