

# SPECTRUL DE MASA AL METANULUI

## 1. PRINCIPIILE SPECTROMETRIEI DE MASA

Analiza prin spectrometrie de masă se bazează pe devierea și colectarea particulelor încărcate electric. Cele mai folosite sunt spectrometrele de masă în care ionii sunt deviați într-un câmp magnetic foarte omogen și constant. Forma câmpului magnetic este diferită de la un tip de spectrometru la altul. Indiferent de forma câmpului, ionii formați în sursa de ioni sunt accelerați la viteze diferite și intră în câmpul magnetic perpendicular pe liniile de forță, asupra lor acționând forța Lorentz.

$$\vec{F} = \frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{H} = e \vec{v} \times \vec{B}$$

unde:  $e$  este sarcina ionului

$v$  este viteza cu care intră ionul în câmp, iar

$H$  este intensitatea câmpului magnetic.

Forța Lorentz este perpendiculară pe viteză. Forța Lorentz este o forță centripetă egală în mărime cu forța centrifugă de inerție:

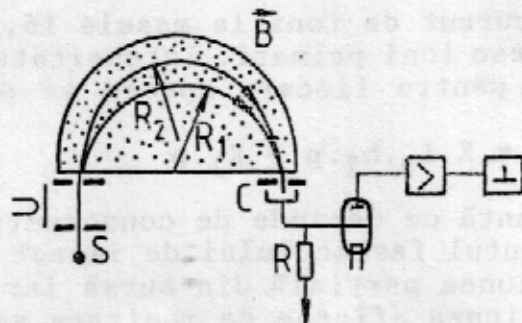
$$e v B = \frac{mv^2}{R}$$

$m$  fiind masa, iar  $R$  raza traiectoriei pe care se mișcă ionul.

$$m = \frac{eRB}{v} \quad (1)$$

Tipul obișnuit de spectrometru este cel de tip Dempster cu selector magnetic de  $180^\circ$ . Acest tip permite și o focalizare de direcție.

Ionii extrași din sursa de ioni  $S$  sunt accelerați de un electrod ce se găsește la tensiunea  $U$ , intrând în câmpul magnetic  $H$  în care sunt deviați cu  $180^\circ$  și colectați de colectorul  $C$ .



Din formula (1) se vede că masa ionului  $m$ , care este colectat, depinde de viteza lui deoarece  $H$  și  $R$  sunt menținute constante.  $R$

este constant deoarece poziția colectorului față de fanta de intrare este fixă. Un astfel de spectrometru se numește cu baleaj electric. Viteza ionilor se poate calcula din relația următoare:

$$\frac{mv^2}{2} = eU \quad , \quad v^2 = \frac{2eU}{m} \quad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) rezultă:

$$m = \frac{eR^2B^2}{2U} \quad (3)$$

Deoarece  $eR^2B^2/2 = C$ , unde  $C = \text{constant}$ , se obține:

$$m = \frac{C}{U} \quad (4)$$

sau:

$$\lg m = \lg C - \lg U \quad (5)$$

Spectrometrul Atlas de la I.I.S. Cluj cu care s-a ridicat spectrul metanului are următoarele caracteristici:

$B = 4200 \text{ Gs}$

Tensiunea de accelerare a ionilor  $0-3000 \text{ V}$

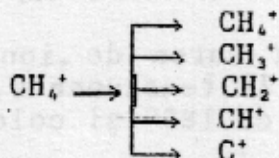
Sursa este cu impact electronic, energia ionilor este  $85 \text{ eV}$

Posibilități de măsurare a curentului de ioni:  $10^{-1}-10^{-14} \text{ A}$

Este un spectrometru Dempster cu baleaj electric

## 2. SPECTRUL DE MASA AL METANULUI.

Dacă în sursă se introduce  $\text{CH}_4$ , sub acțiunea bombardamentului electronilor se formează ioni de metan  $\text{CH}_4^+$ , deci se va colecta un curent de ioni de masă 16. Dar ionul  $\text{CH}_4^+$  poate fi într-o stare excitată el putându-se fragmenta:



colectându-se un curent de ioni la masele 16, 15, 14, 13, 12. Acești ioni se numesc ioni primari. Intensitatea curentului de ioni primari colectați pentru fiecare specie se poate scrie în felul următor:

$$I_p = K \cdot I_e \cdot b_1 \cdot p = K_1 \cdot p \quad (6)$$

unde:  $K$  e o constantă ce depinde de construcția spectrometrului

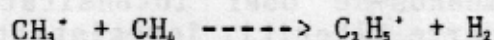
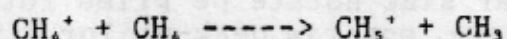
$I_e$  este curentul fasciculului de impact

$p$  este presiunea parțială din sursă iar

$b_1$  este secțiunea eficace de ionizare sau fragmentare.

Se vede deci că curentul de ioni primari ar putea fi o măsură a presiunii (deoarece  $I_p \sim p$ ) dar se întâmplă următorul lucru: toți

acești ioni primari se pot ciocni cu moleculele de metan neutre producându-se reacții ion-moleculă ca de exemplu:



Din aceste reacții rezultă așa numiții ioni secundari deoarece sunt produși în al doilea proces de ciocnire și micșorează curentul de ioni primari. Pot apărea și ioni terțiari dar pe aceștia îi vom neglija.

Din spectrul reprodus în fotografiile de la sfârșitul referatului, se observă că ionii secundari apăruiți sunt:  $\text{CH}_5^+$  (A=17),  $\text{C}_2\text{H}_2^+$  (A=26),  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  (A=27),  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  (A=28),  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  (A=29),  $\text{C}_2\text{H}_6^+$  (A=30).

Curentul pentru un ion secundar se poate scrie:

$$I_s = K \cdot I_p \cdot b_2 \cdot p = K^2 \cdot I_p \cdot b_1 \cdot b_2 \cdot p^2 = K_2 \cdot p^2 \quad (7)$$

unde  $b_2$  este secțiunea eficace de reacție.

Așadar curentul total de ioni este o măsură a presiunii:

$$I_t = \Sigma(I_p + I_s) = K_3 \cdot p \quad (10)$$

Curentul total de ioni este proporțional cu presiunea deoarece partea consumată din ionii primari în reacții ion-moleculă se regăsește sub formă de ioni secundari.

Dacă se va reprezenta grafic, fracțiunea din curentul total pentru fiecare specie de ioni în funcție de curentul total, adică  $I/I_t = f(I_t)$ , atunci pentru ionii primari trebuie să obținem o dreaptă paralelă cu abscisa, deci independentă de presiune. Într-adevăr:

$$I_p/I_t = \frac{K_1 p}{K_3 p} = \text{constant} \quad (9)$$

Pentru ionii secundari se obține o dreaptă ce depinde liniar de  $I_t$ , deci de presiune:

$$I_s/I_t = \frac{K_2 p^2}{K_3 p} = k p \quad (10)$$

### 3. PRELUCRAREA SPECTRULUI

Curentul de ioni colectat este amplificat și înregistrat. Masele ionilor apar sub forma unor peak-uri, înălțimea peak-ului fiind proporțională cu curentul de ioni colectat. Spectrul de masă al metanului este trasat pentru 5 presiuni în sursa de ioni, în domeniul  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  torr și este reprodus pe fotografiile alăturate. Fotografia nr.1 reprezintă spectrul trasat la presiunea cea mai mare din sursă. Pe fotografiile, presiunea este dată în diviziuni, ea

descrescând de la  $p=55$  div.(nr.1) la  $p=40$  div.(nr.5).

Masele care apar sînt notate pe prima fotografie cu numerele de masă corespunzătoare, poziția peak-urilor fiind identică pe cele 5 fotografii, schimbându-se doar intensitatea lor. Din cauza curenților de ioni foarte diferiți, înregistratorul este reglat pe diferite trepte de sensibilitate notate pe figură în unități de tensiune pentru fiecare peak.

Intensitatea curentului de ioni (în unități relative) se găsește măsurând înălțimea peak-ului în mm, dar este necesar să se reducă toate peak-urile la aceeași sensibilitate a înregistratorului, de exemplu la 1V, înmulțind înălțimea fiecărui peak cu sensibilitatea la care a fost înregistrat.

Se va măsura intensitatea curentului de ioni pentru fiecare masă și pentru toate presiunile, în mm, reducându-se fiecare peak la aceeași sensibilitate (1V) și se vor trece datele în următorul tabel, unde  $k$  ia valori de la 0 la  $n$ :

P	Intensitatea curentului de ioni redusă la 1V						$I_t = \sum I$
div.	mm						mm
	$I_{12}$	$I_{13}$	...	$I_{12+k}$	...	$I_{12+n}$	$I_t = \sum_{k=0}^n I_{12+k}$

De exemplu pentru  $k = 4$  avem:  $I_{12+k} = I_{16} = I_{cu}$

Nu se vor acorda rubrici maselor care lipsesc, de exemplu pentru masele 20 și 21, etc.

Se vor calcula  $I_{12+k}/I_t$  pentru masele 13, 14, 15, 16, 17, 27, 29, adică pentru  $k=1,2,3,4,5,15,17$ , și se va reprezenta în funcție de  $I_t$  la diferite presiuni.

Din poziția dreptelor se vor trage concluzii dacă ionul este primar sau secundar. Vezi fig.2.

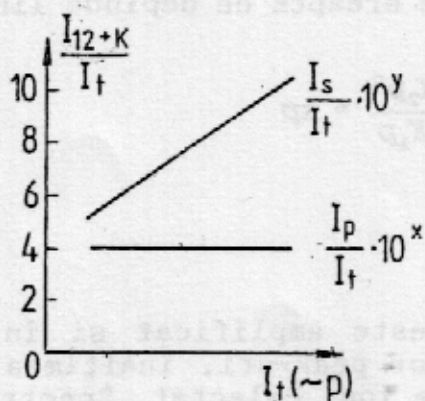
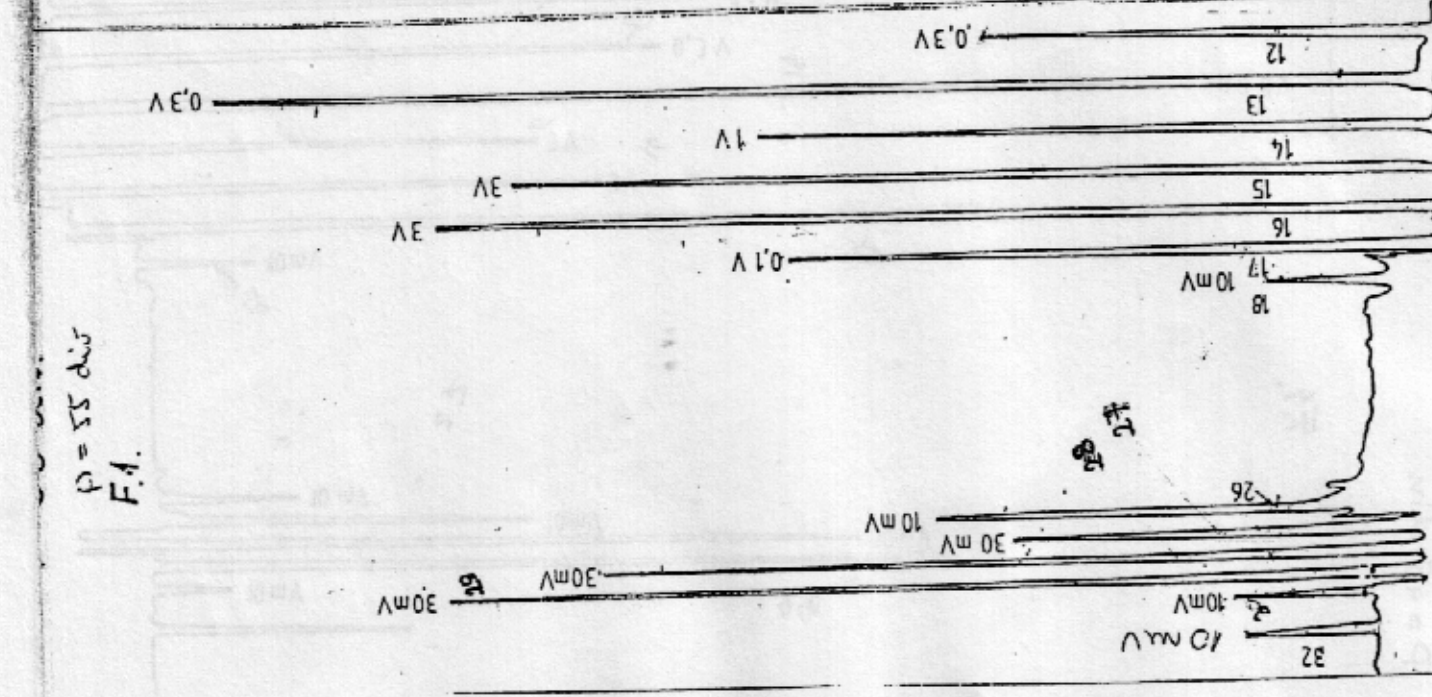
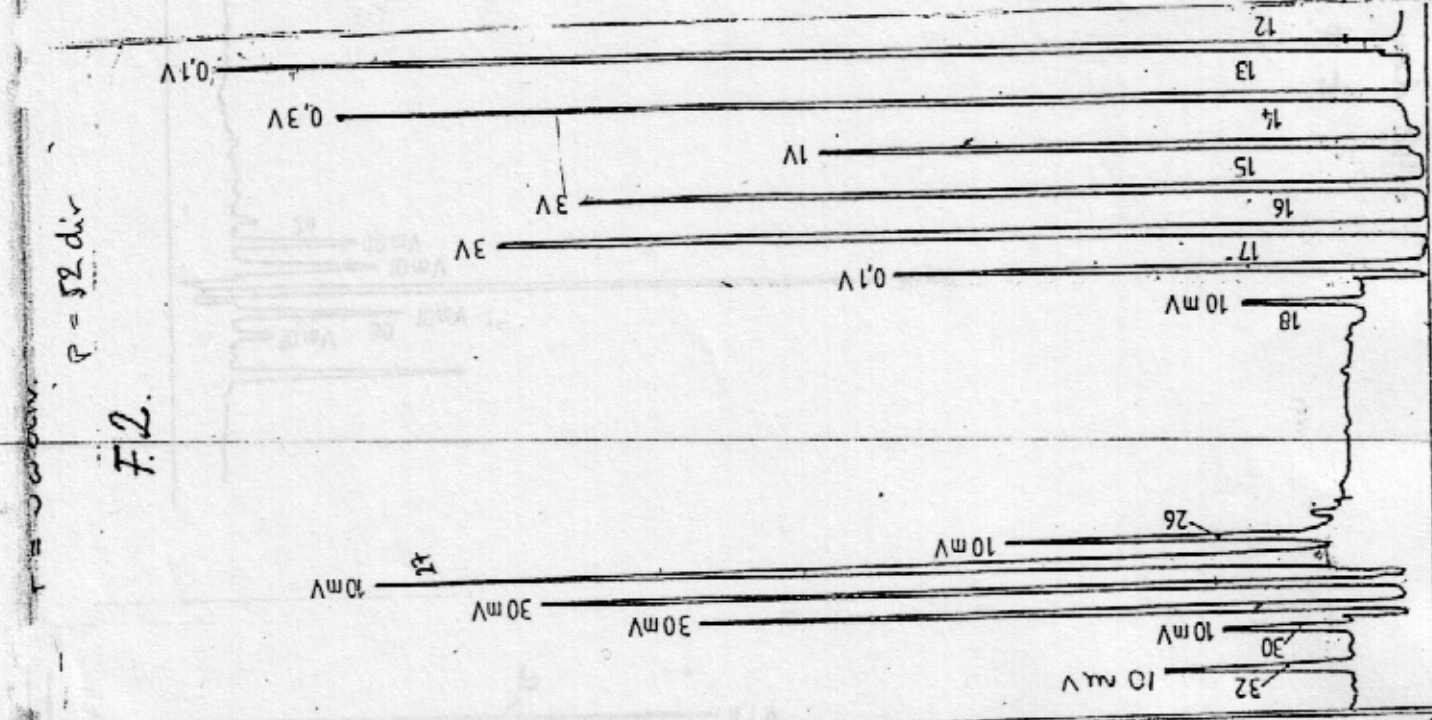
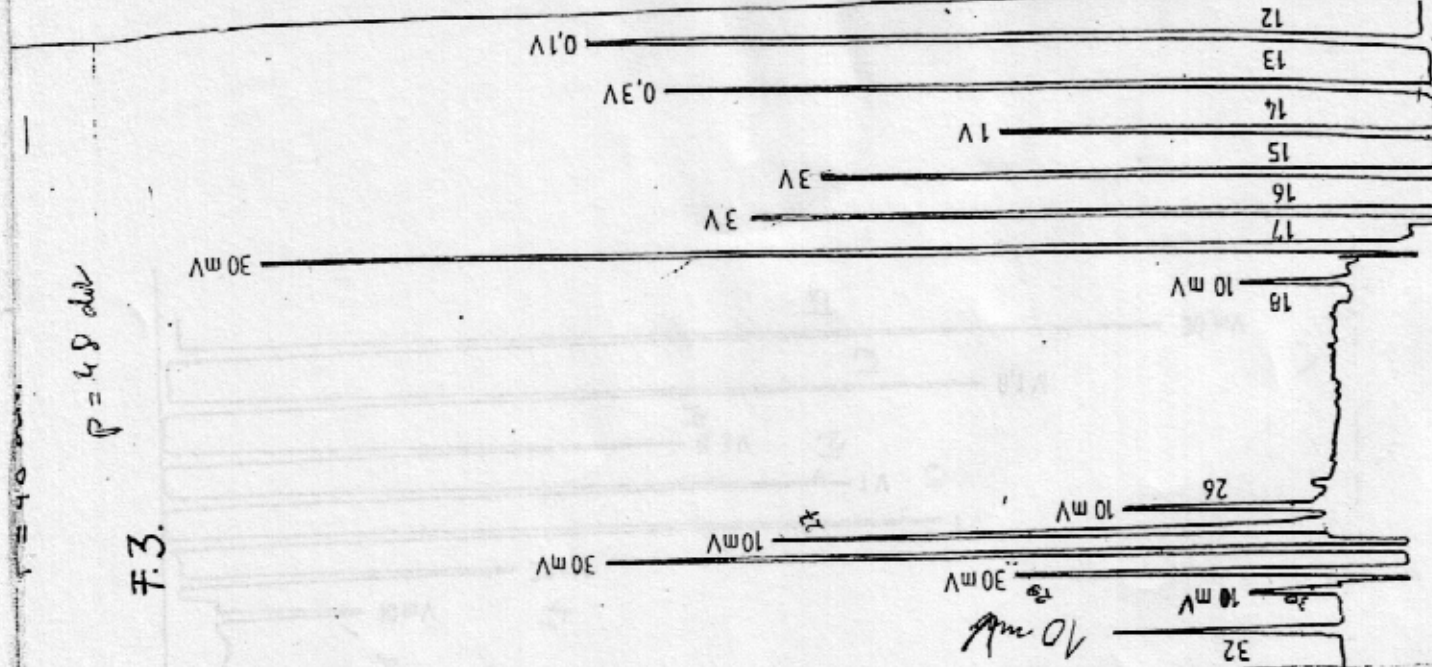


Fig. 2

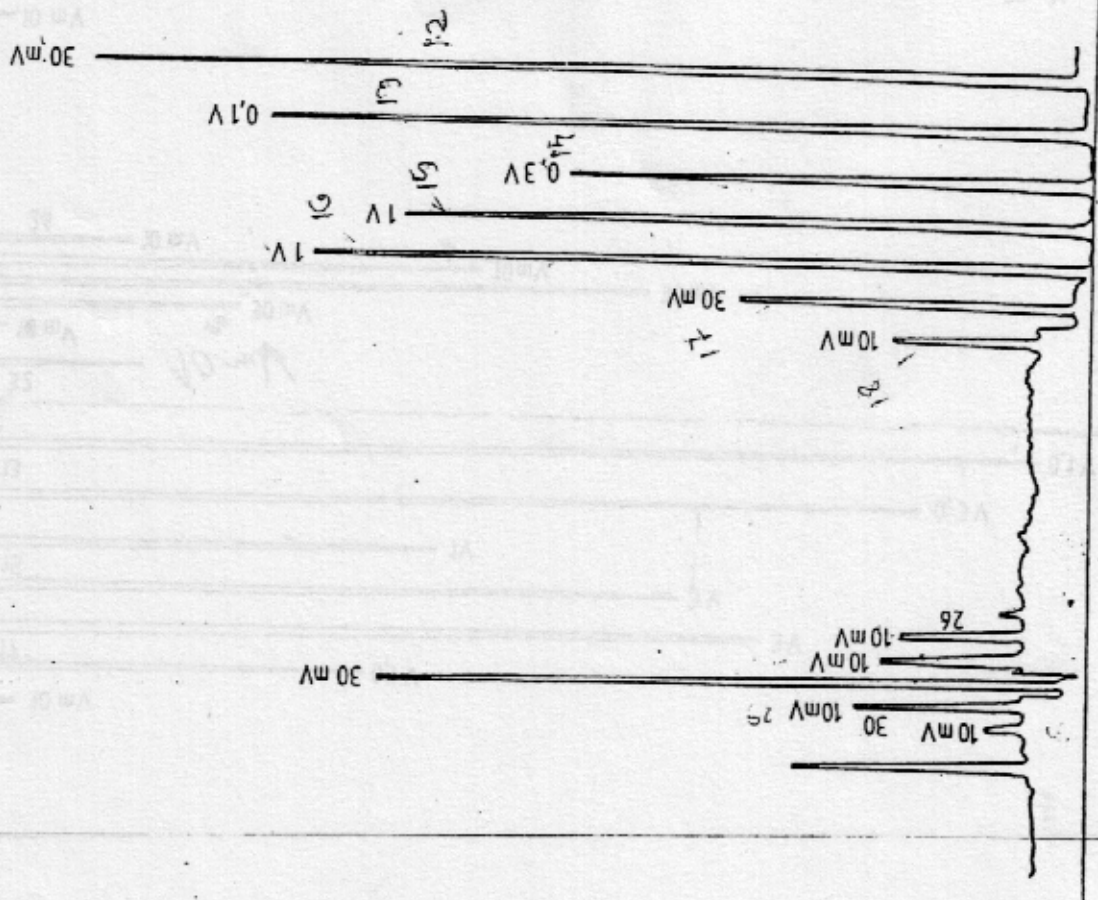
Obs. Este indicat ca ordonata să se împartă în 10 diviziuni, iar  $i$  și  $j$  să se aleagă în așa fel încît să putem reprezenta toate speciile pe aceeași figură,  $i$  și  $j$  fiind numere întregi.

Din spectru se vede că apar peak-uri la masa 18 ( $H_2O$ ), la masa 32 ( $O_2$ ) și la masa 28 ( $N_2$ ) suprapuse peste peakul  $C_2H_4$ .



P = 42 div.

F. 5.



P = 45 div.

F. 4.

