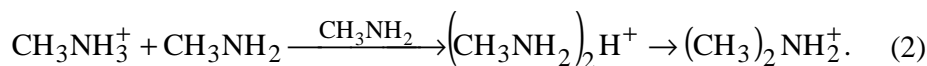
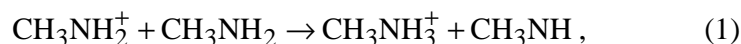
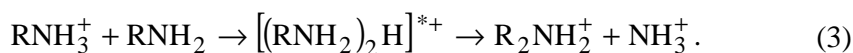


wysokiej koncentracji gazu można zaobserwować również reakcje kondensacji. Reakcje te można zapisać następująco:



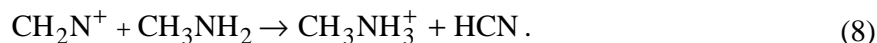
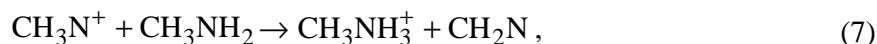
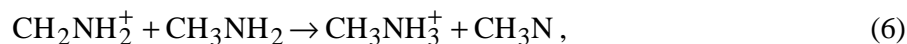
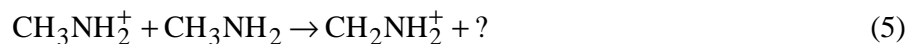
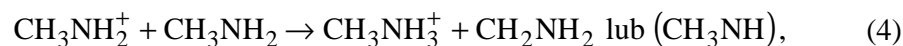
Podobne reakcje można obserwować wówczas, gdy zamiast grupy metylowej CH_3 podstawimy $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ [8].

Wyniki eksperymentalne sugerują, że reakcje jonowo-molekularne w aminach powodują powstanie kompleksu zderzeniowego [12]. W tym przypadku rozpad takiego kompleksu można przedstawić w następujący sposób:



Jeśli powyższa reakcja w metyloaminie jest powolna, to może być przesłaniana przez szybkie procesy przekazywania – do dwumetyloaminy lub trójmetyloaminy – protonów z CH_3NH_3^+ , które są zwykle obecne jako zanieczyszczenia (około 0,5%). Zanieczyszczenia te są trudne do usunięcia.

W niniejszym artykule, podobnie jak w publikacji [2], zidentyfikowane zostały następujące reakcje jonowo-molekularne:

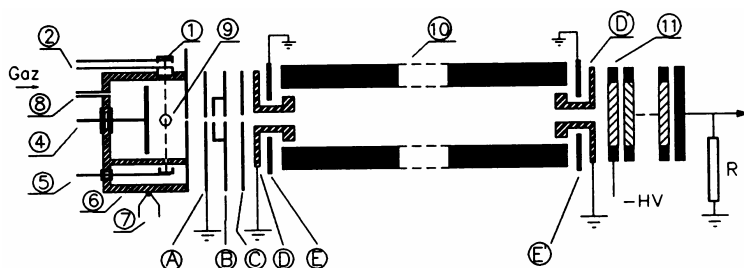


W przypadku tych reakcji wyznaczono stałe szybkości, które następnie porównano z uzyskanymi przez innych autorów. Jak wynika z badań przeprowadzonych przez autora niniejszego artykułu oraz przez innych autorów [1–8], wszystkie jony reagują szybko do postaci jonów CH_3NH_3^+ , które przy ciśnieniu > 20 mTr są praktycznie jedynymi jonami w widmie mas. Dla wyższych ciśnień metyloaminy ($20 \div 50$ mTr) obserwowano jony $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{H}^+$ ($m/q = 63$).

2. EKSPERYMENT

Pomiary wykonane zostały przy użyciu wysokociśnieniowego spektrometru mas zbudowanego w Zakładzie Fizyki Stosowanej IF UMCS. Schemat ideowy tego spektrometru przedstawiony jest na rycinie 1. W badaniach używano spektralnie czystej metyloaminy 99% z laboratorium Mercka. Zanieczyszczenia w postaci dwumetyloaminy i trójmetyloaminy stanowiły tu 0,5 %. Doprowadzany do układu dozującego gaz przechodził przez precyzyjny zawór szafirowy. Ciśnienie gazu w źródle jonów mierzono manometrem pojemnościowym MKS Baratron. Jony pierwotne wytwarzane były w wyniku bombardowania gazu elektronami o energii 300 eV. Potencjał elektrody wypychającej jony (repelera) wynosił 2,5 V. Odległość wiązki elektronowej od otworu wyjściowego w przypadku jonów wynosi 0,3 cm. Temperatura gazu w komorze zderzeń źródła jonów wynosiła 300 K. Kwadrupolowy filtr mas umożliwia analizę jonów w zakresie $1 \div 400$ j.m.a. Tego typu filtr mas charakteryzuje się stopniowym spadkiem współczynnika transmisji przy rosnącym stosunku masy do ładunku badanych jonów.

W przypadku używanego tu spektrometru zmierzono wcześniej [9] wartości współczynnika transmisji jonów na drodze od źródła do kolektora w funkcji m/q analizowanych jonów. Było to możliwe dzięki znajomości wartości cząstkowych przekrojów czynnych na jonizację gazów elektronami [10, 11].

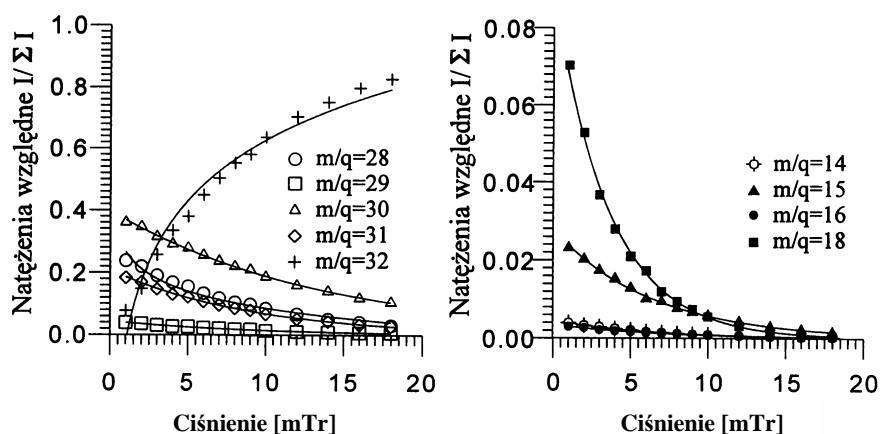


Ryc. 1. Schemat ideowy wysokociśnieniowego spektrometru mas. 1 – katoda, 2 – elektroda ogniskująca, 4 – repeler, 5 – kolektor elektronów, A ÷ E – formowanie wiązki jonów, 6 – komora zderzeń, 7 – termopara, 8 – wlot gazu, 9 – połączenie z manometrem MKS Baratron, 10 – pręty analizatora, 11 – powielacz

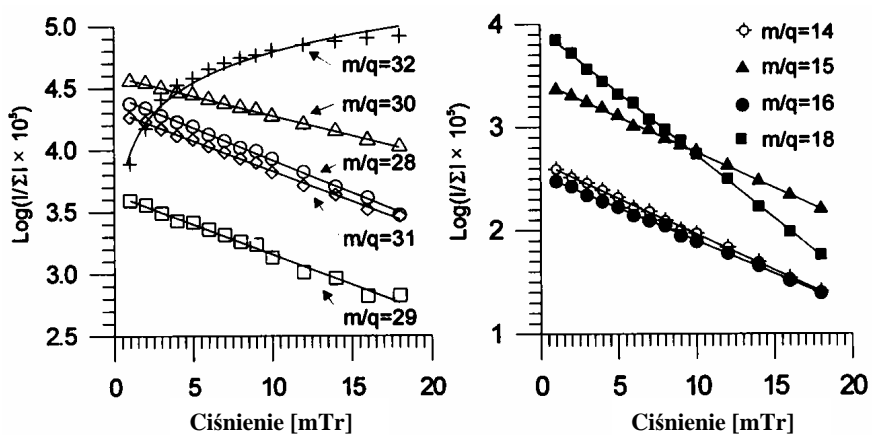
Schematic view of the high pressure mass spectrometer. 1 – cathode, 2 – focusing electrode, 4 – repeller, 5 – electron trap, A ÷ E – ion beam forming electrodes, 6 – collision chamber, 7 – thermocouple, 8 – gas supply, 9 – connection with MKS Baratron manometer, 10 – quadrupole rods, 11 – multiplier

3. REZULTATY I DYSKUSJA

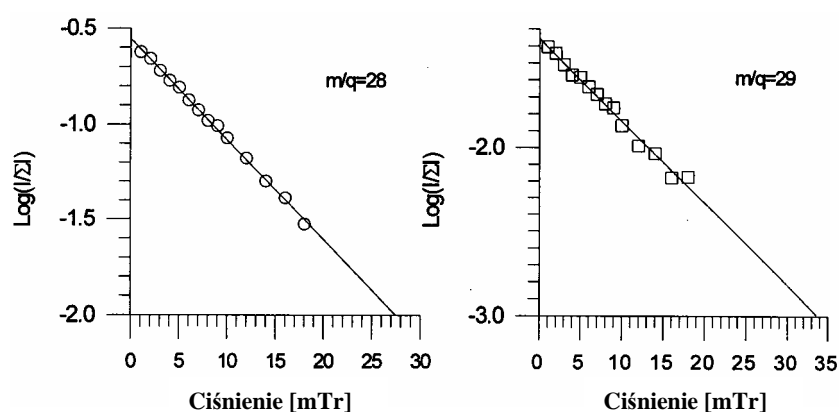
Z ryciny 2 wynika, że głównymi jonami pierwotnymi obserwowanymi w eksperymencie są: CH_3NH_2^+ ($m/q = 31$), CH_2NH_2^+ , ($m/q = 30$), CH_3N^+ ($m/q = 29$) i CH_2N^+ ($m/q = 28$). Obserwowane były również jony o stosunku $m/q = 14, 15, 16$, powstające w wyniku jonizacji połączonej z dysocjacją metyloaminy. Nie obserwowano prądów tworzonych przez jony o stosunku $m/q = 17$. Wierzchołek w przypadku $m/q = 18$ związany jest z jonami NH_4^+ . Stwierdzono także występowanie niewielkiej ilości jonów o stosunku $m/q = 44, 45, 46$, powstających z dwumetyloaminy.



Ryc. 2. Względne natężenia prądów tworzonych przez główne jony obserwowane w metyloaminie w funkcji jej ciśnienia w źródle
 Relative currents for main observed ions as a function of the methylamine pressure



Ryc. 3. $\text{Log } I/\sum I$ dla głównych obserwowanych jonów w funkcji ciśnienia metyloaminy w źródle jonów
 $\text{Log } I/\sum I$ for the main observed ions as a function of methylamine pressure



Ryc. 4. $\text{Log } I/\sum I$ dla jonów o stosunku $m/q = 28$ i 29 w funkcji ciśnienia metyloaminy
 $\text{Log } I/\sum I$ for the ions at $m/q = 28$ and 29 vs. Methylamine pressure

Tab. 1. Stałe szybkości zaniku obserwowanych jonów pierwotnych $k \times 10^9$ [$\text{cm}^3, \text{molek.}^{-1}, \text{s}^{-1}$]
 Rates of disappearing for the observed primary ions $k \times 10^9$ [$\text{cm}^3, \text{molec.}^{-1}, \text{s}^{-1}$]

m/q	Literatura			
	Autor	Ref. [2]	Ref. [7]	Ref. [8]
14	3,5	3,6	–	–
15	3,4	3,8	1,2	–
16	3,0	3,2	–	–
18	5,4	–	–	–
28	1,9	1,6	0,9	0,7
29	1,7	1,8	0,9	–
30	1,1	1,2	0,7	0,5
31	1,7	1,9	0,9	0,9

Rycina 3 przedstawia półlogarytmiczne wykresy zaniku jonów pierwotnych w widmie mas metyloaminy. Podobne wykresy zaniku jonów w widmie metyloaminy, w przypadku dwóch wybranych jonów przedstawione zostały na rycinie 4. Na podstawie kąta nachylenia linii można wyznaczyć stałe szybkości zaniku jonów. Stałe szybkości k , zamieszczone w tabeli 1, wyznaczono tutaj korzystając z następującej zależności:

$$k = -A \frac{\left(\log \frac{I_i}{\sum I_i} - \log \frac{I_i^0}{\sum I_i^0} \right) T}{\left(\frac{2m_i d}{eE} \right)^{1/2}}, \quad (9)$$

gdzie: T – temperatura gazu w komorze zderzeń źródła jonów; p – ciśnienie gazu; d – odległość od wiązki elektronowej do otworu wyjściowego jonów w źródle; E – natężenie pola repelera; m_i – masa jonów pierwotnych, e – ładunek elektronu; $I_i^0/\sum I_i^0$ – względne natężenie prądu jonów pierwotnych przy ciśnieniu amoniaku $p = 0$, a $I_i/\sum I_i$ – względne natężenie prądu jonów pierwotnych dla ciśnienia amoniaku $p = p_{max}$; A – współczynnik proporcjonalności wynikający z przyjętych jednostek.

Uzyskane wyniki pomiarów, podobnie jak w publikacjach [1–8], pozwalają nam na stwierdzenie, że wszystkie jony pierwotne reagują bardzo szybko tworząc jony CH_3NH_3^+ , które przy ciśnieniach ok. 20 mTr są praktycznie jedynymi jonami obserwowanym w widmie mas. Ponieważ główne jony powstają w rezultacie reakcji jonowo-molekularnych, a także równie łatwo zanikają w wyniku podobnych reakcji [2], wyznaczone tu stałe są efektywnymi stałymi szybkości zaniku jonów.

Wartości stałych szybkości zaniku jonów pierwotnych wyznaczone w niniejszym artykule mieszczą się w zakresie od 1,1 w przypadku $m/q = 30$ do 5,4 ($10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$) w przypadku $m/q = 18$. Są one zbliżone do wartości uzyskanych przez Jonesa i Harrisona [2] i około dwukrotnie większe w porównaniu z innymi przytoczonymi tu rezultatami (patrz Tab. 1). Różnice wynikają prawdopodobnie z efektów aparaturowych. Również energie, jakie uzyskują jony w procesie jonizacji elektronami, mają wpływ na wartości stałych szybkości reakcji. Zgodnie z przewidywaniami Lighta, stałe szybkości reakcji maleją wraz ze wzrostem energii wzbudzenia jonów [13]. Uzyskane w niniejszym artykule stałe szybkości zaniku jonów są na ogół mniejsze niż uzyskane w publikacji [2] przy użyciu impulsowego źródła jonów [14]. Wyniki tu prezentowane uzyskane zostały przy użyciu spektrometru z wysokociśnieniowym źródłem jonów z ciągłą wiązką elektronową. Ładunek przestrzenny tej wiązki może zmniejszać natężenie pola elektrycznego wytwarzanego przez repeler w obszarze dryfu jonów i powodować wzrost prawdopodobieństwa zachodzenia

reakcji. Trudno jednak ocenić ilościowo wpływ tego ostatniego efektu na wartości stałych zaniku jonów pierwotnych.

PODZIĘKOWANIE

Dziękuję Panu Prof. drowi hab. Bogdanowi Adamczykowi za cenne uwagi o niniejszym artykule.

LITERATURA

- [1] Munson M.S.B., *J. Phys.*, (1966) 70, 2034.
- [2] Jones E.G. and Harrison A. G., *Can. J. Chem.*, (1967) 45, 3119.
- [3] Zielińska T.J. i Wincel H., *Nukleonika*, (1970) 15, 343.
- [4] Su T. and Bowers M.T., *J. Am. Chem. Soc.*, (1973) 95, 7611.
- [5] Halner L. and Sieck L. W., *Int. J. Chem. Kinet.*, (1973) 5, 177.
- [6] Bupbacher J. M., Eagle C.J. and Tschuikov-Roux E., *J.Phys. Chem.*, (1975) 79, 671.
- [7] Mc Mahon T.B. and Beauchamp J.L., *J. Phys. Chem.*, (1977) 68, 593.
- [8] Going Xu, Herman J.A. and Wójcik L., *Can. J. Chem.*, (1990) 68, 570.
- [9] Wójcik L. i Bederski K., *Annales UMCS, AAA* (1988/1989) XLIII/XLIV, 33, 365-371.
- [10] Adamczyk B., Bederski K., Wójcik L. i Stański T., *Folia Soc. Scient. Lubl.*, (1976) 18, 217.
- [11] Adamczyk B., Bederski K. i Wójcik L., *Biomed. Environ. Mass Spectrom.*, (1988) 16, 415.
- [12] Beauchamp J.L., *Interactions between ions and molecules*, Plenum Press, New York 1975, 413-444.
- [13] Light J.C., *J. Chem. Phys.*, (1964) 40, 3321.
- [14] Shannon T.W., Meyer F. and Harrison G., *Can. J. Chem.*, (1965) 43, 153.

SUMMARY

The results of investigation of ion molecule reaction in pure methylamine are presented. Relative values of ion currents were determined as a function of gas pressure in the ion source collision chamber. All the observed primary ions vanish quickly to form CH_3NH_3^+ ions which at pressure > 20 mTr is practically sole species left in the mass spectrum. The disappearance rate constants for main primary ions were determined. Measurements were performed using the mass spectrometer with high pressure ion source constructed by author.

