



COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN/SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN

"APLICAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE MASSA TIPO QUADRUPOLO  
NA DETERMINAÇÃO DE GASES RESIDUAIS"

O. VEGA E S.S. IYER

Departamento de Processos Especiais - Instituto de Pesquisas Energéticas e  
Nucleares (CNEN/SP) - São Paulo - Brasil

RESUMO

Descreve-se a potencialidade analítica do espectrômetro de massa tipo quadrupolo nas análises de gases residuais, assim como também as suas vantagens e desvantagens com relação as outras técnicas analíticas.

Neste trabalho discutimos as diferentes etapas experimentais empregadas para a análise por espectrometria de massa.

Foi utilizado um espectrômetro marca Varian modelo VGA 100 para a análise de gases residuais dos materiais de interesse nuclear de maneira rotineira.

A precisão e exatidão das análises, assim como também a utilização do método das equações lineares no cálculo dos resultados são discutidos.



## INTRODUÇÃO

A potencialidade do EM na determinação de gases residuais é consideravelmente maior que outras técnicas analíticas. As três principais razões desta afirmação são as seguintes: primeiramente, é capaz de quantificar pequenas frações de gases. Em segundo lugar identifica positivamente cada gás, dependendo somente da sua razão massa/carga, e em terceiro lugar é uma ferramenta analítica dinâmica, registrando o espectro em tempos curtos com uma quantidade de gás muito pequena e monitorando a liberação dos gases até atingir o "background".

A vantagem do EM, comparado com a técnica da cromatografia gasosa, é devido a seu elevado nível de análise qualitativa. A sua desvantagem comparando com a mesma técnica, esta na análise quantitativa. Isto devido a que depende de pré-calibração com padrões de gases de pureza elevada sendo difícil adquiri-los comercialmente. A combinação destas duas técnicas CG e EM estão sendo altamente exploradas comercialmente hoje em dia na análise quantitativa e qualitativa, respectivamente, de misturas gasosas residuais.

O objetivo deste trabalho é demonstrar a performance do EM na determinação de gases residuais dos materiais de interesse nuclear de maneira rotineira.

## PARTE EXPERIMENTAL

O espectrômetro de massa utilizado foi do tipo quadrupolo, Varian modelo VGA-100, o qual é constituído basicamente de três unidades: a) unidade de introdução da amostra; b) fonte de íons e analisador de massa e c) coletor do tipo "Faraday cup".

Foi acoplado à unidade de introdução da amostra, um sistema de retenção de vapores de água constituído por um "trap" resfriado a 96°C por meio de uma mistura de álcool etílico e nitrogênio líquido

e um balão de expansão com volume de 1,5 litros (V. Fig. I).

Os gases a serem analisados são expandidos no balão de pirex sendo posteriormente introduzidos na fonte de íons do espectrômetro de massa por intermédio de uma válvula de fluxo molecular. Essa válvula é acionada manualmente proporcionando o controle da pressão na camada de ionização.

Na tabela 1 são apresentadas algumas características do espectrômetro de massa utilizado.

A ionização é feita pela técnica de impacto de elétrons. Os elétrons são emitidos por um filamento de tungstênio. A maior fração dos íons formados são acelerados e colimados para o filtro de massa, sendo os demais utilizados para a monitoração de pressão total na fonte de íons.

O analisador de massa é um arranjo simétrico de quatro barras cilíndricas conectadas eletricamente em pares e excitadas com tensões ac. e dc.

O feixe de íons selecionado pelo analisador é transformado num pulso elétrico após colidir com o coletor e é observado na tela de um osciloscópio.

Foi escolhido o método das equações lineares para o estudo de uma mistura gasosa desconhecida.

TABELA 1 - Características do EM-Varian modelo VGA-100

---

Corrente de Emissão .....	5mA
Resolução .....	1 p/ 10% altura de pico
Pressão Mínima na Fonte de Íons .....	$10^{-7}$ Torr
Intervalo de Massa .....	1 a 100 uma
Pressão Máxima na Fonte de Íons .....	$10^{-4}$ Torr

---



O espectro de massa de um gás consiste num conjunto de intensidades que correspondem a várias razões massa/carga dos íons formados na fonte de íons do espectrômetro de massa.

Para se analisar quantitativamente uma mistura gasosa, a fragmentação e a sensibilidade das diferentes espécies gasosas devem ser conhecidas.

Para uma mistura gasosa, o espectro de massa será descrito por:

$$I_m = \sum_{n=1}^N S_n K_{nm} P_n \quad (1)$$

onde  $I_m$  é a intensidade para a  $m$ -ésima razão massa/carga,  $S_n$  é a sensibilidade para o  $n$ -ésimo gás,  $K_{nm}$  é a fragmentação para a  $m$ -ésima razão massa/carga do  $n$ -ésimo gás e  $P_n$  é a pressão parcial para o  $n$ -ésimo gás. Assim, podemos obter um conjunto de equações lineares envolvendo pressões parciais dos gases. Sendo,  $m$  maior que  $n$ , teremos mais equações que incógnitas. Sistemas desse tipo envolvem equações lineares como a seguinte:

$$y = A_1 X_1 + A_2 X_2 + \dots + A_n X_n \quad (2)$$

onde  $y$  é a variável dependente e  $X_1, X_2, \dots, X_n$  são as variáveis independentes.

Deve-se notar que geralmente teremos  $m$  maior que  $n$  podendo, no entanto, haver excessões. Neste caso, são selecionadas  $m$  equações que constituirão uma matriz quadrada.

Usualmente os maiores valores de  $I_m$  são escolhidos para que haja uma redução nos erros. Entretanto, por meio da familiaridade com os gases analisados, a escolha dos valores  $I_m$  não serão necessariamente os maiores, obtendo-se desta maneira resultados mais satisfatórios.

Considerando  $m$  igual a  $n$ , o sistema dado pela equação 1, na forma matricial nos dará a solução para pressões parciais, assim:

$$\begin{array}{ccccccc}
 P_1 & I_1 & S_1^{-1} & K_{11} & K_{12} & \dots & K_{1n}^{-1} \\
 P_2 & I_2 & S_2 & K_{21} & K_{22} & \dots & K_{2n} \\
 \vdots & = & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\
 P_n & I_n & S_n & K_{n1} & K_{n2} & \dots & K_{nn}
 \end{array} \quad (3)$$

Portanto, as pressões parciais dos componentes de uma mistura gasosa são calculadas diretamente dos valores das intensidades do espectro de massa representadas pela matriz I e a dos parâmetros de calibração que compõem os elementos das matrizes S e K.

Na equação 2, os coeficientes  $A_1, A_2, \dots, A_n$  são, portanto, os produtos  $S_n K_{nm}$ , que no modelo linear assumido, não estão sujeitos a erro. No entanto, para os dados obtidos através da espectrometria de massa, os valores  $S_n$  e  $K_{nm}$  estão sujeitos a erro.

A fragmentação tem a tendência de se alterar com o tempo e requer uma calibração periódica para que seja mantida uma certa precisão. A sensibilidade também varia com o tempo devido às condições de operação do espectrômetro de massa.

Como a fragmentação tem uma dependência intrínseca na sensibilidade de compostos gasosos, deve-se determinar o erro apenas na sensibilidade desses compostos, num determinado intervalo de tempo no qual a sensibilidade não apresenta uma significativa variação na precisão dos resultados.

## RÉ<sup>•</sup>SULTADOS E DISCUSSÕES

Para a determinação do intervalo de pressão de trabalho na fonte de íons do espectrômetro de massa utilizamos gases inertes: He, Ar e Ne.

As análises foram feitas num intervalo de pressão de  $1 \times 10^{-6}$  Torr à  $7 \times 10^{-5}$  Torr como mostramos na Fig. II.



O intervalo de pressões de trabalho escolhido foi entre  $5 \times 10^{-6}$  Torr a  $1 \times 10^{-5}$  Torr onde é observado uma variação diretamente proporcional da sensibilidade com a pressão. Para pressões maiores que  $1 \times 10^{-5}$  Torr, a sensibilidade é muito pequena e para pressões abaixo de  $10^{-6}$  Torr, há uma variação muito grande da sensibilidade. A monitoração da pressão interna por meio de um "gauge" do tipo "Bayard-Alpert", como o utilizado nesse espectrômetro de massa, é dificultada pela presença de raios-X residuais para pressões da ordem de  $10^{-7}$  Torr na fonte de íons. Os elétrons emitidos do filamento, são acelerados por uma diferença de potencial entre o filamento e a grade. Ao longo desse caminho os elétrons colidem com as moléculas gasosas formando os íons. Para pressões da ordem de  $10^{-7}$  Torr, a fração de íons formados é muito pequena e portanto o número de colisões elétrons-moléculas gasosas também. A colisão dos elétrons com a grade, causa a presença de raios-X responsáveis por um desvio na resposta do "íon-gauge" Bayars-Alpert.

Após a calibração do espectrômetro de massa com gases de nosso interesse  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  e  $Ar$  verificamos o grau de confiabilidade de uma análise quantitativa introduzindo-se misturas conhecidas desses mesmos gases. Por exemplo uma mistura cuja concentração nominal (padrão) de:  $Ar - N_2 = 96,5\% - 3,5\%$  obteve-se experimentalmente 96,4% e 3,4% respectivamente. Isto significa uma precisão de aproximadamente 2%.

A seguir foram analisados gases residuais extraídos de pastilhas de  $UO_2$  quando aquecidas em vácuo a  $1600^\circ C$  (V. Tab. 2).

Desta forma observamos a aplicação do EM no controle de qualidade dos combustíveis nucleares quanto ao que diz respeito à gases residuais, mostrando-se uma ferramenta de elevada utilidade na análise de gases residuais.

TABELA 2 - Análise dos gases residuais das pastilhas de  $UO_2$ .

Pastilha nº	H <sub>2</sub> (ppm)	CO (ppm)	N <sub>2</sub> (ppm)	CO <sub>2</sub> (ppm)
01	5	14	5	1
02	10	9	3	1
03	14	12	2	1
04	16	11	3	2
05	18	8	3	1
06	11	1	2	1
07	11	1	3	2
08	22	2	3	1

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Vance, D.E.; Smith, M.E.; Waterbury, G.R.  
"Determination of total amount of volatiles in mixed-oxides reactor fuel pellets", LA-5108.
- Kiser, R.W.  
"Introduction to mass spectrometry and its applications" Englewood Cliffs, NJ Prentice-Hall Inc. 1965.
- Ashcraft, R.W.  
"Analysis of mass spectrometer data by weighted least squares" MHSMP-75-20V.
- Biguenet, C.  
"Spectrométric de masse dans l'analyse des gaz residuels" Le Vide, 27 (159): 143-51, 1972.
- Riella, H.G.  
"Determinação de gases residuais em pastilhas de urânio" IEA-DT-114.
- Vegã, O.; Riella, H.G.; Rodrigues, C.  
"Quantitative analysis of occluded gases in  $UO_2$  pellets by quadrupole mass spectrometer" J. Nucl. Mat. 106 (1982) 121-126.



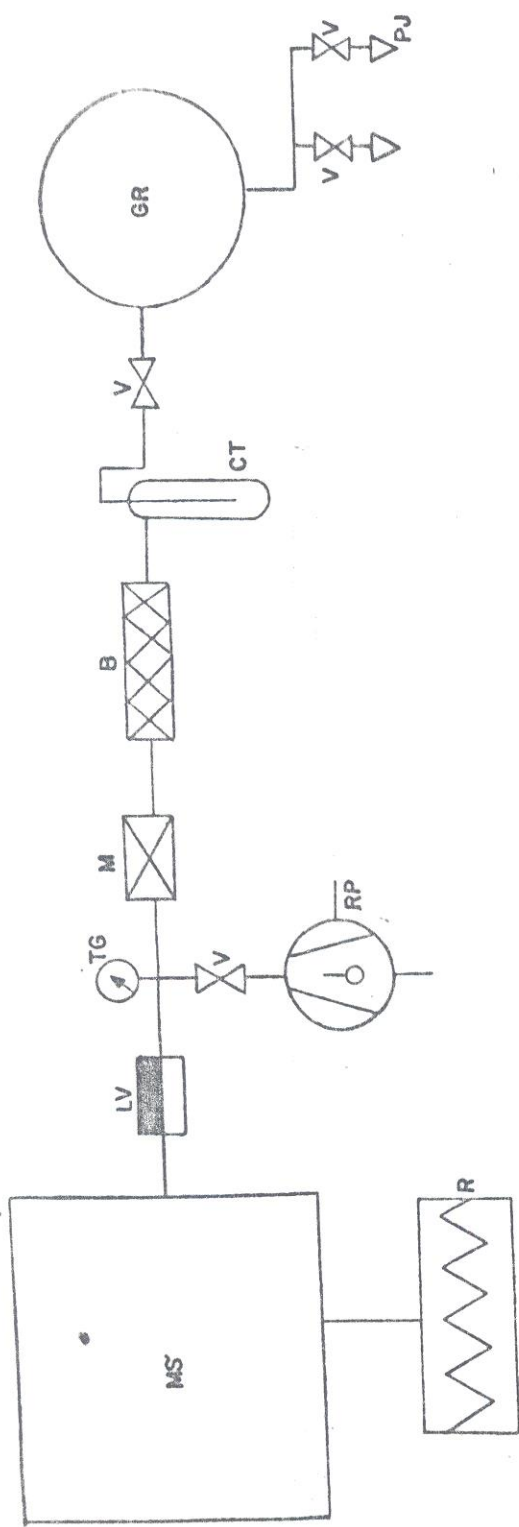


Figura I Unidade de introdução da amostra. B- "Bellow" de aço inox, RP - Bomba Rotativa de dois estágios, CT - Condensador resfriado a  $-96^{\circ}\text{C}$ , MS - Espectrômetro de massa, PJ - Junta de pyrex 14/35 utilizada para acoplamento do recipiente que contém a amostra, M - Válvula metálica, TG - Monitorador de pressão Pirani, R - Registrador, GR- Reservatório de gás (1,5 litros), V - Válvulas de vácuo, LV - Válvula molecular (Varian Mod. 9515100).



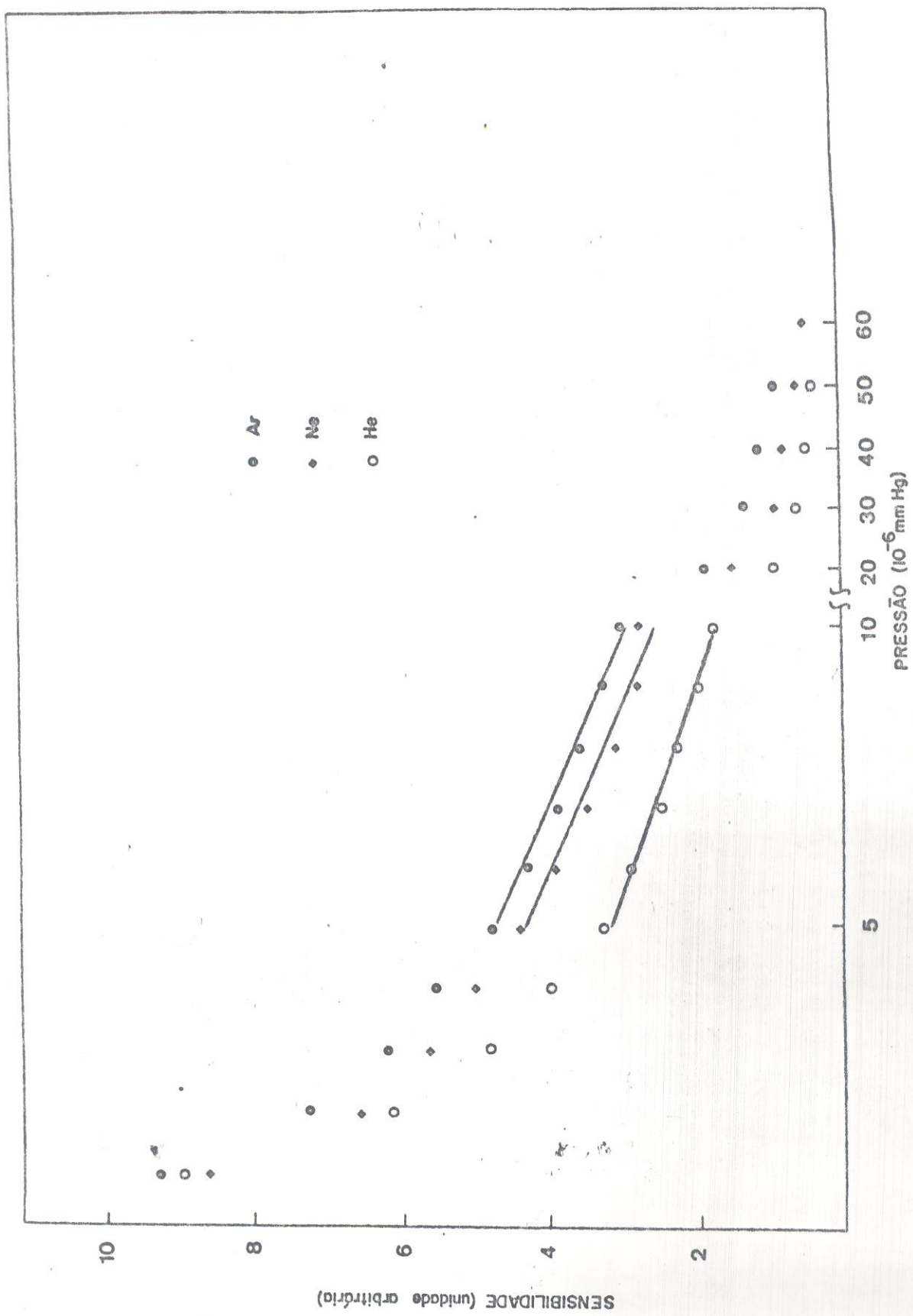


Figura II - Sensibilidade em função da pressão para diferentes gases.