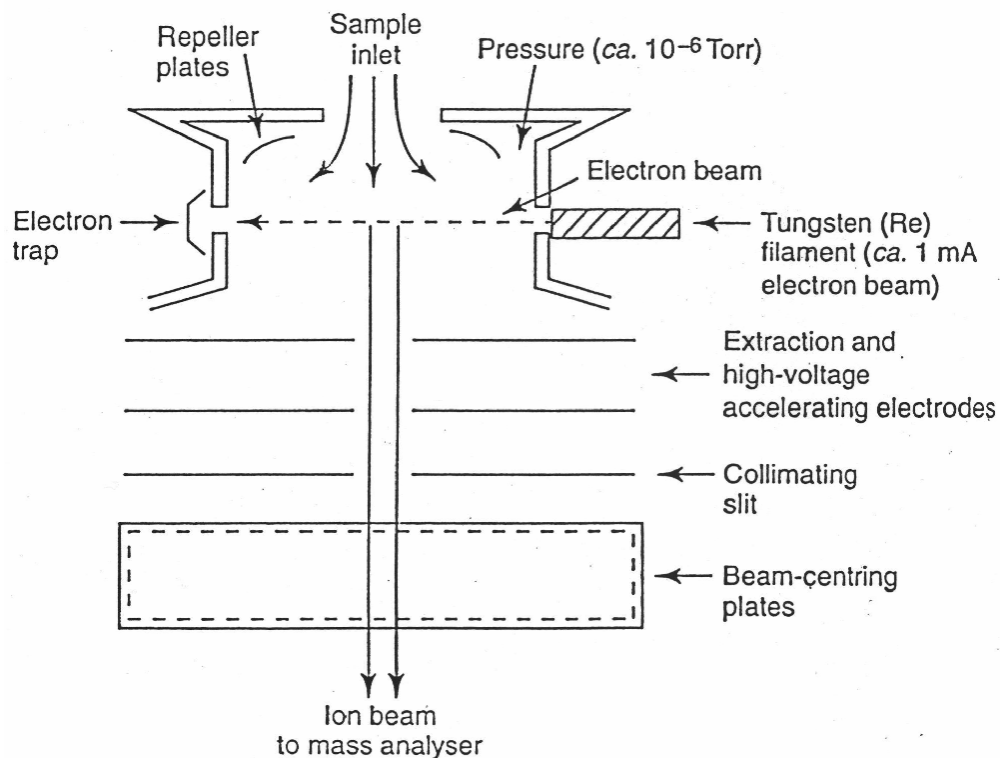


4. Chemická ionizace

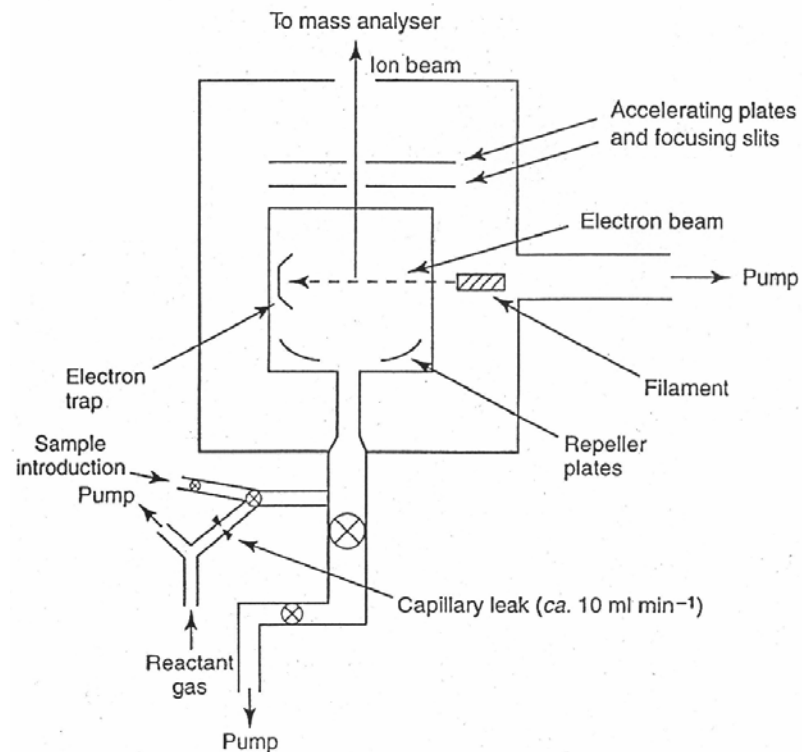
- **Munson, Field - 1966**
 - **Princip:** reakce ion - molekula jako zdroj iontů => zprostředkování ionizace analytu jiným médiem
 - **Výsledek:** iontové adukty
(často protonované molekuly)
 - **Iont. zdroj:** reakční plyn (CH_4) při ca 1 torr tvoří reaktivní ionty
- ($E_{\text{el}} = 200 - 500 \text{ eV}$, $p_{\text{CH}_4} = 50 - 100 \text{ Pa}$, $p_{\text{M}} = 0,05 - 0,1 \text{ Pa}$) => **0,1 % analytu**)

■ *Srovnání iontového zdroje pro EI a CI:*

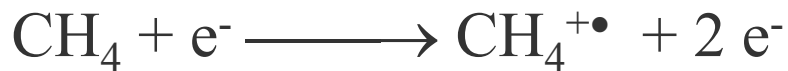
náraz elektronu (EI)



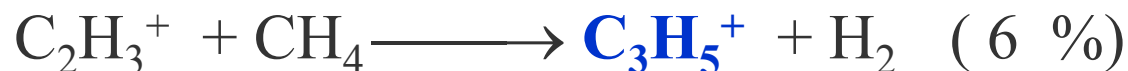
chemická ionizace (CI)



Reakční schéma (CH_4)



další možnost: vznik $C_2H_3^+$



*tzv.
plasma*

Reaktivní ionty reagují s molekulami => iontově -
molekulové reakce



$PA_M = -\Delta H$ – protonová afinita
(reaktivita látky M)

*Pozn.: hodnota PA vypovídá
obecně o reaktivitě látky*

MH^+ = kvazimolekulární ion
(sudý počet e^-)

Reakční plyn	Reakční ionty (R)	PA_R [kJ mol ⁻¹]
He/H ₂	He H ⁺	176
H ₂	H ₃ ⁺	424
CH ₄	CH ₅ ⁺ , C ₂ H ₅ ⁺	533, 668
H ₂ O	H ₃ O ⁺	689
CH ₃ CH ₂ CH ₃	C ₃ H ₇ ⁺	764
(CH ₃) ₃ CH	C ₄ H ₉ ⁺	819
NH ₃	NH ₄ ⁺ , (NH ₃) ₂₍₃₎ H ⁺	869
(CH ₃) ₃ N	(CH ₃) ₂ NH ⁺	949

- ! Aprotické inertní plyny – výjimka – reakce výměny náboje !
- **Stupeň fragmentace řízen hodnotou PA** – acidobazické reakce v plynné fázi
(intenzivní fragmentace = velký rozdíl $PA_M - PA_R$)
- CI poskytuje menší počet fragmentů než EI:
nejběžnější je eliminace funkčních skupin spolu s odštěpením H atomu z protonizovaného molekulárního iontu (H_2O , alkoholy, kyseliny, H_2S , alkylsulfidy apod.)
- ! Absence tabelovaných spekter – silná závislost na podmínkách !
- ! **Výtěžek reakčních produktů závisí na tlaku reakčního plynu – TD rovnováhy !**

Typy iontově molekulových reakcí

výměna náboje



$E_{R \text{ rekomb.}} > IE_M$ R má velkou el. afinitu

protonace



autoprotace



přenos hydridu



*ovlivněno sterickými a termochemickými vlivy
(alifatický uhlovodík + R s nízkou PA)*

kondenzace



*pro R s vysokou hodnotou PA (NH_3 , aminy) =>
adice iontů plynu na volné elektronové páry
heteroatomu neutrální molekuly*



asociace



vznik stabilních aduktů

Užitečné poznatky

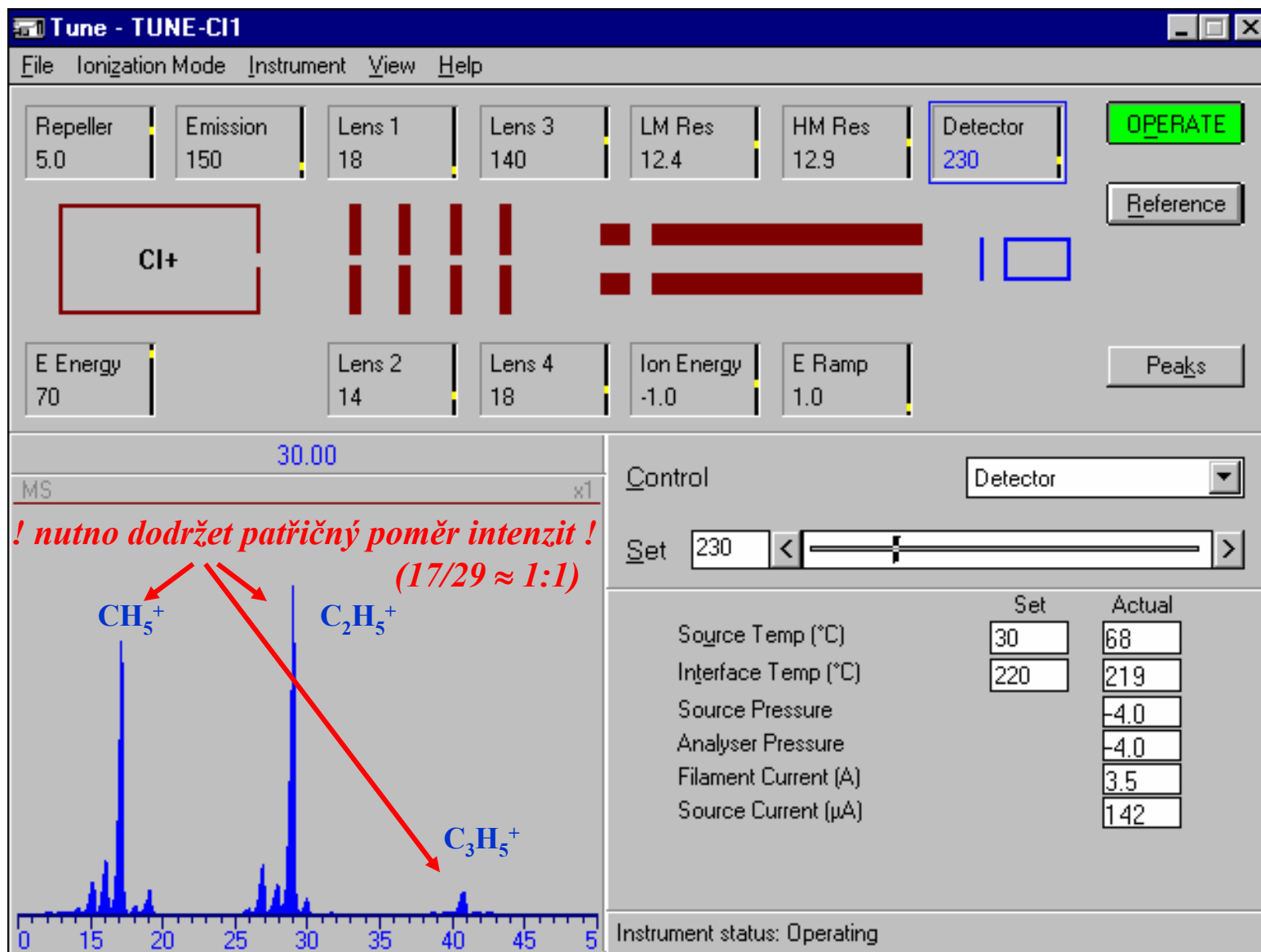
- U sloučenin s více bazickými centry dochází zpravidla k protonaci nejvíce basického centra (karbonylový uhlík u esterů, aromatický kruh nesubstituovaný skupinami $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{CN}$)
- U halogenovaných aromátů dochází k protonaci na halogenu před termodynamicky výhodnější na aromatickém kruhu – kineticky výhodnější proces
- Při použití CH_4 je pozorována tvorba:
 - pseudomolekulárních iontů $[\text{M}-\text{H}]^+$ u alkanů
 - nealkylované aromatické uhlovodíky $\rightarrow [\text{M}+1]^+$, $[\text{M}+29]^+$, $[\text{M}+41]^+$,
 - alkylované $\rightarrow [\text{M}+1]^+$ a $[\text{M}-1]^+$, příp. $[\text{M}+29]^+$ (výše alkylované)
 - další pravidla pro různé další typy organických látek

Ionizace výměnou náboje

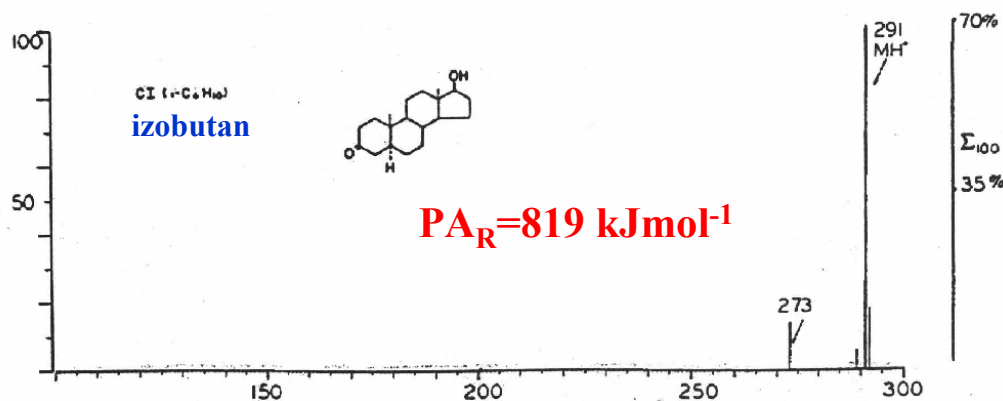
- CI bez přenosu atomů (pouze náboj)

Plyn	Základní ion	Zastoupení (%) (celkové ionizace)	Rekombinační energie s e ⁻ (eV)
He	He ⁺	99	24.6
Ne	Ne ⁺	99	21.6
Ar	Ar ²⁺ , Ar ⁺	6, 87	24, 15.8
N ₂	N ⁺ , N ₂ ⁺ , N ₂ ²⁺	14, 67, 14	-, 15.3, -
CO	CO ⁺ , (CO) ₂ ⁺	57, 31	14, 11-12
CO ₂	CO ₂ ⁺ , (CO ₂) ₂ ⁺ , O ₂ ⁺	70, 18, 6	13.8, -, 9.7-17
O ₂	O ₂ ⁺	96	9.7 – 17.0
NO	NO ⁺	97	8.3

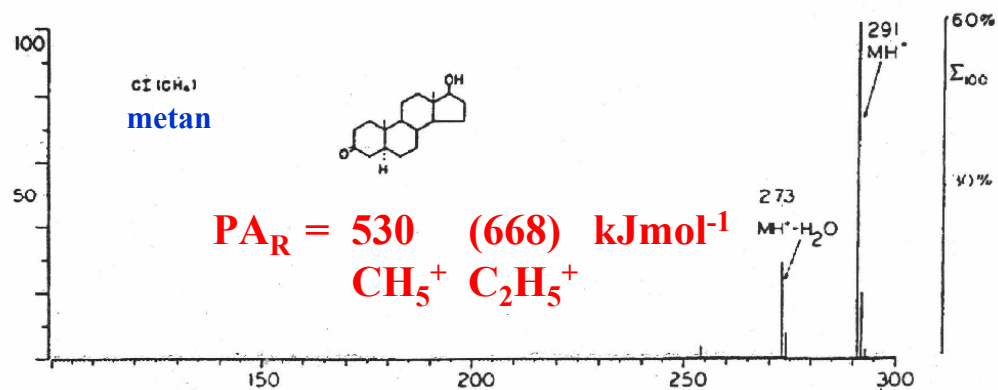
- *Nastavení hmotnostního spektrometru pro CI (CH₄):*



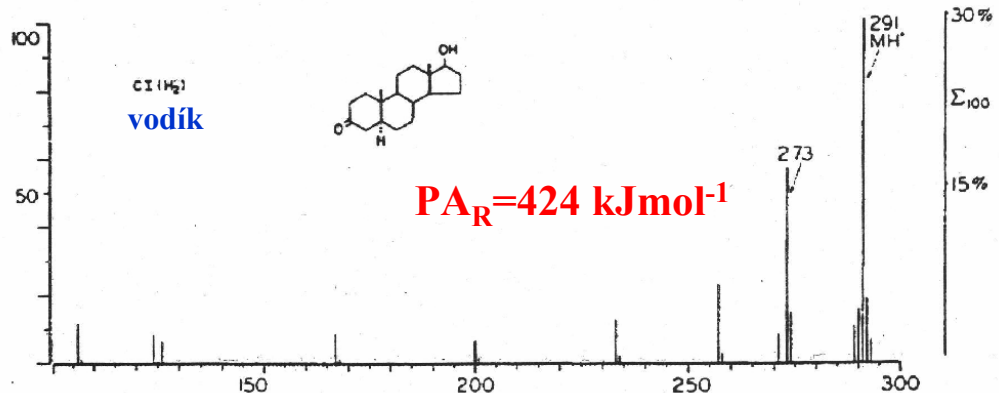
■ Vliv typu reakčního plynu na charakter hmotnostního spektra



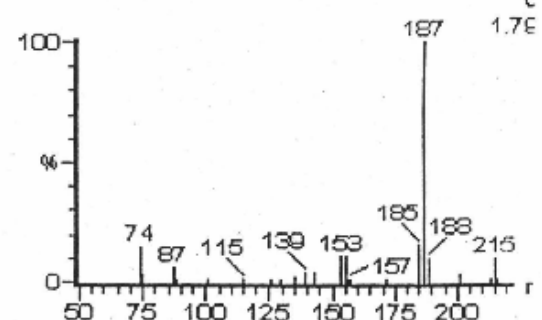
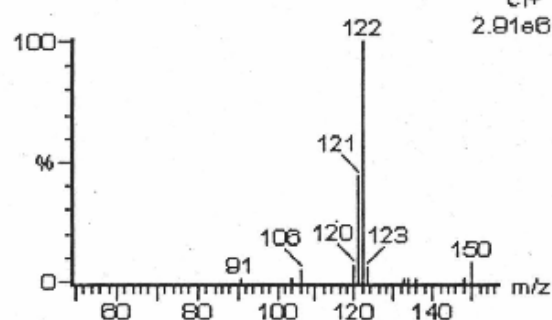
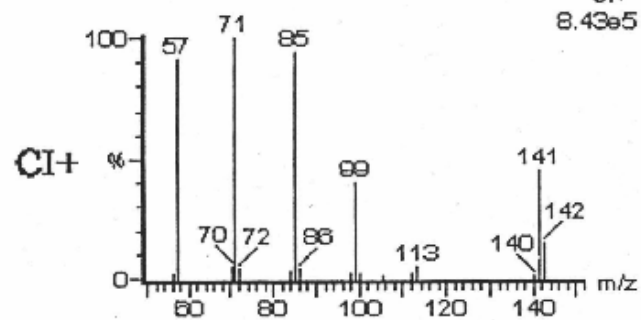
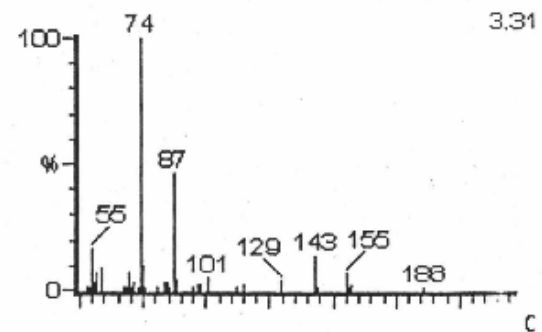
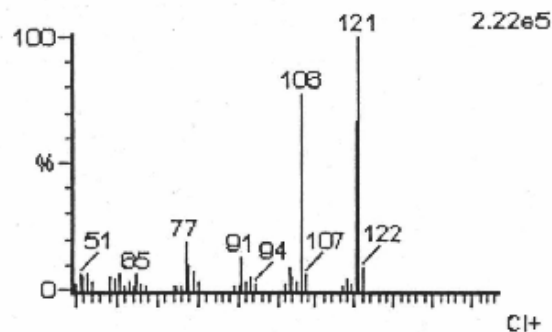
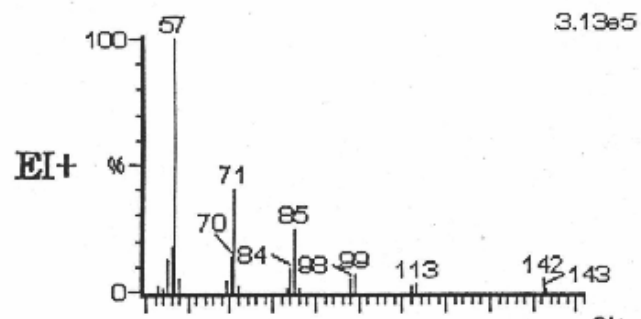
CI 5α - dihydrotestosteronu



S rostoucí rozdílem afinity reakčního plynu a analytu roste stupeň fragmentace



■ *srovnání hmotnostních spekter z metody EI⁺ a CI⁺*



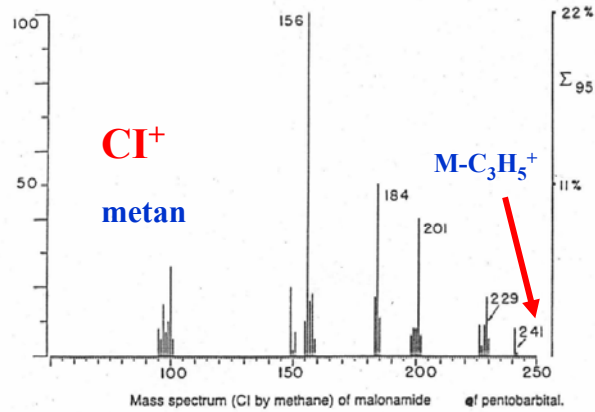
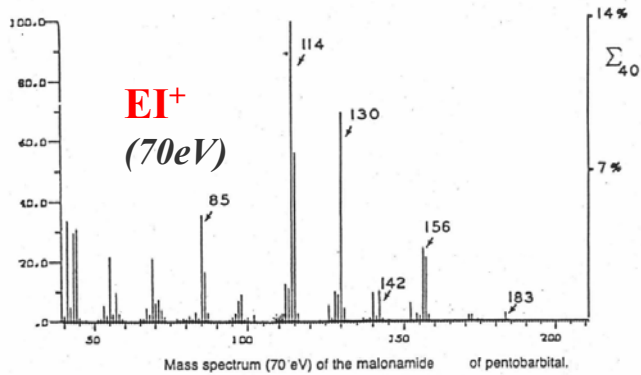
n-dekan

N,N-dimethylanilin

methyl-n-dekanoát

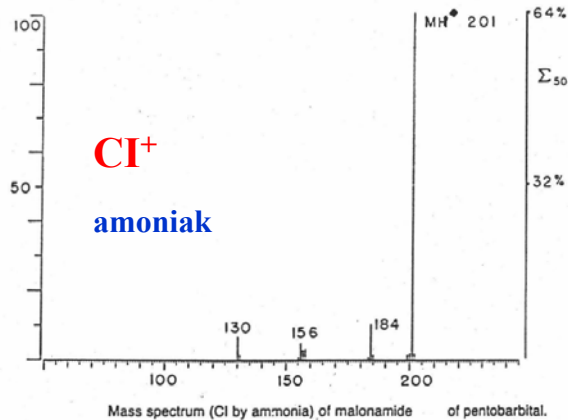
■ srovnání hmotnostních spekter z metody EI^+ a CI^+

(různá média)
analýza malonamidu
pentobarbitalu



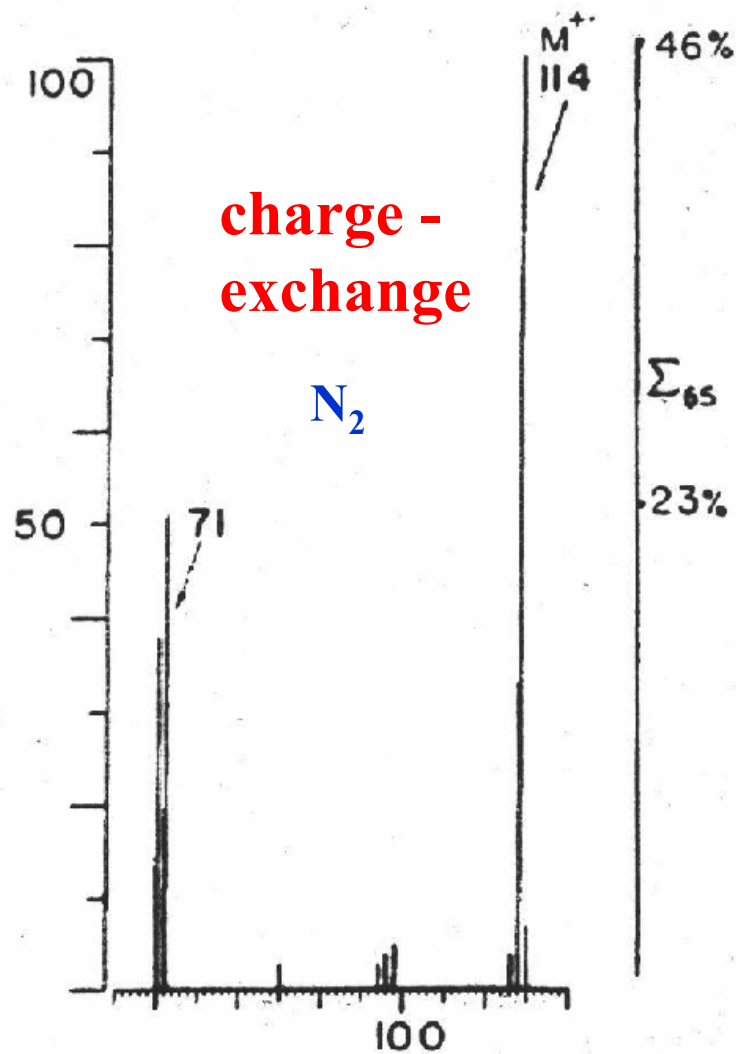
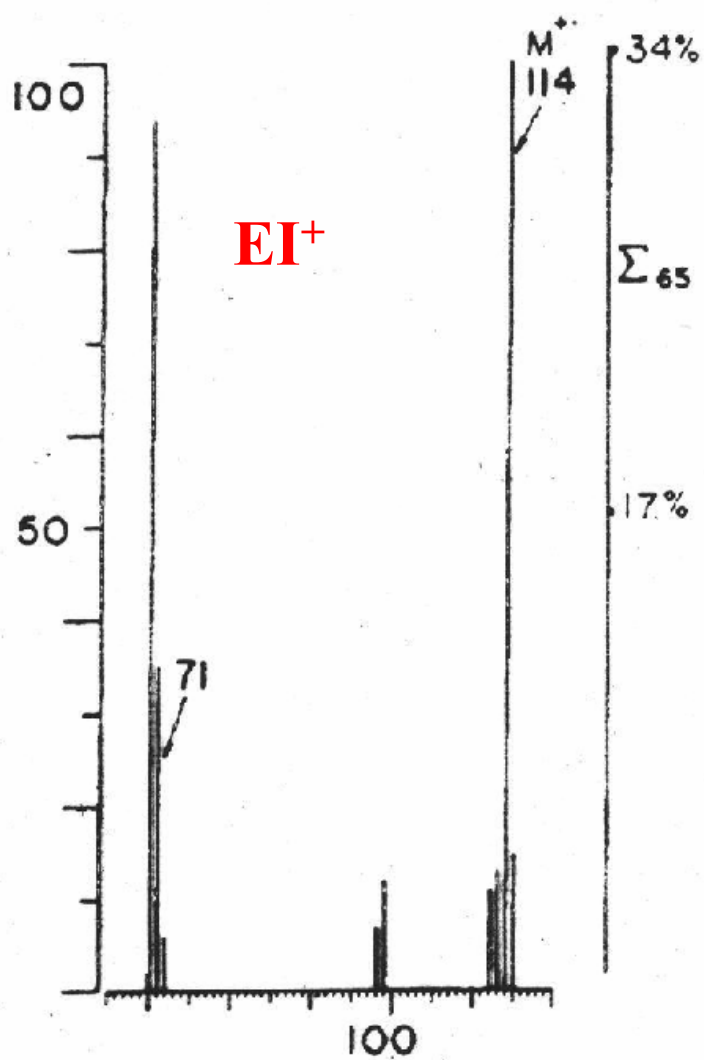
PA_1

$PA_2 > PA_1$



PA_2

■ srovnání metody EI^+ a výměny náboje



analýza N, N' - dimetylpiperazinu

Srovnání metody EI a CI

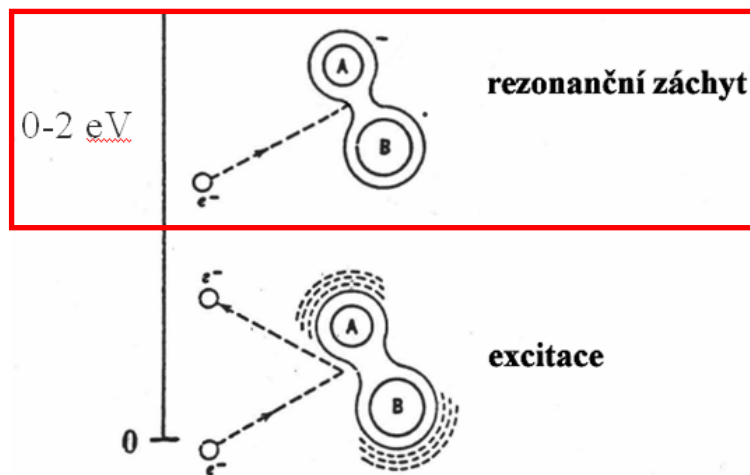
- *EI* – získá strukturní informace, ale mnohdy zánik molekulového píku (rozvětvené alkany, nitrily, estery,)
– získá tabelované spektrum
- *CI* – strukturní informace jen v určité míře, ale lze *např.* rozlišit strukturní izomery (ztráta jiných částí molekuly)

⇒

**nejlépe
kombinace
obou**

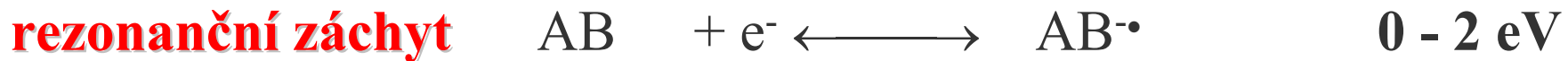
MS negativních iontů (EI^-)

- Na začátku velké nadšení, ale !
- E_{el} 20 - 70 eV (analogie EI^+) → “molekulový šrot”
=> žádný molekulární pík ani strukturní info
 - C_2^- , C_2H^- , C_4H^- , O^- , CN^- , NO_2^- apod.
- **Výjimka:** chinony a nitroaromáty (intenzivní M^-)
- **Manfred von Ardenne** (Dresden):



nízkoenergetické e^- pro tvorbu negativních iontů získány elektrickým výbojem v Ar

Energetické reakční schéma



! AB musí mít kladnou EA ! EA > 0, e⁻ jde do LUMO

Malé molekuly: autoionizace velmi rychlá (←)

*Velké molekuly: rozdělení E na mnoho stupňů
volnosti => zpomalení autoionizace
a udržení stability*



rezonanční záchyt



iontových párů



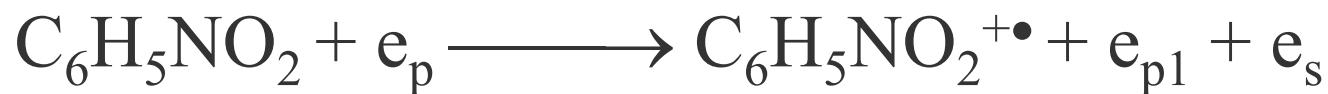
⇒

molekulární ionty M[•] mohou vznikat převážně při nízkých energiích elektronů, ale !

Možný je vznik i při energii pro EI^+ (70 eV) a dokonce se lze setkat i s případy vzrůstu intenzity molekulárních píků s rostoucí energií primárních e^- :

př. **nitrobenzen:** 3 eV \rightarrow 20 eV (I se zvýší 150x)

vysvětlení = vznik prostřednictvím sekundárních e^- vzniklých při klasické ionizaci při energii blízké ionizačnímu potenciálu molekuly



**Chvostenko, Rafikov (1975): pravidla o vzniku, stabilitě
a mechanismu fragmentace**



několik pravidel

Př. Vzhledem ke konkurenční autoionizaci je preferentní vznik fragmentů z jednoduchých štěpných reakcí před pomalými přesmyky

Na základě těchto pravidel lze vysvětlit řadu exp. poznatků:

- sloučeniny, které netvoří stabilní anionty molekuly, tvoří při energii elektronů 70 eV pouze tzv. “molekulový šrot”
- při nízké energii elektronů vznikají často místo molekulárních iontů M^+ ionty $[M-1]^-$, jako následek kladné EA a štěpení vazeb C-H, resp. O-H, které je energeticky náročné
- je-li molekulární ion M^+ stabilní, molekulový šrot se netvoří a *fragmentace* (pokud nastává) *je strukturně specifická*

Chemická ionizace za vzniku negativních iontů (NICI⁻)

negative ions chemical ionization \longleftrightarrow ~~negative chemical ionization~~

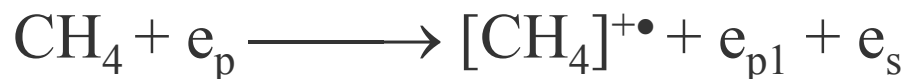
- **otec metody:** opět **Manfred von Ardenne**
- $p_{\text{Ar}} \rightarrow 1 \text{ Pa}$ (tzn. jako pomocný plyn) a systematická studia procesů
- Vychází ze závěrů $\text{EI}^- \Rightarrow$ zvýšení výtěžků nízkoenergetických e^- v důsledku srážek primárních e^- s molekulami Ar
- ! Zvýšený tlak \rightarrow reakce ion – molekula !
- **Princip:**
- tvorba negat. iontů plynu (R) + interakce s molekulou (M)
báze **B. kys.**

- **Tvorba:** viz. reakce u EI^- iontů R zde $E_{e1} = 70 - 250 \text{ eV}$



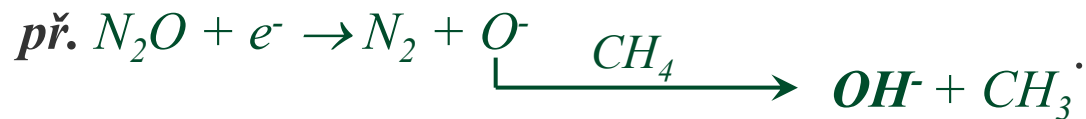
řada dle bazicity => i reaktivity

- Proces komplikovanější díky možnosti i přímé ionizace termálními e_s – viz. např. následující děje:



=> vznik M^\bullet z reakčního plynu nebo termálními elektrony

- **plyny:** *speciální:* CCl_2F_2 , CHF_3 , CF_4 , O_2 apod.



obecné: CH_4 , $(CH_3)_3CH$

(používané pro CI^+ ,
nemající předpoklad
pro tvorbu neg. iontů)

→ vznik velkého množství termálních sekundárních e^- (viz. již výše)

Reakce s molekulou (M)

přenos protonu



výměna náboje



nukleofilní adice



nukleofilní substituce

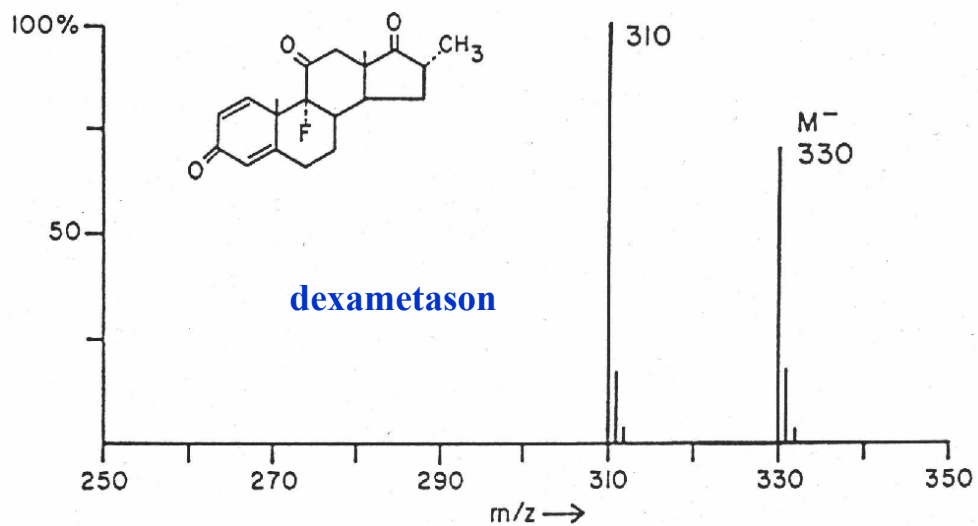
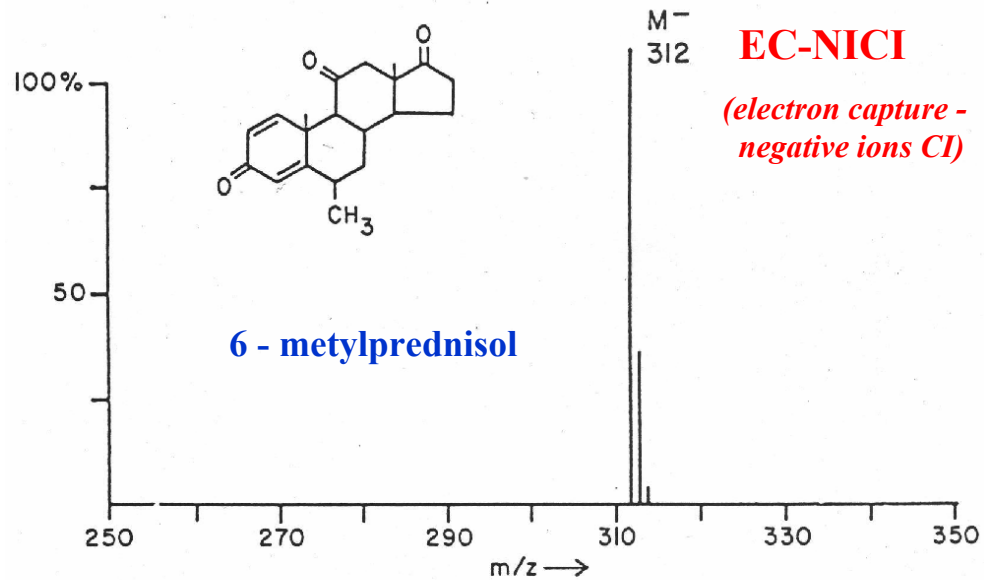
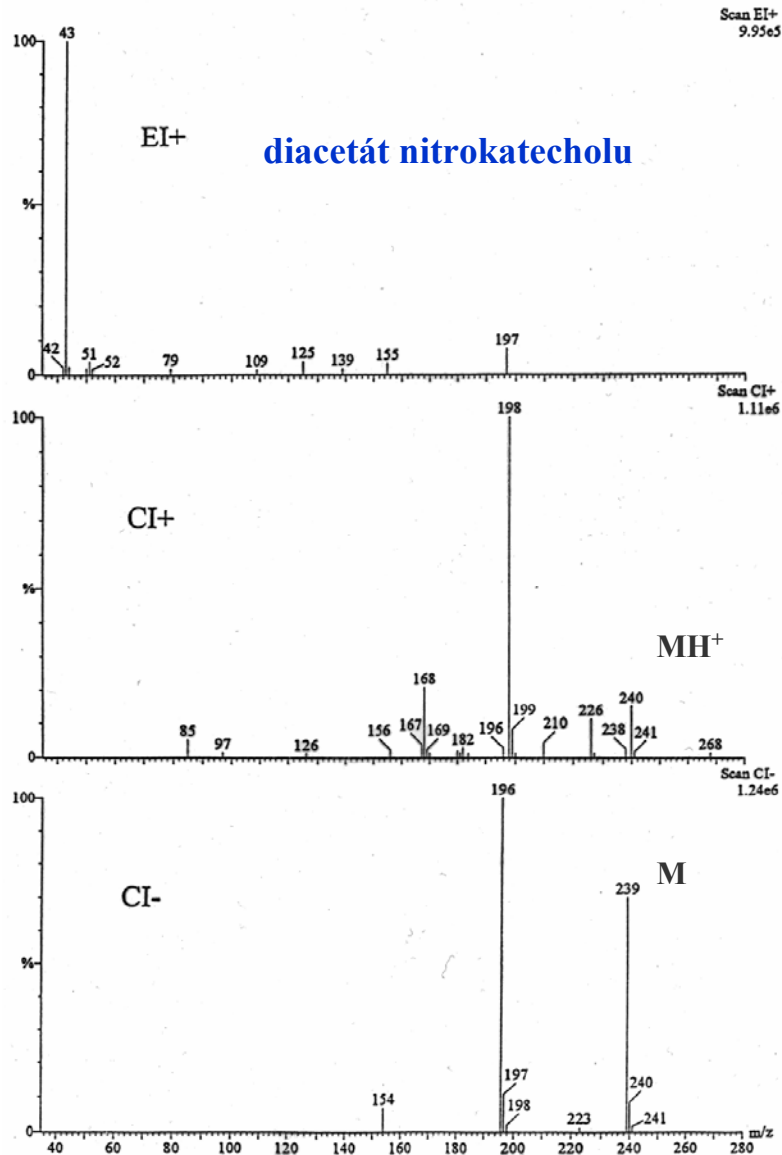


Závěr: - *spektra jednodušší než u CI+*

- *použití pro řadu látek o nízkých koncentracích (PCB, PCDF, PCDD atd.) – až 10^3 x větší citlivost*

- *v hrubých rysech poměrná shoda spekter mezi přístroji ! ale pouze pro stejný reakční plyn ! (viz. EI - tabelovaná spektra)*

■ Srovnání hmotnostních spekter získaných z různých metod:



Ionizace za atmosférického tlaku (API)

ESI

(velice podobné uspořádání iontových zdrojů)

(elektrosprej)

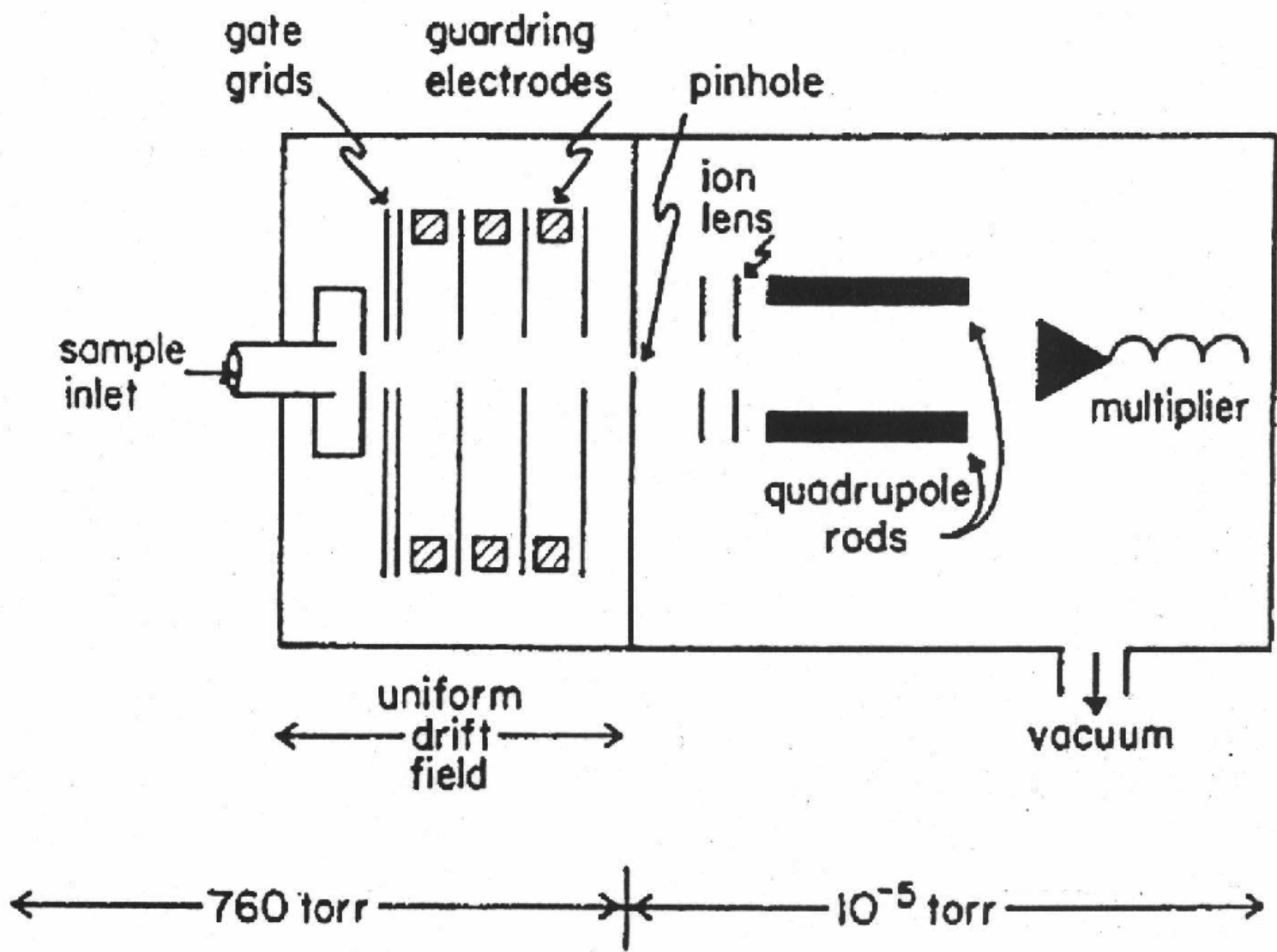
(realizovatelnost díky výkonným vývěvám)

(pro kladné i záporné ionty)

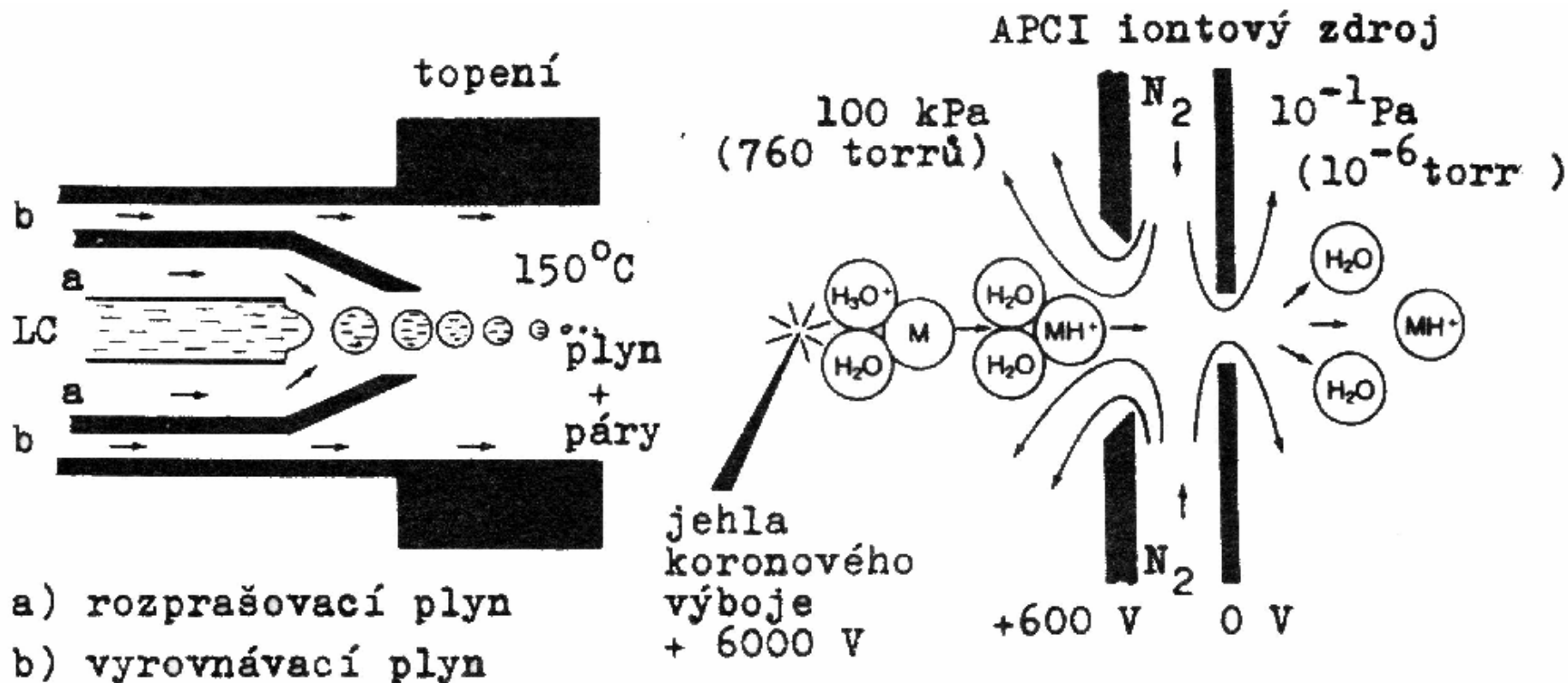
APCI

- **Princip:** ionizace prostřednictvím *koronárního výboje* nebo *β zářiče*
- **Výsledek:** vznik aduktů s molekulami mobilní fáze
soli - $[M+1]^+ \Rightarrow H$, $[M+23]^+ \Rightarrow Na$, $[M+39]^+ \Rightarrow K$,
 $[M+18]^+ \Rightarrow NH_4$ apod.)
! voda, metanol, aceton apod. mohou také ionizovat !
(na konci kapiláry dochází ale obecně k odpaření rozpouštědla)
- u Cl^- vzniká často $[M-1]^-$
- **Metoda umožňuje** určení molekulové hmotnosti až do 3000 Da

■ *Schematické znázornění zdroje pro API:*

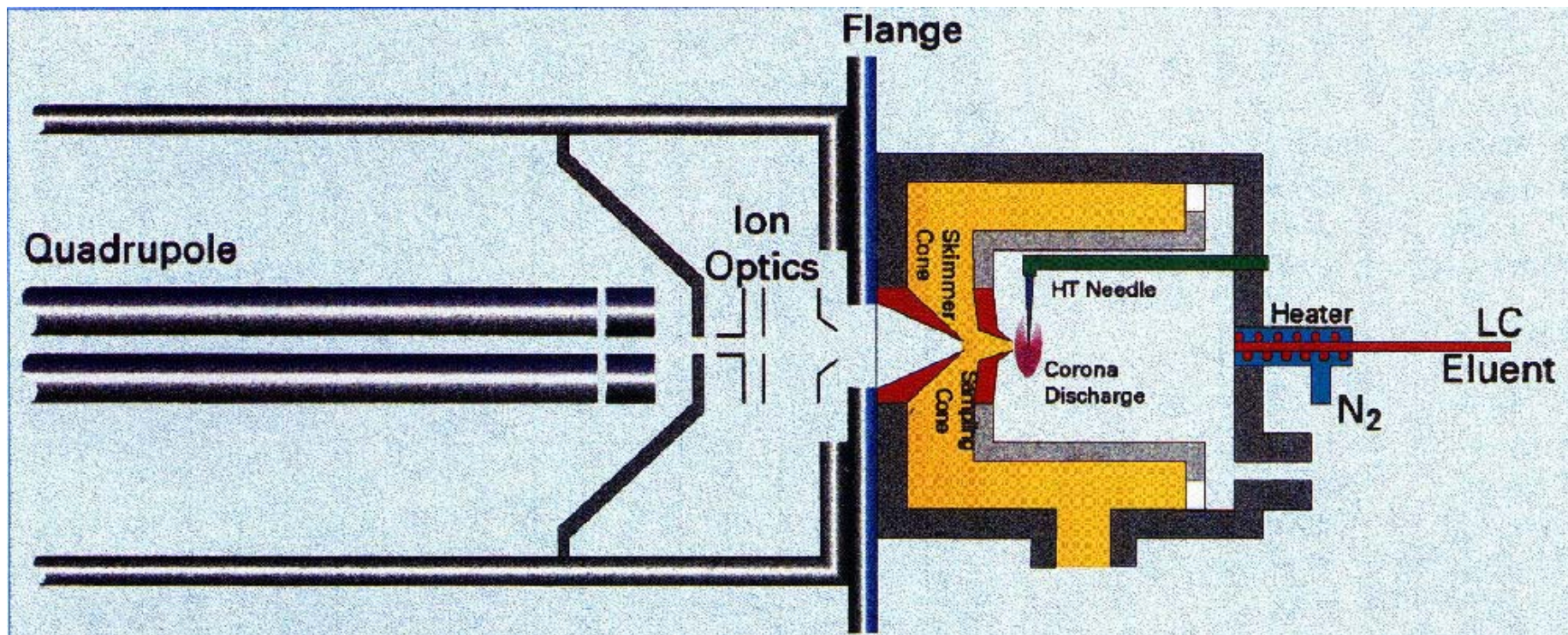


- *Schematické znázornění zdroje pro APCI:*

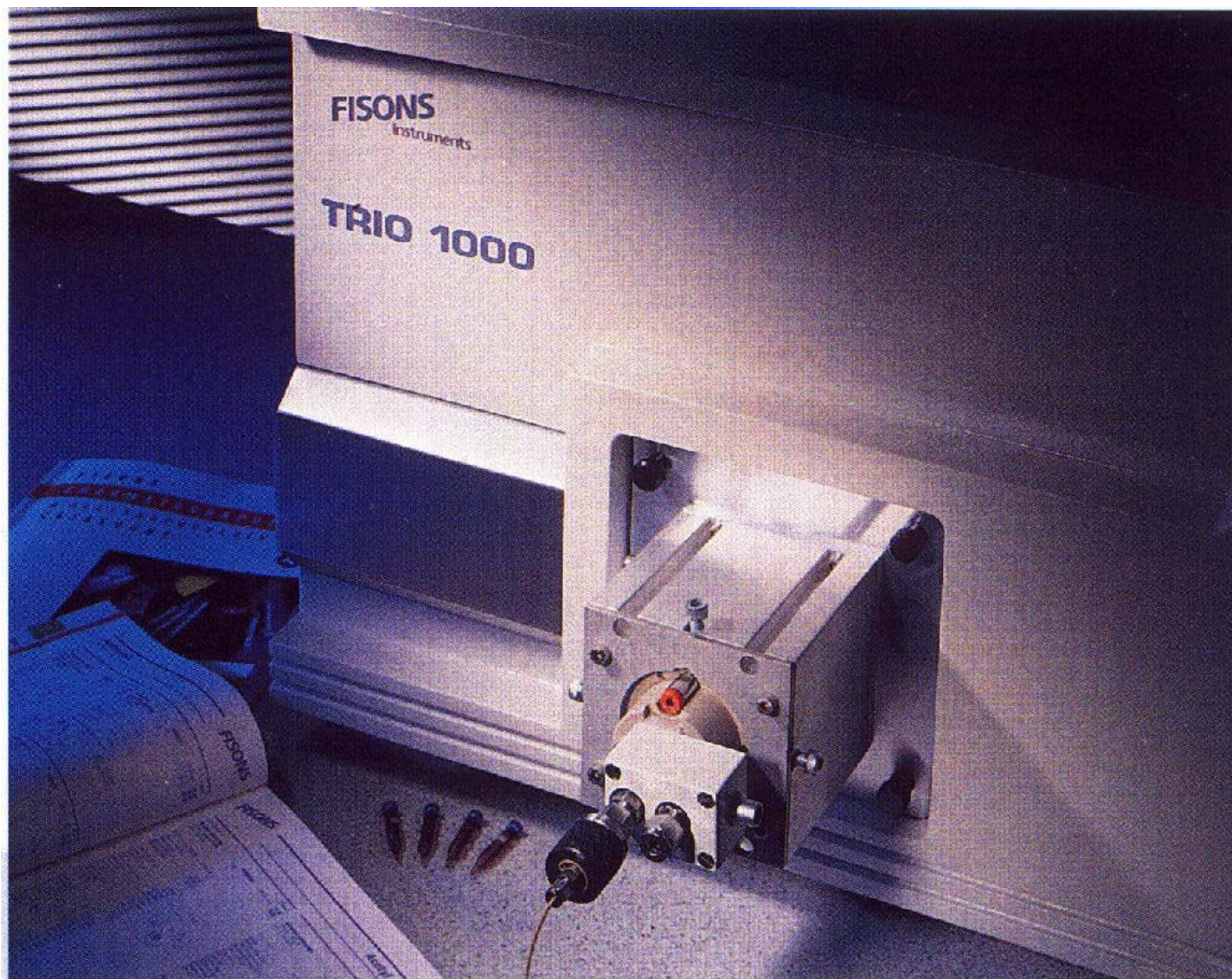


Pozn.: v jiných literárních zdrojích je uváděna teplota 300 – 600°C

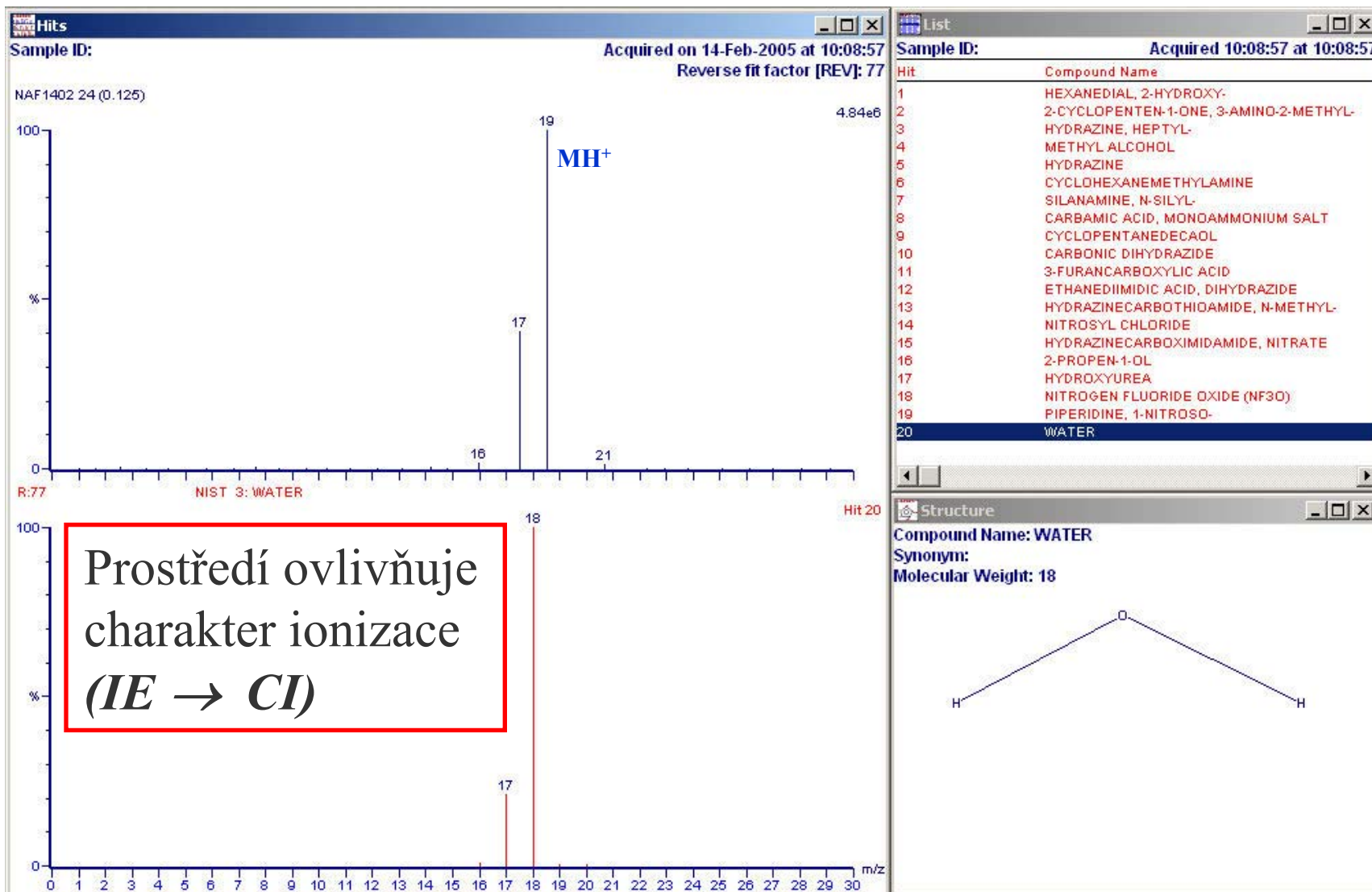
- *Schematické znázornění zdroje pro APCI: - pokračování*



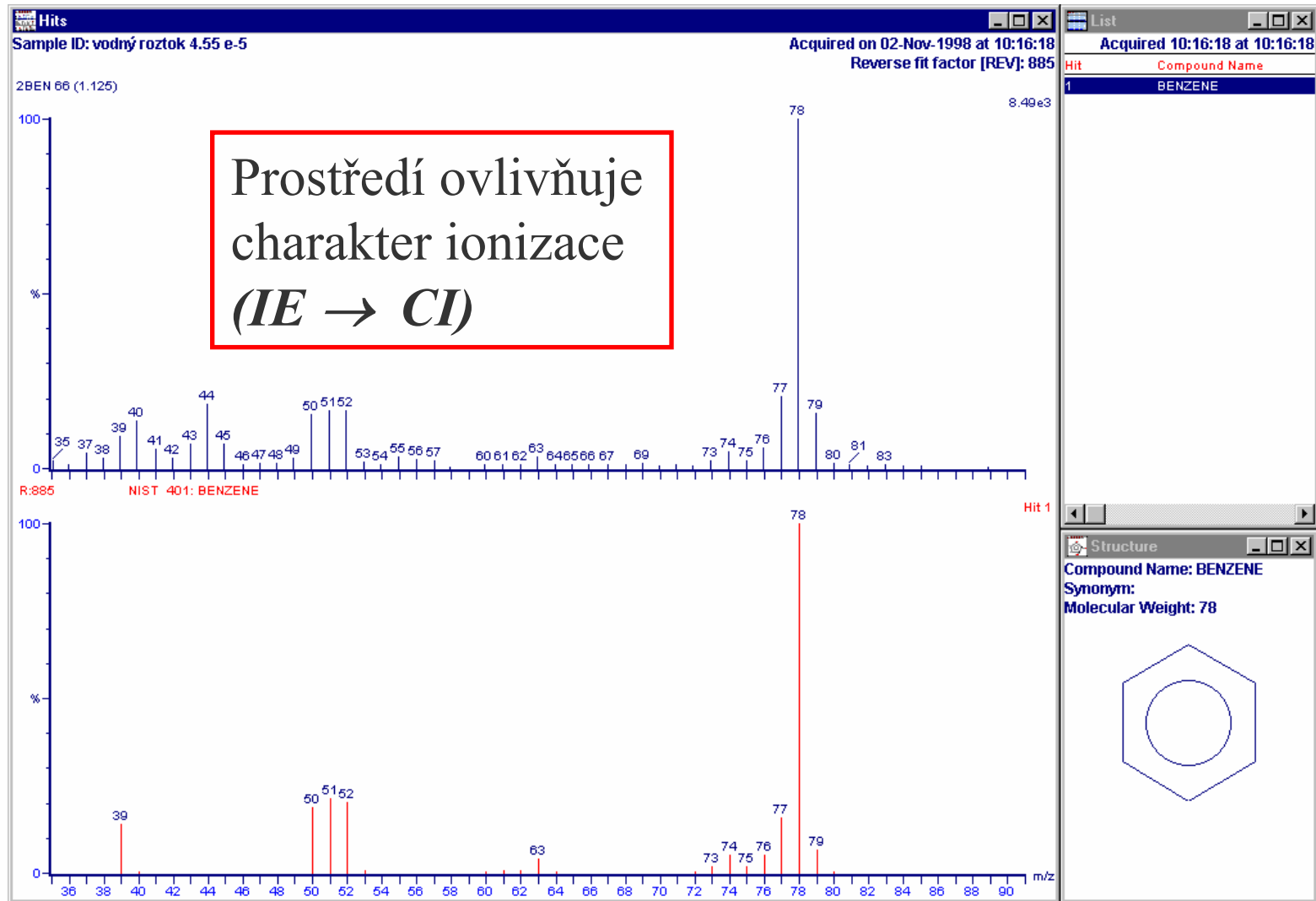
- *Zdroj pro APCI pro MS - TRIO 1000:*



- **Vliv prostředí na charakter hmotnostního spektra**
- *Spektrum vody z měření vodného roztoku technikou MIMS porovnané se spektrem z knihovny spekter NIST:*



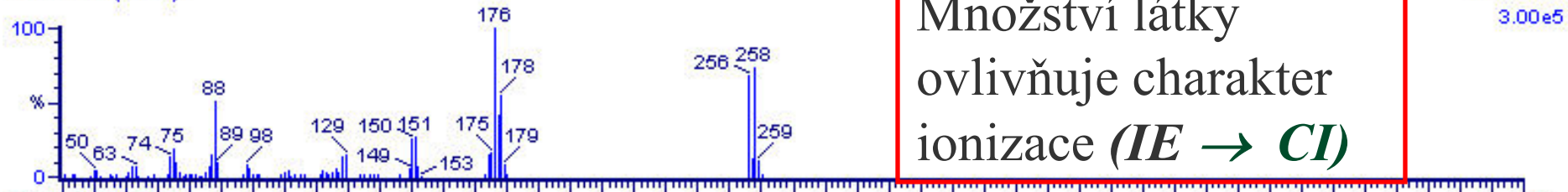
- **Vliv prostředí na charakter hmotnostního spektra**
- *Spektrum benzenu z měření vodného roztoku technikou MIMS porovnané se spektrem z knihovny spekter NIST:*



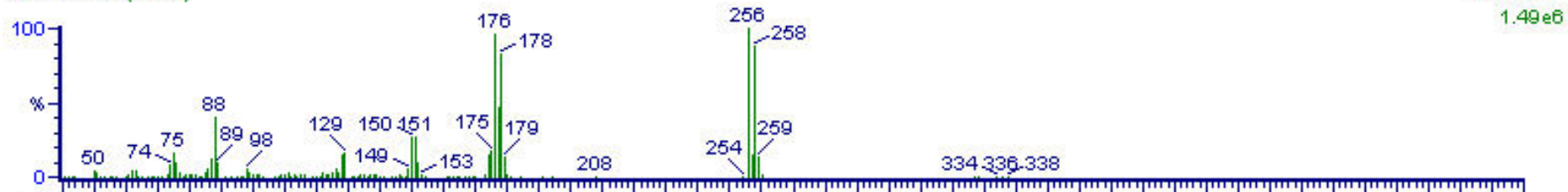
- **Vliv množství látky na charakter hmotnostního spektra**
- *Analýza 9-bromantracénu metodou DIP/MS (1, 10, 200 a 500 μg)*

Množství látky
ovlivňuje charakter
ionizace (*IE* \rightarrow *CI*)

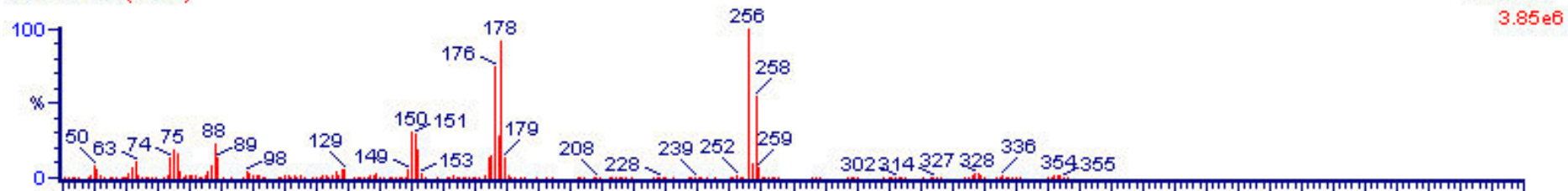
BRANT1 6 (0.125)



BRANT2 31 (0.542)



BRANT3 49 (0.842)



BRANT4 62 (1.059)

