

L. WÓJCIK, K. BEDERSKI

**Masowo-spektrometryczne badania reakcji jonowo-molekularnych  
w mieszaninach amoniaku i argonu**

WSTĘP

W przedstawionej pracy autorzy prezentują wyniki badań reakcji jonowo-molekularnych zachodzących w mieszaninach amoniaku z argonem. Stężenie amoniaku w mieszaninie zmieniano od 10% do 90%. Wykonano również pomiary dla czystego amoniaku. Wyznaczono względne prądy jonowe dla produktów reakcji w funkcji ciśnienia gazu w komorze zderzeń źródła jonów. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono wykresy zależności obserwowanych prądów jonowych od funkcji stężenia amoniaku w mieszaninie z argonem. Ciśnienie gazu w źródle jonów zmieniano od 10 do 320 mTorr. Wyniki badań reakcji jonowo-molekularnych zachodzących w amoniaku i mieszaninach amoniaku z argonem uzyskane przez innych autorów przedstawione są w pracach [1-8]

APARATURA

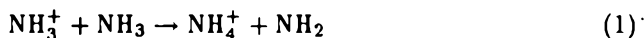
Pomiary wykonano używając skonstruowanego przez autorów kwadrupolowego spektrometru mas z wysokociśnieniowym źródłem jonów [11]. Badany gaz doprowadzany był do komory jonizacji źródła jonów z układu dozującego poprzez precyzyjny zawór iglicowy, umożliwiający regulację ciśnienia gazu w źródle jonów. Układ dozujący umożliwia jednocześnie sporządzanie mieszanin gazowych o ściśle ustalonym składzie. Ciśnienie gazu w komorze zderzeń źródła jonów mierzone było przy pomocy manometru pojemnościowego MKS Baratron. Wskazania tego typu manometru są niezależne od rodzaju gazu. Wszystkie pomiary wykonano dla tej samej energii elektronów jonizujących badany gaz (wynoszącej 300 eV) oraz przy ustalonym natężeniu prądu elektronowego. Do badań użyto gazów spektralnie czystych (99,9%). Temperatura gazu w komorze zderzeń źródła jonów w czasie pomiarów wynosiła 373 K. Różnicowy układ pompujący umożliwiał uzyskanie w obszarze źró-

dla jonów ciśnienia  $10^{-5}$  Tr (przy ciśnieniu gazu w komorze zderzeń źródła jonów wynoszącym 320 mTr) oraz  $10^{-6}$  Tr w obszarze analizatora.

#### WYNIKI POMIARÓW

Autorzy przeprowadzili badania reakcji jonowo-molekularnych dla mieszanin o różnym składzie procentowym amoniaku i argonu oraz dla różnych ciśnień mieszanin gazów w komorze zderzeń źródła jonów. Otrzymane rezultaty przedstawione zostały na ryc. 1-4.

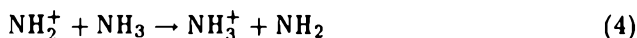
Obserwowane jony wytwarzane są w wyniku dwóch procesów: jonizacji pierwotnej (elektronami) [10] oraz jonizacji wtórnej (przeniesienie protonu, wymiana ładunku, tworzenie się klasterów jonowych) [1-8]. W czystym amoniaku przy ciśnieniach rzędu  $10^{-2}$  Tr powstają przede wszystkim jony pierwotne  $\text{NH}_3^+$  i  $\text{NH}_2^+$  oraz małe ilości jonów  $\text{NH}^+$ ,  $\text{N}^+$  i  $\text{H}_2^+$  [5]. Jony te reagują bardzo szybko z neutralnymi molekułami amoniaku dając jony wtórne  $\text{NH}_3^+$  i  $\text{NH}_4^+$ . Mechanizm powstawania jonów wtórnych  $\text{NH}_4^+$  w reakcjach jonowo-molekularnych jest następujący [4]:



Przy dużych stężeniach argonu w mieszaninie z amoniakiem powstaje duża ilość jonów pierwotnych  $\text{Ar}^+$ , które w reakcji z  $\text{NH}_3$  wytwarzają jony  $\text{NH}_3^+$ , te z kolei przyczyniają się do wzrostu liczby jonów wtórnych  $\text{NH}_4^+$  (reakcje 1 i 2). Reakcję wymiany ładunku jonów argonu z obojętnymi molekułami amoniaku można zapisać następująco [8]:



Aby zaszła reakcja (3) energia rekombinacji (RE) jonu  $\text{Ar}^+$  musi być większa od energii jonizacji (IE) obojętnej molekuły  $\text{NH}_3$  [9]. W przypadku argonu energia rekombinacji wynosi 15,76 eV  $\text{Ar}^+(^2\text{P}_{3/2})$  i 15,94 eV  $\text{Ar}^+(^2\text{P}_{1/2})$  [7]. Potencjał jonizacji  $\text{NH}_3$  wynosi 10,16 eV, a potencjał pojawiania się jonu  $\text{NH}_2^+$  jest równy 15,73 eV. Przy dużych stężeniach amoniaku w mieszaninie jony  $\text{NH}_3^+$  są głównymi jonami pierwotnymi. Wraz ze wzrostem stężenia argonu powstają dodatkowo jony wtórne  $\text{NH}_3^+$  zgodnie z reakcją (3). Inną drogą tworzenia się jonów  $\text{NH}_3^+$  jest również reakcja wymiany ładunku, której przebieg można zapisać następująco [4]:

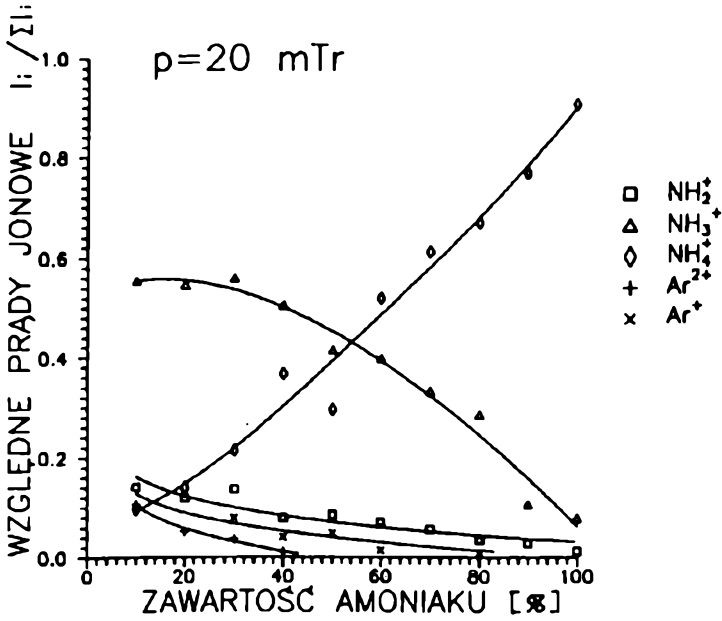


Jony pierwotne  $\text{NH}_2^+$  powstają w wyniku jonizacji amoniaku elektronami, a jony wtórne w reakcji wymiany ładunku, której przebieg jest następujący [8]:

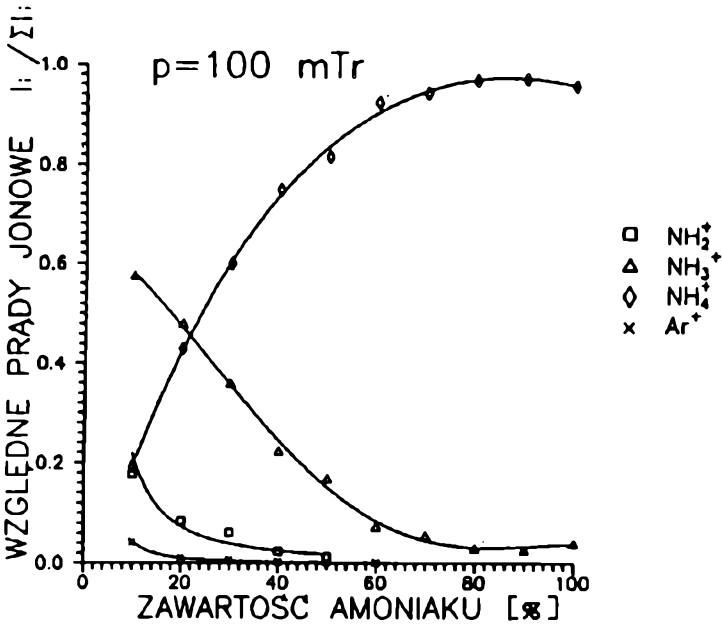


Przy dużych stężeniach amoniaku i przy wysokich ciśnieniach mieszaniny w komorze zderzeń źródła jonów (Ryc. 3 i 4) obserwuje się powstawanie jonów  $\text{NH}_4\text{NH}_3^+$  (klasterów) według następującego schematu reakcji [1-5]:

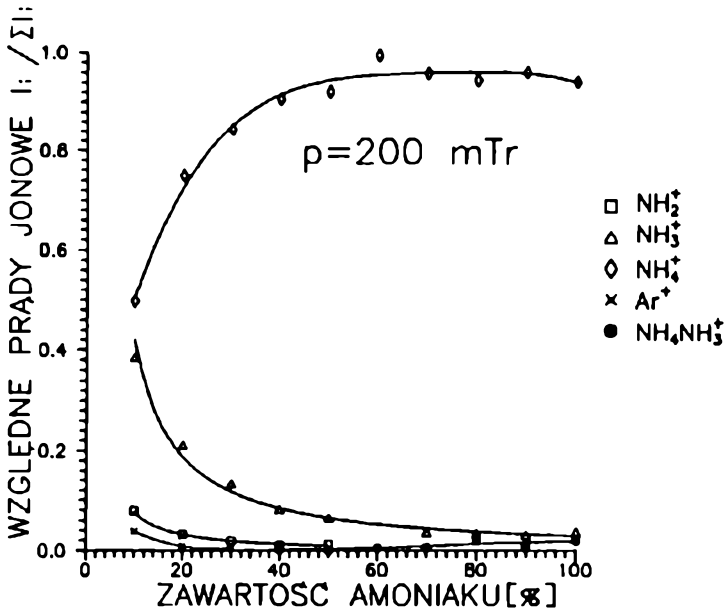




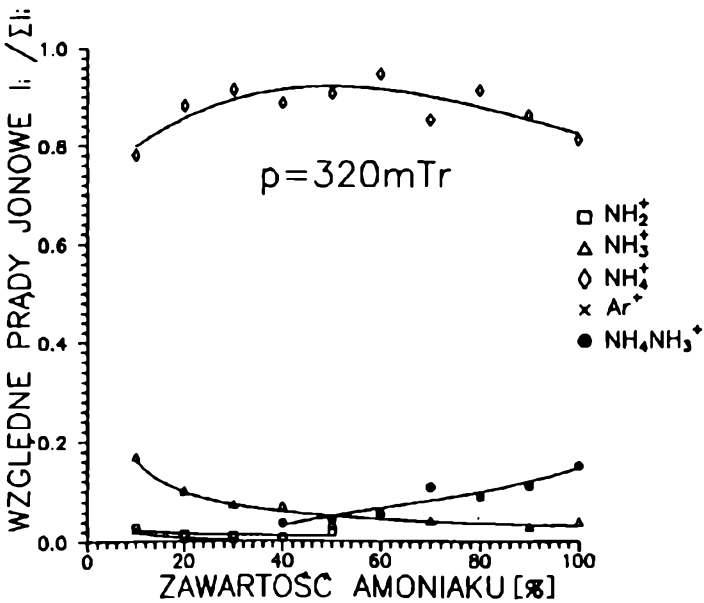
Ryc. 1. Względne prądy jonowe w funkcji procentowej zawartości amoniaku w mieszaninie z argonem, dla ciśnienia  $p = 20 \text{ Tr}$



Ryc. 2. Względne prądy jonowe w funkcji procentowej zawartości amoniaku w mieszaninie z argonem, dla ciśnienia  $p = 100 \text{ Tr}$



Ryc. 3. Względne prądy jonowe w funkcji procentowej zawartości amoniaku w mieszaninie z argonem, dla ciśnienia  $p = 200 \text{ Tr}$



Ryc. 4. Względne prądy jonowe w funkcji procentowej zawartości amoniaku w mieszaninie z argonem, dla ciśnienia  $p = 320 \text{ Tr}$

Otrzymane wyniki są zgodne z danymi prezentowanymi przez innych autorów w Literaturze.

## LITERATURA

- [1] Hancock R. A., Hodges M. G., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 46 (1983), 329.
- [2] Derwish G. A. W., Gali A., Giardini-Goidoni A., Volpi G. G., *J. Chem. Phys.*, 39 (1963), 1599.
- [3] Melton C. E., *J. Chem. Phys.*, 45 (1966), 4414.
- [4] Ryan K. R., *J. Chem. Phys.*, 53 (1970), 3844.
- [5] Wincel H., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 9 (1972), 267.
- [6] Arshadi T. R., Futrell J. M., *J. Phys. Chem.*, 78 (1974), 1482.
- [7] Derai R., Mauclaire G., Marx R., *Chem. Phys. Lett.*, 86 (1982), 275.
- [8] Chan M., Bowers M. T., *Chem. Phys. Lett.*, 44, 3 (1976), 490.
- [9] Harrison A. G., *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, CRC Press, Inc. Boca Raton, Floride 1985, 12.
- [10] Bederski K., Wójcik L., Adamczyk B., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 35 (1980), 171.
- [11] Wójcik L., Bederski K., *Ann. UMCS, sect. AAA*, (1988/89), 365.

