

## 132. Massenspektrometer für chemische Anwendungen

von Ernst Schumacher

Herrn Prof. Dr. P. KARRER zum 70. Geburtstag gewidmet

(24. IV. 59)

Im folgenden wird über Aufbau, Anwendungsbereich und Funktionsweise eines erster Ordnung richtungsfokussierenden Massenspektrometers mit homogenem 60°-Sektor-Magnetfeld und 20 cm Radius berichtet. Das Instrument ist für chemische Fragestellungen gebaut und kann mit wenigen Handgriffen u. a. für die folgenden Zwecke eingerichtet werden: Isotopen- und quantitative Analyse von festen Stoffen im Mikro- bis Pico-gramm-Bereich durch Oberflächenionisation; Präzisionsmessung von kleinen Isotopeneffekten an Gasen und Dämpfen mit einem Doppel-Speisungs- und Auffänger-System; Isotopenhäufigkeitsmessung und Fragmentierungsstudien an Gasen durch Elektronenstoss- und Feld-Ionisation; Hochtemperaturuntersuchungen mit Ofenquellen. Diesen Anwendungen entsprechend ist das Auflösungsvermögen durch Veränderung des Auffängerspaltens einstellbar bis etwa  $m/\Delta m = 500$ . Für die Analyse von Picogrammproben kann ein Elektronenvervielfacher-Auffänger eingebaut werden, was zur Wahl eines 60°-Sektor-Magnetfeldes geführt hat. Das ganze Vakuumsystem ist bis auf 400° ausheizbar.

**1. Mechanischer Teil.** – Fig. 1 zeigt eine Übersicht des mechanischen Teiles, bestehend aus dem Analysatorrohr (1) mit den Hauben für die Ionenoptik (unten) und das Auffängersystem (oben), dem leicht verschiebbaren Magneten (2) und dem Vakuumsystem (3). Ein Rahmen aus verschweissten Antikorodal-Profilen trägt diese Einrichtungen in gut zugänglicher Weise und erlaubt eine genaue mechanische Justierung des Analysator-Magnet-Systems.

11. *Analysatorrohr.* Rohr, Hauben und Flansche bestehen aus Inconel. Diese rostfreie Hochnickellegierung erweist sich u. a. wegen des fast völligen Fehlens von Aufladungserscheinungen bei Ionenbeschuss der Oberfläche ganz besonders geeignet<sup>1)2)</sup>. Das innen polierte, nahtlos gezogene Rohr von 47,5 × 50,8 mm wird mit Vakuumöl auf den Druck von ca. 220 Atm. gefüllt und in einer Biegelehre unter dem Radius von 20 cm um den Winkel von ca. 67° abgelenkt. Nach Ergänzung des Öldrucks auf 220 Atm. wird in einer Presslehre das Mittelstück des Rohres auf 19 mm zusammengequetscht, wodurch sich planparallele flache Wände und ein Ablenkwinkel von 60° ausbilden. Nach dem Richten der Rohrenden auf der Richtbank werden Rohr, Flansche, Ansatzstücke für die Hauben und für die Vakuumleitungen auf einer präzisen Schweisslehre in einem Arbeitsgang mit Argonarc zusammengeschweisst<sup>3)</sup>. Alle Schweissnähte sind, wenn immer möglich, auf der Vakuumseite ausgeführt. Ionenquellen- und Auffänger-Hauben schweisst man auf die gleiche Weise aus polierten Inconel-Rohren und -Flanschen zusammen. Die elektrischen Zuführungen bestehen aus Kovaranglasungen<sup>4)</sup>, die jeweils 4 oder 7 Molybdändurchführungen tragen und an gedrückte Inconelrohre geschweisst sind, so dass die Glasteile nirgends direkt berührt werden können. Die Ionenquellenhauben tragen 14 0,5-mm- und 4 1-mm-, die Auffängerhaube 7 0,5-mm- und 2 hochisolierte 1-mm-Durchführungen.

<sup>1)</sup> Zu dieser Frage und zu vielen anderen Material- und technischen Fragen vgl. M. G. INGRAM & R. J. HAYDEN: Handbook on Mass-Spectroscopy, Nuclear Science Series Rep. No. 14 (1954).

<sup>2)</sup> Inconelrohre, Platten, Stäbe und Draht sind von NICKEL CONTOR, Zürich, geliefert worden.

<sup>3)</sup> Die Schweissarbeit wurde von den Firmen ESCHER-WYSS A.G., Zürich, sowie BERTRAMS A.G., Basel, ausgeführt.

<sup>4)</sup> Ausgeführt von der Glasbläserei R. NIEDERER, Zürich.

Die Flansche werden mit Dichtungen aus 0,6 mm weichgeglühtem Golddraht in präzise gearbeiteten polierten, rechteckigen Nuten vakuumdicht und ausheizbar verschraubt. Alle Einzelteile des Vakuumsystems sind nach einer bereits publizierten Methode<sup>5)</sup> auf Lecks abgesucht und, wenn nötig, überschweisst worden. Bei mehreren Schweissnähten konnten nach einiger Zeit Risse entdeckt werden, die wahrscheinlich auf zu sparsame Argonverwendung oder Benützung von überschwellig Sauerstoff enthaltendem Argon beim Schweißen zurückzuführen sind. Nach Abdrehen und Neuüberschweissen war der Mangel in den meisten Fällen behoben. Kovar-Inconel-Schweissnähte mussten bei besonders dünnen Kovarrohren derart ausgeführt werden, dass das Kovar beidseitig von Inconel eingefasst wurde. Der Anschluss der Glas-Hg-Diffusionspumpen geschieht durch Kovaranglasungen.

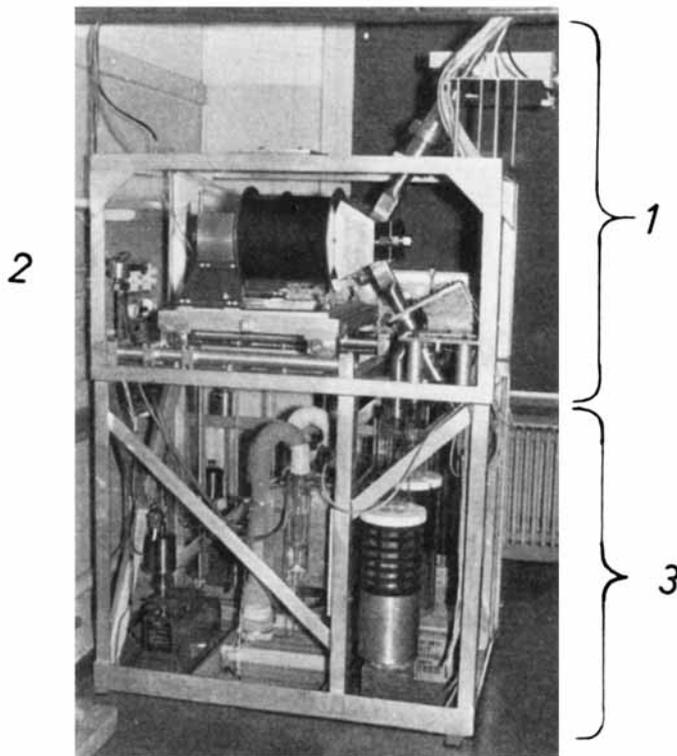


Fig. 1. Übersichtsbild des Massenspektrometers

(1) Analysatorrohr mit Ionenoptik (unten) und Auffängersystem (oben); (2) Magnet;  
(3) Vakuumsystem

Der Aufbau des Analysatorrohres im Antikorodalrahmen ist aus Fig. 2 ersichtlich. Durch die untere Halterung, die ungefähr im Schwerpunkt des Systems angreift, werden Höhe und Winkel in bezug auf die Polschuhe des Magneten eingestellt. Die obere Halterung trägt nicht, sondern fixiert lediglich die Lage des Quetschteiles in der Medianebene des Luftspaltes des Magneten. Sie lässt Streckbewegungen des Rohres zu, wie sie bei kräftigem Ausheizen entstehen. Der senkrechte Aufbau des Analysators wird im Hinblick auf das Füllen mit Helium gewählt, wenn die Ionenquellenhaube unten zum Austausch der Ionenoptik oder der Oberflächen-Ionisationsköpfe geöffnet werden muss. Dadurch kommt lediglich der ohnehin stets unter erhöhter Temperatur betriebene Ionenquellenteil mit (verdünnter) Luft in Berührung, während z. B. der Auffängerteil mit dem Silber-Magnesium-Elektronen-Vervielfacher nur unter He-Atmosphäre steht. Ausserdem beträgt die Auspumpzeit bis zu einem Druck unter  $10^{-8}$  Torr nach He-Füllung nur 2 Std.

<sup>5)</sup> E. SCHUMACHER, *Chimia* **12**, 245 (1958).

12. *Magnet.* Der Magnet besteht aus kaltgewalztem Armco-Magneteisen<sup>6)</sup>, das in den Werkstätten der GEBR. SULZER AG., Winterthur, mit der nötigen Genauigkeit bearbeitet worden ist. Besonders die Polschuh-Flächen und -Ränder, welche die Magnetfeld-Homogenität bzw. -Grenzen definieren, müssen auf  $\pm 0,01$  mm eben bzw. gerade sein; der Luftspalt beträgt  $20,00 \pm 0,05$  mm. Zwei Erregerspulen besitzen je 30000 Windungen aus Cu-Draht von 0,65 mm Durchmesser, mit einem Widerstand von je ca.  $1000 \Omega$  <sup>7)</sup>.

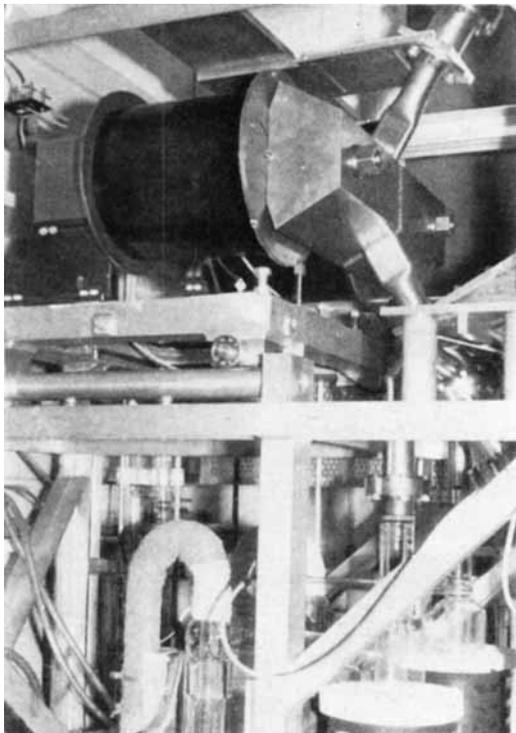


Fig. 2. Aufbau von Rohr und Magnet

Der insgesamt etwa 600 kg schwere Magnet ist auf einem Rahmen montiert, der in allen Richtungen justierbar in einen Antikorodal-Wagen eingebaut ist. Auf diesem kann der Luftspalt genau längs der Winkelhalbierenden des Analysatorrohres frei bewegt werden. Damit lässt sich experimentell die optimale Fokussierungsstellung auffinden. Ausserdem vermag man den Magneten zum Ausheizen des Rohres vollständig wegzufahren, ohne dass dabei die Justierung irgendeine Einbusse erfährt. Dies ist dank einem Konstruktionsvorschlag von Herrn Ing. KÜNZLI der GEBR. SULZER AG. ermöglicht worden.

13. *Pumpen-System.* Analysator- und Quellen-Teil werden unabhängig durch je eine Glas-Hg-Diffusionspumpe evakuiert. Diese sind nach den Ergebnissen der Ultrahochvakuum-Gruppe des BELL-Laboratoriums<sup>8)</sup> gebaut worden. Sie zeichnen sich durch eine Pumpleistung von 60 l/sec (gemessen bei  $10^{-5}$  Torr Luft am Eingang der vorgeschalteten Kühlfalle in flüssiger Luft) und eine äusserst geringe Hg-Rückdiffusion aus. Die beiden Pumpensysteme sind nur durch den Austrittsspalt von  $0,1 \times 14$  mm der Ionenoptik verbunden. Eine EDWARDS-Hg-Boosterpumpe mit Diffusions- und Dampfstrahlstufe dient als Vorpumpe beider Diffusionspumpen. Die zweistufige Ölrotationspumpe EDWARDS SC 20 erzeugt das Vorräumvakuum und ist durch ein elektromagnetisches

<sup>6)</sup> Geliefert von Ing. M. KÖNIG, Zürich.

<sup>7)</sup> Gewickelt bei BROWN-BOVERI & Co., Baden.

<sup>8)</sup> J. A. BECKER, Bell Lab. Record **33**, 1 (1955).

Ventil mit der Boosterpumpe verbunden. Als Vakuummessgeräte werden ein PENNING-Manometer im Ionen-Quellenteil und ein Glühkathoden-Manometer RCA 1949 am Analysatorpumpensatz verwendet.

**2. Elektronische Einrichtungen.** – Die Speisung des Gerätes erfolgt aus dem 220 V-Netz. Der Hauptschalter befindet sich auf einem Tableau zusammen mit den Pumpenschaltern und den zugehörigen Regeltransformatoren und Messinstrumenten. Die Pumpenspeisung ist mit dem Kühlwasser über ein Wasserdruckrelais verschlüsselt.

Im folgenden geben wir eine kurze Beschreibung der Elektronik, die im wesentlichen der massenspektroskopischen Praxis entspricht, wenn auch einzelne Teile in zweckentsprechender Weise modifiziert worden sind. Interessenten können die ausführlichen Schaltschemata beim Autor einsehen. Fig. 3 gibt eine äussere Übersicht des Elektronikschrankes.

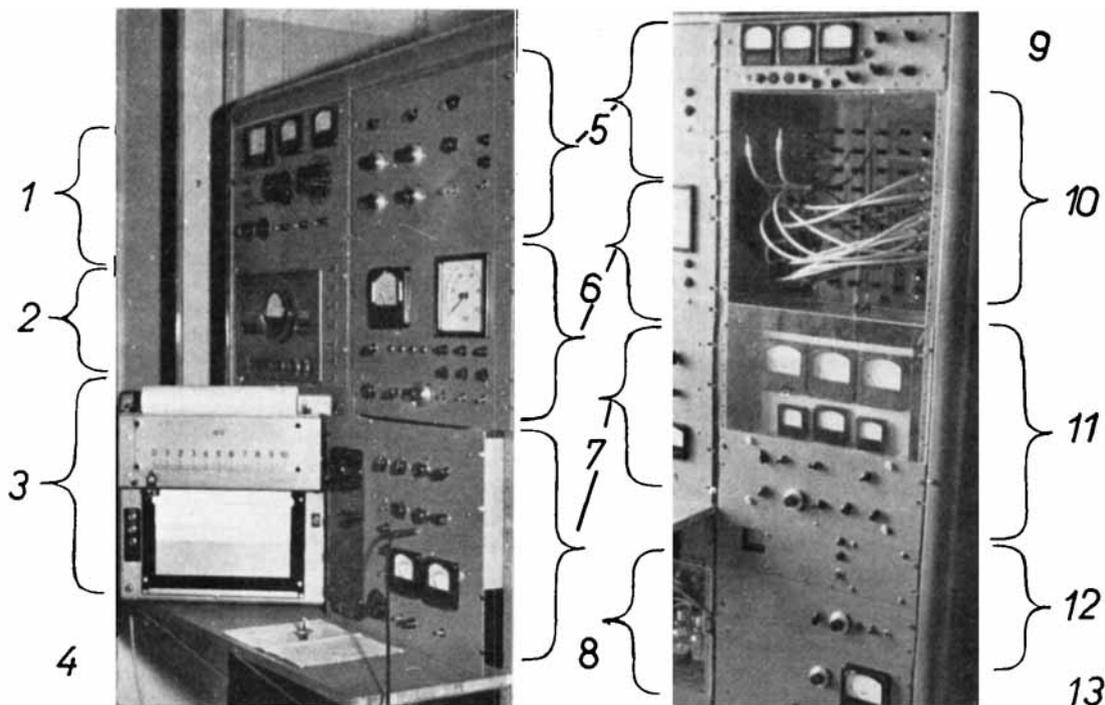


Fig. 3. Elektronikschrank mit den Einzelteilen

(1) Hauptschalter, Pumpenschalter und -Regelung, PENNING-Manometerspeisung; (2) Schwingkondensatorverstärker und Hochohm-Widerstandsbank; (3) Kompensationsschreiber, System AMREIN; (4) Elektronenvervielfacher-Speisung; (5) Ionenoptik; (6) Magnetfeldsteuerung; Magnet-sweep; Massenanzeige; (7) Komparator; Gleichstrom-Hauptverstärker; (8) Magnetfeldspeisung; (9) Glühkathoden-Manometer-Speisung; (10) Schalttableau, hoch isoliert; (11) Emissions- und Elektronenenergie-Regulator; (12) Oberflächenionisationsspeisung; (13) Hochspannungsgerät

**21. Magnetspeisung.** Der Netzteil erzeugt einen gesiebten Gleichstrom von 2000 V, 500 mA. Dieser fliesst durch die beiden Erregerspulen in Serie, hierauf durch zwei parallel geschaltete Sendetetroden QEL 1/150, durch einen Widerstand von  $50 \Omega/50 \text{ W}$  und ein 500-mA-Meter. Die Differenz zwischen der Spannung am Seriëwiderstand und einer hochstabilisierten, an einem 10-Gang 10-k- $\Omega$ -Helipot, zwischen 0 und 25 V beliebig einstellbaren Sollwert-Spannung wird dem Gitter der ersten Röhre eines mit Siliciumdioden galvanisch gekoppelten dreistufigen Gleichstromverstärkers zugeführt. Ein Kathodenfolger überträgt die Ausgangsspannung auf das Gitter

der QEL-1/150-Röhren, wodurch der Magnetstrom innerhalb 0–500-mA linear geregelt werden kann. Die Stabilität des Stromes beträgt ca.  $\pm 0,1\%$ , die Brummspannung weniger als 0,4%, beides bei Vollast.

Der Magnetkreis ist gegen Induktionsstösse durch eine parallelgeschaltete Kaltkathoden-Röhrenkette und eine Funkenstrecke mit VDR-Widerstand geschützt. Die Röhrenheizungen und Anodenspannungen am Gleichstromverstärker sind stabilisiert.

22. *Magnet-sweep*. Für die automatische Registrierung der Massenspektren ist ein RC-Sweep vorgesehen mit fünf Zeitkonstanten, die die Geschwindigkeit der Feldänderung im ganzen um einen Faktor 1000 zu variieren gestatten. Der Ladekondensator des Sweeps liegt am Gitter des einen von zwei gegengekoppelten Kathodenfolgern. Wegen des grossen Eingangswiderstandes dieser Schaltung kann die grösste Zeitkonstante einige Stunden betragen. Die Ausgangsspannung zwischen beiden Kathoden wird über einen Spannungsteiler an einen Widerstand in der Gitterzuleitung der Eingangsrohre des Gleichstromverstärkers der Magnetpeisung angeschlossen. Die automatische Feldänderung kann bei jedem beliebigen Feld in beiden Richtungen beginnen, jederzeit gestoppt oder in der Richtung umgekehrt werden. Die Ausgangsspannung des Ladekondensators ist bei Sweepbeginn so eingestellt, dass ungefähr das einer  $\sqrt{t}$ -Funktion am nächsten kommende mittlere Stück der Ladekurve verwendet wird. Dadurch resultiert eine nahezu lineare Massen-Zeit-Kurve, wegen  $m \sim H^2 \sim I^2$  und  $I \sim \sqrt{t}$  ( $m$  = Masse;  $H$  = Magnetfeld;  $I$  = Erregerstrom). Bei höheren Feldstärken wird die Magnetisierungskurve des Armco-Eisens nicht linear, so dass dort die erste Proportionalität verloren geht.

23. *Magnetometer*. Zur Feldmessung wird eine Ferroxcube (PHILIPS)-Sondenspule im Luftspalt des Magneten verwendet. Diese liegt in Serie mit einer feldfreien Induktivität im LC-Gitter-Schwingungskreis einer Oszillatorstufe. Die Grundfrequenz beträgt etwa 20 kHz. Da die Magnetisierung des Sondenkern-Materials ungefähr einer  $\sqrt{H}$ -Beziehung gehorcht, lässt sich auf die folgende Weise eine lineare Massenanzeige herstellen. Das Ausgangssignal des Oszillators wird verstärkt, in ein Rechtecksignal konstanter Amplitude und Basis verwandelt, gleichgerichtet und einem integrierenden Netzwerk zugeführt. Dessen Ausgangsspannung wird mit einer Röhrenbrücke gemessen. Der Nullabgleich erfolgt bei nichterregtem Magnet. Die durch die Magnetisierung des Sondenpulskerns erfolgende Frequenzänderung des Oszillators macht sich in einem ungefähr  $1/H$  proportionalen Ausschlag des Brückeninstrumentes bemerkbar, der infolge der bereits erwähnten Beziehung bei konstanter Beschleunigungsspannung der Ionen der Masse der den Auffänger treffenden Partikeln proportional ist.

24. *Ionenquellen-Speisung*. – *Oberflächenionisation*. Für die Oberflächenionisation muss ein dünnes, mit dem zu ionisierenden Material bedecktes W-, Ta- u. ä. Bändchen kontinuierlich bis auf etwa 2500° aufgeheizt werden können. Die Heizleistung soll stabilisiert sein, damit die Emissionstemperatur konstant bleibt. Ausserdem soll eine Modulation des Emissionsstroms durch die Frequenz des Heizstroms möglichst unterbleiben.

Ein 2000-Hz-Rechteckimpulsgenerator treibt zwei Gegentaktröhren, zwischen deren Anoden die Primärwicklung des Ausgangstransformators liegt. Die Sekundärseite ist auf 15 kV isoliert und vermag ca. 20 Watt Heizleistung zu liefern. Der Heizstrom kann mit der Schirmgitterspannung der Gegentaktröhren kontinuierlich von 0,3 bis 6 Amp. reguliert werden. Die Anodenspannungen von Oszillator und Endröhren sind gegenüber Netzspannungsschwankungen und Leistungsänderung elektronisch stabilisiert. Durch die hohe Frequenz von 2000 Hz und Rechteckform des Heizstromes unterbleibt eine thermische Emissionsmodulierung vollständig.

*Elektronenstoss-Ionenquelle*. Bei der Ionisation von Gasen und Dämpfen durch Elektronenstoss müssen die Energie der Elektronen und die Grösse des Elektronenstroms unabhängig voneinander reguliert und konstant gehalten werden können. Diese Anforderungen sind durch die Schaltung von HUTCHISON & WOLFF<sup>9)</sup> verwirklicht worden, wenn auch mit erheblichem elektronischem Aufwand (29 Röhren in 24 Enveloppen, wovon 16 für die Regulation von Strom und Energie). Dieses Gerät ist mit einigen kleineren Korrekturen nachgebaut worden.

Es erlaubt eine Variation der Elektronenenergie von 140 ev bis zu einigen eVolt («Raumladungsspannung» bei gegebener Emission) mit einer Stabilisierung auf  $\pm 0,025$  ev. Der Heizfaden wird mit 2000 Hz geheizt. Der Emissionsstrom lässt sich zwischen 0,05 und 25 mA regulieren und ist auf  $\pm 0,1\%$  stabilisiert für Netzspannungsschwankungen von  $\pm 25\%$ . Die lang-

<sup>9)</sup> D. A. HUTCHISON & J. R. WOLFF, Rev. scientific Instruments **25**, 1083 (1954).

zeitige Stabilität der Emission beträgt  $\pm 0,05\%/8$  h. Ein Röhrenvoltmeter erlaubt genaue Messung der Elektronenenergie, wie es z. B. für Appearance-Potential-Bestimmungen nötig ist. Das ganze Gerät ist hochisoliert aufgebaut, da es bei Betrieb auf maximal 10 kV gegen Erde liegt.

25. *Ionenoptik.* – *Hochspannungsgerät:* Für die Beschleunigungslinse der Ionenoptik ist eine hochstabilisierte Gleichspannung nötig, die zwischen 0,5 und 10 kV kontinuierlich regelbar und bis ca. 1 mA belastbar sein muss. Das Gerät ist eine Modifikation desjenigen von INGRAM<sup>10)</sup>.

Die Hochspannung wird durch einen Radiofrequenz-Oszillator von ca. 300 kHz erzeugt, dessen Schwingspule als Hochspannungstransformator<sup>11)</sup> fungiert. Nach Gleichrichtung und LC-Siebkette folgt ein in Araldit<sup>12)</sup> eingegossener Spannungsteiler. An einer geeigneten Stelle wird eine Spannung von maximal 86 Volt abgegriffen und dem einen Gitter einer Doppeltriode zugeführt, deren anderes Gitter mit einer zwischen 0 und 86 Volt an einem 10-Gang-Helipot abgreifbaren stabilisierten Spannung versehen wird. Die Differenz der beiden Spannungen wird in 5 Stufen verstärkt und hierauf einem Kathodenfolger zugeführt, dessen Ausgang die Schirmgitter der parallel geschalteten 6Y6-Oszillatortröhren derart steuert, dass die Differenz der beiden Eingangsspannungen dauernd ausgeglichen wird. Alle Anodenspannungen sind elektronisch stabilisiert. Der Radiofrequenzteil mit Gleichrichter befindet sich in einem FARADAY-Käfig.

Die Stabilität beträgt  $0,5^0/_{00}$ , die Brummspannung weniger als  $0,005^0/_{00}$  der Endspannung.

*Linsenspeisungsgerät.* Ein 4-kV-Speisungsgerät mit elektronisch stabilisierter Spannung liefert an einem Spannungsteiler alle Spannungen für die Beschleunigungslinse, die Strahlzentrierung, sowie für eine Defokussierungs- und Diskriminatorplatte, wie sie bei der Verwendung von Oberflächenionisationsköpfen mit dreifachem Heizband<sup>13)</sup> nötig sind.

Ein weiterer Gleichrichter erzeugt für die Strahlzentrierung des Ionen-Kollimators eine zwischen  $\pm 150$  Volt variable Spannung.

26. *Auffängersystem.* Die Elektronik des Auffängersystems kann für einfache oder verschiedene Typen von Doppel-Kollektoren verwendet werden. Sie entspricht im wesentlichen derjenigen von MCKINNEY *et al.*<sup>14)</sup>.

*Einfach-Kollektor ohne Elektronenervielfacher:* Der Kollektorstrom wird über eine Bank von 6 durch Relais ein- oder ausschaltbare Hochohmwiderstände von  $10^9$  bis  $5 \cdot 10^{11} \Omega$  (VICTOREEN) abgeleitet. Der Eingang führt zum Vorverstärker des Schwingkondensatorverstärkers von FRISKE & HOEFFNER FH 408 G, der elektrisch abgeschirmt und gegen Kapazitätsänderungen geschützt gerade neben der Auffängerhaube angeordnet ist. Der Hauptverstärker befindet sich im Elektronikschrank. Das Ausgangssignal wird einem TRÜB-TÄUBER elektronischen 10-mV-Kompensationsschreiber, System AMREIN, über einen Fünfdekadenwiderstand und Shunt zugeführt.

An Stelle des Einfach-Kollektors lässt sich ein aktivierter Silber-Magnesium-Elektronenervielfacher einbauen (11-Stage-Venetian-Blind-Typ mit  $\mu$ -Metall-Abschirmung gegenüber dem magnetischen Streufeld des Analysatormagnets). Die Elektronik für den Multiplier entspricht der üblichen: elektronisch stabilisierte und kontinuierlich regelbare Hochspannung mit Spannungsteiler für die einzelnen Dynodenspannungen. Der Spannungsteiler wird gerade neben der Auffängerhaube angeordnet.

*Doppelkollektor und Kompensationsmessung:* Der eine der beiden Kollektoren wird wie ein Einfach-Kollektor angeschlossen, während der Ausgang des anderen an einem  $5 \cdot 10^{10} \Omega$ -Widerstand und am Steuergitter der Elektrometer-Tetrode VX 41 A oder 5800 liegt. Elektrometerröhre mit Hochohmwiderstand werden mit der Abschirmung unmittelbar auf die Auffängerhaube aufgesteckt. Ein vollständig negativ rückgekoppelter dreistufiger Nachverstärker mit Kathodenfolger verbürgt Linearität des Nachweissystems. Die Ausgangsspannung des Kathodenfolgers wird über einen Fünfdekadenwiderstand geleitet, an dem er mit derjenigen des Schwingkondensatorverstärkers verglichen werden kann. Zum Nullabgleich dient in diesem Fall der elektronische Schreiber<sup>14)</sup>. Diese Kompensationsmessung erlaubt je nach Ausbildung des Auffängers direkten Vergleich zweier Isotopenhäufigkeiten oder Messung eines Isotops gegenüber mehreren anderen<sup>15)</sup>.

<sup>10)</sup> Für die Einsicht in einige Schaltschemata der Elektronik seines 12"-Massenanalysators danke ich Herrn Prof. M. G. INGRAM, Chicago, bestens.

<sup>11)</sup> Nach unseren Angaben von der Firma SCHNEEBELI gewickelt.

<sup>12)</sup> Wir danken der CIBA-AKTIENGESELLSCHAFT für die Überlassung von Araldit.

<sup>13)</sup> M. G. INGRAM & W. A. CHUPKA, *Rev. scientific Instruments* **24**, 518 (1953).

<sup>14)</sup> MCKINNEY, MCCREA, EPSTEIN, ALLEN & UREY, *Rev. scientific Instruments* **21**, 724 (1950).

<sup>15)</sup> A. O. NIER, E. P. NEY & M. G. INGRAM, *Rev. scientific Instruments* **18**, 294 (1947).

27. *Vakuum-Messgeräte.* – *PENNING-Manometer.* Im Ionenquellen-Pumpsystem befindet sich eine PENNING-Röhre PHILIPS Nr. W 430364. Diese wird aus einem Gleichrichter über einen Schutzwiderstand mit 2 oder 4 kV gespiesen. Der Ionenstrom zündet jeweils eine Kaltkathodenröhre 5823, wenn er bis zum Vollausschlag des Instrumentes ansteigt. Durch ein Relais wird dann die Hochspannung ausgeschaltet, ebenso die Elektronik der Ionenquellen. Die Messempfindlichkeit erfasst noch Drucke bis  $10^{-7}$  Torr.

*Glühkathoden-Manometer.* Am Analysatorpumpsystem ist eine Glühkathoden-Manometer-Röhre RCA 1949 angeschmolzen. Die Elektronik dazu verwendet Emissionsstabilisierung nach RIDENOUR-LAMPSON<sup>10</sup>), einen 3stufigen Gleichstromverstärker mit Elektrometereingang CK 5886 und Kathodenfolger zur Messung von Kollektorströmen noch bei  $10^{-6}$  mm Hg. Ausserdem ist ein Ausgaskreis sowie ein Relaisausgang eingebaut, der bei Vollausschlag des Messinstrumentes den Heizfaden und die Elektronik der Ionenquellen ausschaltet.

28. *Allgemeine Bemerkungen.* Alle Geräte werden aus dem elektronisch stabilisierten Hausnetz gespiesen. Die Ionenquellenheizung sowie die Ionenoptik werden noch zusätzlich an einen magnetischen Spannungsstabilisator angeschlossen. Der Elektronikschrank ist durch einen Kabelstrang mit der Maschine verbunden. Hochspannung wird durch Neonkabel übertragen. Wechselfeld führende Kabel sind abgeschirmt, ebenso alle Messkabel. Die Netztransformatoren besitzen einen elektrostatischen Schirm zwischen Primär- und Sekundärwicklung. Transformatoren mit Sekundärwicklung auf Hochspannung sind in Araldit eingegossen. Der Raum wird zur Entfeuchtung und Temperaturstabilisierung klimatisiert. Die Leistungsaufnahme der Elektronik und des Pumpsystems beträgt ca. 4 kW bei voller Magneterregung.

**3. Ionenoptik und Auffänger.** – Ionenquellen- und Auffänger-Systeme sind austauschbar. Die genaue Justierung der Eintritts- und Austrittsschlitze wird durch Stifte an den ionenoptischen Teilen und durch auf Pass gearbeitete Löcher an den entsprechenden Rohrstellen gewährleistet.

31. *Oberflächen-Ionisationsquelle.* Der Aufbau entspricht demjenigen von INGRAM & ЧУРКА<sup>18)</sup>. Die einzelnen Platten von Beschleunigungslinse und Kollimator bestehen aus poliertem Inconelblech. Auf 4 ausgesucht gleichmässigen Pyrexstäben und genau gearbeiteten darüber passenden Pyrexröhren als Distanzstücken wird das ganze System mit 4 Inconel X-Federn zusammengehalten. Um die nötige Präzision des Aufbaus zu erreichen, insbesondere die vollständige Allincation bei zwei je 0,1 mm breiten und 14 mm langen Schlitzen des Kollimators, ist eine Bohrlehre angefertigt worden, in der alle Bleche bearbeitet wurden. Die engen Schlitze wurden mit angeschliffenen Dentistenbohrern gefräst. Alle Schlitze sind soweit hinterfräst, dass die Materialdicke noch 0,1 mm beträgt. Dadurch verschwindet die Gefahr von Doppelbildern durch Reflexion. Der Ionisationskopf ist nach Öffnung des Endflansches leicht herausnehmbar. Zur Reproduktion der Geometrie des Heizbandes nach Probenwechsel ist eine Punktsschweisslehre angefertigt worden, auf der das Bändchen an zwei Kovardurchführungen angeschweisst und nachher in eine definierte U-Form gebracht wird. Hierauf setzt man den Ionisationskopf auf ein Duplikat der Heizband-Abschirmplatte und bringt das Band in die richtige Stelle in bezug auf die Ionenoptik. Nach dem mehrstündigen Ausglühen des Bandes in einer Hilfsvakuumapparatur wird es mit der Probe versehen und der Kopf dann in die Ionenoptik eingesetzt. Auch hier ist durch Stifte genaue Justierung gewährleistet. Der Kopf kann mit drei Heizbändern versehen werden.

32. *Elektronenstoss-Ionenquelle.* Der Aufbau entspricht im wesentlichen demjenigen der vorhergehenden Quelle. An Stelle des Ionisationskopfes tritt das Ionisationskästchen aus poliertem Inconel. Daran sind Schlitze von  $0,5 \times 2$  mm<sup>2</sup> bzw.  $1 \times 5$  mm<sup>2</sup> für den Durchtritt des Elektronenstrahles in die Ionisationskammer bzw. zum Strahlfänger angebracht. Der Gasstrahl wird gut abgedichtet in das System geleitet, das selbst nur einen geringen Leitwert für die Gasströmung besitzt, so dass eine gute Ionisationsausbeute bei kleinem Probenvolumen verwirklicht wird. Der Heizfaden kann in wenigen Minuten ausgetauscht werden, wobei zur Justierung genau gleich verfahren wird wie beim Ionisationskopf der Oberflächenionisationsquelle. Die Inconel-Haube für die Gasionenquelle besitzt in der Höhe des Ionisationskästchens eine Quetschung, die eine möglichst weitgehende Annäherung eines Hilfsmagneten zur Elektronenkollimation ermöglicht.

Ofen- und Feld-Ionenquellen können in analoger Weise angeschlossen werden.

<sup>10)</sup> L. N. RIDENOUR & C. W. LAMPSON, Rev. scientific Instruments **8**, 162 (1937).

33. *Doppelkollektor.* Der Aufbau eines Doppelkollektors für niedere Massen (16–50) ist derjenigen von NIER<sup>17)</sup>, mit einer Modifikation im Hinblick auf die grössere Massendispersion unseres Apparates, analog. Es wird dieselbe Konstruktionsweise verwendet wie bei den Ionenquellen. Aus Isolationsgründen ist Pyrex durch Quarz ersetzt.

34. *Kollektor mit variablem Spalt.* Ein von aussen mit Mikrometer verstellbarer Austrittsspalt ermöglicht Anpassung des Auflösungsvermögens an das gestellte Problem. Er ist gleichzeitig hochisoliert aufgebaut, so dass er als Auffänger eines Doppelkollektorsystems dienen kann. Dementsprechend befinden sich geerdete Platten zur Abschirmung und auf –28 V vorgespannte Platten zur Unterdrückung von Sekundärelektronen vor und hinter dem Auffängerspalt. Hinter diesem System ist ein zweiter Auffänger angebracht mit dazugehörigen Abschirmungen und Sekundärelektronen-Unterdrückern.

**4. Funktionsweise des Instrumentes.** – Für einige gegenwärtig in Arbeit befindliche Probleme sind präzise Isotopenanalysen an festen Stoffen nötig, welche durch Oberflächenionisation ionisiert werden können. Die Prüfung des Gerätes erfolgt deshalb bei dieser Anwendung.

*Isotopenanalyse von gewöhnlichem Rubidium.* – Probe: {RbCl} von BURBACH KALIWERKE, Werk Krügershall. Probenapplikation: Das {RbCl} wird in das schwererflüchtige {Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>} übergeführt und als solches auf das zuvor kurz oxydierte thorierte Wolframband (0,75 × 0,025 mm) in einer Menge von ca. 10 µg möglichst auf die Mitte aufgetragen. Nachher wird das Band einige Male kurz bis Rotglut aufgeheizt, damit durch weitere Oxydation die Elektronen-Austrittsarbeit und damit die Ionisationsausbeute ansteigt.

Messung: Nach vorsichtigem «Einbrennen» der Ionenquelle wird der Ionenstrom auf dem Auffänger auf 10<sup>-11</sup> bis 10<sup>-10</sup> Amp. gesteigert. Bei dieser Stärke emittiert das Band bei dunkler Rotglut (1,75 Amp. Heizstrom) unverändert viele Std. Die Beschleunigungsspannung beträgt 4000 V, die Ionenoptik ist auf optimale Transmission, der Magnet auf optimale Fokussierung eingestellt. Fig. 4 zeigt ein Massenspektrum, bei 0,1 mm Austrittsschlitz und 0,5 mm Auffängerschlitz aufgenommen. Es ist mit Schwingkondensator-Verstärker gemessen worden. Mit der Dispersion

$$D = r \Delta m/m[\text{cm}] = 20 \Delta m/m$$

unseres Apparates beträgt der Linienabstand der Isotope <sup>85</sup>Rb und <sup>87</sup>Rb  $D = 20 \cdot 2/86 = 0,465$  cm und die Linienbreite minimal 0,6 mm, wenn nur die Spaltbreiten dazu beitragen und die mechanische Dejustierung sowie die elektrischen und magnetischen Unstabilitäten beim Überfahren der Linien dagegen vernachlässigt werden können. Die Abbildung ergibt einen Linienabstand von 28 mm und eine mittlere Halbwertsbreite der Linien von 4 mm, woraus eine Linienbreite von 0,66 mm folgt. Da dieser Wert die theoretische Linienbreite nur um 10% übersteigt, sind wir berechtigt, die Justierung und die Stabilität des elektrischen und magnetischen Feldes (vor allem die «Brumm»freiheit) als zufriedenstellend zu betrachten.

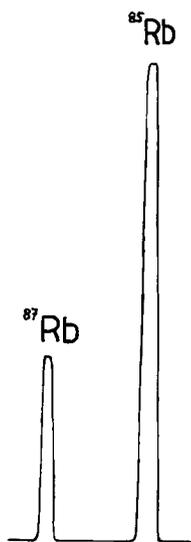


Fig. 4. Massenspektrum von natürlichem Rubidium mit 0,1 mm Eintritts- und 0,5 mm Austrittsspaltbreite aufgenommen

Über die Reproduzierbarkeit des Häufigkeitsverhältnisses gibt die folgende Tab. 1 eine Übersicht. Dabei wird die erste Messreihe mit geerdetem, die zweite mit

<sup>17)</sup> A. O. NIER, Rev. scientific Instruments **18**, 398 (1947).

auf  $-28$  V befindlichem Sekundär-Elektronen-Unterdrücker durchgeführt. Die Ionenströme sind mit Schwingkondensator-Verstärker gemessen.

Tabelle 1. *Linienhöhen aufeinanderfolgender Messungen der beiden Rb-Isotope*

Sekundär-Elektronen-Unterdrücker			
0 Volt		$-28$ Volt	
$^{85}\text{Rb}$ mm	$^{87}\text{Rb}$ mm	$^{85}\text{Rb}$ mm	$^{87}\text{Rb}$ mm
177,3	68,7	174,7	67,4
177,0	68,6	174,3	67,1
177,5	68,6	174,1	67,5
177,5	68,6	174,1	67,3
177,2	68,7	174,7	67,5
177,5	68,6	174,6	67,6
177,0	68,6	174,8	67,7
177,6	68,4	174,7	67,4
177,3	68,9	175,1	67,8
177,0	68,7	174,7	67,6
177,0		174,6	67,5
177,5		174,6	67,1
			67,0
			67,0
$177,28 \pm 0,14$	$68,64 \pm 0,09$	$174,58 \pm 0,18$	$67,39 \pm 0,15$
$^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb} = 0,3872 \pm 0,0006$		$^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb} = 0,3860 \pm 0,0009$	
(Alle Fehlerangaben gelten bei einer Sicherheitsschwelle von 95%)			

Die Resultate zweier Messreihen mit Gleichstromverstärker zeigt die Tab. 2. Die grösseren Fehlergrenzen dieser Messungen rühren von einem kleinen linearen Gang in der Emission der Ionenquelle her, der sich oft durch spontane Veränderung der Emissionsoberfläche einstellt und kaum vermeiden lässt.

Tabelle 2. *Rb-Isotopenverhältnisse mit Gleichstromverstärker gemessen*

Sekundär-Elektronen- Unterdrücker V	$^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$
0	$0,3865 \pm 0,0019$
$-28$	$0,3863 \pm 0,0018$

Während der Unterschied des Isotopenverhältnisses der beiden Messreihen mit Schwingkondensatorverstärker selbst bei der 1% Sicherheitsschwelle noch stark signifikant ist, ist bei den Gleichstromverstärker-Resultaten kein signifikanter Unterschied feststellbar.

Die Abweichung der Schwingkondensatormessungen entspricht der Erwartung. Sekundärelektronen können den Auffänger bei kleineren Ionenströmen leichter verlassen als bei grösseren, weil dieser dabei ein kleineres positives Potential besitzt. Man misst dann das seltenere Isotop zu häufig. Dieser Effekt tritt bei  $-28$  V Vorspannung nicht mehr auf, weil dabei die nur einige eV betragende Energie der Sekundärelektronen zum Verlassen des Käfigs nicht ausreicht. Diese Zusammenhänge

sind wohlbekannt<sup>18)</sup>. Bei der Gleichstromverstärker-Messung wird die Gitter- und damit Kollektorspannung wegen der negativen Rückkopplung im wesentlichen konstant gehalten, so dass kein Unterschied zwischen den beiden Messreihen existieren sollte.

Unser genauestes Resultat sei mit demjenigen NIER<sup>19)</sup> verglichen:

$$\begin{array}{ll} {}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Rb} = 0,3860 \pm 0,0009 & \text{diese Arbeit} \\ & 0,3860 \pm 0,0005 \quad \text{NIER} \end{array}$$

d. h. das Gerät arbeitet innerhalb der Messgenauigkeit diskriminationsfrei. Dieser Befund wird durch die beiden Resultate mit Gleichstromverstärker, einer unabhängigen Elektronik, bestätigt.

Beim Bau dieses Instrumentes durfte ich die Hilfe und Mitarbeit vieler Stellen erhalten, denen ich bestens danken möchte:

der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit* für die Finanzierung (Gesuch von Herrn Prof. K. CLUSIUS und dem Autor);

Herrn Prof. Dr. K. CLUSIUS für den Laborraum und sein unermüdliches Interesse;

Herrn HANSJÜRGEN SCHÄRER, der den grössten Teil des mechanischen Aufbaus und fast die gesamte Elektronik hergestellt und geprüft hat;

Herrn Prof. Dr. M. G. INGRAM, Chicago, für Einsicht in Detailzeichnungen eines 12"-Massenspektrometers und dafür, dass er mich in viele Einzelheiten der Massenspektrometrie eingeführt hat;

den Herren Dr. P. DE HALLER, Dr. P. SULZER und Ing. KÜNZLI, GEBR. SULZER AG., Winterthur, für die Bearbeitung des Magneten, Überlassung des Antikorodal-Gestells und Herstellung der Bieg- und Presslehren für das Analysatorrohr;

der Firma ESCHER-WYSS AG., besonders Herrn Oberingenieur STAUFFER, für die geschenkwertige Ausführung eines grossen Teiles der Argonarc-Schweissungen;

den Herren E. SPALINGER, P. PEIKER, U. UTZINGER und J. WELKER für Mitarbeit bei verschiedenen Stadien des Aufbaus.

Chemisches Institut der Universität Zürich

<sup>18)</sup> E. W. BECKER, E. DÖRNENBURG & W. WALCHER, *Z. angew. Physik* **2**, 261 (1950); M. G. INGRAM & R. J. HAYDEN, *loc. cit.*<sup>1)</sup>, p. 39.

<sup>19)</sup> A. O. NIER, *Physic. Rev.* **77**, 789 (1950); **79**, 450 (1950).

### 133. Synthèse de l' $\alpha$ -Mélanotropine ( $\alpha$ -MSH) de Porc<sup>1)</sup>

par St. Guttman et R. A. Boissonnas

(24 IV 59)

Il a été montré récemment par HARRIS & LERNER<sup>2)</sup> et par HARRIS<sup>3)4)</sup> que l' $\alpha$ -MSH (*melanocyte-stimulating hormone*), qui semble être la principale hormone de l'hypophyse de Porc provoquant l'étalement des mélanocytes<sup>5)6)</sup>, est un tridé-

<sup>1)</sup> Une communication préliminaire sur cette synthèse a été donnée au IV<sup>e</sup> Congrès de Biochimie (Vienne, 1–6 sept. 1958). cf. R. A. BOISSONNAS & ST. GUTTMANN, *Résumés des communications*, Section 1, Nr. 3.

<sup>2)</sup> J. I. HARRIS & A. B. LERNER, *Nature* **179**, 1346 (1957).

<sup>3)</sup> J. I. HARRIS, *Symposium on Protein Structure*, Methuen & Co., Ltd., London, pp. 333–337 (1958).

<sup>4)</sup> J. I. HARRIS, *Biochem. J.* **71**, 451 (1959).

<sup>5)</sup> A. B. LERNER & T. H. LEE, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1066 (1955).

<sup>6)</sup> Pour une revue de la littérature sur ce sujet voir l'article de C. H. LI dans *Advances in Protein Chemistry* **12**, 269 (1957).