

离子分子反应装置的建立及应用

彭月祥*

陈馨国 宋分红 邱联雄

(北京石油化工学院自动化系, 北京 102600)

(中国科学院研究生院化学部, 北京 100039)

关键词: 离子分子反应装置 速率常数 四级质谱 O^+ 离子

本文报导离子分子反应装置的建成并测量了 $O^+ + N_2$ 反应的速率常数 k 。 O^+ 离子由微波放电和电极电离产生, 经快速流动, 用四级质谱仪检测到。中性分子 N_2 经支管进入流动管, 并与 O^+ 离子反应, 在温度为 298 K 时, 测得该反应速率常数为

$$k = (2.59 \pm 0.52) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} (T = 298 \text{ K})$$

1 实验

整个体系采取三级抽气, 流动管尾端接罗茨泵(抽速为 $600 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$), 流动管内压力为 13.3 Pa , 气流速度约 $v = 100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 质谱室由扩散泵保持其真空度高于 $1.33 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ (如图 1)。反应载气为氩气(99.999%, 北京氧气厂)。微波放电功率 50 W , 频率 2450 kHz 。

放电区离子浓度为 $10^8 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ [1], 进入流动管的离子浓度一般在 10^7 cm^{-3} 左右 [2]。在流动管的尾端, 离子经过一个小孔 0 (直径 0.2 mm) 和聚焦电极进入质谱室。在流动管上有三个中性反应物进样孔, 每个进样孔与小孔 0 的水平距离 x 对应不同的反应时间 $t = x/v$ 。气流速度 v 可由流动管内的压强 p 、温度 T 及气体总流量 ϕ_T 求得, 公式如下:

$$v = \frac{\phi_T}{\pi r^2} \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{760}{1.33 \times 10^2 p}$$

其中 r 是流动管的内径, p 单位为 Pa 。

氩气的流量由质量流量控制器测量 (北京建中机械厂), N_2 (99.999%, 北京氧气厂) 的流量由 dp/dt 方法测量。即在一定时间内流入一定体积的瓶中气体引起的压力变化, 通过压力变化率

$\Delta p/\Delta t$, 可求得 $\Delta n/\Delta t = \frac{V}{RT} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta t} (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1})$, 再换算成标准状态下的体积即为流量 (V 为 dp/dt

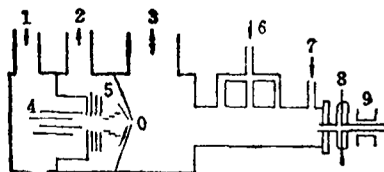


图 1 装置示意图

Fig.1 Sketch of set-up

- | | |
|------------------------|------------------|
| 1) diffusion pump | 2) mechanic pump |
| 3) roots pump | 4) quadrapole |
| 5) focus electrode | 6) neutral gas |
| 7) carrier gas | 8) electrode |
| 9) microwave generator | |

瓶的体积)。流动管的两端分别接压力传感器,两压力的平均值取作流动管内的压力。压力测量用电容压力计(MKS)。四极质谱仪为 ZP4001(北京分析仪器厂)。

2 结果与讨论

在其它条件保持不变的情况下,通入 N_2 ,并满足 $[N_2] \gg [O^+]$,即满足关于 $[O^+]$ 的准一级反应,故有

$$[O^+] = [O^+]_0 \cdot \exp(-k^I t)$$

式中

$$k^I = k[N_2]$$

设质谱仪检测到的 O^+ 信号为 I ,信号本底为 I_0 ,则有 $I - I_0 \propto [O^+]$,所以

$$\frac{d \ln(I - I_0)}{dt} = -k^I$$

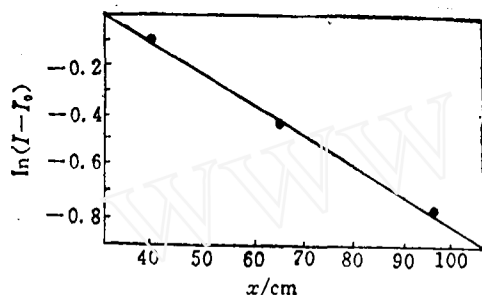
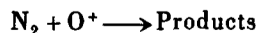


图2 $\ln(I - I_0)$ 随反应时间(x)的线性相关图
Fig.2 Graph of $\ln(I - I_0)$ linear with reaction time(x)

将不同反应距离 x 的 $\ln(I - I_0)$ 对 x 作图,从直线的斜率就可以求出准一级反应的常数 k^I (图2是某一 N_2 浓度下的示意图)。不同浓度的 k^I 值列于表1。将这些 k^I 值对相应的 $[N_2]$ 作图(见图3),其斜率就是 k 。图2和图3中各直线的斜率是对各实验值进行最小二乘法线性回归求得。在我们的实验条件下,由于反应点只有3个,质谱仪尚未校正,所得结果较为粗略。实验结果



的速率常数为

$$k = (2.5 \pm 0.52) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(T = 298 \text{ K})$$

N. G. Admas 和 D. Smith 等人^[3]用SIFT(离子选择流动法)研究了 $O^+ + N_2$ 的反应,并测量了相应的反应速率常数,结果表明:激发态的 O^+ 与 N_2 的反应比基态快得多:



$$k = 1.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} (T = 300 \text{ K})$$

表1 不同 $[N_2]$ 时的一级反应常数 k^I 的测定值
Table1 Experimental results of k^I with various relevant concentration of N_2

$[N_2]$ ($10^{13} \text{ molecue} \cdot \text{cm}^{-3}$)	k^I / s^{-1}
1.412	112.06
2.368	118.57
3.462	133.24
5.070	203.21

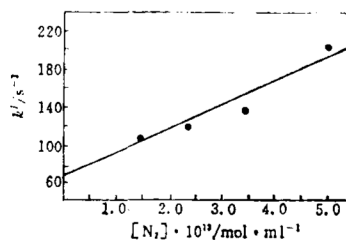
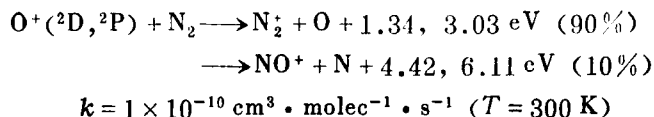


图3 一级反应速率常数 k^I 与反应物浓度 $[N_2]$ 的线性相关图
Fig.3 Graph of k^I linear with reactant concentration $[N_2]$



从本实验的质谱图中可以观察到反应前的载气 Ar 的离子 Ar⁺、少量 N₂⁺。实验结果没有观察到 NO⁺，观察到 N₂⁺ 随反应时间越长而浓度越小，原因不详。流动管内的反应比较复杂，但对 O⁺ 的准一级反应仍然存在，所测数据有一定的可信性。

本文得到分子反应动力学开放实验室的大力支持，并感谢武小军同志的帮助。

参 考 文 献

- 1 Smith D, Plumb I. *J. Phy. (D) Appl. Phys.*, 1937, 6, 1431
- 2 Ferguson E E, Fehsenfeld F C, Schmeltekopf A L. *Adv. At. Mol. Phys.*, 1969, 5, 1-69
- 3 Aemas N G, Smith D. *J. Phys. B, Atom. Molec. Phys.*, 1978, 11 (19), 3365

THE ESTABLISHMENT OF THE SET-UP ION-NEUTRAL REACTION AND APPLICATION

Peng Yuexiang* Chen Xinguo Song Fenhong Qiu Lianxiong
(* Petrochemical College of Beijing, Beijing 102600)
(Graduate School, Academia Sinica, Beijing 100039)

ABSTRACT

This paper reports the establishment of the set-up of ion-neutral reaction and the measurement of the rate constant of the reaction O⁺ ions with N₂ at 298 K. O⁺ ions were generated by microwave and electrode in this discharge flow system, and the O⁺ concentration was detected by quadrapole mass spectrometer.

The specific rate constant obtained is

$$k = (2.50 \pm 0.52) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} (T = 298 \text{ K})$$

Keywords: Ion-neutral reaction set-up, Rate constant, Quadrapole mass spectrometer