

BR8818701

ISSN 0101-3084

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

**ANÁLISE QUANTITATIVA DE COMPONENTES INDIVIDUAIS EM
UMA MISTURA GASOSA UTILIZANDO-SE A TÉCNICA
DA ESPECTROMETRIA DE MASSA**

Liana Maria Ferezim Guimarães e José Oscar Willian Vega Bustillos

IPEN - PUB - - 140.

PUBLICAÇÃO IPEN 140

JUNHO/1988

SÃO PAULO

**ANÁLISE QUANTITATIVA DE COMPONENTES INDIVIDUAIS EM
UMA MISTURA GASOSA UTILIZANDO-SE A TÉCNICA
DA ESPECTROMETRIA DE MASSA**

Liana Maria Ferezim Guimarães e José Oscar Willian Vega Bustillos

DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO – BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.10

GAS ANALYSIS

MASS SPECTROMETERS

QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS

IPEN - Doc - 3006

Aprovado para publicação em 29/04/88.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

"ANÁLISE QUANTITATIVA DE COMPONENTES INDIVIDUAIS EM UMA MISTURA GASOSA UTILIZANDO-SE A TÉCNICA DA ESPECTROMETRIA DE MASSA"

LIANA MARIA FERREZIM GUIMARÃES E JOSÉ OSCAR WILLIAN VEGA BUSTILLOS

RESUMO

O objetivo do presente trabalho é a determinação de condições experimentais ótimas do espectrômetro de massa para uma análise quantitativa de rotina de gases. Essa determinação é importante nas análises quantitativas de misturas gasosas. O método das equações lineares é descrito e utilizado nas análises dos resultados experimentais. Fez-se também um estudo do desempenho do espectrômetro de massa, por meio da análise de misturas gasosas sintéticas como Ar-CO₂, H₂-N₂-CO₂ e Ar-N₂.

"QUANTITATIVE ANALYSIS OF A GAS MIXTURE USING THE MASS SPECTROMETRY TECHNIQUE"

ABSTRACT

The best experimental conditions for a routine qualitative gas analysis by mass spectrometry is the objective of the present work. The linear equation method employed in the analysis of the experimental results is discussed. The errors in the analysis are calculated using gases such as CO₂, N₂ and CO. The mass spectrometer is tested using synthetic gas mixtures such as Ar-CO₂, H₂-N₂-CO₂ and Ar-N₂. A quadrupole mass spectrometer type was used to test performance of the analytical results.

I. INTRODUÇÃO

As aplicações da espectrometria de massa como uma ferramenta analítica, são inúmeras e entre elas têm-se destacado as análises quantitativas de misturas gasosas contendo multicomponentes.

O objetivo principal do presente trabalho é a interpretação quantitativa de um determinado espectro de massa. O procedimento utilizado é o método das equações lineares. Também serão analisadas as diferentes fontes de erro que afetam a interpretação do resultado final.

Este trabalho faz parte de um programa cuja finalidade é a de se obter a melhor performance da técnica da espectrometria de massa na análise de misturas gasosas^{6,7,8}.

O espectrômetro de massa utilizado é o espectrômetro tipo quadrupolo modelo VGA-100 da VARIAN CORP.

II. DISCUSSÃO

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 exceções. 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 de 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:

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

Portanto, as pressões parciais dos componentes de uma mistura gasosa são calculados diretamente dos valores das intensidades iônicas do espectro de massa representadas pela matriz I e dos parâmetros de calibração que compoem 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 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 apresente uma significativa variação na precisão dos resultados.

Para facilitar a determinação das sensibilidades, somente o nitrogênio é calibrado diariamente e através desse dado são ajustadas as sensibilidades dos outros compostos gasosos.

III. PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS

Para se verificar o tempo de validade da calibração de gases no espectrômetro de massa estudou-se a variação da sensibilidade em relação ao tempo.

Foram analisados os gases puros N_2 , CO_2 e Ar nos períodos de uma semana e de dias. Para o período de um mês, apenas o Ar foi analisado. Todas as análises foram realizadas no intervalo de pressão de trabalho situado na região de $5,0 \times 10^{-6}$ Torr a $1,0 \times 10^{-5}$ Torr. Nessa região se observa uma variação linear da sensibilidade com pressão^{6,8}.

Nas tabelas I, II e III é apresentada a variação da sensibilidade em relação ao intervalo de pressão de trabalho para os gases já citados em diferentes datas. Esses dados foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados para a equação da reta. Os resultados obtidos são apresentados na tabela IV.

Por meio das intersecções das equações das retas apresentadas nesta tabela pode-se observar que a variação da sensibilidade em função do tempo, apresenta menor variação nos períodos de dias ou de uma semana. Nos períodos de dias e de uma semana as maiores variações observadas na sensibilidade são respectivamente: para o nitrogênio, 12,8% e 12,2%; para o gás carbônico, 2,7% e 10,8% e para o argônio, 8,5% e 12,8%. No período referente a um mês, apenas o Ar foi analisado e a maior variação na sensibilidade desse gás chega aos 26,1%, variação essa que corresponde ao mês que vai de 30/04 a 29/05.

No entanto, o prazo de um mês para a calibração nem sempre levará a uma grande variação na sensibilidade. Tomando o mês compreendido entre os dias 31/03 e 30/04 ter-se-á uma variação na sensibilidade equivalente a 3,6%, que chega a ser menor que nos períodos de dias ou de uma semana para o Argônio. Conclui-se, portanto, que para se obter análises com maior precisão, a calibração do espectrômetro de massa deve ser realizada num curto prazo de tempo. Entretanto, o período de um mês para a calibração é válido, apenas teremos dados menos confiáveis. Essa conclusão pode ser verificada escolhendo aleatoriamente uma pressão, por exemplo, $7,5 \times 10^{-6}$ Torr e observando a sensibilidade em relação ao tempo. Esse resultado é apresentado na Figura 1.

A causa da variação da sensibilidade em função do tempo é atribuída aos fenômenos que afetam diretamente as condições de ionização das moléculas do gás a serem analisadas dentro da fonte de íons do espectrômetro de massa. Estes fenômenos podem ser dos mais diversos, desde o desgaste do filamento emissor de elétrons, que ioniza o gás a ser analisado até a temperatura ambiente que afeta as paredes metálicas do espectrômetro de massa.

Com o objetivo de se confirmar o tempo de validade da calibração, estudou-se também o comportamento da calibração na análise de misturas gasosas conhecidas.

Inicialmente o espectrômetro de massa foi calibrado com gases de alta pureza (H_2 , Ar, N_2 e CO_2) no intervalo de pressão de trabalho. Estes gases são componentes das misturas gasosas que serão analisadas. Logo após uma semana foram analisadas as seguintes misturas gasosas conhecidas:

Ar- CO_2 (97,4% - 2,6%);

Ar- N_2 (96,5% - 3,5%);

H_2 - CO_2 - N_2 (1% - 1% - 98%);

H_2 - CO_2 - N_2 (2% - 2% - 96%).

Por meio da calibração e utilizando o método das equações lineares, os espectros obtidos a partir da análise das misturas gasosas são interpretados. Os resultados são apresentados na tabela V.

Comparando os resultados por meio das análises do espectrômetro de massa e os resultados proporcionados pelo fornecedor das misturas gasosas, conclui-se os resultados obtidos para os gases Ar, N_2 e H_2 não apresentam discrepância com relação as concentrações fornecidas pelo fornecedor. Na mistura de H_2 , CO_2 e N_2 , obteve-se pequenos desvios para os gases Hidrogênio e Nitrogênio, e um desvio maior para o CO_2 . Estes desvios estão relacionados com a presença de outras formas iônicas no espectro de massa do CO_2 e também com as diferentes velocidades de bombeamento dos componentes da mistura gasosa, sendo necessário introduzir correções quando se efetua estudos quantitativos desse tipo.

Para se estudar o erro introduzido na análise de gases foram feitas análises por espectrometria de massa dos gases puros N_2 , CO_2 e Ar durante sete dias (de 25/03 a 27/03 e de 31/03 a 03/04) no período da tarde. Essas análises consistiram em obter cinco espectros de cada um dos três citados para a pressão de $5,0 \times 10^{-6}$ Torr.

Através das médias dos cinco espectros obtidos para a calibração do nitrogênio, os valores das sensibilidades do CO_2 e do Ar foram obtidos por comparação com os valores calculados na análise do N_2 . As tabelas VI e VII mostram os valores desses dados assim como suas diferenças e seu erro relativo. A maior discrepância aparece no dia 31/03 no qual obteve-se um erro relativo de 8,1% para o CO_2 e de 6,4% para o Ar, mais isso se deve

a um mal funcionamento do equipamento, já que nesse dia não se obteve um branco adequado no sistema. Na análise do Ar, também no dia 26/03 obteve-se uma discrepância maior que nos outros dias, sendo o erro relativo igual a 4,6% devido a que não se obteve uma pressão constante dentro da fonte de íons do espectrômetro de massa. Por isso, esses valores não foram incluídos no cálculo da média e do desvio padrão para o erro percentual, já que não são representativos para o sistema.

O erro relativo na sensibilidade do CO_2 e do Ar através da calibração do Nitrogênio pode ser representado como uma distribuição normal cujos parâmetros são estimados pela média da amostra e o seu respectivo desvio padrão. O erro relativo para o CO_2 tem média 0,3% e o desvio padrão 1,4%, enquanto que o erro relativo para o Ar tem média 0,6% e desvio padrão igual a 1,1%.

As sensibilidades de outros gases que tinham comportamento semelhante ao do N_2 , CO_2 e Ar poderão ser encontrados dessa forma com erros relativos também pequenos.

IV. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- 1) Para se obter análises com maior precisão, a calibração de espectrômetro de massa deve ser realizada num curto prazo de tempo, ou seja, no período de um dia ou até uma semana. Entretanto, a calibração feita no período de um mês é também válida, apenas obter-se-ão dados menos confiáveis.
- 2) A técnica de espectrometria de massa demonstrou ser adequada para a realização de análises qualitativas e quantitativas de misturas gasosas. Nas análises quantitativas o espectrômetro de massa tipo quadrupolo modelo VGA-100 da VARIAN CORP, demonstrou ter uma sensibilidade da ordem de 0,1%.
- 3) A calibração não é constante em relação ao tempo devido a que existe uma variação da sensibilidade e da fragmentação de cada gás dentro da fonte de íons do espectrômetro de massa.
- 4) Os erros relativos nas sensibilidades dos gases CO_2 e Ar através da calibração do N_2 podem ser representados como uma distribuição

normal com média 0,3% e desvio padrão 1,4% para o CO_2 e com média 0,6% e desvio padrão 1,1% para o Ar. Assim, pode-se calibrar apenas um gás pela técnica de espectrometria de massa e se obter as sensibilidades de outros gases.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem a CNEN pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho. Agradecemos também a S.S.Iyer e A.R.Lordello pela sugestões científicas valiosas e para Laurelisa Nolla pela ajuda datilográfica do manuscrito.

TABELA I - Sensibilidade do Espectrômetro de Massa para o gás N₂ em diferentes datas.
SENSIBILIDADE (x10⁶ cm / Torr)

25/03	26/03	27/03	31/03	01/04	02/04	03/04	Pressão (x10 ⁻⁶ Torr)
3,9	3,8	3,7	4,4	4,1	3,9	4,0	5,0
3,8	3,7	3,7	4,3	4,0	3,9	3,9	5,5
3,8	3,7	3,6	4,4	3,9	3,9	3,9	6,0
3,6	3,6	3,6	4,3	4,0	3,8	3,8	6,5
3,6	3,5	3,5	4,2	3,9	3,7	3,8	7,0
3,5	3,5	3,5	4,1	3,8	3,7	3,7	7,5
3,5	3,5	3,5	4,0	3,8	3,6	3,7	8,0
3,4	3,4	3,5	3,9	3,7	3,5	3,6	8,5
3,3	3,5	3,3	3,8	3,6	3,5	3,4	9,0
3,3	3,4	3,4	3,7	3,5	3,4	3,4	9,5
3,2	3,3	3,3	3,7	3,5	3,3	3,4	10,0

TABELA II - Sensibilidade do Espectrômetro de Massa para o gás CO₂ em diferentes datas.
 SENSIBILIDADE (x10⁶ cm / Torr)

25/03	26/03	27/03	31/03	01/04	02/04	03/04	Pressão (x10 ⁻⁶ Torr)
3,1	3,0	3,0	3,3	3,2	3,2	3,2	5,0
3,0	3,1	2,9	3,1	3,1	3,0	3,0	5,5
2,9	2,9	2,8	3,0	2,9	2,9	2,9	6,0
2,8	2,8	2,7	2,9	2,8	2,8	2,8	6,5
2,7	2,9	2,7	2,8	2,8	2,7	2,7	7,0
2,6	2,7	2,5	2,8	2,7	2,6	2,6	7,5
2,6	2,7	2,5	2,7	2,6	2,6	2,5	8,0
2,5	2,6	2,4	2,6	2,5	2,5	2,4	8,5
2,4	2,5	2,4	2,5	2,4	2,4	2,3	9,0
2,3	2,4	2,3	2,4	2,4	2,3	2,3	9,5
2,3	2,3	2,3	2,4	2,3	2,3	2,2	10,0

TABELA III - Sensibilidade do Espectrômetro de Massa para o gás Ar em diferentes datas.

SENSIBILIDADE ($\times 10^6$ cm / Torr)

25/03	26/03	27/03	31/03	01/04	02/04	03/04	30/04	29/05	Pressão ($\times 10^{-6}$ Torr)
4,5	4,2	4,3	4,7	4,7	4,6	4,6	4,8	3,8	5,0
4,1	3,8	4,2	4,6	4,5	4,3	4,4	4,6	3,7	5,5
4,2	3,9	4,1	4,5	4,4	4,0	4,2	4,5	3,6	6,0
4,1	3,8	4,1	4,4	4,3	4,1	4,1	4,3	3,5	6,5
4,0	3,8	4,0	4,3	4,1	4,0	4,1	4,3	3,4	7,0
3,9	3,7	3,9	4,1	4,1	3,9	3,9	4,1	3,3	7,5
3,8	3,7	3,8	4,1	3,9	3,9	3,8	4,0	3,3	8,0
3,7	3,5	3,7	4,0	3,9	3,8	3,7	3,9	3,2	8,5
3,6	3,5	3,6	3,9	3,8	3,7	3,6	3,8	3,1	9,0
3,6	3,4	3,6	3,8	3,7	3,6	3,6	3,7	3,0	9,5
3,5	3,4	3,5	3,8	3,6	3,5	3,5	3,7	3,0	10,0

TABELA IV - Equação dos mínimos quadrados para os gases N_2 , CO_2 e Ar no intervalo de pressão de $5,0 \times 10^{-6}$ Torr a $1,0 \times 10^{-5}$ Torr em diferentes datas.

GASES ANALISADOS	D A T A S								
	25/03	26/03	27/03	31/03	01/04	02/04	03/04	30/04	29/05
N_2	$S=-0,1P+4,6$	$S=-0,1P+4,2$	$S=-0,1P+4,1$	$S=-0,2P+5,3$	$S=-0,1P+4,7$	$S=-0,1P+4,6$	$S=-0,1P+4,6$	-	-
CO_2	$S=-0,2P+3,9$	$S=-0,1P+3,8$	$S=-0,1P+3,7$	$S=-0,2P+4,1$	$S=-0,2P+4,0$	$S=-0,2P+4,0$	$S=-0,2P+4,1$	-	-
Ar	$S=-0,2P+5,2$	$S=-0,1P+4,7$	$S=-0,2P+5,1$	$S=-0,2P+5,6$	$S=-0,2P+5,7$	$S=-0,2P+5,3$	$S=-0,2P+5,5$	$S=-0,2P+5,8$	$S=-0,2P+4,6$

TABELA V - Análise Quantitativa de Misturas Gasosas.

MISTURAS	CONCENTRAÇÃO NOMINAL FORNECIDA PELO FABRICANTE (%)	CONCENTRAÇÃO EXPERIMENTAL (%)
Ar - CO ₂	97,6 - 2,6	94,7 - 5,3
H ₂ - N ₂ - CO ₂	1,0 - 98,0 - 1,0	1,8 - 94,5 - 3,7
H ₂ - N ₂ - CO ₂	2,0 - 96,0 - 2,0	2,1 - 92,5 - 5,3
Ar - N ₂	96,5 - 3,5	96,1 - 3,6

TABELA VI - Resultados das análises de CO₂ a pressão de 5,0 x 10⁻⁶ Torr em diversas datas.

DATA	MÉDIA DA SENSIBILIDADE POR MÉDIA DIRETA (x10 ⁶ cm / Torr)	MÉDIA DA SENSIBILIDADE ATRAVÉS DA CALIBRAÇÃO DE NITROGENIO (x10 ⁶ cm / Torr)	DIFERENÇA	ERRO RELATIVO
26/03	3,016	2,972	0,044	1,480
27/03	2,984	2,942	0,042	1,428
31/03	3,330	3,600	-0,270	-8,108
01/04	3,236	3,276	-0,040	-1,236
02/04	3,180	3,148	0,032	1,047
03/04	3,172	3,212	-0,040	-1,261

TABELA VII - Resultados das análises de Ar a pressão de $5,0 \times 10^{-6}$ Torr
em diversas datas.

DATA	MÉDIA DA SENSIBILIDADE POR MÉDIA DIRETA ($\times 10^6$ cm / Torr)	MÉDIA DA SENSIBILIDADE ATRAVÉS DA CALIBRAÇÃO DE NITROGENIO ($\times 10^6$ cm / Torr)	DIFERENÇA	ERRO RELATIVO
26/03	4,180	4,372	-0,192	-4,593
27/03	4,320	4,342	-0,022	-0,509
31/03	4,700	5,000	-0,300	-6,383
01/04	4,680	4,676	0,004	0,086
02/04	4,640	4,548	0,092	2,023
03/04	4,640	4,612	0,028	0,607

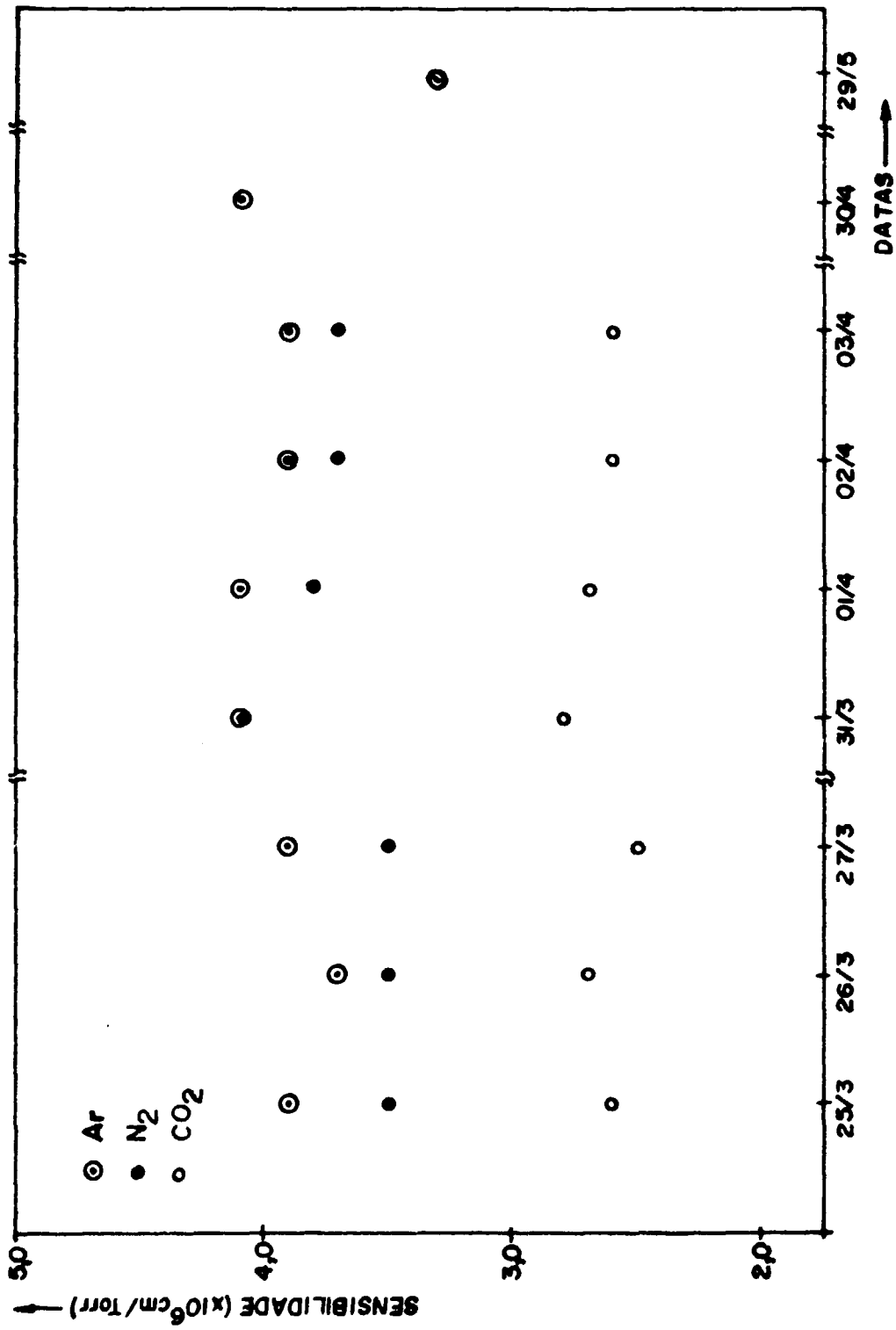


Fig.1: Comportamento da sensibilidade em função do tempo para os gases: N₂, CO₂ e Ar para a pressão de 7,5x10⁻⁶ Torr. 5

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASHCRAFT, R.W. Analysis of mass spectrometer data by weighted least squares. Amarillo, Mason and Hanger-Silas Mason, Co., Inc., 1975. (MHSMP-75-20V).
2. ASHCRAFT, R.W. Error analysis of mass spectrometer data. Amarillo, Mason and Hanger-Silas Mason Co., Inc., 1976. (MHSMP-77-5K).
3. BIGUENET, Ch. Spectrométrie de masse dans l'analyse des gaz résiduels. Vide, 27(159/160):143-151, 1972.
4. SANO, Y.; TOMINAGA, T.; WAKITA, H. Elemental and isotopic abundance of rare gases in natural gases obtained by a quadrupole mass spectrometer. Geochem. J., 16:279-286, 1982.
5. SOUCHET, R.; SARRAU, J.; VALDENER, G. Analyse des gaz résiduels en ultra-vide, 27(159/160):125-42, 1972.
6. VEGA BUSTILLOS, J.O.W.; RIELLA, H.G.; IYER, S.S.; RODRIGUES, C. Measurement of mass sensitivity and isotope ratio in a quadrupole mass spectrometer for noble gases. In: Mass spectrometry conference: international ... held in Oslo, Norway, Jul. 1979.
7. VEGA BUSTILLOS, J.O.W.; RIELLA, H.G.; MARTINELLI, J.R.; RODRIGUES, C. Análises quantitativas de misturas gasosas por espectrometria de massa. In: Química: Simpósio da Associação Brasileira de ... realizado em Recife, 1979. An. Assoc. Bras. Quím., 31(1/2):7-11, 1980.
8. VEGA BUSTILLOS, J.O.W. Utilização da técnica de espectrometria de massa na análise de gases oclusos em pastilhas de dióxido de urânio. São Paulo, 1980. (Tese de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).