

Este exemplar corresponde a redação  
final da tese defendida pelo aluno  
MARIO S. HAGA e aprovada pela comissão  
julgadora . 03/08/84

*Hagai*  
"CONSTRUÇÃO DE UM ESPECTRÔMETRO DE MASSA"

Mario Susumo Haga

Orientador: Prof. Dr. Y. E. Nagai

Dissertação apresentada ao Instituto  
de Física "Gleb Wataghin" da Univer  
sidade Estadual de Campinas, como re  
quisito parcial para obtenção do títu  
lo de Mestre em Física.

UNICAMP  
Campinas  
1984

UNICAMP

A meu pai  
(in memoriam)

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Y.E. Nagai pela precisa orientação, amizade e outras formas de auxílios particulares.

Ao Carlinhos, à Maurícia e ao Eiji, pelos desenhos.

À FAPESP e ao CAPES pelos amparos financeiros.

À FEIS-UNESP pelos afastamentos parciais.

Ao André pelos gerador de rampa e desenhos.

À minha esposa e a todos amigos que de alguma forma me incentivaram, principalmente à Dna. Nair pela amizade e compreensão.

Os meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

Foi projetado e construído um espectrômetro de massa, simples e de baixo custo, desenvolvendo-se uma fonte de íons por impacto de elétrons energéticos (70 eV), um analisador de massa magnético constituído de ímãs permanentes de Ferrite (Setor de  $180^{\circ}$  com 1580 Gauss) e um coletor tipo "Faraday Cup".

A corrente útil de elétrons da ordem de  $10^{-4}$  A produziu uma corrente de íons da ordem de  $10^{-8}$  A na saída da fonte. Após os íons passarem pelo analisador magnético as correntes individuais variaram de  $10^{-12}$  A a  $10^{-14}$  A.

Os espectros obtidos para alguns componentes do ar foram de qualidade aceitável. A resolução do aparelho foi abaixo do esperado, porém, com melhoramentos previstos poderá chegar até 130.

## ÍNDICE

CAPÍTULO I	-	INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	-	RESUMO HISTÓRICO	6
CAPÍTULO III	-	TRABALHOS PRELIMINARES	11
CAPÍTULO IV	-	DETALHES TÉCNICOS	15
		IV.1 - Câmara de Vácuo	18
		VI.2 - Fonte de Íons	20
		VI.3 - Injeção de Gás	26
		IV.4 - Extrator de Íons	27
		IV.5 - Analisador de Massa	28
		IV.6 - Coletor	29
CAPÍTULO V	-	OPERAÇÃO	32
CAPÍTULO VI	-	RESOLUÇÃO	36
CAPÍTULO VII	-	CONCLUSÃO	43
BIBLIOGRAFIA			46

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

Entre todas as conhecidas técnicas analíticas para as substâncias, a Espectrometria de Massa é considerada a mais compreensível e versátil, tanto em análises quantitativas como qualitativas. O aparelho utilizado nesta técnica é conhecido como Espectrômetro ou Espectrógrafo de Massa, conforme os tipos de detetores de íons empregados, elétrico ou fotográfico respectivamente.

Um espectrômetro de Massa é um aparelho que produz, a partir de uma amostra de substâncias eletricamente neutras, um feixe de íons gasosos para posterior separação dos mesmos, de acordo com suas razões carga-massa e detetá-las para medidas de abundâncias relativas de cada espécie iônica presente.

Independentemente do modelo, desde o primeiro construído por Thomson, até os mais modernos e sofisticados aparelhos comerciais, um Espectrômetro de Massa é, basicamente, constituído de três partes fundamentais: a FONTE DE ÍONS, o ANALISADOR DE MASSA e o DETETOR DE ÍONS, de acordo com a ilustração do diagrama da figura 1.

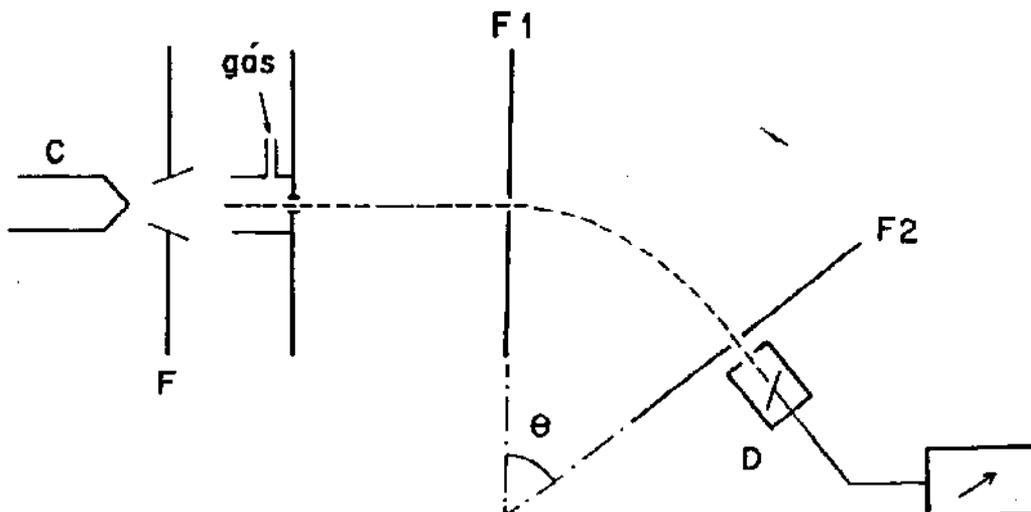


Figura 1 - Diagrama de um espectrômetro de massa

Elétrons emitidos pelo filamento C são focalizados por F e acelerados em direção à região onde se encontram as moléculas da amostra de gás a ser analisado. Os íons formados pelos impactos dos elétrons são acelerados em direção à fenda  $F_1$  de entrada do campo magnético, uniforme e constante. Os íons penetram perpendicularmente às linhas do campo magnético e são obrigados a descrever trajetórias circulares no interior do analisador de massa. Pela fenda  $F_2$ , saem do campo magnético somente os íons de uma determinada razão carga-massa dada por

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2 r_m^2}{2V} \quad (1)$$

onde,  $m$  é a massa do íon (kg),  $q$  é a sua carga (Coulomb),  $B$  é a magnitude do campo magnético (Tesla) que tem a função de defletor do feixe de íons num setor de ângulo  $\theta$ ,  $r_m$  é o raio médio da curvatura descrita pelo feixe no analisador de massa e  $V$  é a tensão de aceleração linear de íons dada em Volts. (Esta operações com a corrente de íons e elétrons são possíveis somente no interior de uma câmara de atmosfera rarefeita com pressões abaixo de  $10^{-5}$  Torr).

Os íons que saem do analisador de massa são coletados e neutralizados eletricamente por um coletor D, (geralmente o do tipo "Faraday Cup").

A corrente formada para a neutralização destes íons passa por um resistor, fechando o circuito com a Terra. Esta corrente é extremamente pequena e a diferença de potencial no referido resistor necessita de uma adequada amplificação.

Esta amplificação é obtida por um eletrômetro que envia os sinais elétricos para um registrador x - t que fornece espectros como o de  $\text{CO}_2$  mostrado na figura 2.

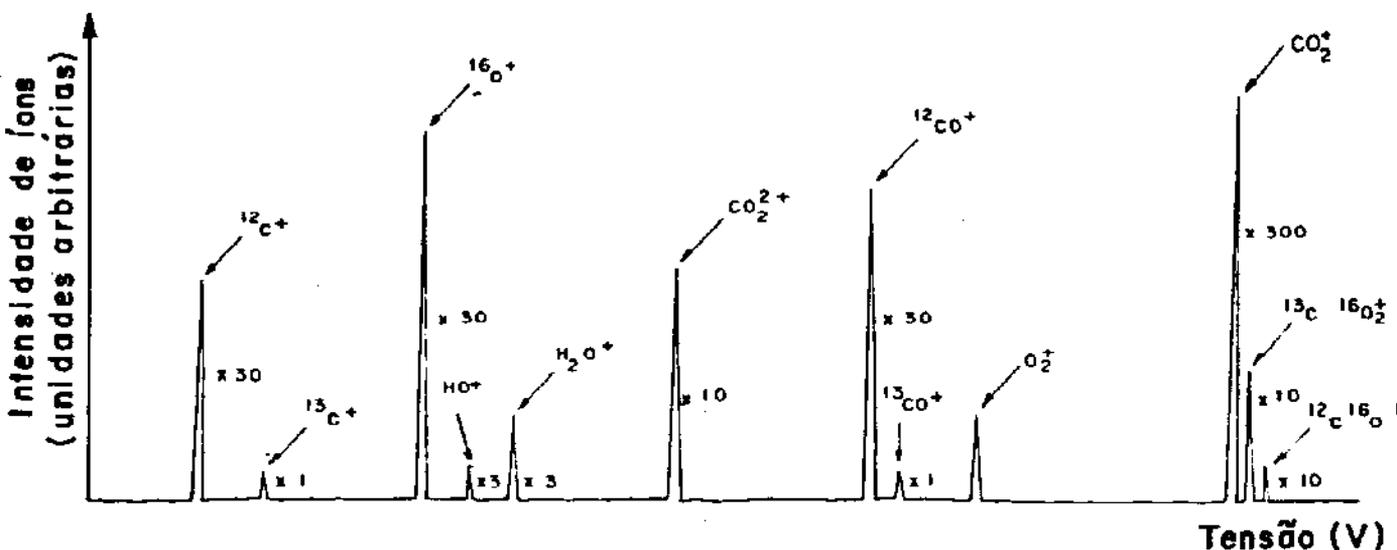


Figura 2 - Espectro de massa do Dióxido de Carbono

O tempo do registrador tem uma correspondência com a tensão V de aceleração linear dos íons que aparece na equação 1. Os picos dos possíveis íons são obtidos com a varredura de tensão do gerador de rampa.

A identificação do átomo, grupo de átomos ou moléculas a que pertencem cada um dos picos, é possível através de conhecimentos prévios da razão carga-massa dos possíveis íons presentes na amostra em estudo e também dos parâmetros do instrumento.

A altura destes picos revelam as medidas das quantidades de cada um dos feixes de íons correspondentes, e a eluci

dação das estruturas moleculares é obtida através dos detalhes do processo de ionização a que forem submetidos os materiais da amostra.

No espectro de massa do dióxido de Carbono podem ser identificados, além do próprio com  $m = 44$  unidades de massa atômica, outras moléculas com combinações de diferentes isótopos de Carbono e Oxigênio, água, seus fragmentos, até a molécula de  $\text{CO}_2$  duplamente carregada.

Estas análises e outras de maior profundidade, são possíveis somente em espectros de qualidade adequada, definida pelo poder de resolução do equipamento.

A Espectrometria de Massa tem sido aplicada com muito sucesso tanto em análises qualitativas quanto quantitativas em diversas áreas. Na química podem ser citadas as determinações de fórmulas empíricas, nas análises estruturais, os estudos de reações, os controles de qualidades, etc. Na Física, as determinações de abundâncias isotópicas, as análises de reações nucleares, as determinações de quantidades termodinâmicas, a física de superfícies etc. Nas ciências Biológicas, a análise de traçadores e em Geociências e outras áreas de interesse constantes do PADCT (Programa de Apoio do Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

A extensa gama de aplicações e o apoio do governo através do PADCT, atestam a validade do esforço de se construir um Espectrômetro de Massa em busca de um "know how" com vistas a uma possível industrialização deste equipamento.

Os resultados obtidos ficaram aquém das especta-

tivas, em termos de resolução, devido a não uniformidade do campo magnético e também pela sua baixa intensidade, obrigando a operar com íons de baixa energia que acarretam instabilidade de sinais no coletor. Estes problemas detetados e mais a fonte de íons que possivelmente mereça alguns melhoramentos, demandam muito tempo e custos consideráveis. No entanto, mesmo deixando a realização destes reparos para uma época oportuna, acreditamos que o mérito deste trabalho não é afetado, uma vez que temos o domínio completo do equipamento construído.

## CAPÍTULO II

## RESUMO HISTÓRICO

A espectrometria de Massa teve o seu início com os trabalhos originais desenvolvidos por Thomson (24) no começo deste século com as investigações dos feixes de partículas positivamente carregadas, descobertos por Goldstein em 1886.

O princípio básico utilizado por ele é o das aplicações simultâneas de campo elétrico e magnético paralelos sobre os feixes de partículas carregadas para proporcionar deflexões parabólicas. Apesar do mérito do seu trabalho pioneiro, Thomson não conseguiu nenhuma explicação cientificamente aceitável para a parábola correspondente à massa 22 u.m.a. em análises de amostras do gás neônio.

Aston (1), que acompanhara os trabalhos de Thomson como seu discípulo, construiu em 1919 o seu espectrôgrafo de massa com poder de resolução de 130 e deu continuidade nas investigações do Neônio. Ele acabou por descobrir que a tal parábola correspondia a um isótopo estável de Neônio, o  $^{22}\text{Ne}$  e ainda determinou a sua abundância natural como sendo em torno de 10%.

Esta descoberta deu início à uma fase de investigações sobre os isótopos estáveis de muitas outras substâncias.

Um dos que mais destacaram-se em termos destas descobertas, na época, foi Dempster (7). Trabalhando concorrentemente com Aston, ele descobriu entre outros, isótopos estáveis de Lítio, Magnésio, Potássio, Zinco e Cálcio (8 e 9).

O aparelho utilizado por Dempster, na realidade o primeiro espectrômetro de massa propriamente dito, era apropriado para análises de amostras sólidas. Sua varredura de massas era obtida obedecendo-se a equação 1.

Em contraste com o trabalho de Aston que se utilizou da focalização de velocidade, Dempster trabalhou com a focalização de direção, baseada nas poucas referências feitas por Classen em 1907, o que viria a ser conhecida como a regra de Barber (4).

Em 1933, Bainbridge (3) publicou o seu trabalho com uma aplicação muito mais histórica do que o seu aparelho. Na essência, ele não criou um novo espectrômetro. Do aparelho de Dempster, removeu o detetor do tipo elétrico e colocou uma placa fotográfica, e ainda, substituiu a fonte de íons monoenergéticos por uma outra equipada com filtro de velocidade  $v$ , com aplicações de campo elétrico e magnético, de tal forma que,  $V = E/B$ .

O modelo apresenta como vantagem a uniformidade de velocidade dos íons e relacionando o raio de curvatura do feixe de íons diretamente com a massa, proporciona a linearização de sua escala. No entanto, a maior realização de Bainbridge na espectrometria de massa foi ter provado experimentalmente, pela primeira vez, a relação massa-energia de Einstein trabalhando com reações de Hidrogênio e Lítio obtendo  $2 \text{ } ^4\text{He}$ .

Em 1940, Nier (15), construiu o seu primeiro modelo com setor magnético de  $60^\circ$  compondo o analisador de massa. Até então, a predominância dos modelos de  $180^\circ$  era total. Nier ainda aperfeiçoou o seu aparelho (16 e 17), e com a sua geome

tria de  $60^{\circ}$ , a "geometria tipo Nier", fez muitos seguidores. O seu modelo tornou-se praticamente o modelo padrão para a maioria dos modelos comerciais que começaram a ser construídos na mesma época, embora existam alguns que adotam outras geometrias.

Os aparelhos de Nier tinham um poder de resolução alto ( $R = 600$ ) para a época, mas, era bastante limitado quanto a sensibilidade.

A limitação da sensibilidade de abundâncias nestes modelos foi reduzida por Inghran e seus coautores. Eles fizeram o emprego de analisadores multiestágios dispondo dois analisadores de  $60^{\circ}$ , com focalização simples, numa configuração em "S" ou "C" em série. O primeiro analisador atua como separador de isótopos e o segundo analisa somente os feixes de íons de baixa intensidade.

No entanto, estes espectrômetros com analisadores de focalização simples, mesmo aplicados em vários estágios, apresentam deficiências quanto ao grau de resolução em algumas situações especiais. Os progressos mais significativos para a solução deste problema foram obtidos com a aplicação de analisadores com dupla focalização.

A melhor configuração para uma dupla focalização é a que proporciona uma deflexão de  $360^{\circ}$  nos feixes de íons num setor magnético. No entanto, a sua aplicação em espectrometria de massa é impossível por razões geométricas.

As soluções que tem sido adotadas são fundamentadas em combinações de aplicações sucessivas de campo elétrico e magnético, de tal forma que, geometricamente, a fonte de

ções e o detetor possam ser colocados nos seus devidos lugares.

Baseado em um primeiro projeto idealizado em 1938 por Bleakney e Hipple, Robinson e Hall (20), construíram um pequeno protótipo em 1956, ainda com baixo poder de resolução, porém, aperfeiçoado, tem servido de modelo para pelo menos duas versões comerciais.

Entretanto, os espectrômetros de massa experimentaram um significativo progresso quanto ao grau de resolução a partir dos trabalhos de Dempster (10) com aplicações de dupla focalização.

O espectrôgrafo de massa de dupla focalização de Dempster era equipado com um defletor elétrico de  $90^\circ$  com raio  $r_e$ , e um magnético com raio  $r_m$ , sendo  $r_e = r_m$ . A resolução deste aparelho era de 3.000 (existem versões melhoradas com  $R = 100.000$ ). Além destes, apareceram os do tipo Bainbridge-Jordan, originariamente com  $R = 10.000$  e melhorados até 70.000 os do tipo Mattauch-Herzog com  $R = 5.600$  e melhorados até 75.000.

O modelo desenvolvido por White e Forman é uma versão aperfeiçoada do de Bainbridge-Jordan, que com um analisador de dupla focalização em quatro estágios proporciona uma sensibilidade de abundância muito alta.

Além destes tipos de aparelhos, existem os que são conhecidos como espectrômetros de massa dinâmicos, constituindo um grupo grande e heterogêneo do qual fazem parte o Monopolo e o Quadrupolo.

Todos estes tipos e mais alguns completam a gama

de espectrômetros de massa desenvolvidos, desde os rudimentares até os que aparecem nos modernos e ultrasofisticados modelos comerciais.

## CAPÍTULO III

## TRABALHOS PRELIMINARES

O presente trabalho tem como objetivo apresentar através do projeto e construção de um Espectrômetro de Massa simples, de pequeno porte e de baixo custo, um estudo experimental da Física e dos detalhes técnicos envolvidos no seu desenvolvimento e nos princípios básicos de funcionamento, operação e aplicações em análises qualitativas de substâncias gasosas, com massas entre 16 e 44 unidades de massa atômica, ou seja, de  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$ . (Neste intervalo, um aparelho com um poder de resolução de 130 é bastante para distinguir íons cujas diferenças de massas é de uma unidade de massa atômica).

Embora o princípio básico de funcionamento envolva uma teoria física relativamente elementar, o processo de ionização de átomos e moléculas, a óptica de elétrons e de íons, a tecnologia de alta tensão e de alto vácuo, a compreensão e análise dos espectros, entre outros pequenos problemas, constituem no seu todo um trabalho dos mais completos e complexos. O desafio de executá-los, principalmente para iniciantes em pesquisas experimentais, é compensador, justificando plenamente o interesse e a dedicação no seu desenvolvimento.

Um aspecto muito importante para um primeiro trabalho desta natureza foi a escolha do modelo de acordo com os propósitos de sua aplicação, principalmente em termos de uma relativa facilidade de construção.

Os principais fatores que foram levados em conside-

ração são a geometria, o poder de resolução, o tipo da fonte de íons e obtenção de um vácuo com pressão da ordem de  $10^{-6}$  Torr.

A geometria do aparelho foi definida a partir da opção que se fez em relação ao tipo de analisador de massa visando uma maior compactação das partes do aparelho e que, por sua vez, determinou o grau de simplicidade de sua construção.

A fonte de íons construída foi baseada no desenho de Pierce (19) que apresenta uma estabilidade relativamente boa e uma dispersão de energia pequena, adequada para amostras gasosas.

O analisador de massa foi montado a partir de dois ímãs de ferrite tipo anelar (ímãs de alto falante), de tal forma que se obtivesse um setor de  $180^{\circ}$ .

O coletor utilizado é do tipo "Faraday Cup" e a detecção foi feita com um eletrômetro ( $10^{-14}$ A).

No entanto, para algumas destas definições, foram necessárias trabalhos experimentais preliminares, que embora extenuantes, foram bastantes proveitosos. Para se optar por uma geometria que permitisse um máximo de compactação das três partes do Espectrômetro de Massa, foi desenvolvido inicialmente uma câmara para vácuo levando-se em consideração a "geometria de Nier". Este desenho apresenta um número elevado de junções soldadas e, outras tantas de conexões, além de uma linha de bombeamento para o vácuo. O fator mais importante neste trabalho foi a qualidade de solda, tanto na solda propriamente dita como na fidelidade geométrica, pois, para um soldador sem muita experiência, como no caso, a conciliação destes dois tópicos foi impossível.

Em testes de alto vácuo, foram localizadas várias fissuras, mas por melhor que fossem os trabalhos de reparos, as microfissuras (em grandes quantidades) e possíveis pontos de vasamentos virtuais impediram que se prosseguisse com o projeto.

A opção que se fez nelo tipo da fonte de íons exigiu que fosse desenvolvido um canhão de elétrons com o objetivo de se estudar todos os processos, desde a emissão de elétrons, a óptica eletrônica, a detecção, a sua "visualização" e o problema de passantes.

Para execução deste trabalho foi construída uma pequena câmara de vácuo cilíndrica com uma extremidade para base de pinos e montagens do canhão de elétrons e, a outra extremidade, para um disco de vidro com tela fosforescente para raios catódicos de baixa energia. Após várias tentativas, o problema de passantes foi resolvido com o emprego de "Teflon" para isolamento elétrico e cola "Torr Seal" para vedação. No entanto, esta solução apresentou uma deficiência quanto a duração, principalmente quando a cola era exposta a radiações provenientes de filamento. Mais tarde, optou-se por uma base de pinos de elementos danificados de certos aparelhos importados.

O filamento e o catodo foram aproveitados de um canhão eletrônico de um tubo de televisão danificado, vindo posteriormente, com os mesmos elementos, testar alguns processos de tratamento de superfícies metálicas com óxido de bário, apresentando um relativo sucesso. No entanto, para o Espectrômetro de Massa foi adaptado um filamento sobressalente de um equipamento importado.

Quanto ao problema de "visualização" de raios catódicos, foi resolvido com a confecção de uma tela fosforescente a base de quartzo adequadamente preparado. Com este dispositivo foi possível estudar o comportamento de feixe de elétrons em termos de óptica controlada por elementos elétricos do cânon de elétrons montado.

A intensidade da corrente de emissão também foi avaliada, chegando a um valor de saturação da ordem de  $1,5 \times 10^{-4}$  A, a mesma ordem de grandeza da corrente útil do filamento adaptado no Espectrômetro de Massa.

Quanto ao coletor, foi desenvolvido a do "tipo Nier" que consta de um copo de Faraday e vários elementos com um jogo de tensões para o seu controle, pois, foi projetado para ser utilizado no modelo de  $60^\circ$ . No entanto, a geometria escolhida permite a colocação do copo de Faraday, com os devidos cuidados, logo na saída do analisador de massa, junto a fenda de resolução. Tal fato, propicia a substituição de todos os elementos elétricos do coletor pelo campo magnético do analisador de massa na maioria de suas funções.

A magnitude do campo magnético foi determinado como sendo da ordem de 1580 Gauss com um arranjo experimental elementar da balança de corrente elétrica. Este valor foi confirmado pela equação 1 com os valores de tensão e massa correspondentes nos espectros obtidos.

## CAPÍTULO IV

## DETALHES TÉCNICOS

Seguindo integralmente o diagrama do Espectrômetro de Massa da figura 4, foi construído um instrumento pequeno e sem sofisticações. A configuração geral do sistema é mostrada esquematicamente na figura 3 e fotografia 1. O espectrômetro é acoplado diretamente ao sistema de vácuo, com a vantagem da eliminação da linha de bombeamento, porém, com a desvantagem de contar somente com o "trap" de nitrogênio líquido da própria difusora para retenção dos vapores dos fluidos envolvidos na operação destes tipos de bombas.

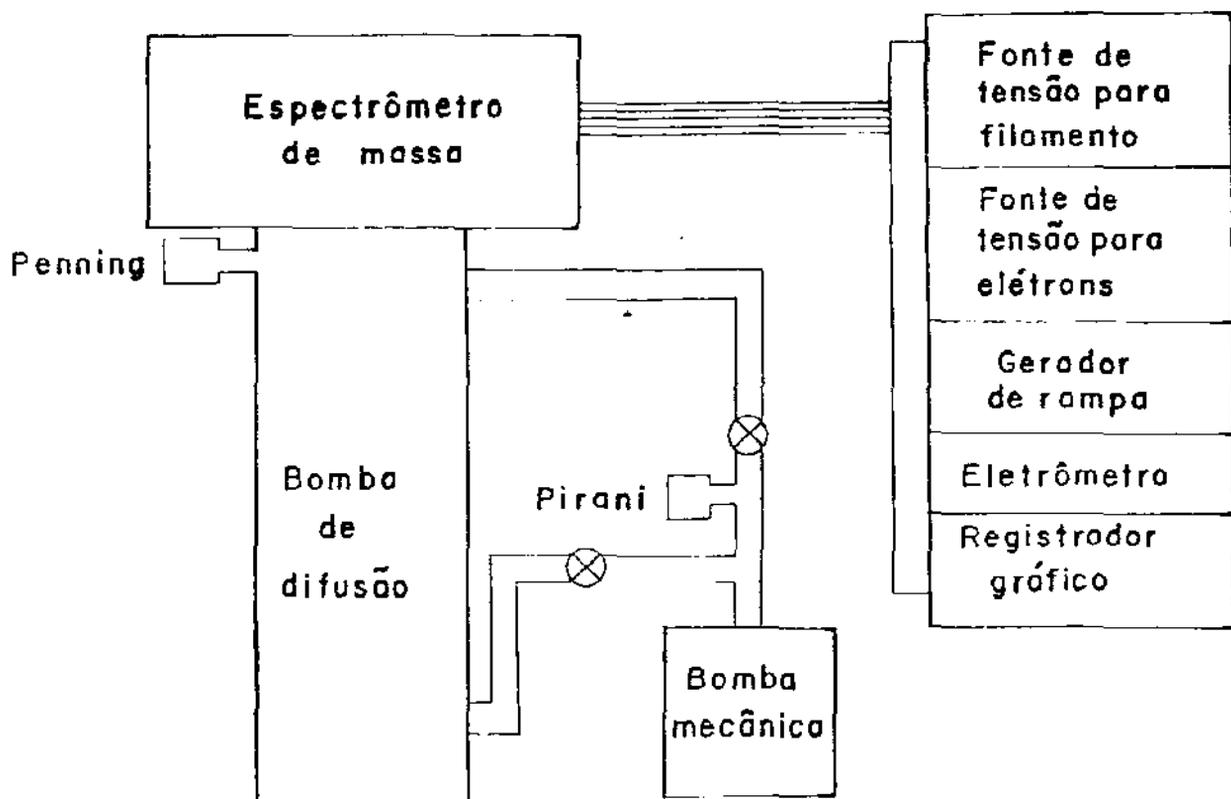


Figura 3 - Aspecto geral do sistema montado.

A deflexão de  $180^\circ$  é uma geometria bastante conveniente em termos de compactação de todas as partes do espectrômetro, como pode ser verificada da figura 4, proporcionando uma relativa facilidade na sua construção.

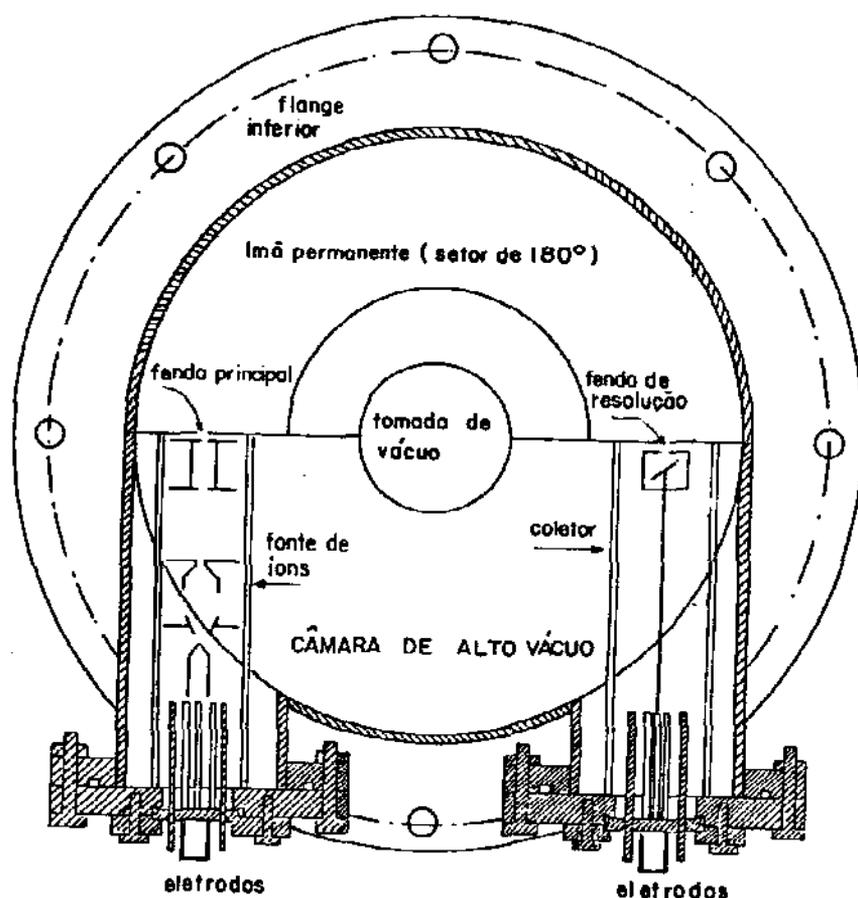


Figura 4 - Esquema ilustrativo da disposição das partes internas do Espectrômetro de Massa.

À esquerda encontra-se indicado o local para a montagem da fonte de íons e a base de eletrodos para a sua operação. Os íons que partem da fonte são focalizados na fenda principal e após uma dispersão são refocalizados na fenda de reso-

lução no final de uma deflexão em  $180^\circ$  obtida no analisador de massa (ímã permanente).

As trajetórias dos íons de diferentes massas são mostradas na figura 5.

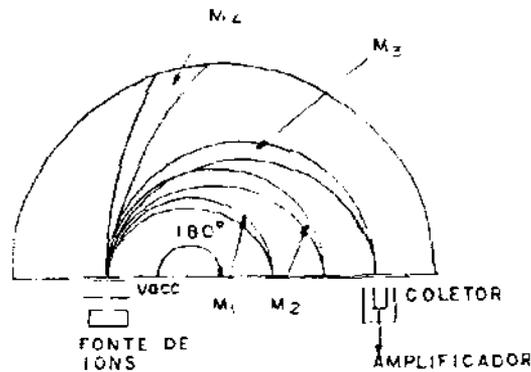


Figura 5 - Separação de massas em diferentes trajetórias em um setor magnético de  $180^\circ$ .

Somente os íons de massa  $M_3$  atingem o coletor, pois, os demais descrevem arcos de circunferências com raios médios diferentes de  $r_m$ , obedecendo a equação 1. No entanto, para  $B$  e  $r_m$  fixos, variando-se a tensão  $V$  de aceleração linear dos íons, é possível obter um certo intervalo de massas.

A teoria geral desenvolvida por Herzog (13) provada por Barber (4) e Stephens (23), avalia uma perfeita focalização deste feixe exatamente no coletor. Existe ainda, um método geométrico para determinações destes "comprimentos focais" desenvolvido por Cartan (6).

O coletor montado à direita, tem uma base de eletrodos própria para seu controle e operação e atômada de vácuo localizada no centro da câmara é equipada, embora sem representação da figura, com uma armadilha para capturação de ele

mentos nocivos à difusora.

#### IV.1 - Câmara de Vácuo

Normalmente, o vácuo exigido para a operação de um Espectrômetro de Massa é da ordem de  $10^{-7}$  Torr, porém, dependendo da sua aplicação são desejáveis pressões menores, e em outros casos, são aceitáveis pressões entre  $10^{-5}$  e  $10^{-6}$  Torr.

O limite de  $10^{-5}$  Torr está relacionado com o problema de espalhamento de íons em decorrência de colisões com moléculas do gás residual. Para os íons moleculares da maioria dos gases inorgânicos que têm os seus diâmetros moleculares entre  $2$  a  $4 \times 10^{-10}$  m, a esta pressão, o caminho livre médio tem os seus valores que variam de  $3$  a  $6$  m. Considerando-se que os íons percorrem, no interior do aparelho, distâncias que variam de  $0,4$  a  $2$  metros, pressões maiores do que este limite podem causar prejuízos significantes na sua transmitância (A unidade de pressão comumente utilizada em Espectrômetro de Massa é Torr ( $1$  Torr =  $1$  mm Hg =  $1/760$  atm), no entanto, podem ainda aparecer mbar, pascal e micron).

A construção da câmara de vácuo, portanto, teve que atender esta exigência, ou seja, ser "limpo" a estas pressões e minimizar os possíveis pontos de vazamentos, virtuais ou reais.

Estas exigências foram atendidas simplificando a geometria e utilizando-se um material limpo (aço inoxidável AISI-304) e aplicando-se somente soldas do tipo "TIG" em todas as junções fixas. As demais junções foram projetadas para um adequado sistema de vedação para alto vácuo. E para o sucesso fi

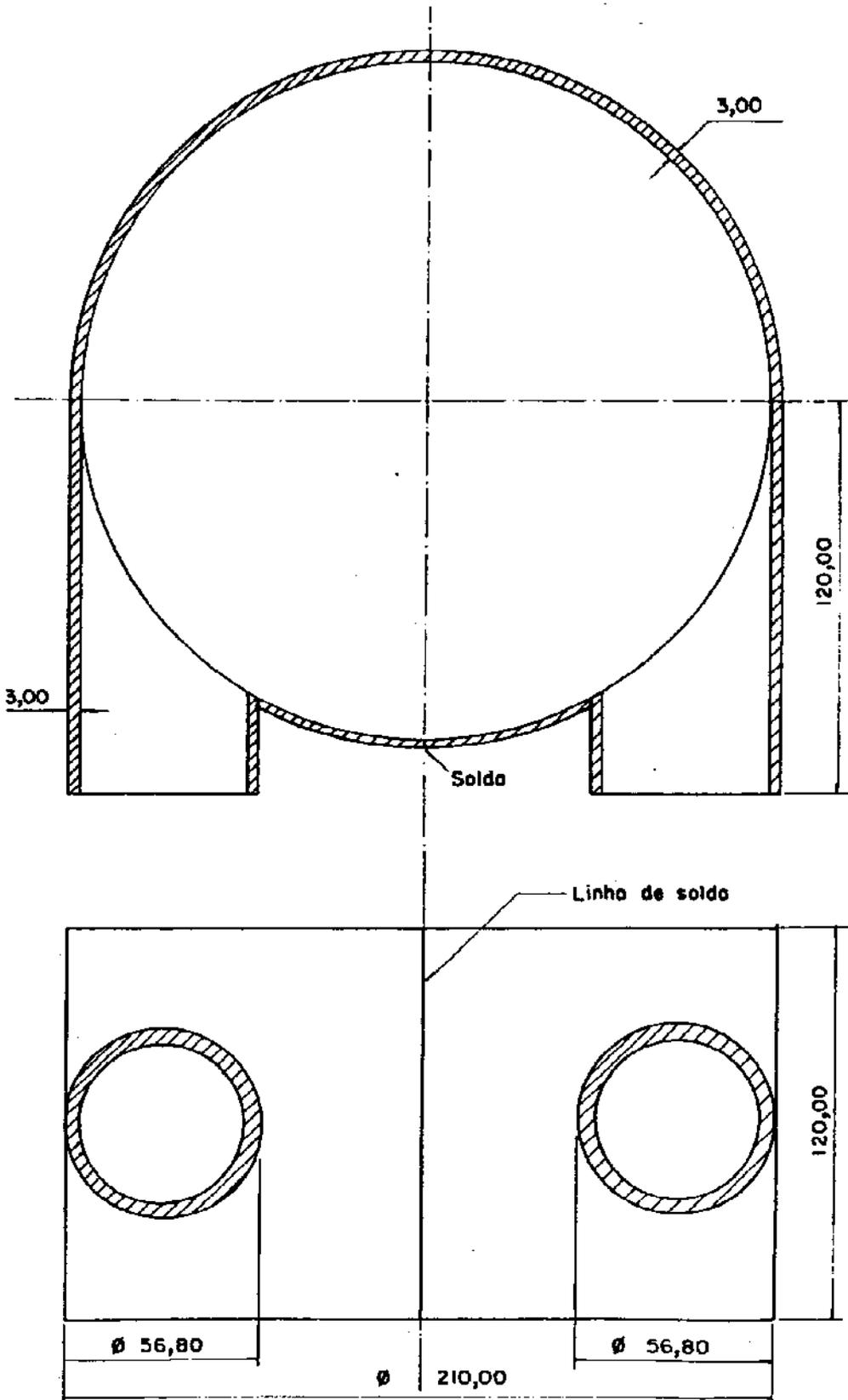


Figura 6 - Vista de topo e de frente da câmara com dimensões em milímetro.

nal foi exigido muito zelo nas operações de usinagem das peças componentes da câmara de vácuo, ilustrada sem as devidas flanges de conexões da figura 6.

O vácuo de operação do espectrômetro construído é da ordem de  $10^{-6}$  Torr de pressão.

No interior desta câmara foram montados a fonte de íons, o analisador de massa e o coletor.

#### IV.2 - Fonte de Íons

Baseado nos dados da tabela 1, entre os muitos tipos de fontes de íons, o de bombardeamento por elétrons é o mais adequado para os propósitos deste trabalho. A partir do desenvolvimento da fonte "tipo Nier" (15), a sua predominância em espectrômetros atuais é bastante ampla. No entanto, a dispersão de energia dos íons nestas fontes, até recentemente, chegava a níveis de 5,0 eV, baixa em relação aos outros tipos, porém, em termos absolutos poderia ser melhorada.

Na publicação datada de 1978, Spezeski, Ruff e Wing (22) descreveram uma fonte de íons moleculares por bombardeamento de elétrons, cuja principal característica era ter baixa dispersão de energia. O projeto apresentava algumas partes especialmente confeccionadas visando a otimização do sistema e durabilidade de componentes, baseado essencialmente no canhão de elétrons desenvolvido por Pierce (19).

A figura 7, ilustra a fonte de íons moleculares construída.

As principais diferenças em relação ao original

Tabela 1 - Principais Fontes de Íons e suas Qualificações

Tipo	Dispersão de energia do íon, eV	Análise requerido	Tipo de Amostra	Sensibilidade	Estabilidade de corrente	Aplicações
Impacto de Eletrons	0,1 a 5,0	simples	gases, vapores de líquidos, vapores de sólidos	alta	boa	Propostas Gerais
Ionização Térmica	0,2	simples	sais e sólidos em geral	muito alta ou baixa	sofável	Abundância Isotópica e análise de traços
Desgarga em Vácuo	1000	duplo	metais, isolantes e semicondutores	muito alta	pobre	traços de impurezas em sólidos
Impacto de íons	5 a 100	duplo ou simples	sólidos inorgânicos	alta	pobre	estudo de superfícies
Ionização por campo	0,5 a 5,0	simples	vapores orgânicos	incerta	sofável	estudo de superfícies e orgânicos
Fotoionização	0,5 a 0,2	simples	vapores e gases	média	boa	espectroscopia molecular
Descarga em gás	100 a 1000	duplo	vapores e gases	alta	pobre	separador de isótopo

(Tabela extraída da obra de Roboz - "Introduction to Mass Spectroscopy - Instrumentations and Techniques"; N. Y. , Interscience Publishers (1965) - Modificada)

são o catodo, com emissão direta e filamento em "U" invertido, e o anodo, confeccionado em aço inoxidável, enquanto que seria interessante o emprego de molibdênio. O sistema de injeção de gás também é ligeiramente modificado.

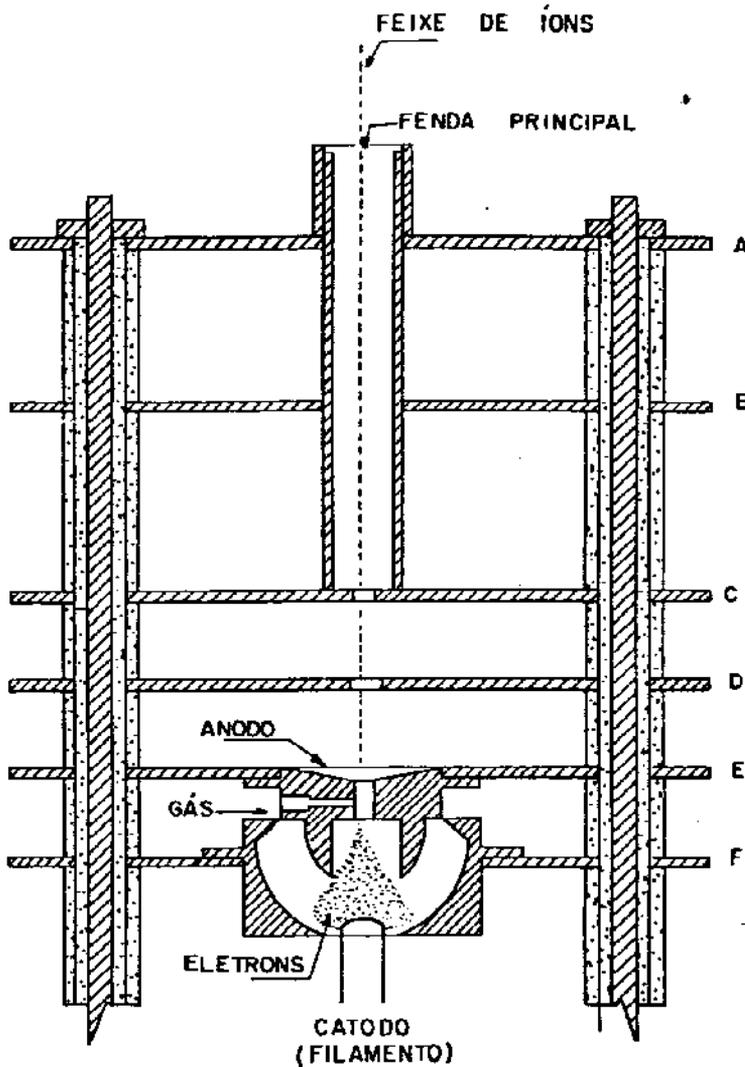


Figura 7 - Fonte de Íons

Os elétrons emitidos pelo catodo são focalizados por uma tensão  $V_{fc}$  em F e acelerados por uma outra tensão

$V_{ac}$  mantida entre catodo e o anodo E.

A tensão  $V_{ac}$  define a energia dos elétrons necessária para a ionização das moléculas do gás injetado perpendicularmente ao feixe (de elétrons) que passa pelo orifício central do anodo. Os íons, na sua maioria produzidos no interior deste "canal" do anodo, são colimados em feixe, acelerados e focalizados pelos eletrodos C, D e E mantidos a tensões convenientes.

Todos estes eletrodos são dispostos em quatro hastas metálicas revestidas com tubos de vidro e espaçados entre eles com espaçadores confeccionados com tubos de vidro em dimensões convenientes. A figura 8 ilustra um exemplo de montagem das placas.

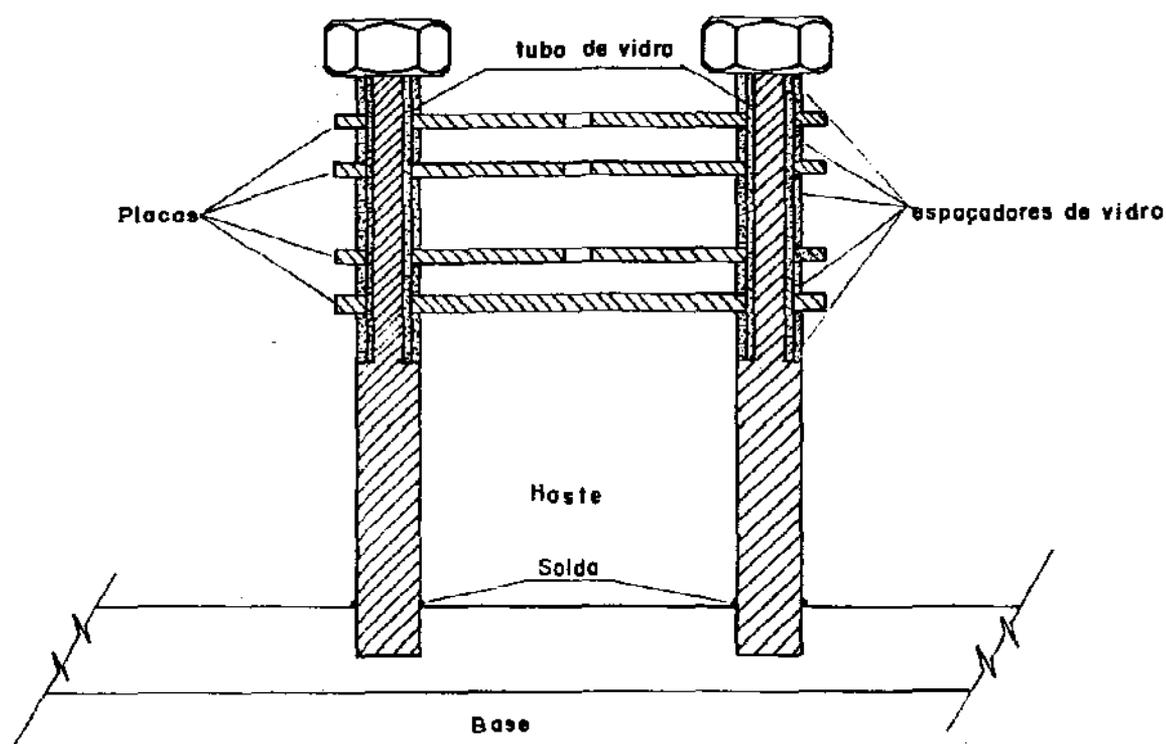


Figura 8 - Montagem das placas, eletricamente isoladas entre si e com as hastes.

A base, as hastes e as placas são todas confeccionadas em aço inoxidável AISI-304.

O catodo de emissão indireta é indicado para os casos em que utiliza-se corrente alternada no filamento. No entanto, quando dispõe-se de fontes de corrente contínua, o catodo pode ser do tipo de emissão direta, ou seja, o próprio filamento constituiu-se num emissor.

O filamento utilizado é uma fita de níquel com 50,0 mm de comprimento, 1,0 mm de largura e 0,02 mm de espessura (é muito comum utilizar-se tungstênio), com as suas superfícies devidamente tratadas com óxido de bário, com o objetivo de reduzir o valor da função trabalho. Dulin (11) descreve em sua obra os detalhes de construção destes catodos.

Estes tipos de catodos são conhecidos como termoiônicos e a corrente de emissão é definida pela equação de Richardson dada por

$$I_e = A_0 T^2 \exp(-E_0/kT), \quad (2)$$

onde  $A_0$  é uma constante característica dependente das propriedades físicas do material e sua qualidade (normalmente o seu valor é da ordem de 60 em metais limpos),  $T$  (K) é a temperatura,  $E_0$  é a função trabalho em eletronsvolts e  $k$  é a constante de Boltzmann ( $8,617 \times 10^{-5}$  eV/K).

A temperatura do filamento, por sua vez depende além da geometria e das propriedades físicas do material, da corrente e tensão no filamento (efeito Joule). Sendo assim, a corrente de emissão  $I_e$  depende da corrente  $I_f$  no filamento.

Para obter-se corrente  $I_e$  da ordem de  $10^{-4}$  A, é necessário fornecer ao filamento corrente da ordem de 6 A à tensão de 6 V.

Os elétrons emitidos pelo catodo são acelerados à uma tensão  $V_{ac}$  entre 70 e 100 Volts, mantida entre o catodo e anodo. Estes valores definem para os elétrons uma energia que representa eficiência máxima de ionização para a maioria dos elementos e compostos (gráfico da figura 9).

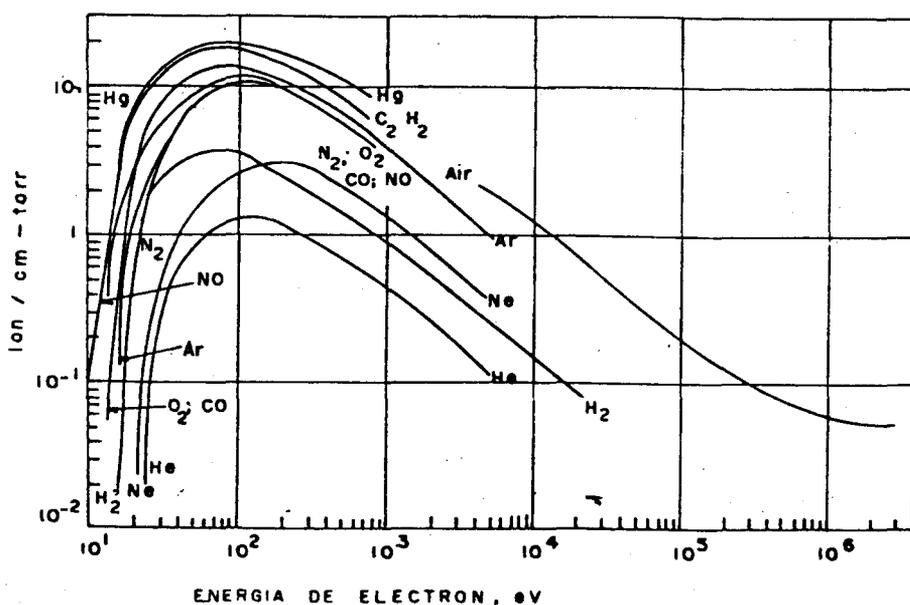


Figura 9 - Gráfico das eficiências de ionização de gases inorgânicos em função das energias dos elétrons.

(Jaeckel, "Allgemeine Vakuumphysik", em Handbuch der Physik; Vol. 12, S. Flugge, Ed., Berlin 1958, pág. 535).

A focalização do feixe de elétrons no "canal" do anodo é obtida com o eletrodo F (ver figura 7) mantida a uma tensão  $V_{fc}$  obtida pela maximização da corrente de ions no coletor.

### IV.3 - Injeção de Gás

Na mesma figura, perpendicularmente ao canal de anodo, está representada a entrada do gás da amostra. A esta entrada é acoplado um sistema de injeção de gás projetado conforme o esquema da figura 10.

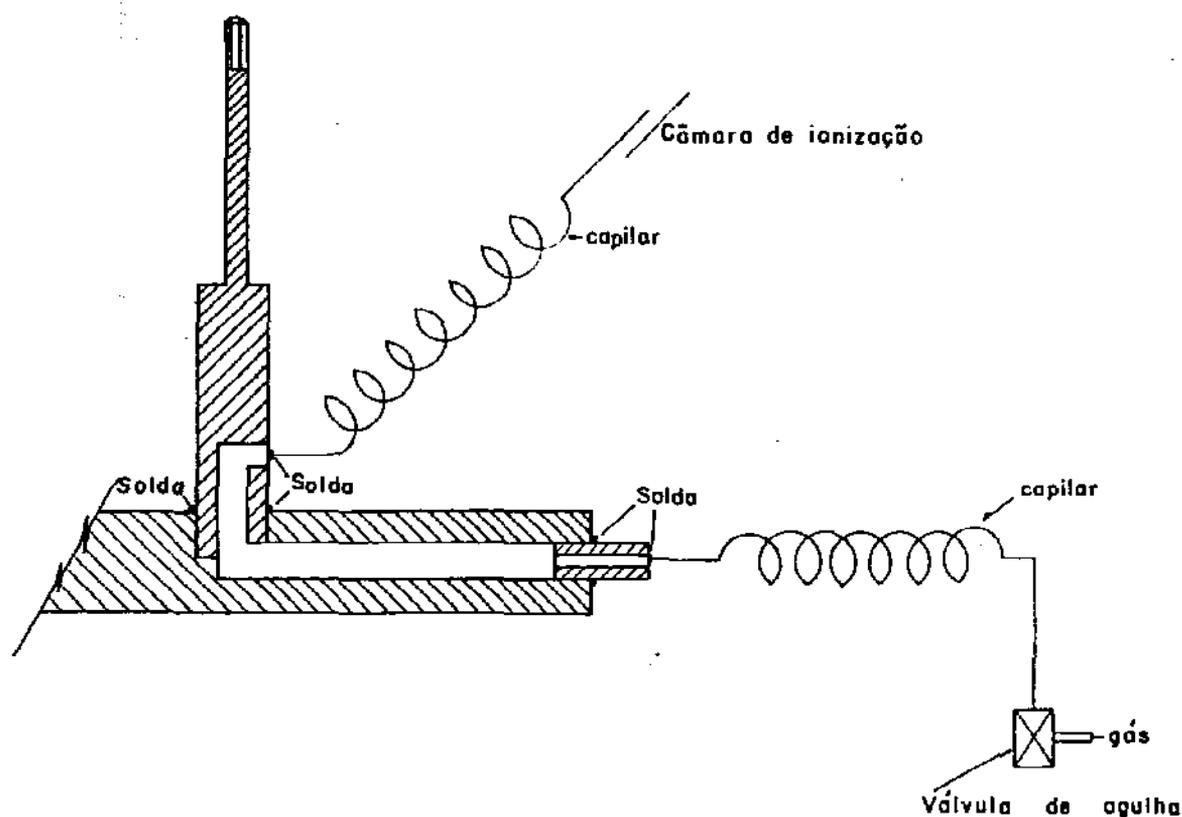


Figura 10 - Sistema de injeção do Gás

Para a construção deste sistema foi utilizada a base de hastes e uma das quatro hastes utilizadas na montagem da fonte de íons.

O capilar é de cobre, do tipo utilizado em sistemas de refrigeração. A sua extensão, relativamente grande, provoca

uma conveniente impedância ao fluxo do gás, simplificando, portanto, o sistema à uma válvula de agulha. O reservatório (figura 11) de gás é mantido a uma pressão entre  $10^{-1}$  e  $10^{-3}$  mm de Hg e sua capacidade é da ordem de 3 litros.

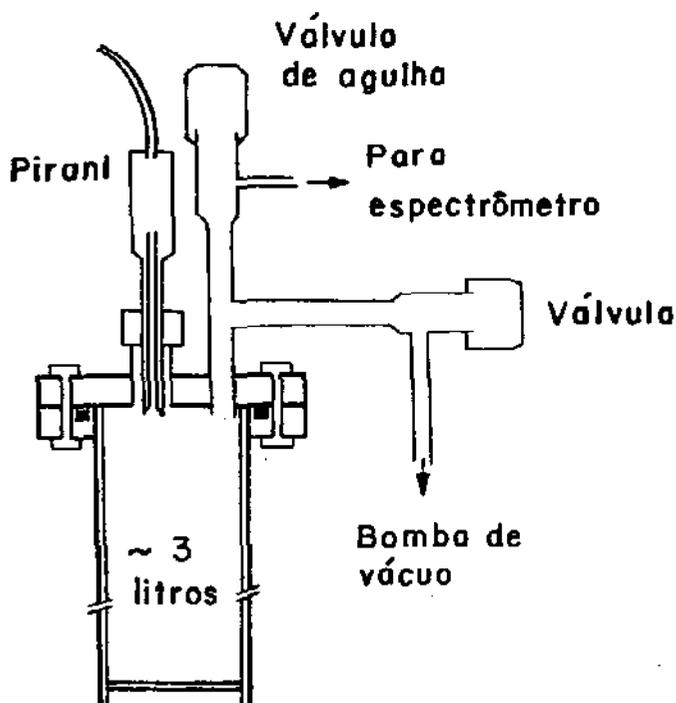


Figura 11 - Reservatório para amostras Gasosas

A não utilização do reservatório com pressão controlada, acarretou deslocamentos na posição (tensão de aceleração linear dos íons) dos picos em repetição de tomada de dados. Portanto, acredita-se que a sua função seja a de evitar uma injeção turbulenta que possa instabilizar os sinais.

#### IV.4 - Extrator de Íons

O impacto de eletrons com as moléculas da amostra injetada ocorre em sua maioria no interior do canal do anodo, e os íons assim formados, parte emigra em direção ao catodo e

a outra em direção à região de aceleração, isto é, entre os elementos C e E da figura 7. O elemento D, em muitos casos, é suprimível, pois, mantido à uma tensão intermediária entre C e E, funciona como focalizador e colimador do feixe de íons, desnecessário devido ao feixe de íons obtido ter, normalmente, um diâmetro relativamente pequeno.

A partir da placa C, os íons percorrem na direção axial pelo centro de um tubo de material ferromagnético até atingir a fenda principal colocada na entrada do campo magnético.

A energia dos íons é definida pela tensão de aceleração mantida entre C e E por um gerador de rampa de 0 a 500 Volts com tempo de subida controlada de acordo com a conveniência.

O elemento C é sempre mantido à tensão zero, portanto, a que varia é a tensão do anodo e do catodo linearmente e simultâneamente.

#### IV.5 - Analizador de Massa

Os íons que ultrapassam a fenda principal penetram no analisador de massa, um setor magnético de  $180^\circ$ , constituído por dois ímãs permanentes de ferrite semicirculares (ímã de auto-falante de 20,0 cm de diâmetro), separados entre si por espaçadores de 6,0 mm e colocados no interior da câmara de vácuo, e que permite um raio médio  $r_m = 69,0$  mm para a trajetória dos íons. A sua intensidade é da ordem de 1580 Gauss.

Nas faces internas do entreferro foram colocadas placas de material ferromagnético na tentativa de uniformizar o

campo magnético. Para o "confinamento" das linhas de campo magnético dispersas também foi montado um dispositivo que fica colocado por fora da câmara, na posição dos ímãs permanentes.

#### IV.6 - Coletor

Os íons, uma vez separados obedecendo a equação 1, e que emergem do analisador de massa através da fenda de resolução, penetram no coletor construído conforme o esquema da figura 12. Este coletor é do tipo Copo de Faraday e que em geometrias diferentes de  $180^\circ$  necessitaria de acessórios (jogo de tensões) para o seu funcionamento. No entanto, no presente caso da geometria de  $180^\circ$ , o coletor fica junto a saída do campo magnético, que por sua vez, substitui totalmente o jogo de tensões, necessário para evitar fugas de elétrons secundários emitidos por bombardeamento de íons nas superfícies metálicas internas do coletor.

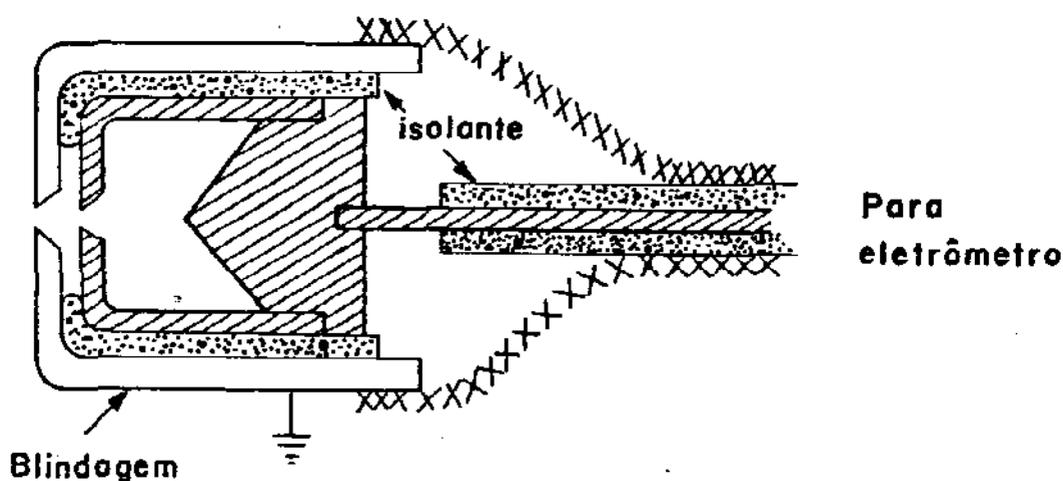


Figura 12 - Coletor

Essencialmente, é uma armadilha com a entrada em fenda e um cone central no seu interior para que se evitem incidências perpendiculares dos íons sobre superfícies metálicas. Assim, os íons colidirão algumas vezes nas paredes internas do coletor até serem neutralizados sem o risco de fuga. O coletor propriamente dito é envolto por um material isolante ("Teflon") e ainda conta com uma blindagem proporcionada por uma capa aterrada.

Os íons são neutralizados no coletor e este sinal elétrico é enviado para um eletrômetro (entre  $10^{-12}$  e  $10^{-13}$  A). Uma vez amplificado, os sinais são registrados em forma de gráficos (x - t) que vem a ser os espectros, pois, cada tempo representa uma tensão de aceleração linear dos íons.

A constante de tempo do gerador de rampa é muito importante, pois, a resposta do registrador é lenta.

O gerador de rampa foi desenvolvido no laboratório conforme o esquema da figura 13. Os demais equipamentos periféricos, tais como, a bomba de vácuo mecânica, a difusora, os medidores de vácuo Pirani e Penning, a fonte de tensão 0 - 120 V, a fonte de corrente 0 - 10 A, o eletrômetro, o registrador x - t e outros, foram utilizados os que se encontravam disponíveis no laboratório.

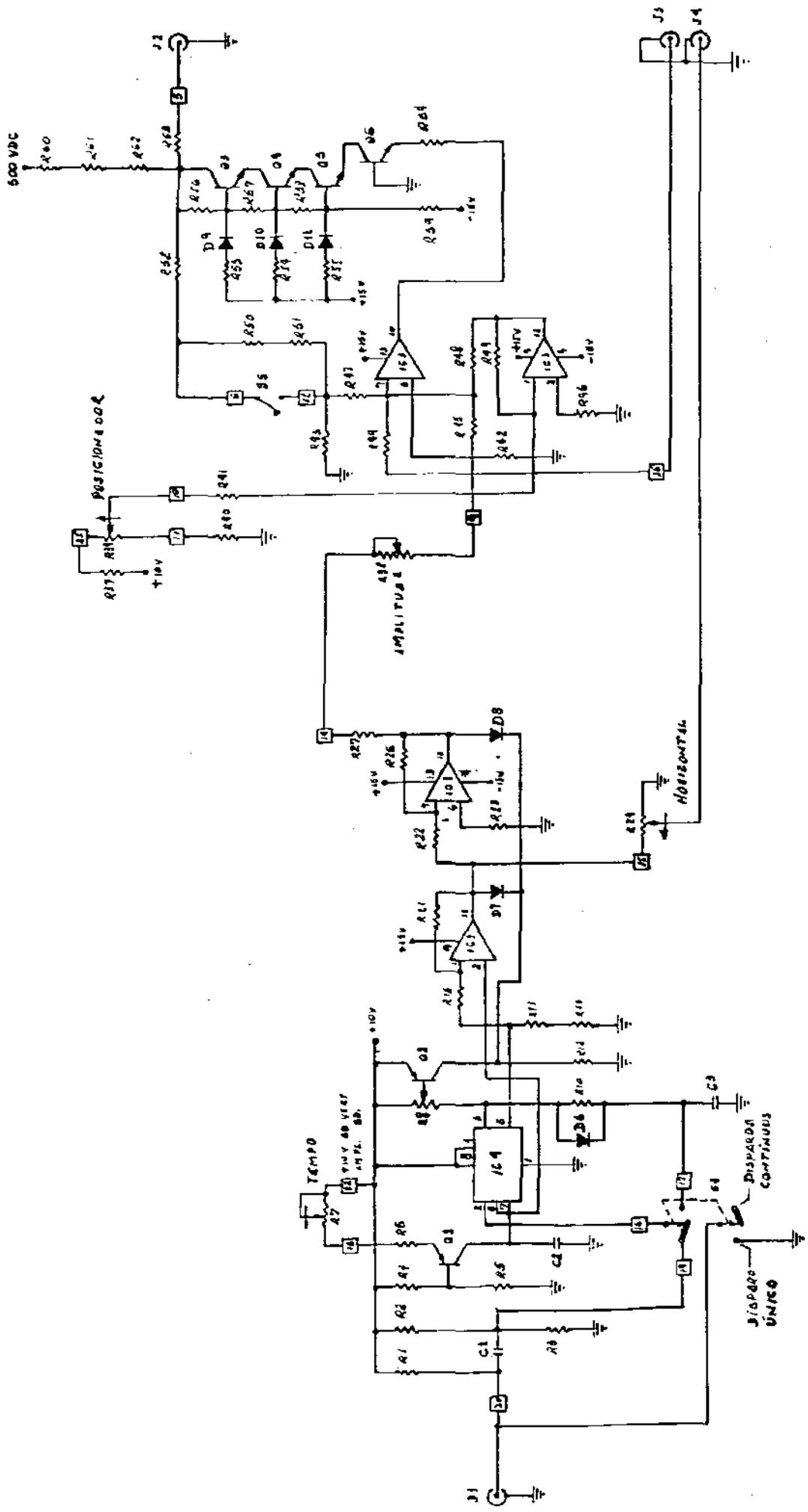


Figura 13 - Esquema do gerador de rampa

## CAPÍTULO V

## OPERAÇÃO

Para a operação do Espectrômetro de Massa foi exigido um perfeito alinhamento entre a fonte de íons, o analisador de massa e o coletor, de tal forma que, a linha do feixe de íons na fonte e o plano do semicírculo descrito no interior do analisador sejam coplanares; e ainda, que a fenda de resolução, o centro do semicírculo descrito no analisador e a fenda principal sejam colineares, garantida a perpendicularidade entre o feixe de íons incidente na entrada do analisador e o campo magnético. Estas operações de ajustes mecânicos, de décimos de milímetros em extensões de dezenas de centímetros mais os ajustes dos parâmetros elétricos da fonte de íons foram de uma dificuldade indescritível.

A montagem final da parte mecânica segue o esquema da figura 3. Inicialmente faz-se um pré-vácuo, em todo o sistema, da ordem de  $10^{-3}$  Torr com a bomba mecânica. Em seguida, aciona-se a bomba de difusão para alto vácuo que leva algumas dezenas de minutos para se atingir na câmara do espectrômetro pressões da ordem de  $10^{-6}$  Torr.

Para a operação propriamente dita, é necessário que seja montado todos os equipamentos periféricos conforme mostra o esquema da figura 14 e fotografia 2.

A ordem do procedimento começa com a carga no filamento, com a passagem de corrente da ordem de 6 A a uma tensão de 6 volts. Em pré-testes, a esta potência, o filamento emitiu uma corrente útil da ordem de  $10^{-4}$  A.

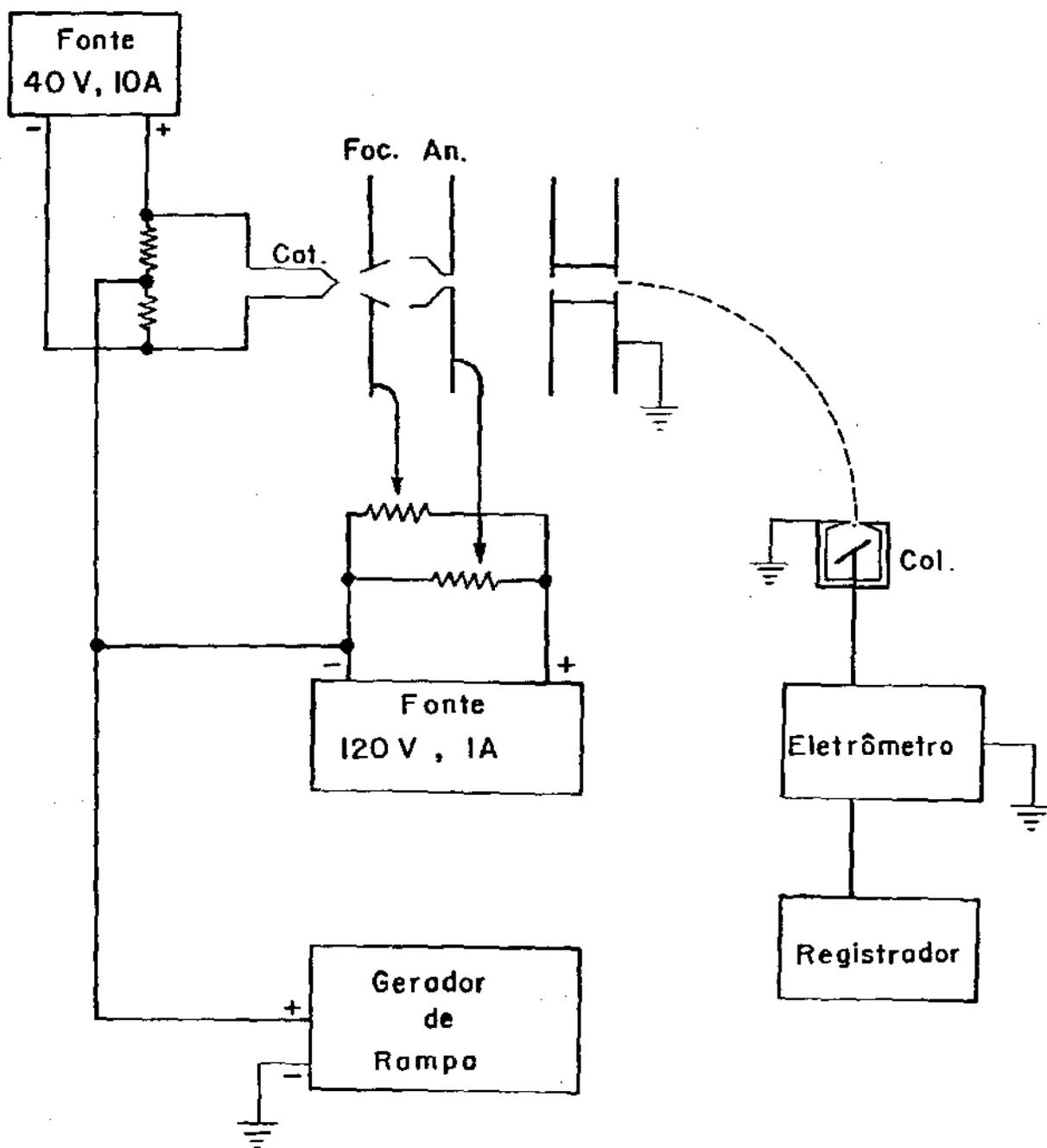


Figura 14 - Esquema elétrico para operação do Espectrômetro de Massa.

O ajuste da tensão  $U_{fc}$  de focalização dos elétrons não é automático e nem é um valor constante. É necessário que se ajuste manualmente a um valor ótimo, em termos de produção de íons, para cada substância em análise, com o auxílio do eletrômetro.

O gás é injetado com um controle de válvula de agulha de tal forma que, a alteração de pressão seja levemente perceptível no comando elétrico do medidor de vácuo Penning.

Determina-se o valor da tensão de aceleração  $V_{ac}$  dos elétrons em torno de 70 Volts e aciona-se o gerador de tensão para promover a varredura. Quando a tensão de aceleração dos íons, fornecida pelo gerador de rampa, atingir um determinado valor, que se faça corresponder a uma determinada massa de íons segundo a equação 1, o eletrômetro acusará um "pico". Tal "pico" nada mais é do que o espectro daquele íon que se neutraliza no coletor. Este sinal, então é simultaneamente graficado pelo registrador (x - t). Naturalmente, devido as características rudimentares do equipamento, para se chegar a este procedimento, a operação exigiu uma cuidadosa e exaustiva calibração. Um aspecto que acarretou graves problemas nos espectros obtidos foi a instabilidade da pressão interna da câmara. Foi necessário uma espera de 30 minutos para que o vácuo estabilizasse e para isso, a armadilha de Nitrogênio líquido é imprescindível.

Na etapa de ajustes de parâmetros que implicavam na abertura da câmara, o problema de vácuo foi mais sensível.

Uma vez em condições de operação, o único parâmetro a ser ajustado, de acordo com o íon em análise, é a ten-

são de focalização  $V_{fc}$  dos elétrons.

A varredura de tensão ficou limitado para 16 u.m.a.  
a 44 u.m.a.

## CAPÍTULO VI

## RESOLUÇÃO

A qualidade dos espectros obtidos é definida de acordo com a resolução do equipamento construído e a ocorrência ou não de possíveis aberrações.

Em aplicações práticas da regra de Barber, não são raras a ocorrência de aberrações. Quando as direções iniciais dos íons não são homogêneas, aberrações do tipo angular (ou esférica) podem ocorrer.

Caso a dispersão angular nas direções iniciais dos íons for um determinado valor  $\alpha$ , a diferença do ponto de focalização real e o esperado (coletor) é dada por  $2r(1 - \cos \alpha)$ , onde  $r$  é o raio do arco de circunferência descrita pelos íons no interior do analisador de massa. É evidente que, promovendo-se a varredura, o feixe incide em algum momento sobre o coletor, mas, em um momento em que o feixe apresenta um certo diâmetro, muito maior do que o ponto de focalização. A consequência deste fato é o alargamento do pico obtido, prejudicando sensivelmente a resolução.

Outro tipo de aberração é a cromática. É conhecida também como aberração de energia, pois, é devida a não homogeneidade de energias dos íons. É um problema intrínseco de construção de fontes que, como pode ser verificado na tabela 1, sempre apresentam um maior ou menor grau de dispersão de energia.

O poder de resolução, ou simplesmente, RESOLUÇÃO de um espectrômetro de massa, é a medida de sua qualificação pa

ra separar e identificar íons de massas levemente diferentes.

O pico identificado como sendo correspondente à molécula de CO com 28 u.m.a., conta em certos casos, com uma contribuição de íons moleculares de N<sub>2</sub>, nominalmente também com 28 u.m.a., mas que efetivamente distinguem-se por uma diferença de massas por apenas 0,00285 unidades de massa atômica.

A presença do nitrogênio, exceto em casos que mereceram cuidados especiais, é admitida devido ao gás residual que participa em todos os processos aos quais são submetidos os materiais da amostra.

A separação e identificação de CO de N<sub>2</sub> exige equipamentos com resolução maior do que 2500, considerada alta. No entanto, existem casos em que são exigidas altíssimas resoluções na separação de <sup>12</sup>C<sub>20</sub>H<sub>36</sub><sup>14</sup>N de <sup>12</sup>C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>, cuja diferença de massas é de 0,013 u.m.a..

Esta resolução pode ser avaliada teoricamente através dos parâmetros do espectrômetro com setor magnético, de focalização simples ou duplo, pela equação:

$$R = M/\Delta M = 1/((S_1 + S_2)/r_m + \Delta K/K). \quad (3)$$

Nesta equação, S<sub>1</sub> e S<sub>2</sub> são respectivamente, as larguras das fendas PRINCIPAL (da fonte) e de RESOLUÇÃO (do detetor). O termo r<sub>m</sub> é o raio médio do arco de circunferência descrito pelos íons durante a deflexão, K é a energia e ΔK é a dispersão da energia.

Um instrumento com r<sub>m</sub> = 70 mm, S<sub>1</sub> = S<sub>2</sub> = 0,2 mm e

$\Delta K/K = 0,005$  tem uma resolução de 110.

A resolução de um espectrógrafo de massa também pode ser avaliada pela mesma fórmula fazendo  $S_2 = 0$ .

A conclusão mais importante sobre a resolução é que independe da massa e também do ângulo de deflexão, possibilitando estender a validade da equação 3 até para instrumentos com analisadores cicloidais.

Embora existam vários critérios para a definição de resolução, o mais frequentemente utilizado na prática é o da definição pela largura em Y% da altura total de um pico isolado de um espectro de massa. Por este critério, a resolução R é definida como sendo:

$$R = M/\Delta M, \quad (4)$$

onde, M é a massa dos íons correspondentes ao pico e  $\Delta M$  é a largura do pico a nível de Y% da altura total, ambas dadas em unidades de massa atômica.

Este critério é equivalente ao da definição pelo percentual do vale entre dois picos adjacentes de mesma altura. Em ambos, este percentual varia de 1 a 5, mas normalmente, o de maior aceitação é o de  $Y = 5$ .

Dos espectros obtidos, a resolução do espectrômetro determinada pelo critério prático é da ordem de 30, abaixo do previsto pela equação 3 em 110 quando supunha-se que  $\Delta K/K = 0,05$ , sendo  $\Delta K = 1$  e  $V$  e  $K = 200$  e  $V$ .

Para este valor, o fator dispersão de energia dos íons é da ordem de 8 eVs, muito acima do esperado. A solução é

ã reconstrução da fonte de íons (resultado duvidoso) ou então operação com energia  $K$  dos íons em valores consideravelmente maiores, o que acarretaria o desenvolvimento de eletroímã adequado.

As figuras 15, 16, 17 mostram respectivamente espectros obtidos para  $^{14}\text{N}_2^+$  em diferentes fases do experimento. A figura 15, a resolução ainda era muito pobre, porém, as seguintes já são mais aceitáveis, embora ainda não separe  $^{14}\text{N}_2^+$  do  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ . Os íons  $^{14}\text{N}_2^+$  e  $^{16}\text{O}_2^+$  são perfeitamente identificáveis.

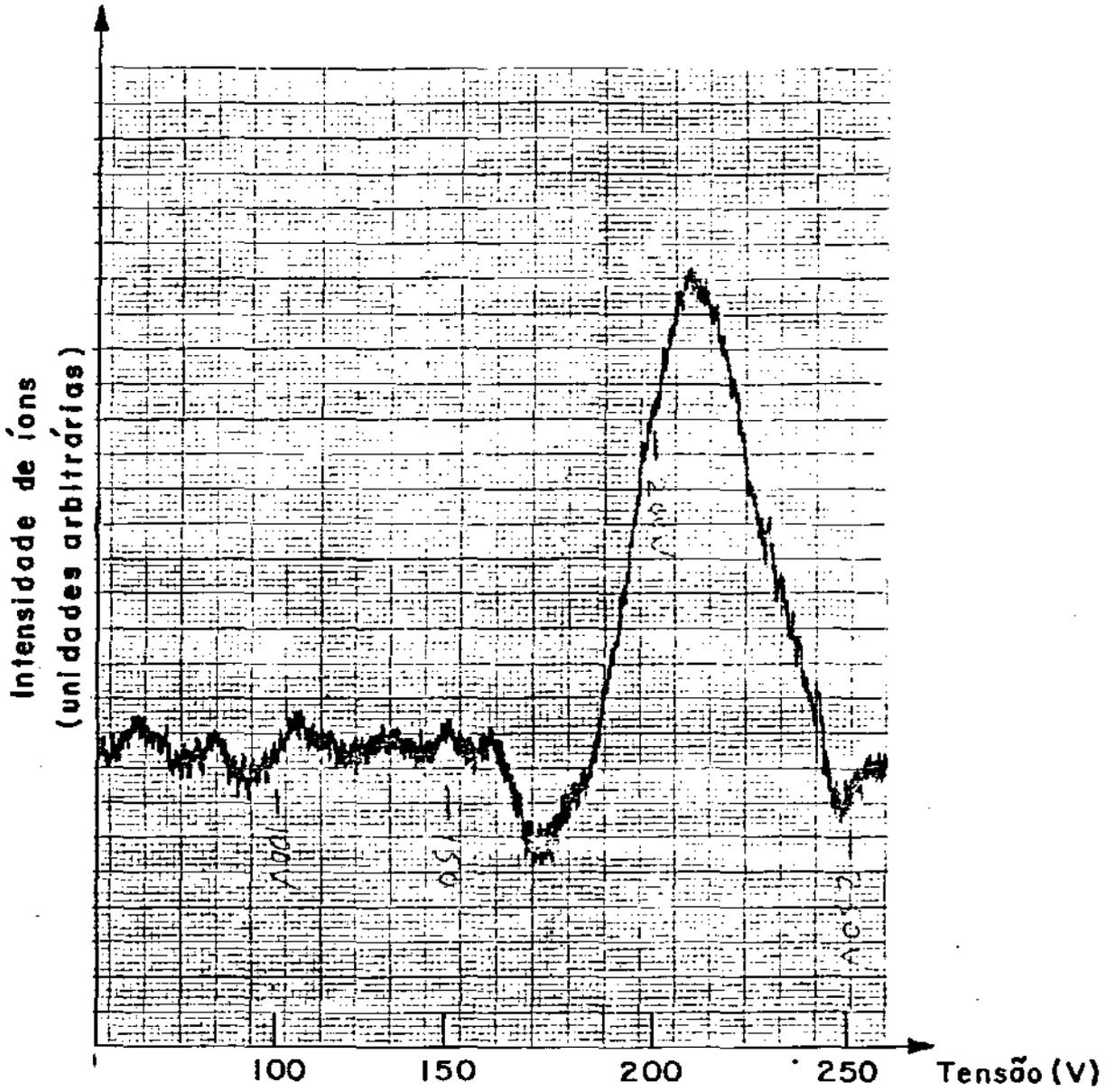


Figura 15 - Espectro de Nitrogênio com resolução pobre

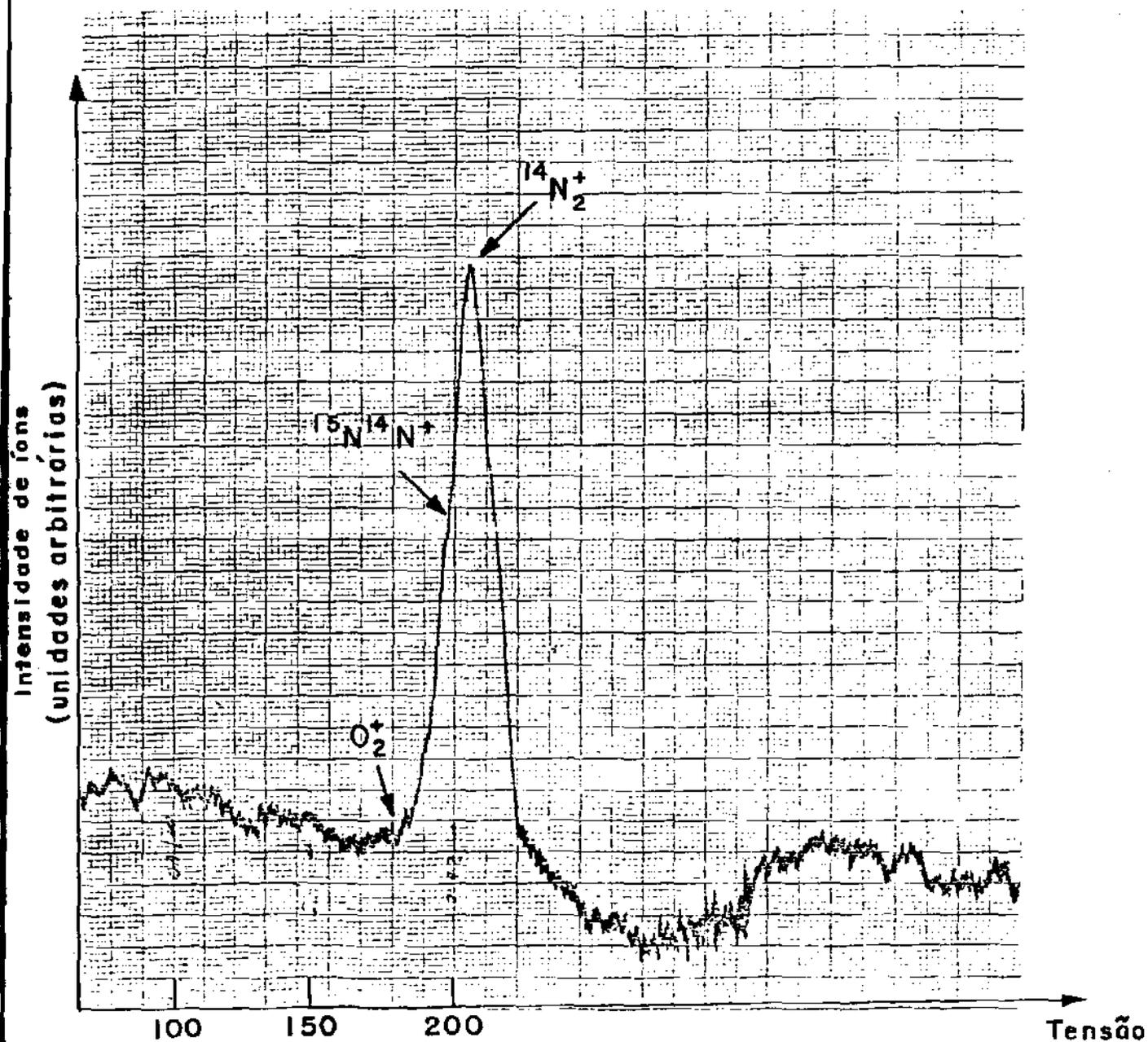


Figura 16 - Espectro de Nitrogênio com resolução melhorada

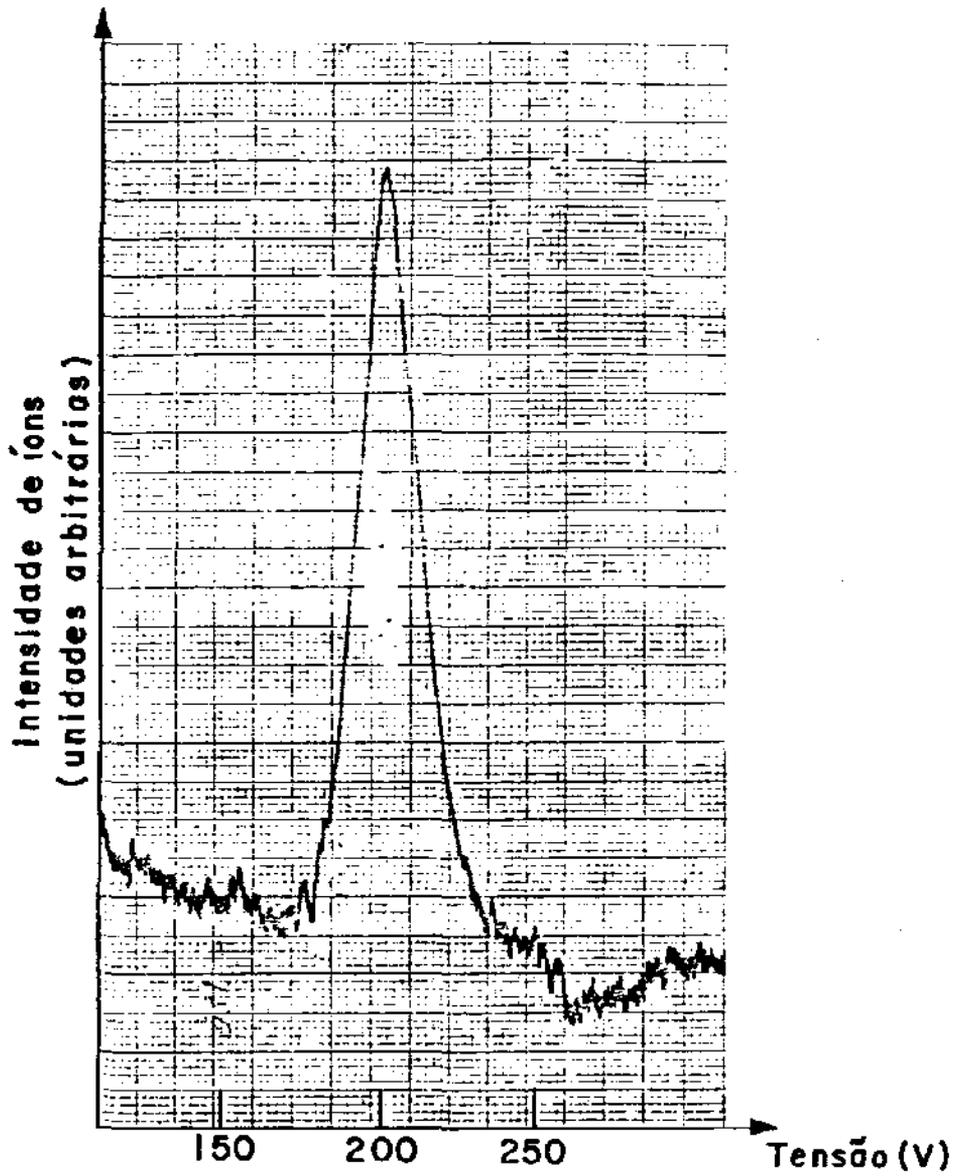


Figura 16 - Repetição do Espectro da figura 16.

## CAPÍTULO VI

## CONCLUSÃO

Foi projetado e construído um espectrômetro de massa, de baixo custo, para análises de alguns gases e líquidos voláteis com o objetivo de verificar a sua viabilidade de industrialização, com os recursos disponíveis no país.

Pode-se afirmar que, apenas alguns poucos componentes para alto vácuo devem ser ainda desenvolvidos e fabricados aqui no Brasil, tais como, passantes e válvulas de alto vácuo. Em escala de laboratório, estes componentes podem ser improvisados, mas numa produção em série, é essencial o emprego de componentes confiáveis, compactos e à prova de uso grosseiro.

Além disso, a disponibilidade de nitrogênio líquido limitada à poucas localidades do país, constituiu-se em obstáculos para a difusão de equipamentos que necessitam de alto vácuo para a sua operação, como é o caso de um espectrômetro de massa. Este problema específico pode ser resolvido de diversas maneiras, mas a solução mais econômica e tecnologicamente importante é o desenvolvimento e fabricação de bombas turbo moleculares nacionais. Estes equipamentos caracterizam-se pela produção de alto vácuo mecanicamente, isento de contaminantes.

Quanto aos espectros obtidos, a resolução do espectrômetro de massa construído ficou aquém do que se esperava, ou seja, do valor previsto teoricamente pela equação 3, quando supunha-se a dispersão de energia dos íons da ordem de 0,1 eV

previsto por Spezeski e seus coautores. No entanto, o aparelho deixou evidente que é possível fazer identificações dos íons separados e que, sanadas as causas dos problemas, ele funcionará a contento. O fato mais importante é que sabemos dos problemas e como resolvê-los. Os obstáculos que aqui e agora se apresentam é mais de ordem financeira e de tempo.

As causas da resolução baixa podem ser atribuídas à aberrações angulares, mas, muito mais à dispersão da energia dos íons (aberração cromática) que afetam diretamente como pode ser visto na equação. Este problema pode ser minimizado trabalhando-se com a energia  $K$  dos íons, em valores mais elevados. No entanto, a operação envolve campos magnéticos maiores e, este fato, exigiria tempo e custos elevados para desenvolver um eletroímã adequado e reformulação da geometria da câmara do espectrômetro de massa.

Desta forma, não descartando as execuções posteriores de melhoramentos no aparelho, para efeito de dissertação de mestrado, consideramos o projeto terminado.

Finalmente, acreditamos ser importante salientar que o trabalho desenvolvido na construção do espectrômetro de massa proporcionou uma grande oportunidade de se adquirir uma excelente experiência prática em Física Experimental, principalmente num país como o nosso onde a infra-estrutura deixa a desejar, exceto em alguns poucos lugares privilegiados.

A experiência adquirida em tecnologia de alto vácuo tem sido muito útil no desenvolvimento de outros projetos como a construção de uma bomba difusora de FEIS - UNESP.

Os trabalhos com elétrons e íons, assim como com a

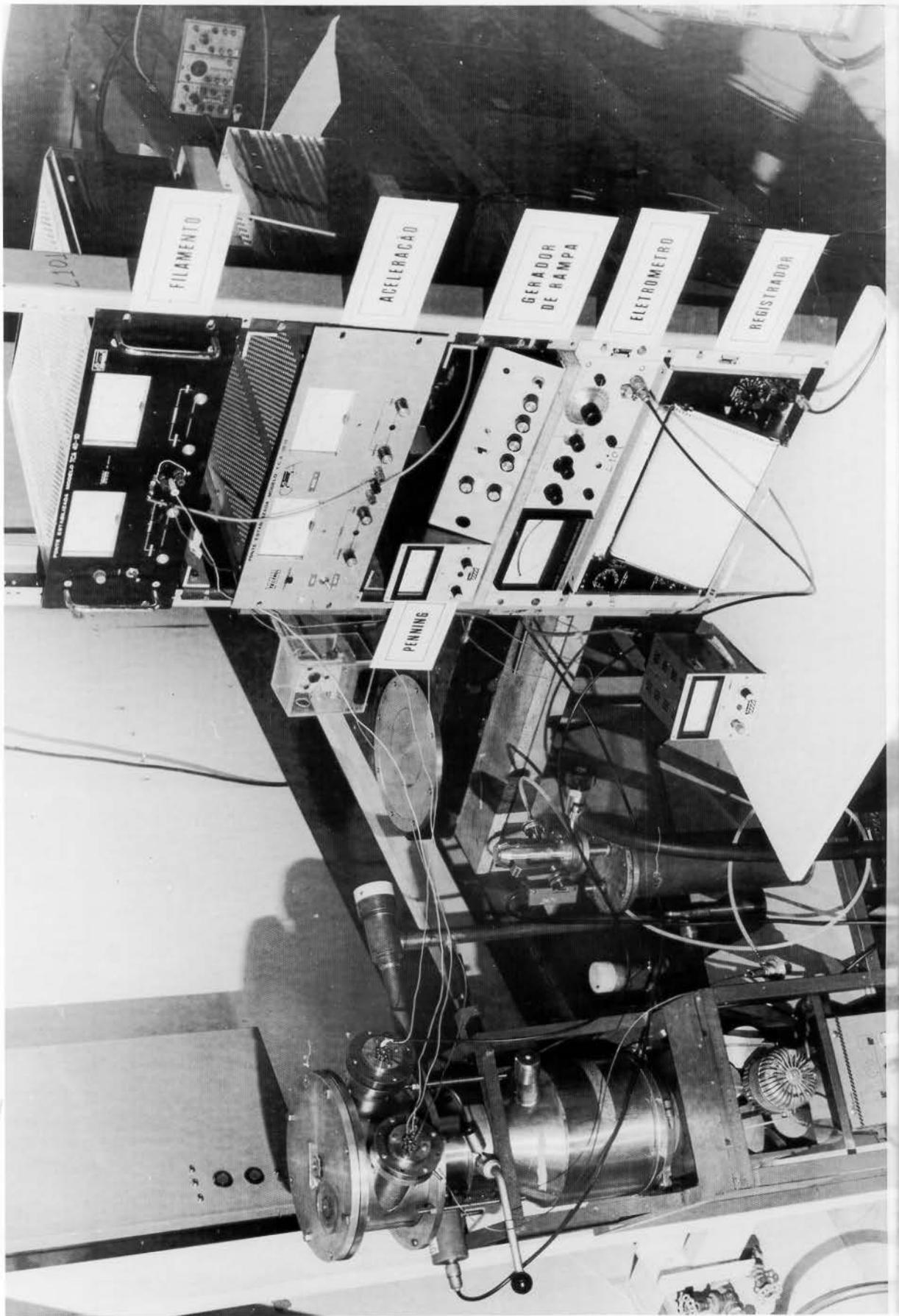
sua óptica foram de extrema utilidade, pois no momento estou iniciando o desenvolvimento de pesquisas em espalhamento elétron-molécula e elétron-átomo que constituem o essencial do plano trienal 1984 - 1986 para o exercício de docência na instituição acima citada, onde a infra-estrutura é precaríssima.

Toda esta experiência vivida em trabalhos de laboratório, provavelmente será de extrema utilidade na construção de novos instrumentos essenciais em pesquisas científicas e tecnológicas, não somente na instituição onde encontro-me atualmente a serviço. Vale ressaltar que esta importância está amplamente analisada pelo recente PADCT no Programa de Instrumentação.

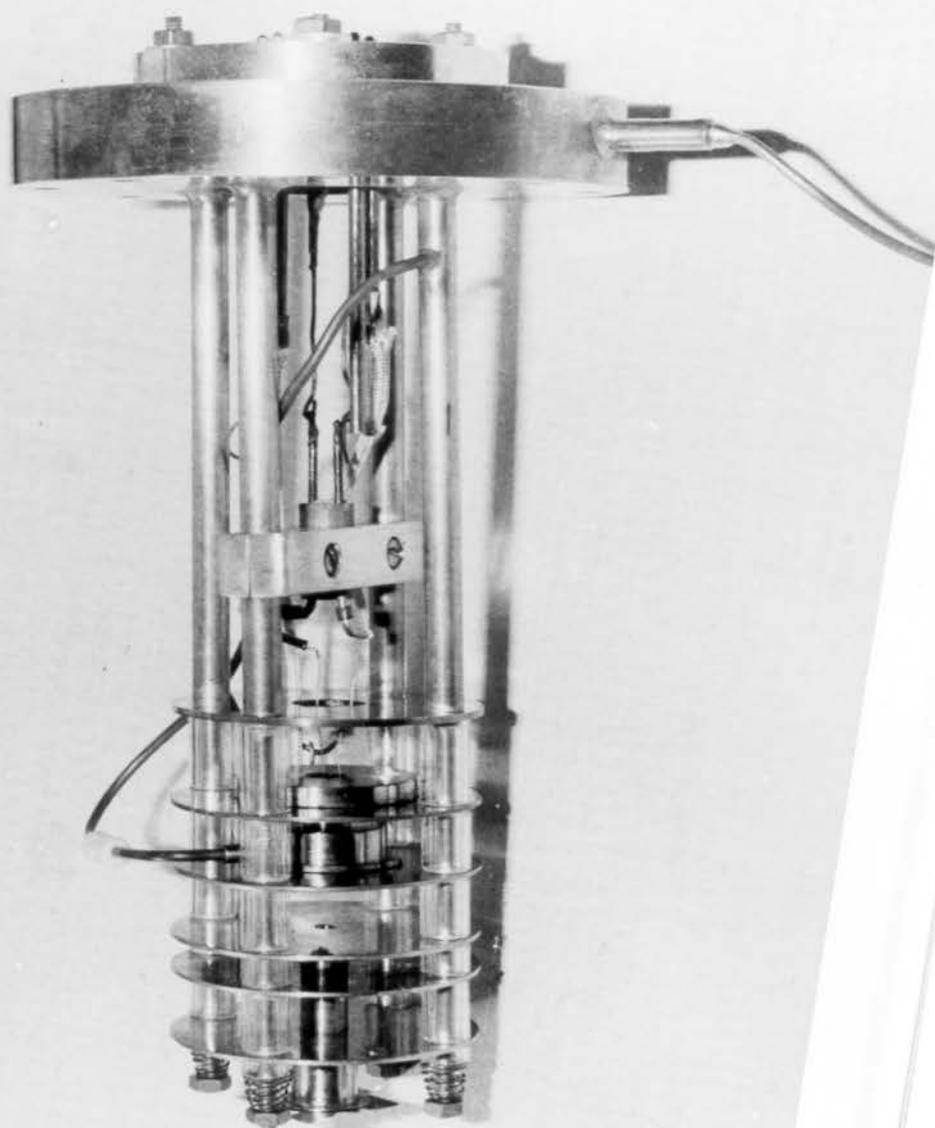
## BIBLIOGRAFIA

1. ASTON, F. W., Mass Spectra and Isotopes, Arnold, London, 1942.
2. BAINBRIDGE, K.T., Phys. Rev., 43, 103 e 1056, 1933.
3. BAINBRIDGE, K. T., Phys. Rev., 44, 123, 1933.
4. BARBER, N. F., Proc. Leeds Phil. Soc. Sci Sec., 2, 427,, 1933.
5. BLEAKNEY, W., e J. A. Hiplle, Phys. Rev., 53, 521, 1938.
6. CARTAN, L., J. Phys. Radium, 8, 483, 1937.
7. DEMPSTER, A. J., Phys. Rev., 11, 316, 1918.
8. DEMPSTER, A. J., Phys. Rev., 18, 415, 1921
9. DEMPSTER, A. J., Phys. Rev., 20, 631, 1922.
10. DEMPSTER, A. J., Proc. Am. Phil. Soc., 75, 755, 1935.
11. DULIN, V. N., "Electron Devices", Trad. A. Kuznetsov, MIR Publishers, Moscow, 1977.
12. GRIVET, P., "Electron Optics", Pergamon Press Ltda., 1972, Vol. 1.
13. HERZOG, R., Z. Physik, 89, 447, 1934.
14. MARCLEY, R. G., Am. J. Physics, 28, 418, 1960.
15. NIER, A. O., Rev. Sci. Instr., 11, 212, 1940.
16. NIER, A. O., Rev. Sci. Instr., 18, 398, 1947.
17. NIER. A. O., Rev. Sci. Instr., 18, 294, 1947.
18. PAUL, W., e H. Steinwedel, Z. Naturforsch., 8a, 448, 1953;

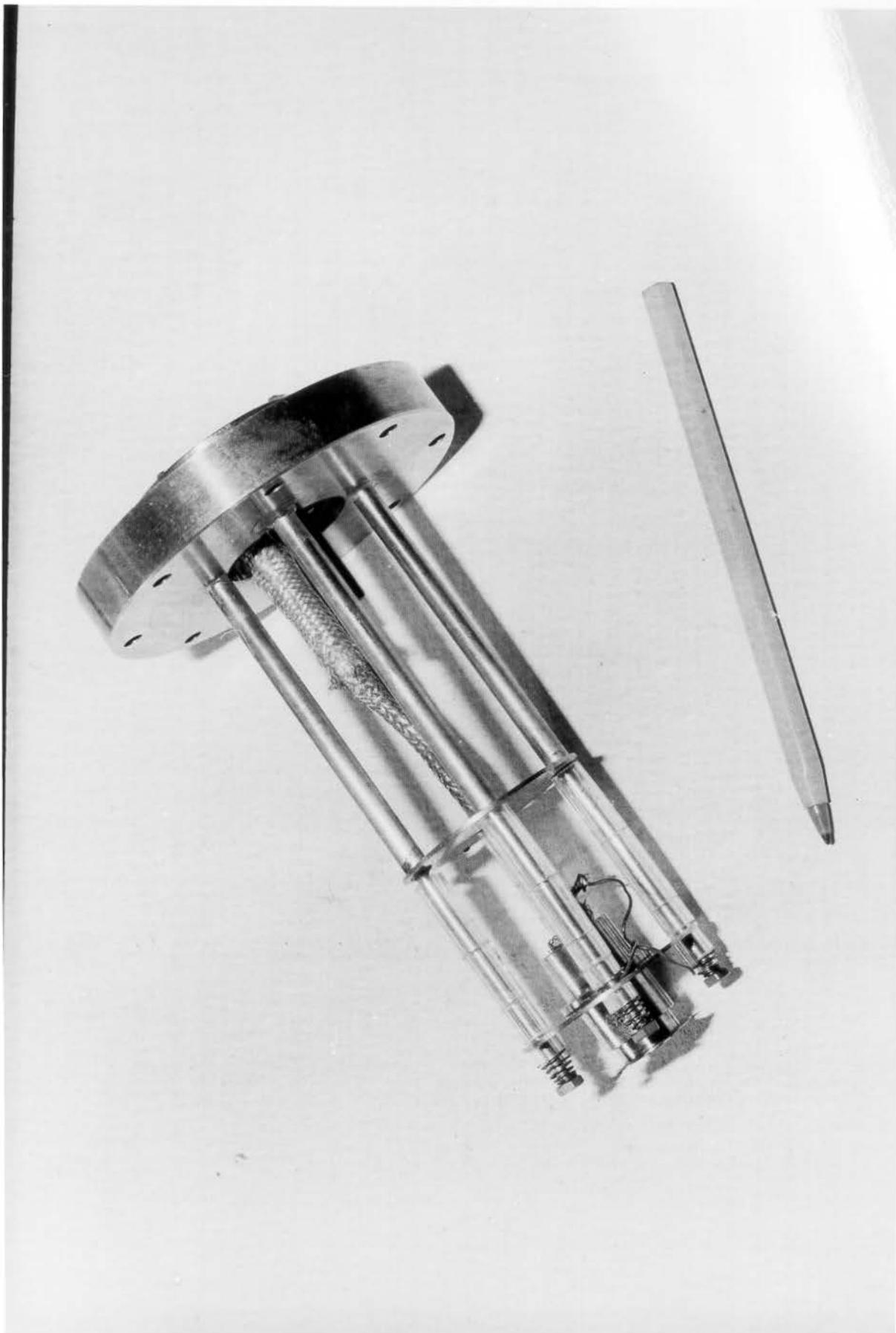
- PAUL, W., e H. Haether, Z. Physik, 140, 262, 1955; PAUL, W., e H. P. Reinhard, U. von Zahn, Z. Physik, 152, 143, 1958.
19. PIERCE, J. R., "Theory and Design of Electron Beams", Van Nostrand, New York, 1954.
20. ROBINSON, C. F., e L. G. Hall, Rev. Sci. Introd., 27, 504, 1956.
21. ROBOZ, J., "Introduction to Mass Spectrometry - Instrumentation and Techniques" USA, 1968.
22. SPEZESKI, J. J., G. A. Ruff, e W. H. Wing, Rev. Sci.Introd., 49 (9), 1327, 1978.
23. STEPHENS, W. E., Phys. Rev., 45, 513, 1934.
24. THOMSON, J. J., "Rays of Positive Electricity and Their Application to Chemical Analyses, Green & Co., London, 1913.
25. ZAHN, U. von, Rev. Sci. Instr., 34, 1, 1963.



Fotografia 1



Fotografia 2 - Fonte de íons



Fotografia 3 - Coletor