

Neueste Erfahrungen mit speziellen GDMS-Analysen am ELEMENT GD und VG 9000

G. Bischoff, Th. Hofmann und Dr. P. Smid

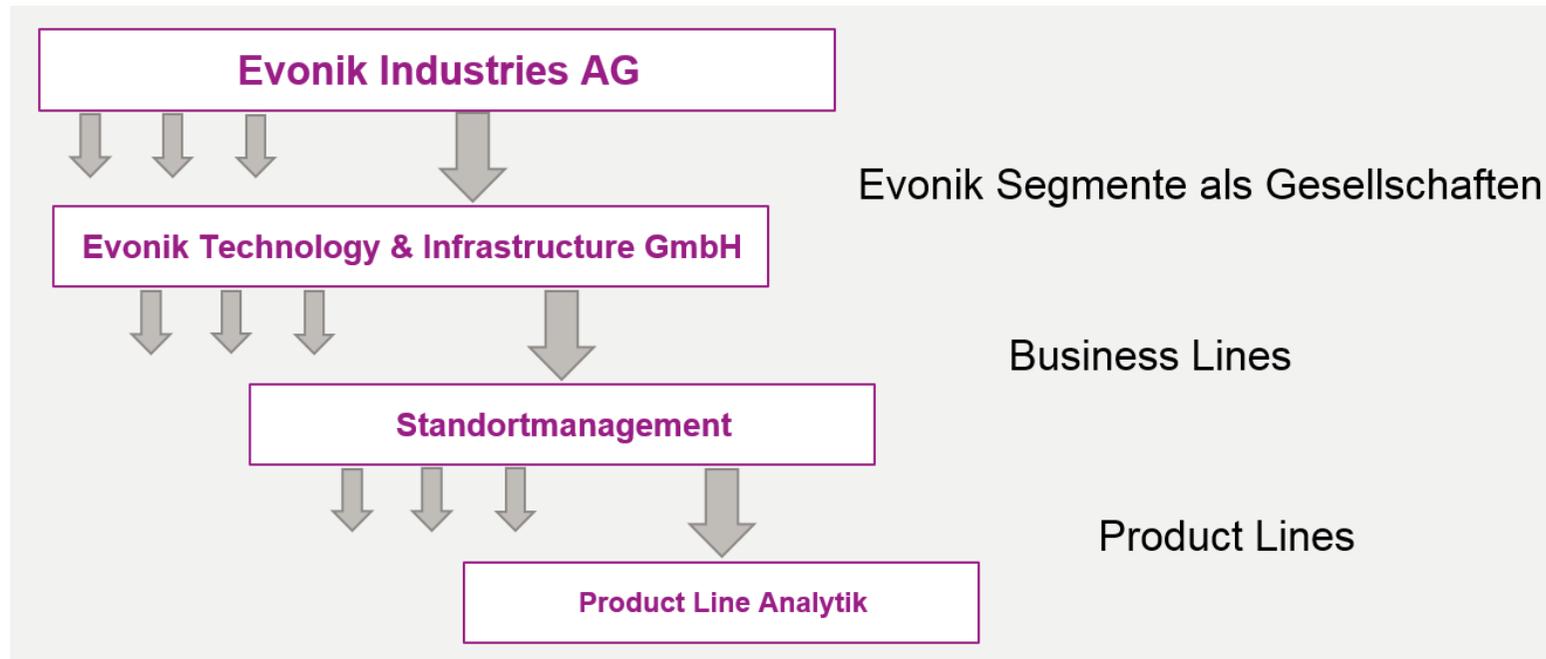
18. GDS-Anwendertreffen in Freiberg | 27. September 2019

Übersicht

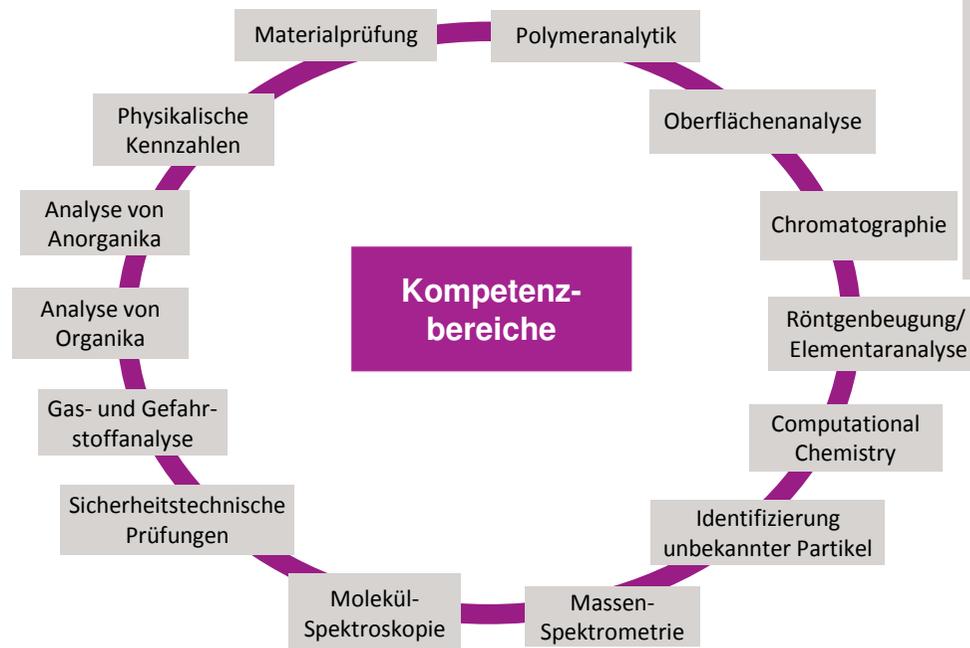
- **Vorstellung der PL Analytik der Evonik**
- **ELEMENT GD**
 - Oxide und nichtleitende Proben
 - Al_2O_3
 - Gallium
 - Dünne Drähte
 - Pins
- **ELEMENT GD (dc-mode + μs -pulsed + dc-mode + μs -pulsed)**
 - Tiefenprofilverlauf und Multielementanalyse an AgIn
- **ELEMENT GD / VG 9000**
 - Li-Bestimmung an $\text{WO}_x + \text{Li}_2\text{TiO}_3$

Vorstellung der Product Line Analytik der Evonik Industries AG

ehemals teilweise AQura GmbH



Vorstellung der Product Line Analytik der Evonik Industries AG



- kompetente Beratung
- Bündelung des Analytik Know-hows
- Entwicklung neuer Analysenmethoden
- kompetenter und wirtschaftlicher Einsatz modernster Analysetechniken
- Erfüllung von Qualitätsstandards

ELEMENT GD: Oxide und nichtleitende Proben

Alle Proben wurden im dc-mode gemessen

- **TiO₂**

- Zu einer Pulvertablette verpresst; 20 min Vorsputterzeit; 35 mA + 400 sccm; 10 mm Ø Stahl-Blende; Matrix-Intensität = 7.0×10^8 cps; resultierende Spannung 850 V

- **ZrO₂**

- 45 mA + 400 sccm; 5 min Vorsputterzeit; 8 mm Ø Ta-Platte; Matrix-Intensität = 1.6×10^7 cps; resultierende Spannung 500 V

- **CaSiO_x**

- 20 mA + 500 sccm; 5 min Vorsputterzeit; 7 mm Ø Ta-Platte; Matrix-Intensity = 3.0×10^7 cps; resultierende Spannung 400 V

- **Koridierit (Al₂O₃/SiO₂/Fe₂O₃/MgO) + Mullit (Al₂O₃/SiO₂/Fe₂O₃)**

- 30 mA + 500 sccm; 5 min Vorsputterzeit; 8 mm Ø Ta-Platte; Saphir-Ring; Matrix-Intensität = 8.0×10^7 cps; resultierende Spannung 500 V and 580 V

- **Al₂O₃**

- 40 mA + 400 sccm; 5 min Vorsputterzeit; 7 mm Ø Ta-Platte; Matrix-Intensität = 7.0×10^8 cps; resultierende Spannung 600 V–750 V

ELEMENT GD: Al₂O₃

▪ Al₂O₃-Referenzstandard “NMIJ CRM 8006-a”

- Pulver 1:1 mit Graphit 10 min vermischt und bei 20 t in einem Al-Cup zu einer Tablette verpresst
- 55 mA + 400 sccm; 2 min Vorsputterzeit; 7 mm Ø Ta-Platte; Matrix-Intensität = ca. 7.0 x 10⁸ cps; resultierende Spannung 600 V–700 V

Probenbezeichnung:	Al ₂ O ₃		
	# NMIJ CRM 8006-a		
RSF:	STANDARD		
	Zertifizierte Soll-Werte		Gemessene Werte
	[µg/g]		[µg/g]
B 11	0,75		3,49
Fe 56	106		116
Ba 138	0,644		0,11

ELEMENT GD: Gallium

▪ Parameter (μ s-PGD)

- Ni-Cone, Tube und Cap: Rostfreier Stahl
- Peltier-Cooling: - 23 °C
- 900 V, 1kHz, 100 μ s, 10 % d.c., 260 sccm; resultierende Stromstärke 8 - 10 mA
- Matrix-Intensität (Ga69) = 4.0×10^8 cps

- Gemessen in einem Kupferring

- RSF: Standard RSF

- Messzeit: größer als 60 min



ELEMENT GD: Dünne Drähte

GDMS-Analysen an dünnen Draht (\varnothing 500 μm);
Draht wurde zu einer "Spirale" gewickelt,
in hochreine Indium-Folie eingepresst und als
Flach-Probe analysiert:

- Matrix-Intensität: 7.5×10^8 cps
- Indium-Intensität: (In113) = 3.3×10^6 cps
- Plasma-Parameter:
 - 30 mA + 500 sccm;
 - Resultierende Spannung 385 V;
 - 7 mm \varnothing Ta-Platte



ELEMENT GD: Pins

Thermo Fisher Scientific has expanded the range of applications for the ELEMENT ... Seite 1 von 1

Materials Analyst February 2007: Element GD

Thermo Fisher Scientific has expanded the range of applications for the ELEMENT GD high resolution glow discharge mass spectrometer

The introduction of the pin sample holder (see top picture and Figure 1 below, P/N 119 5130) enables the determination of trace impurities down to the ppb level in small metal rods of 1 to 3 mm diameter.



Fig. 1

This sample geometry is especially advantageous for samples too small to fit into the common flat sample geometry. The use of small sample sizes also offers an economic benefit for expensive precious metals. Figure 2 shows a nickel calibration line obtained on copper pins of 3 mm diameter, ranging from 1 to 25 ppm.

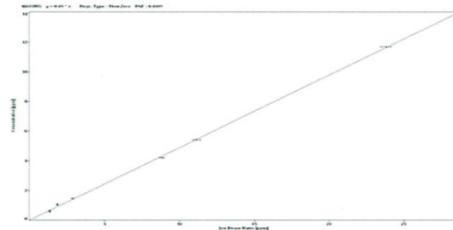


Fig. 2

[More on Thermo Scientific ELEMENT GD](http://www.thermo.com/com/cda/article/general/1,,20106,00.html)



Instructions for Using Pin Sample Holder

Table 1-1. Parts list pin holder complete (P/N 119 5130)

Designation	Part number	Qty.
assembly block GD pin sample holder	119 7620	1
GD pin sample holder	119 5002	1
GD anode cap 2mm	119 7630	2
GD anode cap 3mm	119 7640	2
GD anode cap 4mm	119 7650	2
Washer for GD pin dia. 0.8 mm	119 7840	2 x 50
Washer for GD pin dia. 1.3 mm	119 7850	2 x 50
Washer for GD pin dia. 1.8 mm	119 7860	2 x 50
Washer for GD pin dia. 2.3 mm	119 7870	2 x 50
Washer for GD pin dia. 2.8 mm	119 7880	2 x 50
Pin sample holder adaptor GD		1



ELEMENT GD: Pins

Al-Pin (21 mm Länge; 3 mm Durchmesser) – ohne Einsatz von Helium gemessen

- Ni-cone, Tube und Cap: Rostfreier Stahl
- Peltier-Cooling: 15 °C

1. 30 mA + 500 sccm

- Resultierende Spannung: $U = 300 \text{ V}$; Matrix-Intensität (Al27) = $4.0 \times 10^7 \text{ cps}$

2. 60 mA + 350 sccm

- Resultierende Spannung: $U = 450 \text{ V}$; Matrix-Intensität (Al27) = $1.4 \times 10^8 \text{ cps}$

Messzeit: ca. 30 min

RSF: Standard RSF

ELEMENT GD: Pins

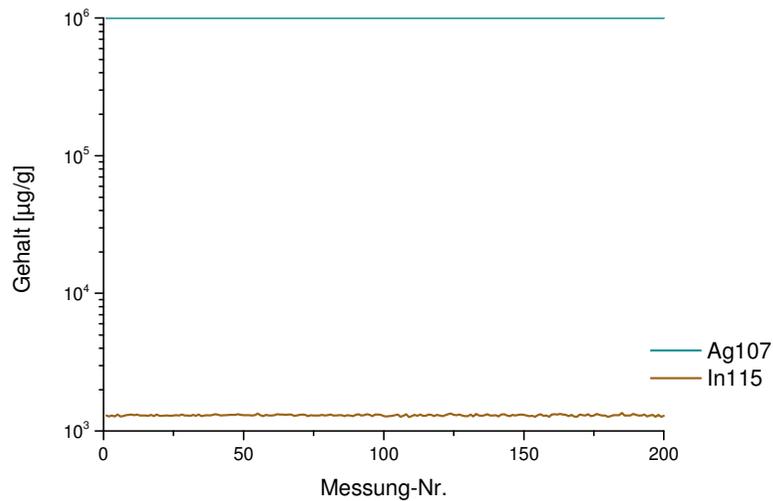
Aluminium 99,99 %			
		30 mA + 500 sccm resulting U = 300 V matrix intensity = 4.0 x 10E7 cps	60 mA + 350 sccm resulting U = 450 V matrix intensity = 1.4 x 10E8 cps
	Zertifizierte Soll-Werte [µg/g]	Gemessene Werte [µg/g]	Gemessene Werte [µg/g]
Ag	1,8	14	22
Al	Matrix	Matrix	Matrix
B	0,3	2,6	1,4
Ba	< 0,01	1,5	0,5
Be	< 0,01	< 0,3	< 0,2
Bi	0,01	< 0,2	0,2
Ca	0,4	120	10
Cr	0,4	49	6,4
Cu	43	74	65
Fe	21	950	160
Ga	0,3	0,9	1,6
In	0,01	0,2	0,4
Li	< 0,01	0,2	< 0,1
Mg	24	24	49
Mn	0,8	9,6	2,0
Na	0,2	≤ 3,2	1,0
Ni	0,3	150	15
P	2,5	8,5	9,1
Pb	0,1	3,9	2,9
Sb	0,01	0,9	1,2
Si	22	130	110
Sn	0,1	1,3	1,3
Ti	0,5	31	3,6
V	0,2	3,2	0,5
Zn	0,5	15	3,8
Zr	0,1	5,9	0,5

Quantifizierung muss optimiert werden –
StdRSFs können nicht für Pin-Proben eingesetzt werden!!

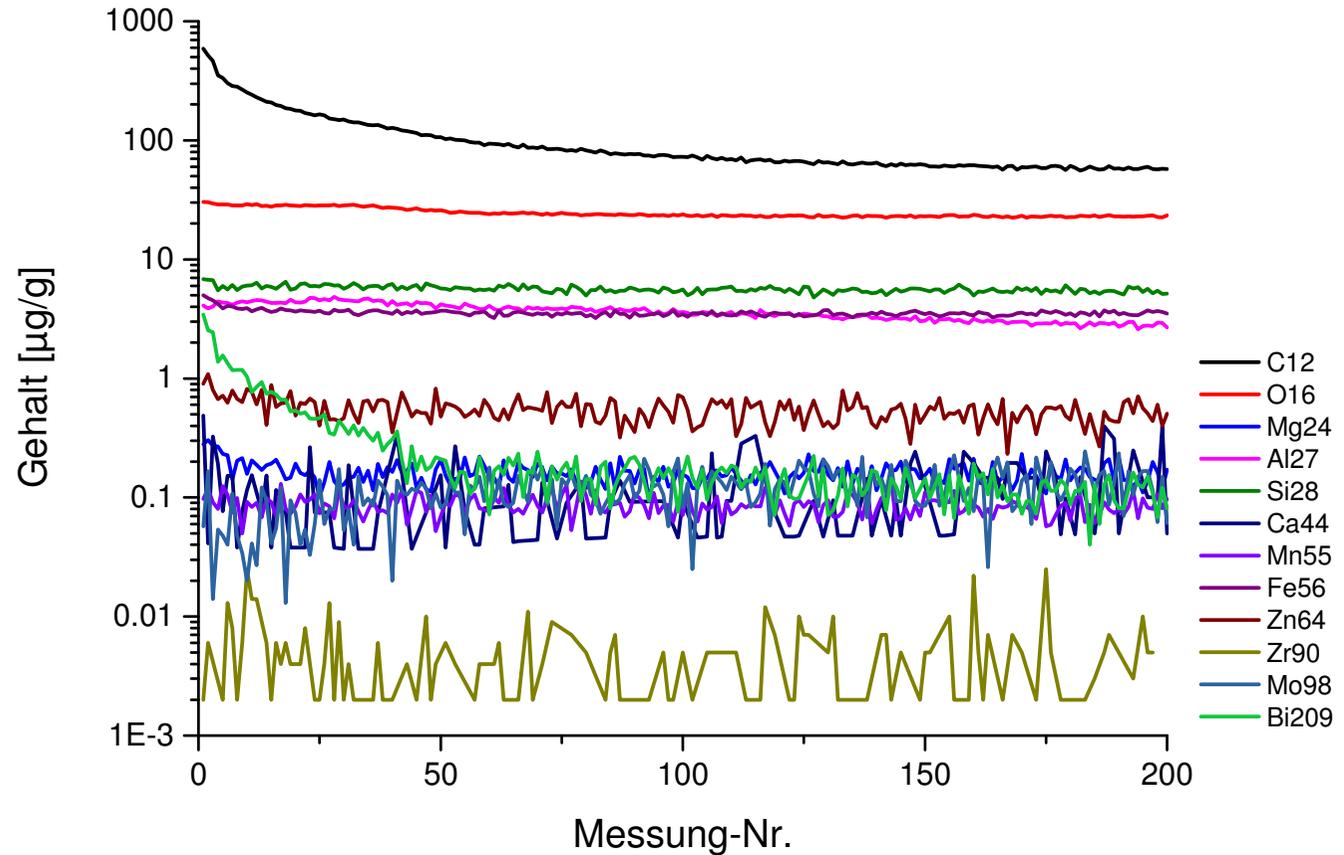
ELEMENT GD (μs -pulsed + dc-mode + μs -pulsed): Tiefenprofilverlauf und Multielementanalyse an AgIn

- An einer flachen AgIn-Probe wurde oberflächennah ein Tiefenprofilverlauf von C, O, Mg, Al, Si, Ca, Mn, Fe, Zn, Zr, Mo und Bi inklusive der Matrixelemente Ag+In über 200 Messungen mit einer Messzeit von 75 min durchgeführt.
- Anschließend eine Multielementanalyse (Vollspektrum inklusive seltene Erden) mittels μs -gepulster GDMS durchgeführt.
- Das System wurde jetzt auf dc-mode umgestellt und die Probe insgesamt 67 min gesputtert.
- Danach wurde das System wieder im pulsed-mode betrieben.
- Anschließend wurde eine zweite Multielementanalyse mittels μs -gepulster GDMS durchgeführt.
- Zu guter Letzt wurde von der Probe ein Foto und eine Mikroskop-Aufnahme in 10-facher Vergrößerung erstellt. Desweiteren wurde der Sputterkrater ausgemessen. Das Kraterprofil ergab eine Sputtertiefe von über 800 μm .

ELEMENT GD (μs -pulsed + dc-mode + μs -pulsed): Tiefenprofilverlauf und Multielementanalyse an AgIn



- 200 Messungen
- 75 min Gesamtmesszeit
- 14 Elemente inklusive Matrix
- Sequentielles Messverfahren



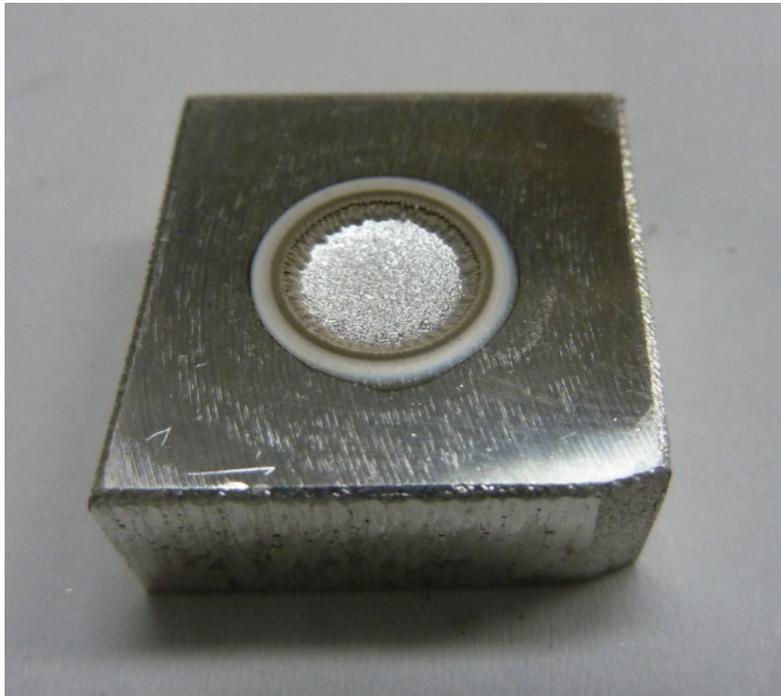
ELEMENT GD (μs -pulsed + dc-mode + μs -pulsed): Tiefenprofilverlauf und Multielementanalyse an AgIn

- An einer flachen AgIn-Probe wurde oberflächennah ein Tiefenprofilverlauf von C, O, Mg, Al, Si, Ca, Mn, Fe, Zn, Zr, Mo und Bi inklusive der Matrixelemente Ag+In über 200 Messungen mit einer Messzeit von 75 min durchgeführt.
- Das System wurde dann auf dc-mode umgestellt und die Probe insgesamt 67 min gesputtert.
- Danach wurde das System wieder im pulsed-mode betrieben.
- Anschließend wurde eine Multielementanalyse mittels μs -gepulster GDMS durchgeführt.
- Zu guter Letzt wurde von der Probe ein Foto und eine Mikroskop-Aufnahme in 10-facher Vergrößerung erstellt. Desweiteren wurde der Sputterkrater ausgemessen. Das Kraterprofil ergab eine Sputtertiefe von über 800 μm .

ELEMENT GD (μs -pulsed + dc-mode + μs -pulsed): Tiefenprofilverlauf und Multielementanalyse an AgIn

- An einer flachen AgIn-Probe wurde oberflächennah ein Tiefenprofilverlauf von C, O, Mg, Al, Si, Ca, Mn, Fe, Zn, Zr, Mo und Bi inklusive der Matrixelemente Ag+In über 200 Messungen mit einer Messzeit von 75 min durchgeführt.
- Das System wurde dann auf dc-mode umgestellt und die Probe insgesamt 67 min gesputtert.
- Danach wurde das System wieder im pulsed-mode betrieben.
- Anschließend wurde eine Multielementanalyse mittels μs -gepulster GDMS durchgeführt.
- Zu guter Letzt wurde von der Probe ein Foto und eine Mikroskop-Aufnahme in 10-facher Vergrößerung erstellt. Desweiteren wurde der Sputterkrater ausgemessen. Das Kraterprofil ergab eine Sputtertiefe von über 800 μm .

ELEMENT GD (μs -pulsed + dc-mode + μs -pulsed): Tiefenprofilverlauf und Multielementanalyse an AgIn



ELEMENT GD / VG 9000: Li-Bestimmung an $WO_x+Li_2TiO_3$

Von einer $WO_x+Li_2TiO_3$ -Pulverprobe wurden drei verschiedene Tabletten verpresst und jeweils mit Ta-Blende als Sekundärkathode am **GDMS ELEMENT GD flach** gemessen.

Probenbezeichnung:	WO + Li ₂ TiO ₃	Bemerkungen
Li [µg/g]	4100	Pulverprobe im Al-Cup in hochreine Indiumfolie eingebettet; mit 10mm Ta-Blende als Sekundärkathode und bei -20°C flach gemessen
Li [µg/g]	300	Pulverprobe im Al-Cup in hochreine Indiumfolie eingebettet; mit 10mm Ta-Blende als Sekundärkathode und bei 15°C flach gemessen
Li [µg/g]	100	Pulverprobe im Al-Cup verpresst; mit 10mm Ta-Blende als Sekundärkathode und bei -20°C flach gemessen

Standard-RSF, Abweichungen bis Faktor 2 vom wahren Wert möglich

ELEMENT GD / VG 9000: Li-Bestimmung an $\text{WO}_x + \text{Li}_2\text{TiO}_3$

Jetzt wurden am **GDMS VG 9000** jeweils an der Pulverprobe an verschiedenen speziell dafür präparierten Pinproben mit Hilfe von hochreiner Indium-Folie (siehe Abb.) **unter Kryokühlung** jeweils zwei weitere Testmessungen **in Stiftgeometrie** durchgeführt.



Probenbezeichnung:	WO + Li₂TiO₃
	790000474668_001
Li [µg/g]	17980
Li [µg/g]	4630

Standard-RSF, Abweichungen bis Faktor 2 vom wahren Wert möglich

Fazit der Ergebnisse

Die GDMS-Methode zur Li-Bestimmung in Wolframoxid-Matrix liefert auch nach der durchgeführten Methodenoptimierung Minderbefunde bzw. weist eine schlechte Reproduzierbarkeit auf. Es wurde beobachtet, dass die Probenpräparation bzw. Probenkühlung einen wesentlichen Einfluss auf die Ergebnisse haben.

Besonderer Dank an:

- Sonja Bauer und Ralf Fischer vom GDMS-Labor (Evonik Technology & Infrastructure GmbH)
- Dr. Silke Richter, Jens Pfeifer (BAM) und Georg Tschöke (Hydro), dass sie die Erfahrungen und die Leiden am ELEMENT GD bzw. VG 9000 über all die Jahre mit uns teilen
- Service-Techniker von Thermo Fisher Scientific GmbH
- Dr. Joachim Hinrichs (Thermo Fisher Scientific GmbH)
- Dr. Peter Robinson (MassCare Ltd)

Am Flughafen...



...





EVONIK

KRAFT FÜR NEUES