

Z Zakładu Fizyki Doświadczalnej Wydz. Mat. Fiz. Chem. U.M.C.S.  
Kierownik: prof. dr Stanisław Ziemecki

Włodzimierz ŻUK

**Badanie składu mieszanin węglowodorów przy pomocy  
spektrometru masowego**

**Исследование состава смеси углеводородов  
при помощи массового спектрометра**

**Mass spectrometer study of some hydrocarbon mixtures**

I. Wstęp	
II. Aparatura i metoda pomiaru . . . . .	2
III. Wyniki pomiarów . . . . .	3
IV. Dyskusja otrzymanych wyników . . . . .	9
V. Wnioski . . . . .	11

**I. Wstęp**

W ostatnich latach analiza masowa znalazła szerokie zastosowanie praktyczne w badaniach chemicznych. Zastosowanie to stało się możliwe w pierwszym rzędzie dzięki pracom A. O. Niera i użyciu do rejestracji jonów elektrometru zamiast kliszy fotograficznej. W wyniku tego, dzisiejszy spektrometr masowy pozwala w czasie około 20 minut przeanalizować widmo w zakresie kilkudziesięciu liczb masowych.

Chemia związków organicznych, a w szczególności węglowodorów, stosuje analizę masową do badania zarówno jakościowego, jak też ilościowego ciał gazowych i ciekłych. Ma to specjalnie duże znaczenie w analizie produktów przeróbki ropy naftowej (1).

Technika analizy masowej mieszanin gazowych nastęrcza więcej trudności niż analiza składu izotopowego pierwiastków. Różne składniki gazowe mieszaniny mogą być bardzo rozmaicie adsorbowane przez ścianki spektrometru, różnie też może zmieniać się wydajność ich strumieni jonowych w zależności od warunków jonizacji, ciśnienia lub też temperatury (2). Między izotopami tego samego pierwiastka pod tym względem widocznych różnic na ogół nie dostrzegamy. Poza tym jeżeli w skład mieszaniny wchodzi zbyt duża liczba składników, wyciąganie właściwych wniosków co do składu chemicznego mieszaniny staje się utrudnione lub nawet niemożliwe (1).

Celem pracy było stwierdzenie możliwości zastosowania posiadanego przez Zakład Fizyki spektrometru do zadań analizy chemicznej gazów. Z tą myślą zbadalem szczegółowo widmo masowe mieszaniny gazowej węglowodorów, znanej w sprzedaży pod nazwą gazolu.

W związku z tą pracą zbadalem też widmo masowe próbek gazowych, zawierających prawie wyłącznie czysty metan, a następnie — widmo masowe powietrza.

## II. Aparatura i metoda pomiaru

Użyty do badań spektrometr masowy (3) posiada soczewkę magnetyczną o kącie  $60^\circ$ . Promień krzywizny jonów w polu magnetycznym wynosi ok. 20 cm. Przy pomocy jonizującej wiązki elektronowej jest wytwarzany jednorodny pod względem energetycznym strumień jonów o natężeniu do  $10^{-11}$  A.

Uzwojenie elektromagnesu jest zasilane z dużej baterii akumulatorów samochodowych o pojemności ok. 600 Ah i sile elektromotorycznej 12 V. Do rozdzielania mas do 30 jma wystarcza pole magnetyczne ok. 1000 Oe, przy prądzie w cewkach elektromagnesu 0,4 A, do rozdzielania natomiast mas od 30 do 60 jma, wymagane jest pole magnetyczne rzędu 1675 Oe co odpowiada prądowi 0,75 A w cewkach.

Pomiary były dokonywane przy ustalonym natężeniu pola magnetycznego za pomocą zmiany napięcia przyspieszającego jony. Metoda ta oparta jest na podstawowym w spektrografii masowej wzorze:

$$(1) \quad \frac{m}{e} = \frac{150 r^2 H^2}{c^2} \cdot \frac{1}{V}$$

W podanym wyrażeniu (1) masa jonu powinna być wyrażona w gramach, ładunek w jednostkach elektrostatycznych ładunku, pro-

mień toru jonu w polu magnetycznym  $r$  w centymetrach,  $H$  w oerstedach i  $V$  w woltach.

Zakładając, że rozpatrujemy jony tylko pojedynczo zjonizowane, oraz wprowadzając jednostkę masy atomowej, zamiast wzoru (1) otrzymamy:

$$(2) \quad M = \frac{r^2 H^2 1}{(144)^2 V} = \frac{A}{V}$$

W ostatnim wyrażeniu  $M$  oznacza masę danego jonu w jednostkach masy atomowej, zaś  $A$  pewną stałą, charakterystyczną dla danego spektrometru. Masę jonu jak widzimy można wyznaczyć zarówno przez zmianę natężenia pola magnetycznego jak też zmianę napięcia przyspieszającego jony. To druga metoda jest wprawdzie bardziej kłopotliwa jednocześnie jednak dokładniejsza od pierwszej. W swoich pracach przeprowadzałem pomiary wyłącznie metodą zmiany napięcia przyspieszającego jony przy dokładnie ustalonym na czas trwania pomiaru natężeniu pola magnetycznego.

Zgodnie z podanymi wzorami niższym napięciom przyspieszającym odpowiadają większe liczby masowe. Jednocześnie jednak zmniejsza się zdolność rozdzielcza, a w końcu przy napięciach przyspieszających poniżej 750 V spada gwałtownie czułość spektrometru. Ze względu na konieczność utrzymania normalnej czułości spektrometru jak też dostatecznej jego zdolności rozdzielczej, pracowałem w przedziale napięć przyspieszających 1000—2200 wolt.

### III. Wyniki pomiarów

Widma masowe gazolu widoczne są na fig. 1, 2 i 3. Na osi pionowej odmierzone są wychylenia galwanometru, proporcjonalne do natężenia prądu jonowego, na osi poziomej napięcia przyspieszające jony. Aby otrzymać napięcie przyspieszające w woltach, należy podane na osi liczby mnożyć przez 17.

Część widma masowego gazolu otrzymana dla prądu elektromagnesu 0,4 A podana jest na fig. (1). Widzimy na niej, że wierzchołki odpowiadające liczbom masowym od 12 do 19 są dobrze oddzielone. Wierzchołki powyżej liczby masowej 25 są już ledwie odróżnialne, przy tym poniżej napięcia przyspieszającego 45 x 17 wolt, spada gwałtownie czułość spektrometru i wysokości wierzchołków nie odpowiadają już ciśnieniom cząstkowym składników w źródle jonów.

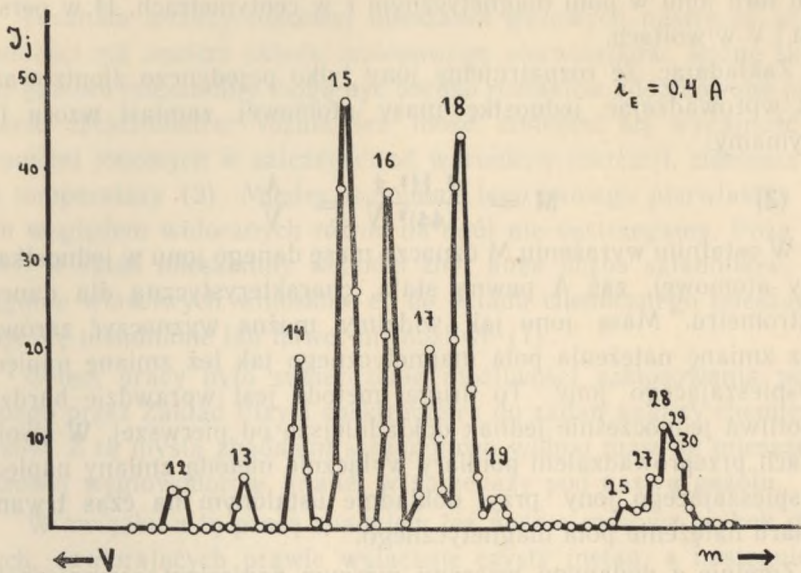


Fig. 1. Widmo masowe gazolu od 12 do 25 jednostek masy atomowej.

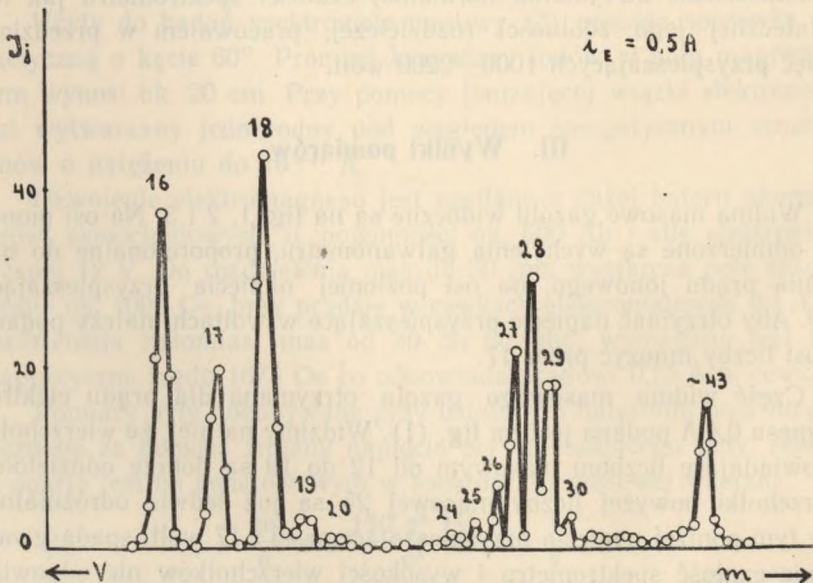


Fig. 2. Widmo masowe gazolu w przedziale od 16 do 30 jednostek masy atomowej.

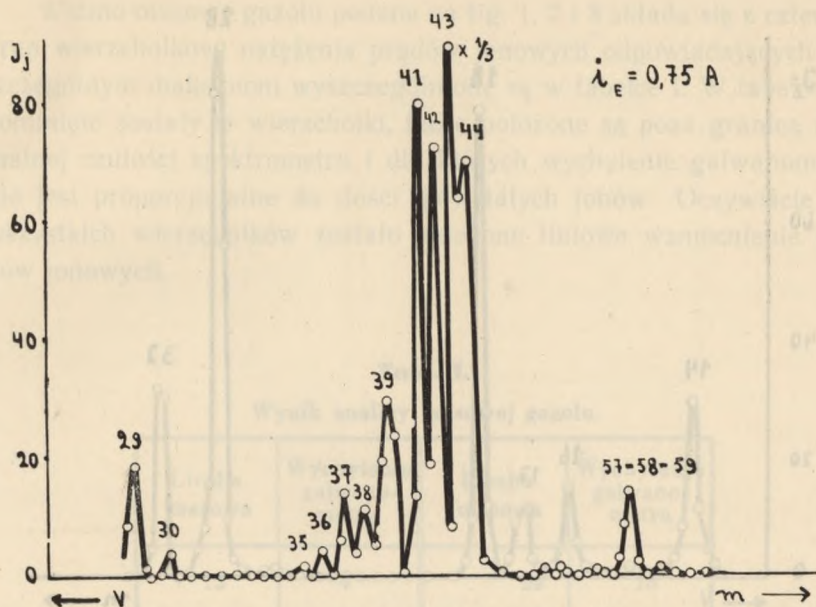


Fig. 3. Widmo masowe gazolu w przedziale od 29 do 60 jednostek masy atomowej.

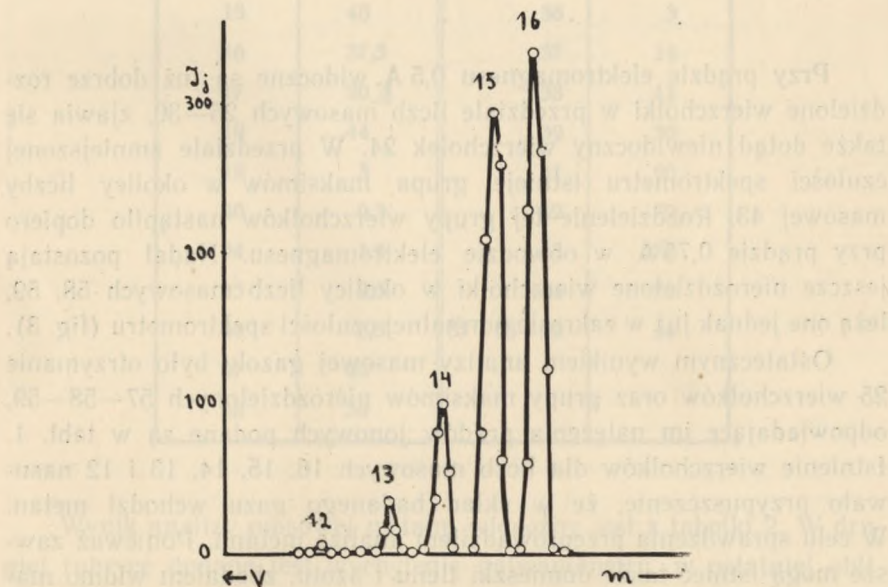


Fig. 4. Widmo masowe metanu. Natężenie wiązki elektronowej 28 mikroamperów, energia 110 eV.

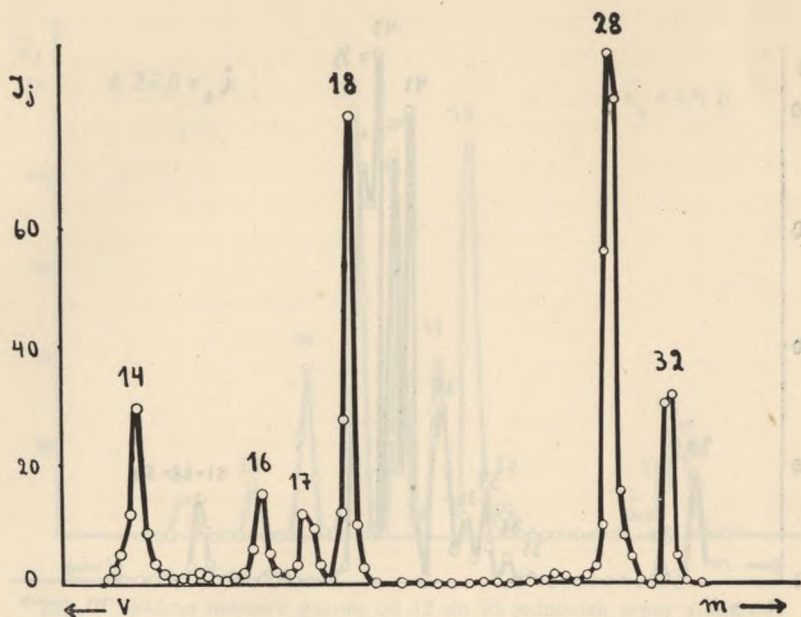


Fig. 5. Widmo masowe powietrza zawierającego parę wodną. Natężenie wiązki elektronowej 30 mikroamperów, napięcie 110 V.

Przy prądzie elektromagnesu 0,5 A widoczne są już dobrze rozdzielone wierzchołki w przedziale liczb masowych 25—30, zjawia się także dotąd niewidoczny wierzchołek 24. W przedziale zmniejszonej czułości spektrometru istnieje grupa maksimów w okolicy liczby masowej 43. Rozdzielenie tej grupy wierzchołków nastąpiło dopiero przy prądzie 0,75 A w obwodzie elektromagnesu. Nadal pozostają jeszcze nierozdzielone wierzchołki w okolicy liczb masowych 58, 59, leżą one jednak już w zakresie normalnej czułości spektrometru (fig. 3).

Ostatecznym wynikiem analizy masowej gazu było otrzymanie 25 wierzchołków oraz grupy maksimów nierozdzielonych 57—58—59, odpowiadające im natężenia prądów jonowych podane są w tabl. 1. Istnienie wierzchołków dla liczb masowych 16, 15, 14, 13 i 12 nasuwało przypuszczenie, że w skład badanego gazu wchodzi metan. W celu sprawdzenia przeprowadziłem analizę metanu. Ponieważ zawsze mogą istnieć także domieszki tlenu i azotu, zbadałem widmo masowe zwykłego powietrza. Wyniki tych analiz uwidocznione są na fig. 4 i 5.

Widmo masowe gazolu podane na fig. 1, 2 i 3 składa się z czterech grup wierzchołków, natężenia prądów jonowych odpowiadających poszczególnym maksimum wyszczególnione są w tabelce I. W tabelce tej pominięte zostały te wierzchołki, które położone są poza granicą normalnej czułości spektrometru i dla których wychylenie galwanometru nie jest proporcjonalne do ilości powstałych jonów. Oczywiście dla wszystkich wierzchołków zostało założone liniowe wzmocnienie prądów jonowych.

Tabl. I.

Wynik analizy masowej gazolu.

Liczba masowa	Wychylenie galwanometru	Liczba masowa	Wychylenie galwanometru
12	4	29	18
13	5	30	3
14	19	35	2
15	48	36	3
16	37,5	37	14
17	20,5	38	11
18	44	39	30
19	3	41	80
20	0,5	42	72
24	1,5	43	270
25	2,5	44	70
26	6,5	57 - 58 - 59	14
27	22		
28	30		

Wynik analizy masowej metanu widoczny jest z tabelki 2. W drugiej rubryce podane jest wychylenie galwanometru, w ostatniej obliczone procentowe natężenie prądu jonowego danego wierzchołka w stosunku do całkowitego natężenia prądu jonowego.

**Tabl. II.**  
Wynik analizy masowej metanu

Liczba masowa	Wychylenie galwanometru	Procent całkowitego prądu jonowego
16	337	44,0
15	294	38,3
14	99	12,9
13	33	4,3
12	4	0,5

Widmo masowe powietrza widzimy na fig. 5. Maksyma odpowiadające masom 17 i 18 są wynikiem obecności pary wodnej i należą do jonów  $\text{OH}_2^+$  oraz  $\text{OH}^+$ . Liczbowo wynik analizy ujmuje tabela 3.

**Tabl. III.**  
Wynik analizy masowej powietrza.

A z o t			T l e n			
Liczba masowa	Wychylenie galwanometru	Stosunek natężeń wierzchołków	Liczba masowa	Wychylenie galwanometru	Stosunek natężeń wierzchołków	Stosunek natężeń wierzchołków N/O
28	80	1,00	32	31,5	1,00	2,83
14	29,5	0,33	16	14,5	0,46	2,03

Podane wyniki analiz masowych odnoszą się do energii elektronów powodujących jonizację równej 110 eV. Natężenie wiązki elektronowej wynosiło ok. 30 mikroamperów. Dla gazolu i metanu były także robione próby jonizacji przy energii elektronów mniejszej, do 40 eV włącznie.

W zależności od napięcia przyspieszającego elektrony, można było obserwować zmianę wysokości poszczególnych wierzchołków w widmie masowym węglowodorów (4).

Zródło jonów spektrometru nie posiadało regulacji temperatury, wobec tego w miarę przedłużania się pracy wzrastała powoli jego temperatura, a w następstwie i wydajność strumienia jonowego. Zmiany



te nie były jednak na ogół duże i stosunki wysokości poszczególnych wierzchołków nie ulegały przy tym widocznej zmianie. Wynikłe ze zmian warunków pracy spektrometru błędy mogły więc być łatwo po wprowadzeniu małych poprawek usunięte.

#### IV. Dyskusja otrzymanych wyników

Przeprowadzając analizę masową próbki gazowej wyznaczamy wszystkie bez wyjątku składniki wchodzące w skład danej mieszaniny. Jest to niewątpliwie zaletą analizy masowej w porównaniu z analizą chemiczną, przy której każdy typ analizy nastawiony jest na wykrycie innego składnika. Jednocześnie jednak ta cecha analizy masowej utrudnia lub nawet uniemożliwia wyciągnięcie z widma masowego wniosków o składzie mieszaniny w przypadku gdy jest ona bardziej złożona. W tym przypadku maksima poszczególnych składników nakładają się dając wierzchołki wypadkowe, które są sumą algebraiczną swych składowych. Celem przeprowadzenia ilościowej analizy przy pomocy spektrometru masowego należy znać wszystkie składniki wchodzące w skład danej mieszaniny, oraz posiadać ich widma masowe.

Jeżeli przez  $S_{m,A}$  oznaczymy natężenie maksimum odpowiadającego liczbie masowej  $m$  czystego składnika  $A$  przy jego ciśnieniu jednostkowym w komorze jonizacyjnej, to maksimum tego składnika przy ciśnieniu  $p_A$  wyrazi się iloczynem  $S_{m,A} \times p_A$ , podobnie dla składnika  $B$  maksimum odpowiadające masie  $m$  wyrazi się iloczynem  $S_{m,B} \times p_B$ .

Natężenie maksimum odpowiadającego masie  $m$  w widmie mieszaniny będzie sumą natężeń wierzchołków dla tej samej masy, składników wchodzących w skład mieszaniny. Stąd mamy podstawowy wzór analizy masowej:

$$(3) \quad I_m = S_{m,A} \cdot p_A + S_{m,B} \cdot p_B + S_{m,C} \cdot p_C + \dots$$

W równaniu (3) wiadomymi są  $I_m$ ,  $S_{m,A}$ ,  $S_{m,B}$ ,  $S_{m,C}$  zaś nieznanymi ciśnienia cząstkowe składników mieszaniny  $p_A$ ,  $p_B$ ,  $p_C$ . Chcąc znaleźć te ciśnienia cząstkowe należy rozpatrzyć w widmie mieszaniny tyle wierzchołków ile jest składników gazowych i dla każdego z wierzchołków ułożyć równanie (3). Rozwiązanie takiego układu równań liniowych pozwoli znaleźć szukane wielkości. W przypadku badanego gazu postać widma masowego umożliwi w przybliżeniu określić gazy

składowe. Brak widm masowych poszczególnych składników gazowych, otrzymanych w warunkach jonizacyjnych spektrometru, pozwala jednak na przeprowadzenie tylko analizy jakościowej mieszaniny.

Widmo masowe gazolu składa się z trzech charakterystycznych dla węglowodorów (5) grup wierzchołków, 12—16, 24—30, 37—44. Wierzchołki 16, 15, 14, 13 i 12 są charakterystyczne dla jonów metanu  $\text{CH}_4^+$  i produktów jego rozpadu  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$  i  $\text{C}^+$ . Wzajemne natężenia tych wierzchołków nie odpowiadają jednak stosunkom natężeń wierzchołków w widmie czystego metanu. Jest to wytłumaczone istnieniem cięższych węglowodorów. Produktami rozpadu tych węglowodorów mogą być też jony  $\text{CH}_3^+$  i  $\text{CH}_2^+$ , pokrywające wierzchołki 15 i 14. Liczbie masowej 14 może odpowiadać także jon atomu azotu  $\text{N}^+$ , zaś liczbie 16 jon atomu tlenu  $\text{O}^+$ .

W obawie przed pochłanianiem przez pięciotlenek fosforu węglowodorów, szczególnie cięższych, gazol był dopuszczany bezpośrednio do spektrometru. Wynikiem tego jest silne widmo wody, dające maksimum 18 odpowiadające jonowi  $\text{OH}_2^+$  i maksimum 17 dla  $\text{OH}^+$ . Znacznie słabiej zaznaczony wierzchołek 19 jest jednak zbyt wysoki aby można było jego pochodzenie przypisać jonom wody w skład których wchodzi jeden atom deuterium lub tlenu 17 i pochodzi od jakichś nieznanych bliżej składników. Natomiast wierzchołek 20 dość słaby i prawdopodobnie w wyniku tego niezauważony przy pierwszej analizie może mieć pochodzenie izotopowe.

W drugiej grupie maksimum — ledwie widocznym jest maksimum 24, trudno też określić jakiemu jonowi można je przyporządkować. Podobnie w grupie trzeciej sprawia trudność wytłumaczenie pochodzenia niewielkich maksimum 35 i 36.

Oprócz tych trzech niewielkich wierzchołków, wierzchołki 25—30 w grupie drugiej, 37—44 w grupie trzeciej i nierozdzielone jeszcze przy prądzie elektromagnesu równym 0,75 A, wierzchołki grupy czwartej, jakościowo dałyby się wytłumaczyć obecnością propanu, butanu i izobutanu oraz w niewielkiej ilości etanu. Obecnością etanu można byłoby tłumaczyć powstanie wierzchołka 25, w znacznym stopniu obecnością etanu można także wytłumaczyć istnienie wierzchołka 30. Zarówno jednak maksimum 25 jak też 30 są stosunkowo słabe i nie wskazują na istnienie w mieszaninie etanu w większych ilościach.

Charakterystycznym dla propanu byłby wierzchołek 44, który dla butanu i izobutanu jest znacznie słabszy. Ten jednak jak też i wszystkie

inne wierzchołki propanu pokryte są przez maksima butanu i izobutanu. Bardzo silny, bo przewyższający przynajmniej trzykrotnie wszystkie inne wierzchołki jest wierzchołek 43, występujący silnie u butanów. Także do butanu i izobutanu powinna należeć nierozdzielona grupa 57—58—59.

Przeprowadzona analiza każe więc przypuszczać, że w skład gazolu wchodzi propan, butan i izobutan, metan oraz w mniejszej ilości etan. Bez pomocy analizy chemicznej nic nie można powiedzieć o obecności azotu, gdyż wierzchołki 14 i 28 są pokryte przez jony  $\text{CH}_2^+$  i  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ . Natomiast brak wierzchołka 32 stwierdza nieobecność tlenu.

Wynik analizy masowej metanu podany jest w tablicy (2). Dane tej analizy są w zgodzie z wynikami uzyskanymi przez różnych badaczy. Tak np. Lincoln G. Smith (4) badając szczegółowo zjawiska dysocjacji w metanie, na natężenia prądów jonowych dla  $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$  i  $\text{C}^+$  otrzymał kolejno w procentach całkowitego prądu jonowego wartości 52, 38,8, 3,8, 1,6 i 0,6. Podane w tabl. 2 wyższe natężenia prądów jonowych dla  $\text{CH}_2^+$  oraz  $\text{CH}^+$  są wynikiem stosowania przez mnie wyższego napięcia przyspieszającego elektrony.

W widmie powietrza wierzchołki azotu są znacznie niższe niż odpowiadałoby to stosunkowi ciśnień cząstkowych azotu i tlenu. Jest to oczywiście następstwem posiadania przez cząsteczki i atomy azotu stosunkowo wysokich potencjałów jonizacyjnych w porównaniu z potencjałami jonizacyjnymi tlenu.

## V. Wnioski

Wyniki pomiarów pokazują, że przy obecnej konstrukcji spektrometru możliwa jest analiza lekkich węglowodanów do liczby masowej 60. Zwężenie szczelin spektrometru prawdopodobnie pozwoli przesunąć tę granicę do liczby masowej ponad 100.

Analiza jakościowa gazów może być przeprowadzona w przypadku gdy mieszanina nie posiada zbyt wielu składników o pokrywających się wzajemnie maksimach. Przy analizie jakościowej wystarczy posługiwać się widmami masowymi, znanymi z literatury.

Do przeprowadzenia analizy ilościowej oprócz widma masowego mieszaniny niezbędne są jeszcze widma składników otrzymane w tych samych warunkach doświadczalnych co i widmo mieszaniny. W tym przypadku duże usługi mogłyby dać analizy próbek mieszanin sztucznych otrzymanych z czystych składników.

Analiza węglowodorów lekkich wykazała, że nie są one w jakimś znacznym stopniu adsorbowane przez ścianki źródła jonów. Praktycznie biorąc nie obserwowałem widma resztkowego tych gazów po ich usunięciu z komory jonizacyjnej. Natomiast jako widmo resztkowe w silnym stopniu występowało widmo wody z maksimami 18 i 17. Wynika stąd konieczność bardzo dokładnego suszenia badanych próbek gazowych.

---

#### L I T E R A T U R A

1. Reis T., Buzon J., Nief G. — Revue de L'Institut Francais du Pe'trole et Annales des Combustibles Liquides. Vol. V, No 4, p. 91, 1950.
2. Harold M. Kelle'y — Analitacal Chemistry, Vol. 23, No 8, 1081, 1951.
3. Zuk W. — Annales Universitatis M. C. S., Vol. IV, 3, 1949.
4. Lincoln G. Smith — Phys. Rev. Vol. 51, 263, 1937.
5. Rock S. M. — Analitical Chemistry, Vol. 23, No 2, 261, 1951.

---

#### Р Е З Ю М Е

При помощи спектрометра масс с 60 магнетической линзой была исследована смесь легких углеводородов, находящаяся в продаже под названием газа. На основании проведенного качественного анализа этой смеси автором установлено наличие пропана, бутана, изобутана, метана и незначительное количество этана. Количественный анализ не был проведен, так как оказалось, что для этой цели необходимы спектры отдельных составных частей смеси полученных при помощи того же спектрометра.

Исследования были произведены в присутствии ионизирующих электронов 110 eV, о силе электронного пучка приблизительно 30 микроамперов. Спектры масс получено путем смены ускоряющего напряжения при постоянной напряженности магнитного поля.

UNIVERSITATIS MARIAE CURIE SKŁODOWSKA  
LUBLIN - POLONIA

VOL. VII

SECTIO A

1953

## SUMMARY

The mixture of hydrocarbons of low molecular weight known as „Gazol“ was investigated by means of a mass spectrograph with a  $60^\circ$  magnetic lens and the presence of propane, n. butane, izobutane, methane and trace of ethane was ascertained.

The quantitative analysis could not be made as the spectra of the components in pure state have not been taken yet by the same mass spectrometer.

The ionizing electrons had the energy of 110 eV, the intensity of the electron beam was about  $30 \cdot 10^{-6}$  A.

The mass spectra were obtained by varying the accelerating voltage, the intensity of the magnetic field being constant.

