

## Experimento 4 – 1º Semestre de 2023

### ESTUDOS COM UM ANALISADOR DE GASES RESIDUAIS

#### 1. Objetivos

- Identificação de espécies gasosas em uma câmara de vácuo;
- Investigação da atmosfera residual de uma câmara de vácuo em diferentes condições.

#### 2. Fundamentos

Um analisador de gases residuais (RGA) é, em realidade, um espectrômetro de massa, i. e., um instrumento que fornece um espectro cujos picos são característicos dos gases da atmosfera que analisa. Em geral, num espectro RGA, a intensidade dos picos é representada na ordenada, e a razão  $M/Z$  é representada na abscissa.  $M$  é o número de massa e  $Z$  é o estado de carga da espécie gasosa correspondente ao pico. Para espécies mono-ionizadas (ions com carga positiva numericamente igual a do elétron),  $Z = 1$ ; para espécies duplamente ionizadas,  $Z = 2$ .

O pico de dupla ionização de qualquer espécie química sempre ocorre num  $M/Z$  igual à metade daquele em que ocorre o mono-ionizado. Tomemos ions de neônio (Ne) como exemplo. Um pico de Ne mono-ionizado ( $M = 20$ ,  $Z = 1$ ) é encontrado no espectro em  $M/Z = 20$ , evidentemente. Os átomos de Ne podem também sofrer dupla ionização ( $Z = 2$ ). Nesse caso, um pico será também encontrado em  $M/Z = 10$ . Portanto, espectros de Ne tem obrigatoriamente dois picos devidos a esse gás.

Para qualquer gás, o efeito de dupla ionização ocorre – pelo menos em análises de RGA – sempre com menor probabilidade que o de mono-ionização. Isso implica que os picos de mono-ionização sejam sempre mais intensos que os de dupla ionização.

Quando consideramos moléculas, os espectros RGA correspondentes podem apresentar vários picos. Isso é devido, não só a existência de mono- e dupla-ionização, mas principalmente causado pelo que se chama de *craqueamento* de moléculas. Por impacto de elétrons na câmara de ionização do RGA, espécies originalmente constituídas por 2, 3, ou mais átomos podem se dissociar e subsequentemente se ionizar. Por exemplo o metano,  $\text{CH}_4$ . Por impacto de elétrons, essa molécula poderá se dissociar, em espécies  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}$  e  $\text{H}$ , que sofrerão ionização. Assim, contando com a molécula mãe – o próprio  $\text{CH}_4$  – o espectro terá seis picos de mono-ionização, localizados em  $M/Z = 16$ ,  $15$ ,  $14$ ,  $13$ ,  $12$  e  $1$ . Quando ocorre o craqueamento, o conjunto de picos devido às espécies ionizadas que derivam da espécie mãe, bem como dessa última, recebe o nome de *padrão de craqueamento*.

Além dos efeitos de dupla ionização e craqueamento, os isótopos de um mesmo elemento químico também contribuem para a multiplicidade de picos de um espectro. O espectro de xenônio ( $M/Z = 132$ ), por exemplo, apresenta três picos correspondentes a seus isótopos:  $M/Z = 132$ ,  $129$  e  $131$  cujas intensidades relativas são, respectivamente, 100, 98 e 3%.

A identificação de espécies químicas por espectrometria de massas é facilitada pelo uso de tabelas que especificam, para uma mesma molécula, os diversos valores de  $M/Z$  e suas intensidades relativas associadas ao efeito isotópico, dupla ionização e craqueamento. (Ver tabelas existentes no programa de controle do RGA empregado neste experimento e no texto “Manômetros de vácuo e sensores de fluxo de gás”, no tag “Material didático para F-640 sem. 1 2020” encontrado no site do F-640 (<http://sites.ifi.unicamp.br/labvacrio>).

#### 3. Sistema de Vácuo

É mostrado esquematicamente na Fig. 1 devendo ser lembrado que nem todos os detalhes e acessórios são mostrados na figura. A pequena câmara de vácuo na qual o RGA é acoplado é bombeada pela bomba turbomolecular através da válvula gaveta VAG. A pressão na câmara é medida por dois sensores de vácuo – para médio e alto

vácuo – integrados numa única cápsula. Através das válvulas agulha VA1, VA2 e VA3, diferentes gases podem ser admitidos à câmara.

O RGA é controlado por um computador através do programa TalkStar da Pfeiffer Vacuum. Os espectros são armazenados e podem ser abertos pelo programa Origin.

#### 4. Aquisição de dados

Inicialmente abra uma pasta no computador para salvar os espectros.

a). Para uma pressão na faixa de  $10^{-6}$  Torr tire um espectro no intervalo de M/Z entre 1 e 60.

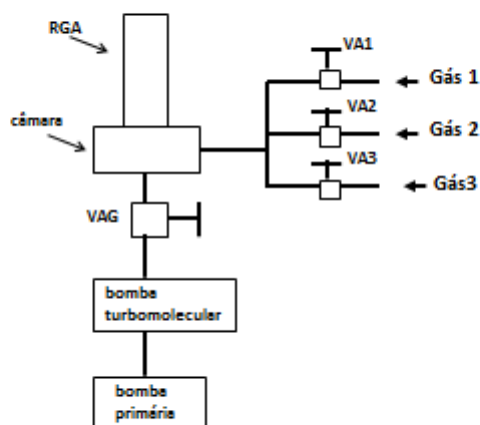


Figura 1. Sistema de vácuo com o analisador de gases residuais.

Para as duas etapas seguintes, observe que PARA NÃO QUEIMAR O FILAMENTO DO RGA, NÃO DEIXE, EM CADA UMA DAS ETAPAS SEGUINTE, A PRESSÃO SUBIR ACIMA DE UNS  $5 \times 10^{-5}$  TORR.

b). Admita, um de cada vez, os gases 1, 2 e 3 (ver Fig. 1) na câmara e obtenha os espectros correspondentes no mesmo intervalo de M/Z do item anterior.

c). Utilizando um soprador de ar quente, comece a aquecer as paredes da câmara e, à medida que a pressão sobe, tire continuamente espectros (sempre na faixa de M/Z entre 1 e 60) anotando continuamente o instante de tempo em que cada espectro tem início. O primeiro espectro nesta etapa deve ser tirado no instante em que você nota que a pressão começa a subir. Anote o instante de tempo em que cada espectro inicia a ser tirado. Como você sabe a base de tempo da varredura do eixo M/Z, poderá determinar o instante de tempo em que cada pico de cada espectro da sequência de espectros ocorre. Colete cerca de dez espectros.

#### 5. Análise dos dados

Você deve ter tirado diversos espectros: um na faixa de  $10^{-6}$  Torr (espectro da atmosfera residual); três para os gases 1, 2 e 3; e outros tantos com a câmara aquecida.

a). No espectro da atmosfera residual (faixa de  $10^{-6}$  Torr), identifique os principais picos (uns 8 ou 10 picos) com o valor de M/Z correspondente e possível espécie química que os origina. Coloque os resultados numa tabela.

b). Identifique cada um dos três gases (gás 1, gás 2 e gás 3). Concentre-se apenas nos picos desses gases. Não é necessário identificar os demais.

c). Selecione os N picos mais intensos (cinco ou seis) em cada um dos espectros tirados com aquecimento. Chame esses picos de pico 1, pico 2,..., pico N. Uma vez

atribuído um número ao pico, ele deverá corresponder ao mesmo  $M/Z$  em todos esses espectros. Construa, *para cada pico*, uma tabela com duas colunas,  $t$  e  $I$ , onde  $t$  é o instante de tempo em que ocorre o pico (segundos ou minutos), e  $I$  a intensidade do pico.

Pela simples observação da tabela, você deverá notar que a intensidade de quase todos – senão todos – os picos cresce com o tempo de aquecimento. Pede-se então que você investigue o *aumento relativo* da intensidade de cada pico em função de  $t$ . Acrescente então, em cada uma dessas últimas tabelas, uma coluna de intensidade relativa,  $I/I_0$ , onde  $I_0$  é a intensidade do primeiro pico da tabela.

Lance então, em gráficos, essas intensidades relativas em função de  $t$ .

Qual pico tem o maior aumento relativo? A que gás, ou vapor, corresponde? Justifique o aumento desse pico.

Se você fez as medidas e os cálculos corretamente, deve ter observado que as curvas  $I/I_0 \times t$  para  $M/Z = 18$  e  $17$  se superpõem. Como explica isso

## 6. Relatório

Deverão constar os espectros que obteve (intensidade dos picos em unidades de corrente elétrica, ou de pressão parcial, versus  $M/Z$ ), as tabelas, os gráficos, e suas devidas análises e discussões.

### BIBLIOGRAFIA

Sobre o espectrômetro quadrupolar:

N. W. Robinson, *The physical Principles of Ultra-High Vacuum*, (Chapman and Hall, 1968), pp. 123 – 126.

P. A. Redhead, J. P. Hobson e E. V. Kornelsen, (Chapman and Hall, 1968), pp. 349 – 350.

Sobre a bomba turbomolecular:

A. Roth, *Vacuum Technology*, 3<sup>rd</sup>.ed., (North Holland, 1982), pp. 217 – 220

Sobre tabelas de espectrometria de massa:

J. H. Beynon, *Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry*.

R. Binks, *Tables for Use in High Resolution Spectrometry*.

Programa TalkStar de controle do RGA empregado neste experimento.

Site do curso F-640, (<http://sites.ifi.unicamp.br/labvacrio>), tag “Material Didático para F-640 sem. I, 2020”, “Manômetros de vácuo e sensores de fluxo de gás”.