

Zdroje ionizace

Seznam

- thermal ionization (TI)
- spark source (SS)
- electron ionization (EI)
- chemical ionization (CI)
- photoionization (PI)
- field ionization (FI)
- field desorption (FD)
- multiphoton ionization (MPI)
- fast atom bombardment (FAB)
- desorption chemical ionization (DCI)
- inductively coupled plasma (ICP)
- (PDMS) plasma desorption mass spectrometry •
- (SIMS) secondary ion mass spectrometry •
- (LDI) laser desorption •
- (IRLD) infrared laser desorption •
- (MALDI) matrix-assisted laser desorption/ionization •
- (SELDI) surface-enhanced laser desorption and ionization •
- (TSI) thermospray •
- (ESI) electrospray ionization •
- (APCI) atmospheric pressure chemical ionization •
- (APPI) atmospheric pressure photoionization •
- (nESI) nanospray •

Zdroje ionizace

Velké množství způsobů ionizace:

- látky se liší v chemických a fyzikálních vlastnostech
- hledá se optimální způsob ionizace pro danou látku

Starší ionizační techniky nahrazeny jinými, modernějšími

Největší význam

- EI, CI** - GC/MS, možnost porovnání s knihovnamí spekter, strukturní informace
- vhodné pro omezený okruh látek, někdy chybí molekulární ion
 - dobře popsaná pravidla fragmentace

ESI, APCI, APPI - HPLC/MS

ESI, MALDI - analýza biomolekul, nejšetrnější ionizační techniky

Ionizace

Iontový zdroj hmotnostního spektrometru:

převedení **neutrálních molekul analytu na nabité částice** (ionty)

analyzované hmotnostním analyzátozem

Podle způsobu provedení

- *kontinuální (EI, CI, ESI, APCI, ...)*
- *pulsní (LDI, MALDI, ...)*
- *tvrdé (EI)*
- *měkké (CI, FI, ...)*

Podle prostředí

- *ionizace v plynné fázi (EI, CI, ...)*
- *v kapalně fázi (FAB, SIMS, ...)*
- *v pevné fázi (PDMS, FD, MALDI, ...)*

Volba způsobu ionizace

těkavost látky, polarita

- pro látky těkavé za podmínek měření: **EI, CI, FI**

tepelná stabilita látky

- pro termolabilní látky nevhodné techniky **EI, CI, FI**,
kdy je nutné látku převést do plynné fáze před vlastní ionizací
- volit nejšetrnější techniky, **ESI, MALDI**

molekulová hmotnost

souvisí s těkavostí

- asi do $M_R=1000$ **EI/CI**,
- do M_R několika tisíc **TSI, APCI a FAB**,
- do M_R desítek až stovek tisíc **ESI a MALDI**

**chemické individuum
nebo směs**

- pro směsi: spojení s vhodnou separační technikou
GC/MS, HPLC/MS, CE/MS

studium nekovalentních interakcí nebo prostorového uspořádání molekul

- **ESI** zejména pro biomolekuly

Volba způsobu ionizace

VOLBA POLARITY IONIZACE

platí především pro měkké ionizační techniky

kladné ionty

- pro většinu látek, musí být možné látku:
protonovat - *vhodná přítomnost heteroatomu*
kationizovat $\approx$ **adukty s jednoduchými kationty**
sodík, draslík, amonium, stříbro

záporné ionty

- snadná **deprotonace**
sulfonové a karboxylové kyseliny, polyhydroxylované látky
- **tvorba aduktů s jednoduchými anionty**
octan, mravenčan, chlorid, apod.
 $[M+\text{octan}]^-$, $[M+\text{mravenčan}]^-$, $[M+\text{Cl}]^-$, apod.

Electron ionization~~*Electron impact*~~

elektrony

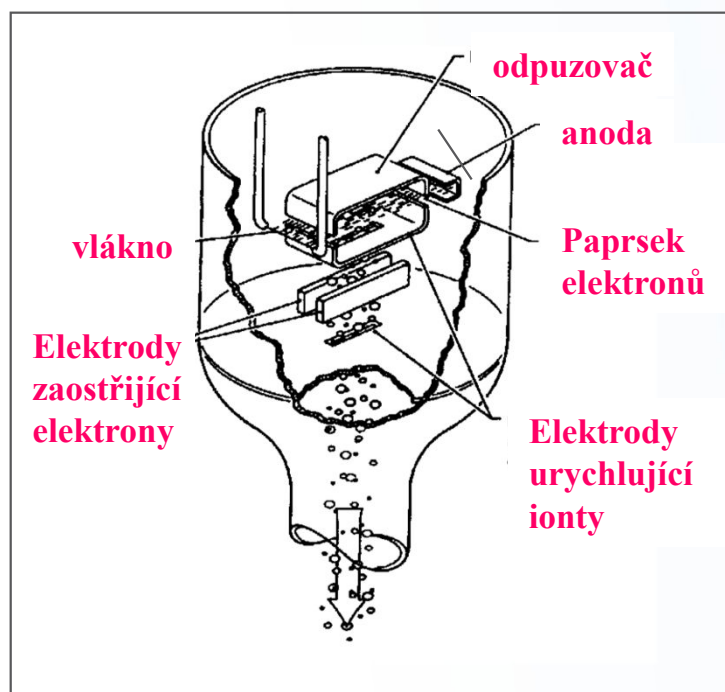
emitované rozžhaveným vláknem katody (W, Re)

elektrony

urychlené elektrostatickým polem na energii cca 70 eV

$$1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

elektrony

interagují s atomy či molekulami v iontovém zdroji, přiblížením k valenčním elektronům molekuly ovlivní jejich magnetická pole - *excitace molekuly*

- uvolnění valenčního elektronu,

vznik *radikalkationtu* $M^{+\bullet}$

vznik kladných a násobně kladně nabitých iontů

- záchyt e^-

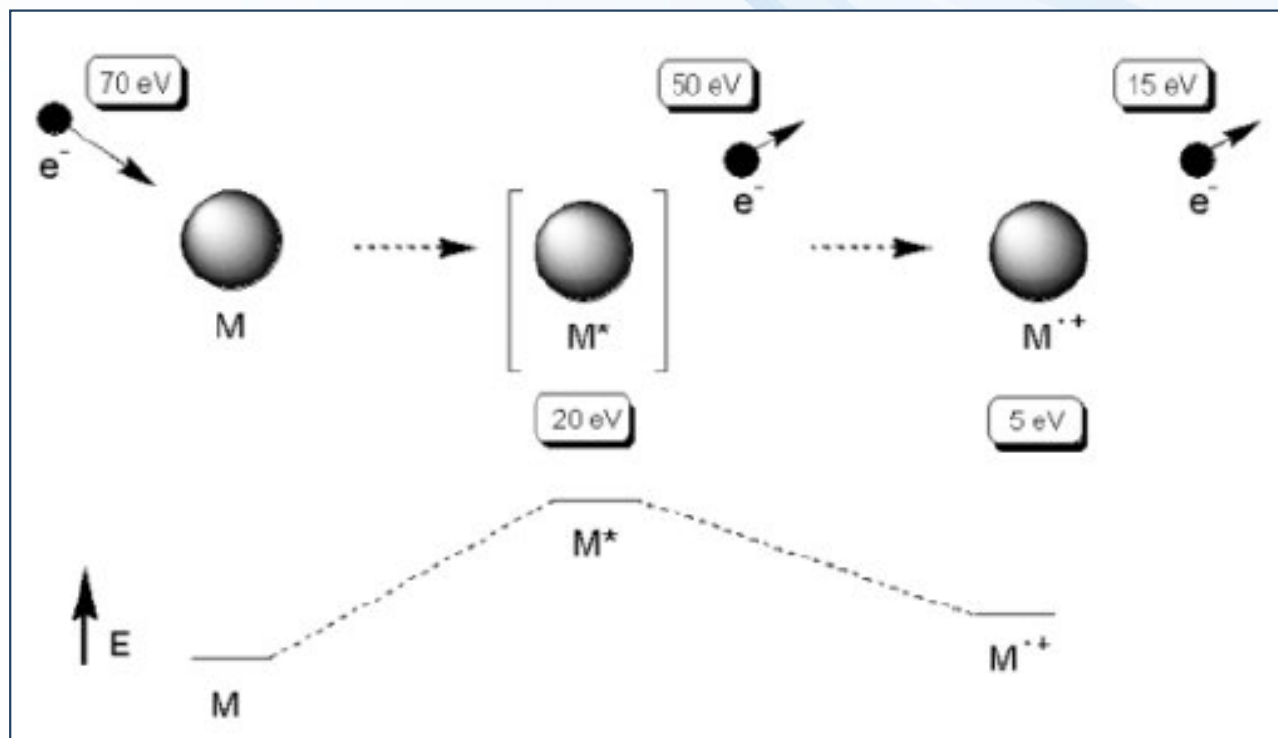
vznik záporných iontů (za specifických podmínek)

Při EI mohou vznikat také ionty vícenásobně nabitě

EI

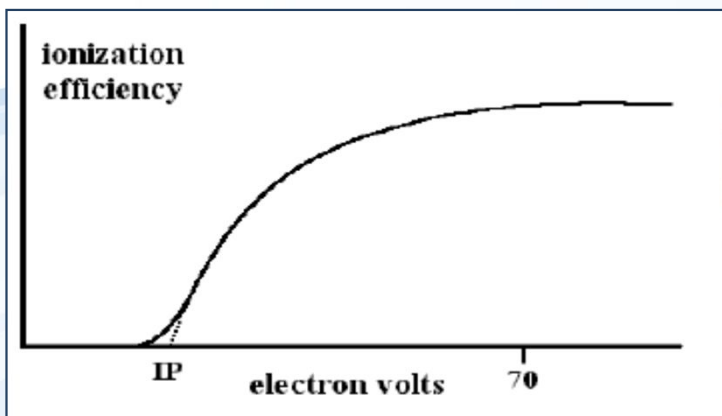
Elektronová ionizace

Electron ionization



nesprávný název “*ionizace nárazem elektronů*” (*Electron Impact*)
ve skutečnosti nedochází k “nárazu” elektronu do molekuly,
ale pouze k **ovlivnění elektromagnetických polí**





EI

Elektronová ionizace

Electron ionization

ionizovaná molekula získá nadbytek vnitřní energie, projeví se fragmentací

ionty vypuzeny z iontového zdroje odpuzovací (vytěšňovací) elektrodou

svazek iontů fokusován (zaostřen) a urychlen dalšími elektrodami směrem k analyzátoru iontů

ionizační potenciál

- standardně 70 eV

– hodnota zvolená kvůli porovnávání

– knihovna EI spekter

- **nejvyšší citlivost,**

- spektrum bohaté na fragmentové ionty i molekulární ion

- v rozmezí 50 - 100 eV je spektrum **málo závislé na zvolené energii**

EI

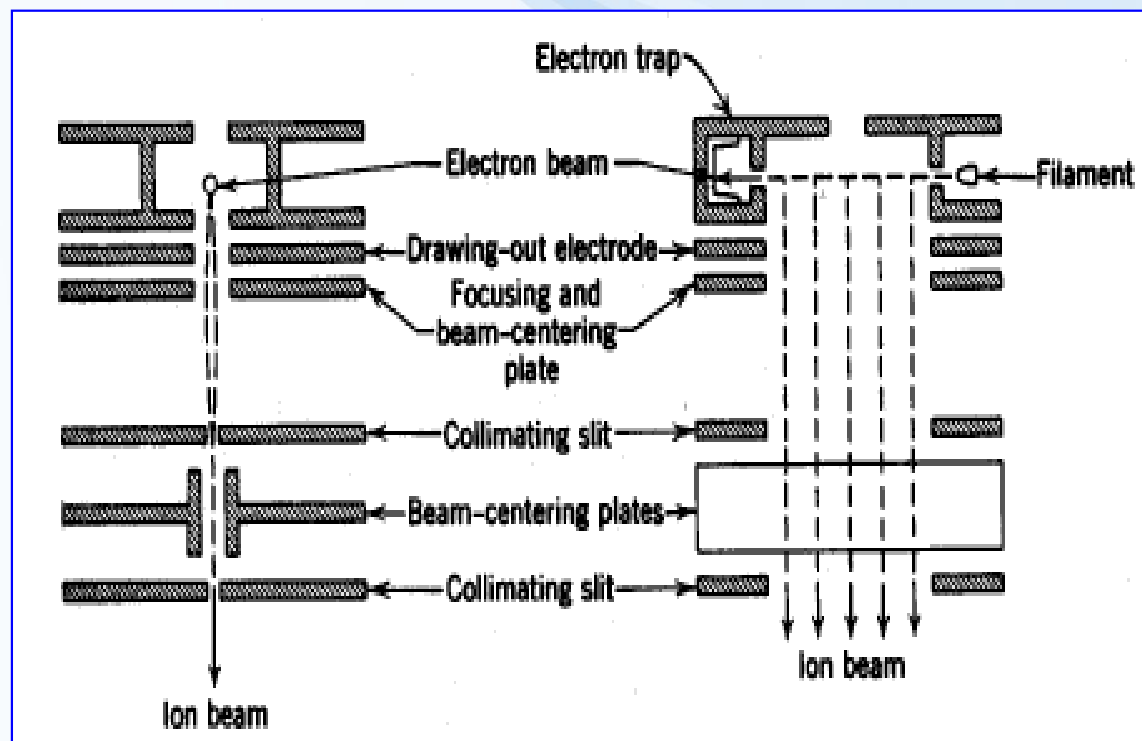
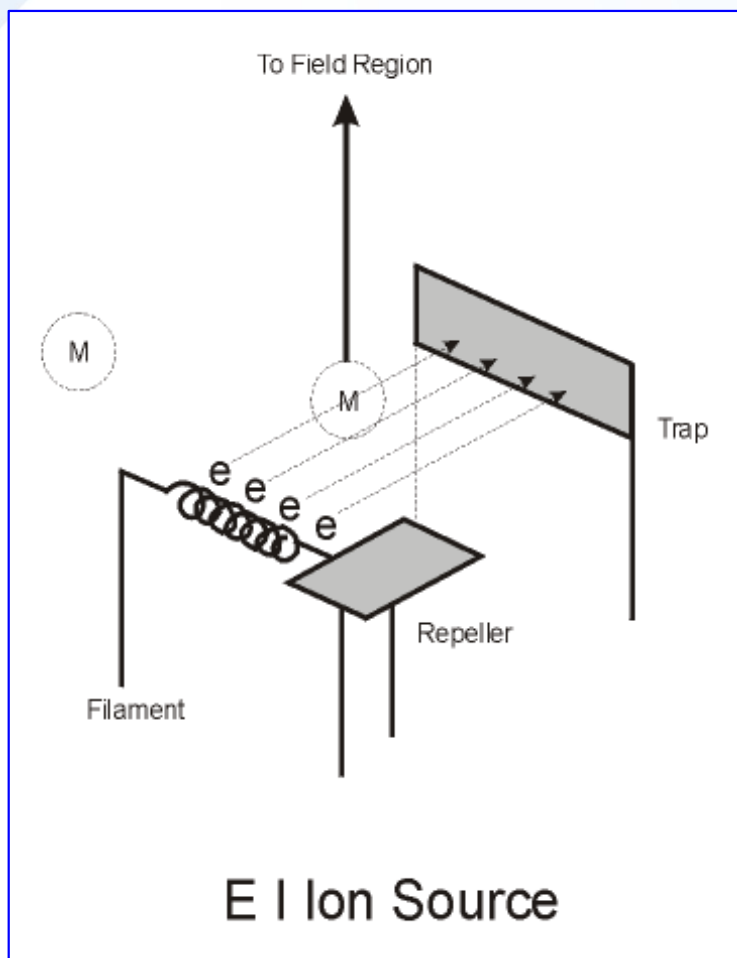
“tvrdá” ionizační technika,

při rozsáhlé fragmentaci může chybět molekulární ion

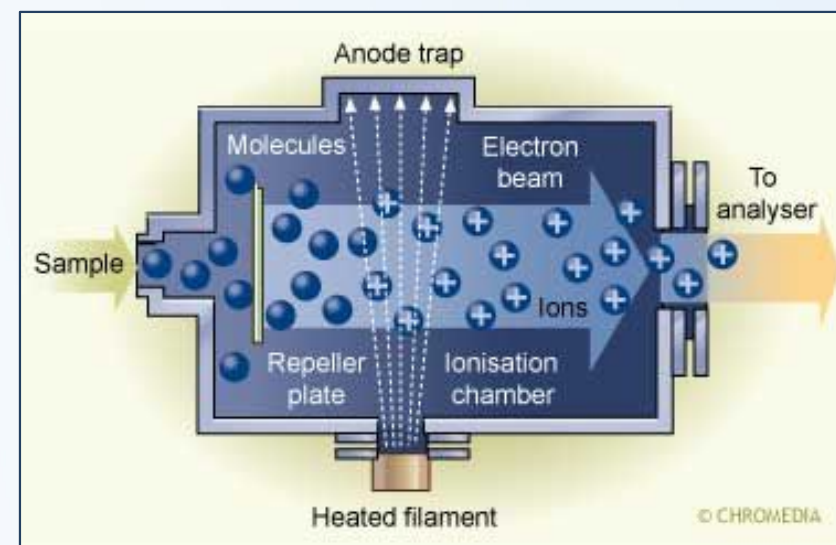
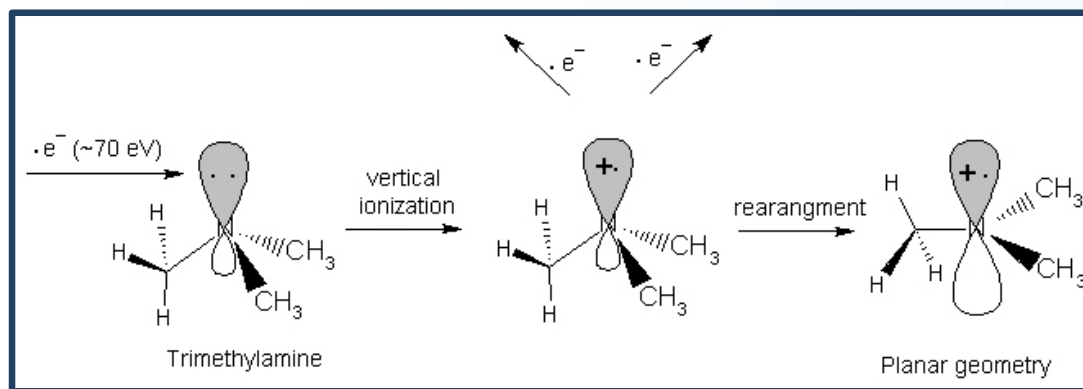
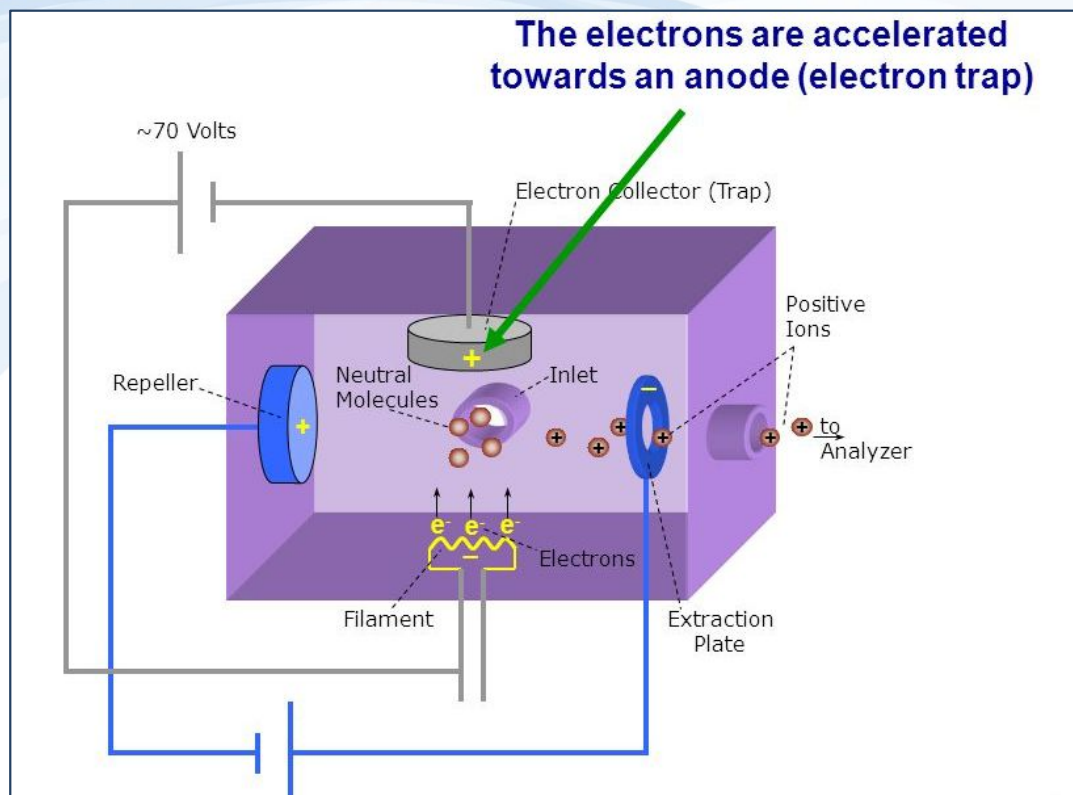


Elektronová ionizace – původ elektorů

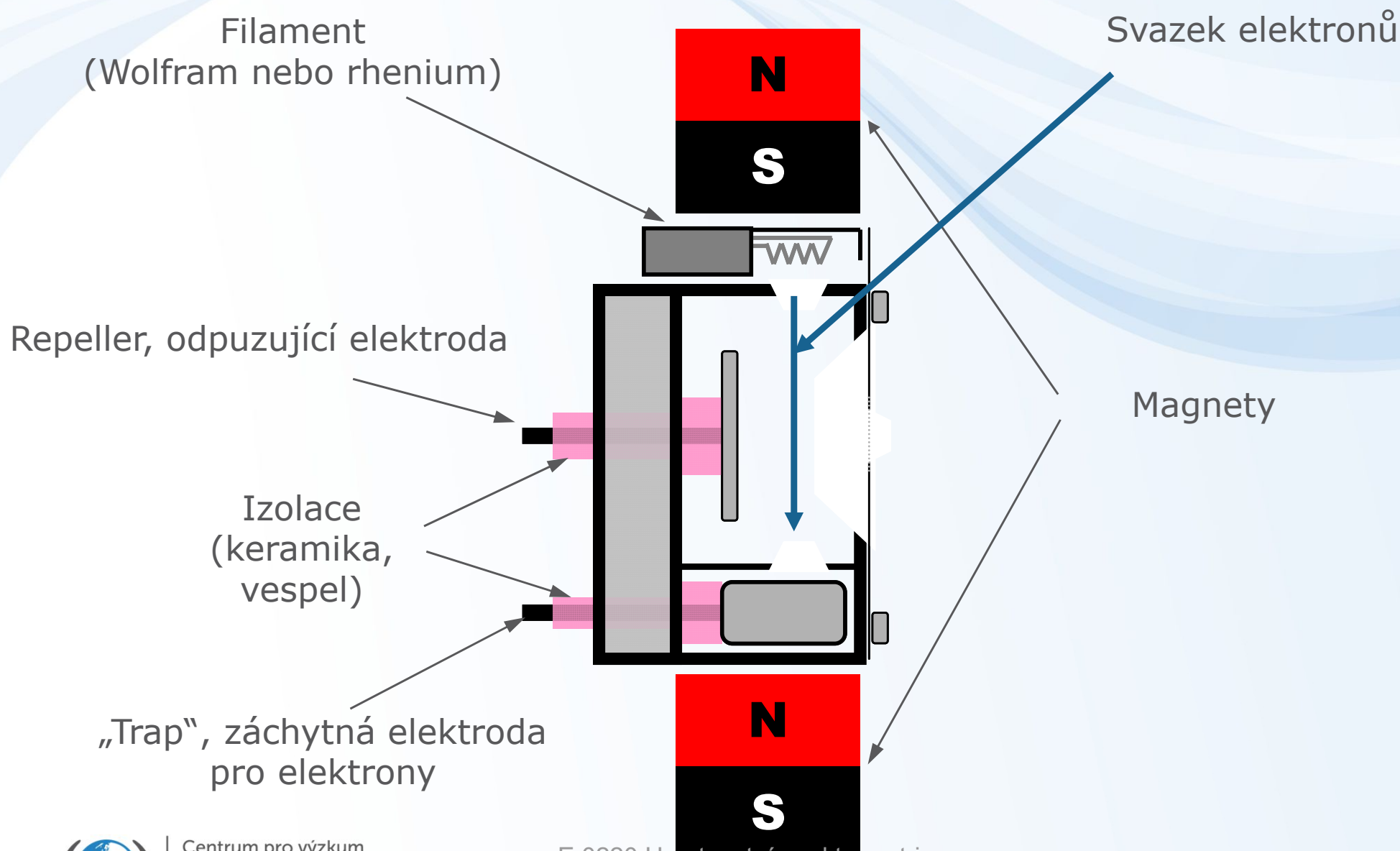
- Žhavené kovové vlákno – filament (nejčastěji W, jako klasická žárovka)



Elektronová ionizace



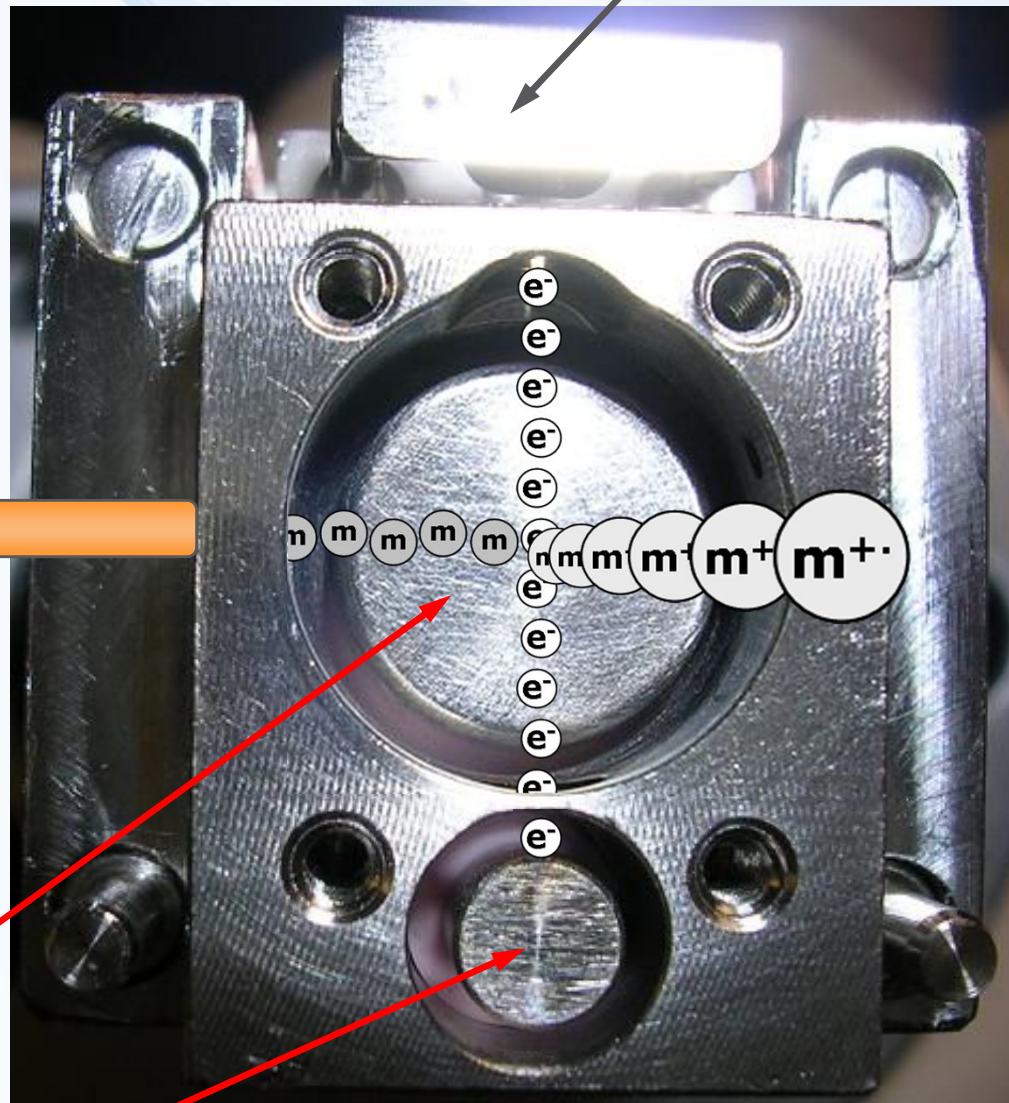
EI, obecné schéma iontového zdroje



El zdroj, příklad

Vstup analytů

Filament



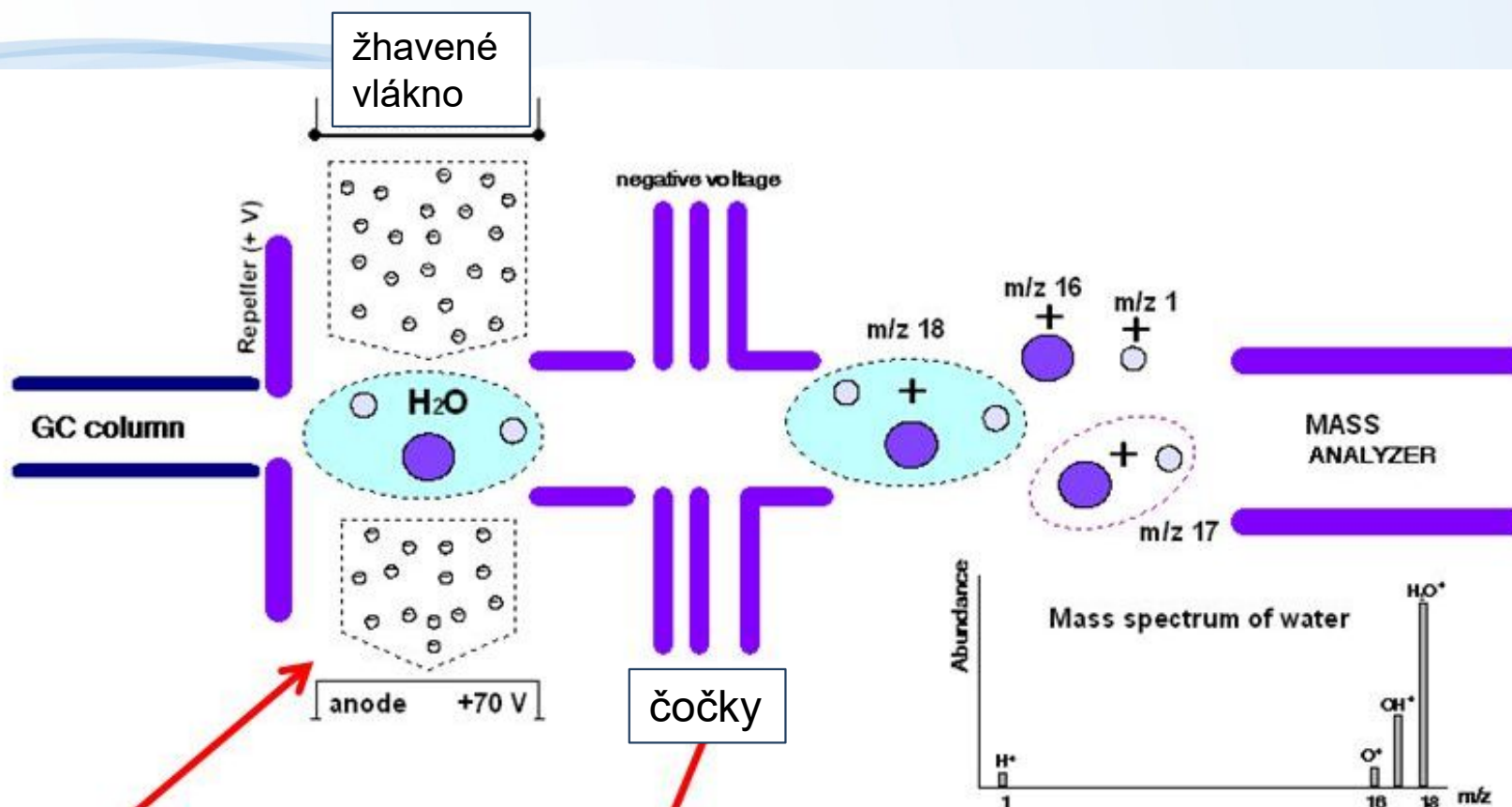
Repeller, odpuzující elektroda



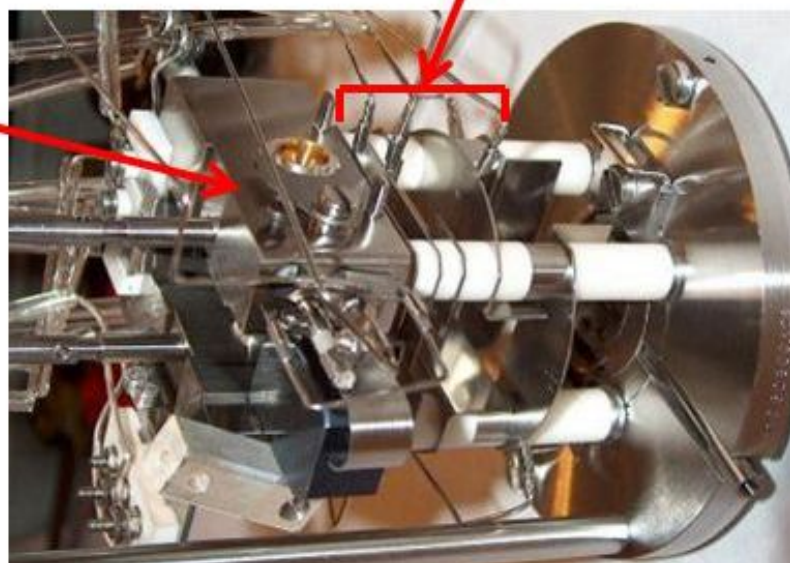
Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

E 0220 Hmotnostní spektrometrie
JARO 2016

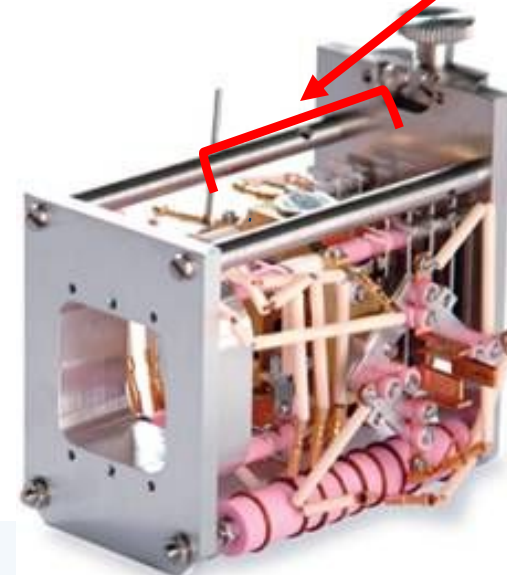
Trap, elektroda záchytu toku elektronů



Ionizační komůrka



Iontová optika



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

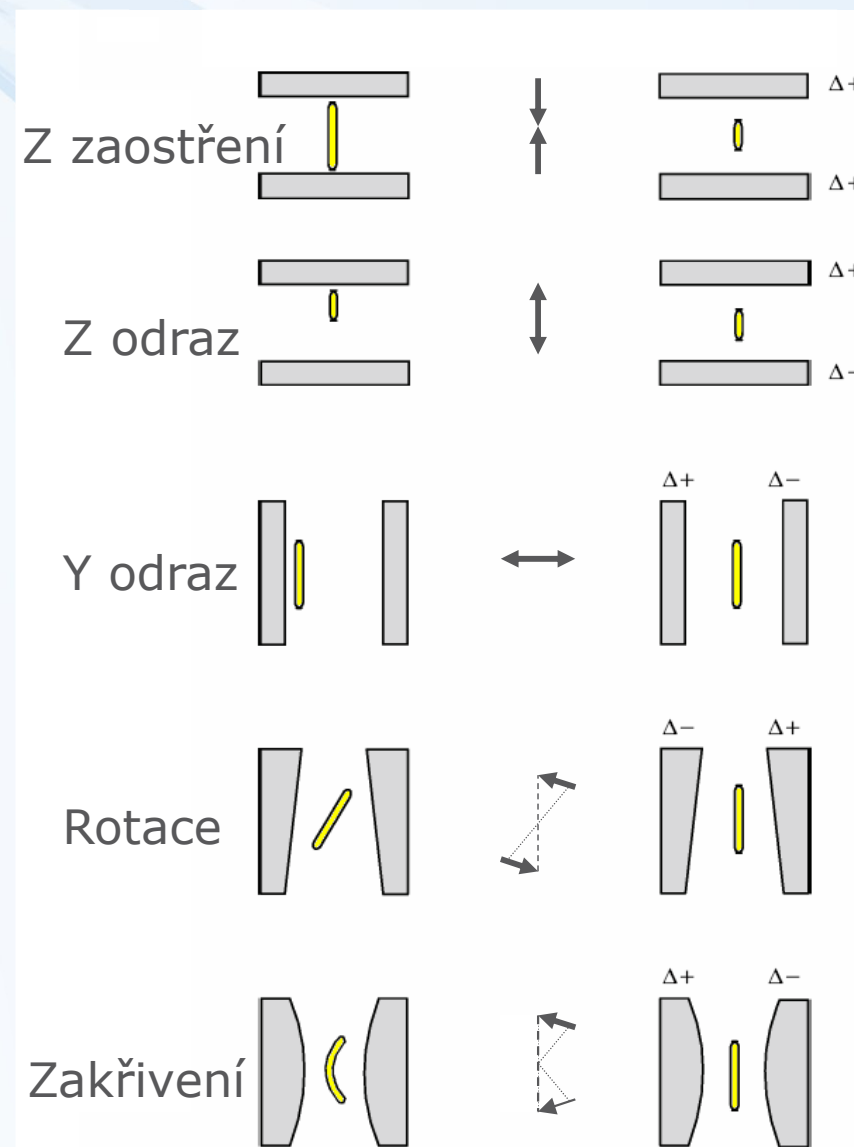
E 0220 Hmotnostní spektrometrie
JARO 2025

University

73

Iontová „optika“ - čočky

- Svazek iontů z iontového zdroje je nutno zaostřit, aby se pohyboval v úzkém pásu (svazku), dle typu analyzátoru (sektor – pás, kvadrupoly – svazek)
- Značení dle osy pohybu (Z, Y)
- **Odrázové čočky**
 - Vychylují svazek
- **Fokusační čočky**
 - Zužují nebo rozšiřují svazek
- **Čočky zakřivení a otáčení**
 - Opravují nedokonalosti iontového svazku



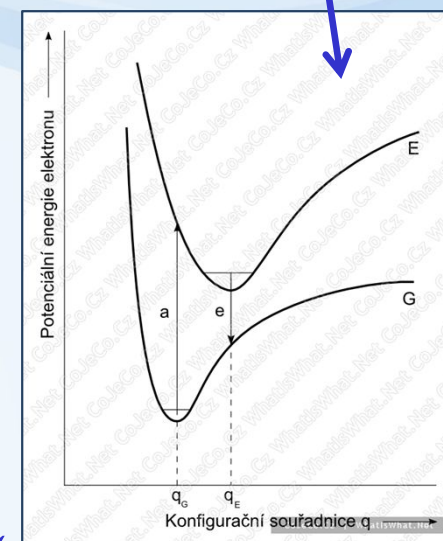
Elektronová ionizace EI

Electron ionization

Zachování vzdálenosti iontů absorpčního nebo emisního centra během přechodu elektronů do jiného stavu při absorpci a nebo emisi e fotonu.

Excitací a přejde elektron ze základního stavu G do vzbuzeného stavu E beze změny konfigurační souřadnice q (vzdálenosti dvou iontů). Obdobně při emisi e, q_G je různé od q_E .

- Doba **kontaktu** elektronu s molekulou 10^{-15} s.
- Doba **setrvání iontů** v iontovém zdroji řádově 10^{-3} s,
- **Extrakce iontů** z iontového zdroje 10^{-6} s.
- Ionizace se uskutečňuje podle **Franck-Condonova principu** - **vertikálním přechodem** do vibračně-rotačních vzbuzených stavů.
- Obsah **vnitřní energie** molekuly před ionizací, **odpovídá** její **teplotě**.
- **Vyšší teplota** iontového zdroje podporuje fragmentaci molekuly.



EI

Elektronová ionizace

Electron ionization

Účinnost EI

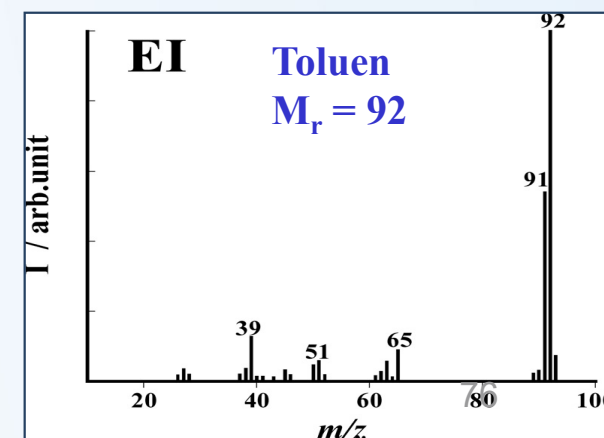
asi $1/10^5 = 10^{-3} \%$,
zbytek molekul vzorku je odstraněn vakuovým systémem

Počet iontů, vzniklých v iontovém zdroji lze zvýšit:

- zvýšením intenzity ionizačního proudu
- zvýšením tlaku v ionizační komůrce.

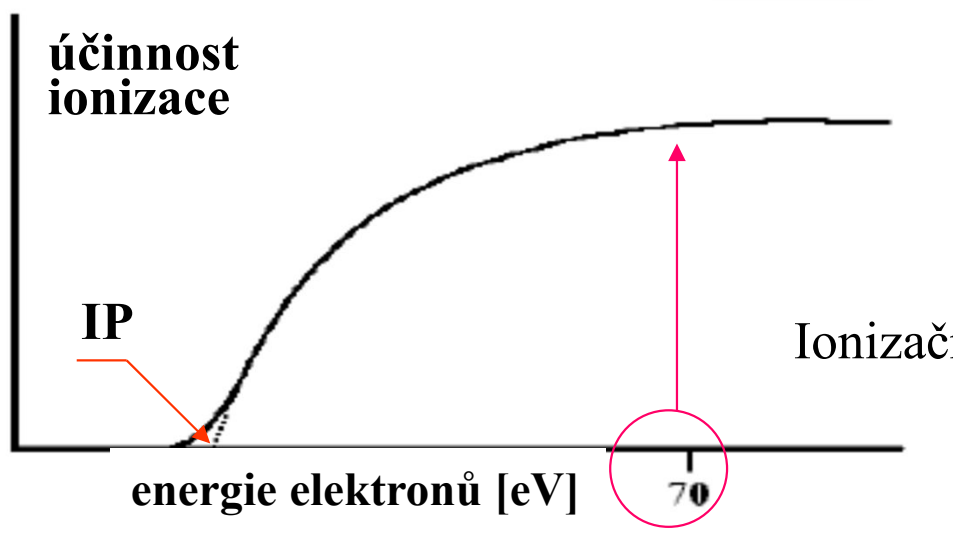
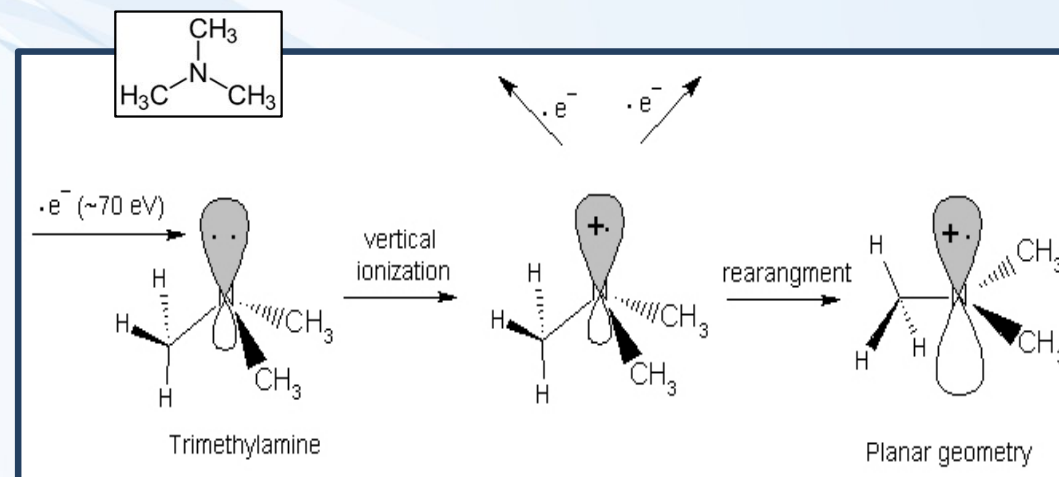
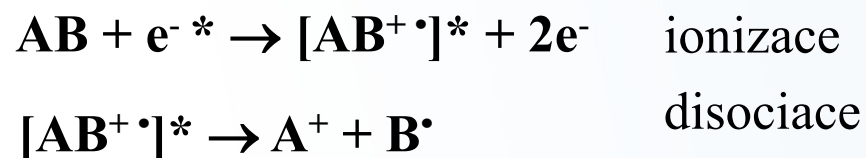
tlak v iontovém zdroji : $10^{-3} - 10^{-5}$ Pa **teplota**: 150 - 400°C

- nejvíce prozkoumána,
- podrobně popsány **fragmentační mechanismy** jednotlivých tříd látek
- rozsáhlé **knihovny** spekter,
- **rychlá identifikace** neznámé látky
(kritické zhodnocení výsledku kvalifikovaným operátorem)



Elektronová ionizace

Tvorba pozitivních iontů



$[AB^{+\bullet}]^*$ je ion s lichým počtem elektronů s přebytkem vnitřní energie

Molekuly mají různý **ionizační potenciál (IP)**

Ionizační účinnost je relativně vyrovnaná okolo 70 eV.

Elektronová ionizace

Ionizační potenciály – příklady [eV]

Alkany		Alkeny		Alkiny		Halogenovodíky	
CH ₄	12,98					HF	15,77
C ₂ H ₆	11,65	C ₂ H ₄	10,51	C ₂ H ₂	11,41	HCl	12,74
C ₃ H ₈	11,07	C ₃ H ₆	9,73	C ₃ H ₄	10,36	HBr	11,62
C ₄ H ₁₀	10,64	C ₄ H ₈	9,58	C ₄ H ₆	9,85	HI	10,38
C ₅ H ₁₂	10,34						

Elektronvolt (eV) je jednotka práce a energie.

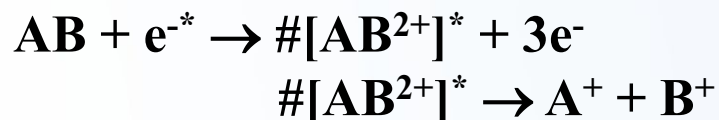
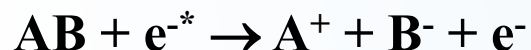
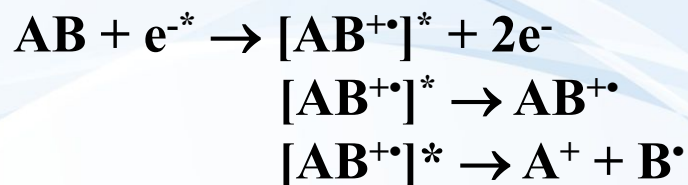
Odpovídá kinetické energii, kterou získá elektron urychlený ve vakuu napětím 1V

$$1\text{eV} = 1,602\,176\,487 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

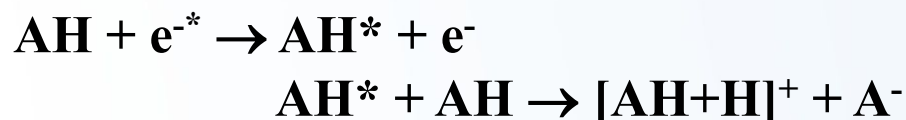
$$1 \text{ J} = 2,778 \cdot 10^{-7} \text{ kWh}$$



Vznik iontů EI ionizací



nízká intenzita



pseudo chemická ionizace

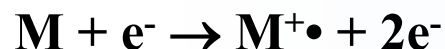
• *radikál*

* *stav s nadbytkem energie*

meziprodukt s krátkou dobou života, není zaznamenán v hmotnostním spektru

Ionty s větším počtem nábojů

m/z



molekulární ion

m/1

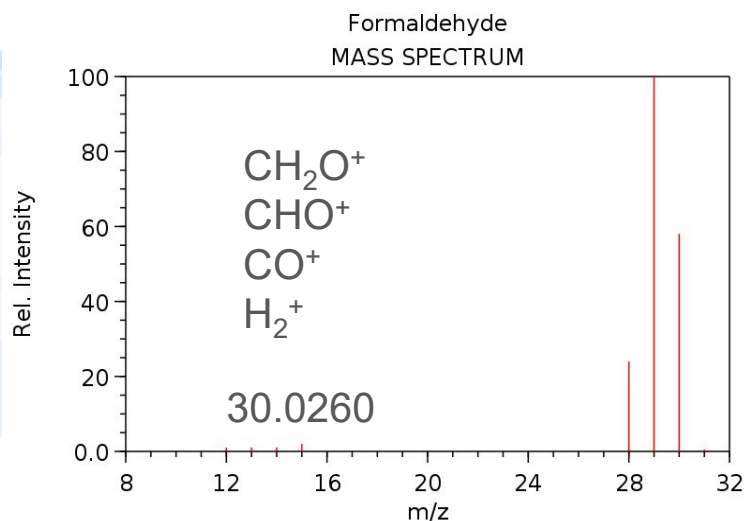


m/2



m/3



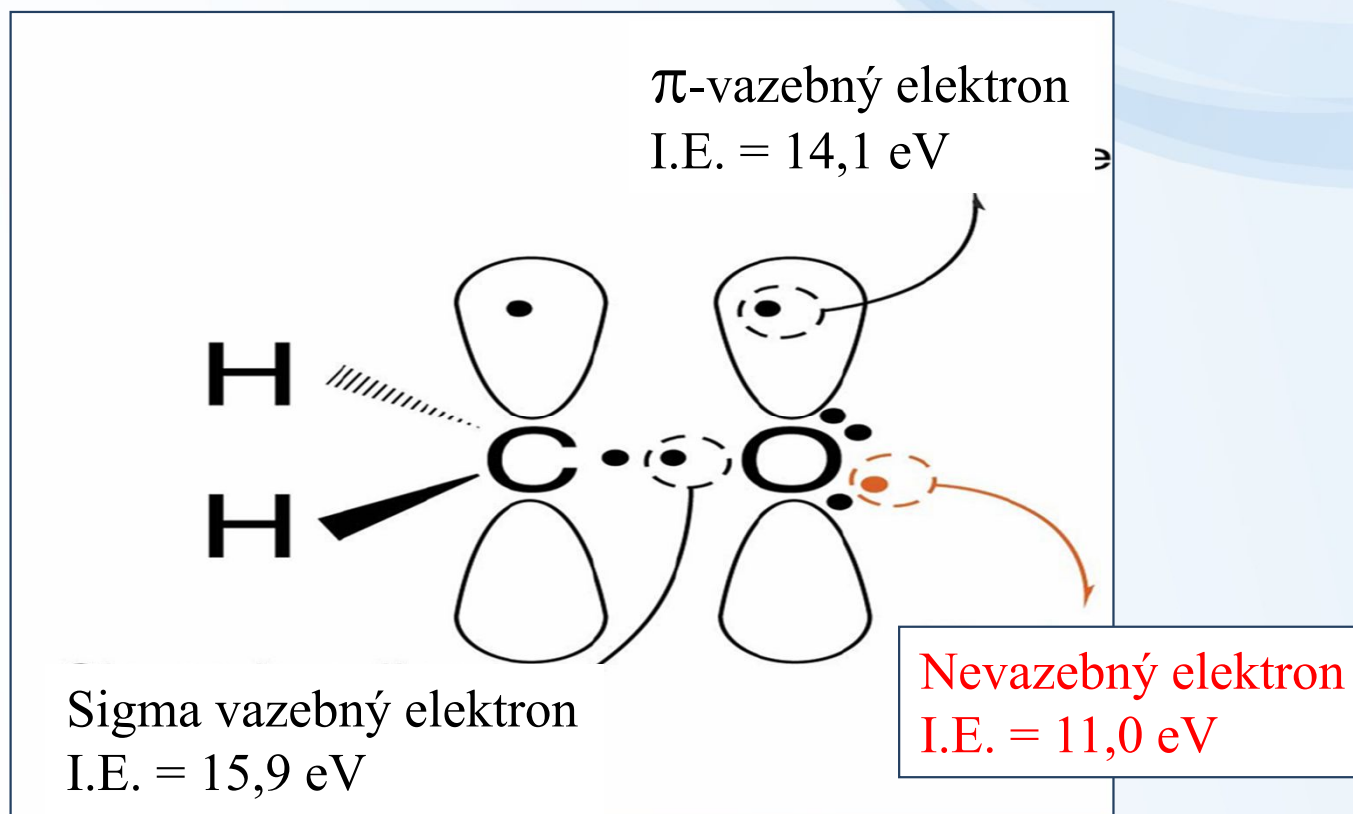


NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Vznik iontů EI ionizací

IONIZAČNÍ ENERGIE VALENČNÍCH ELEKTRONŮ

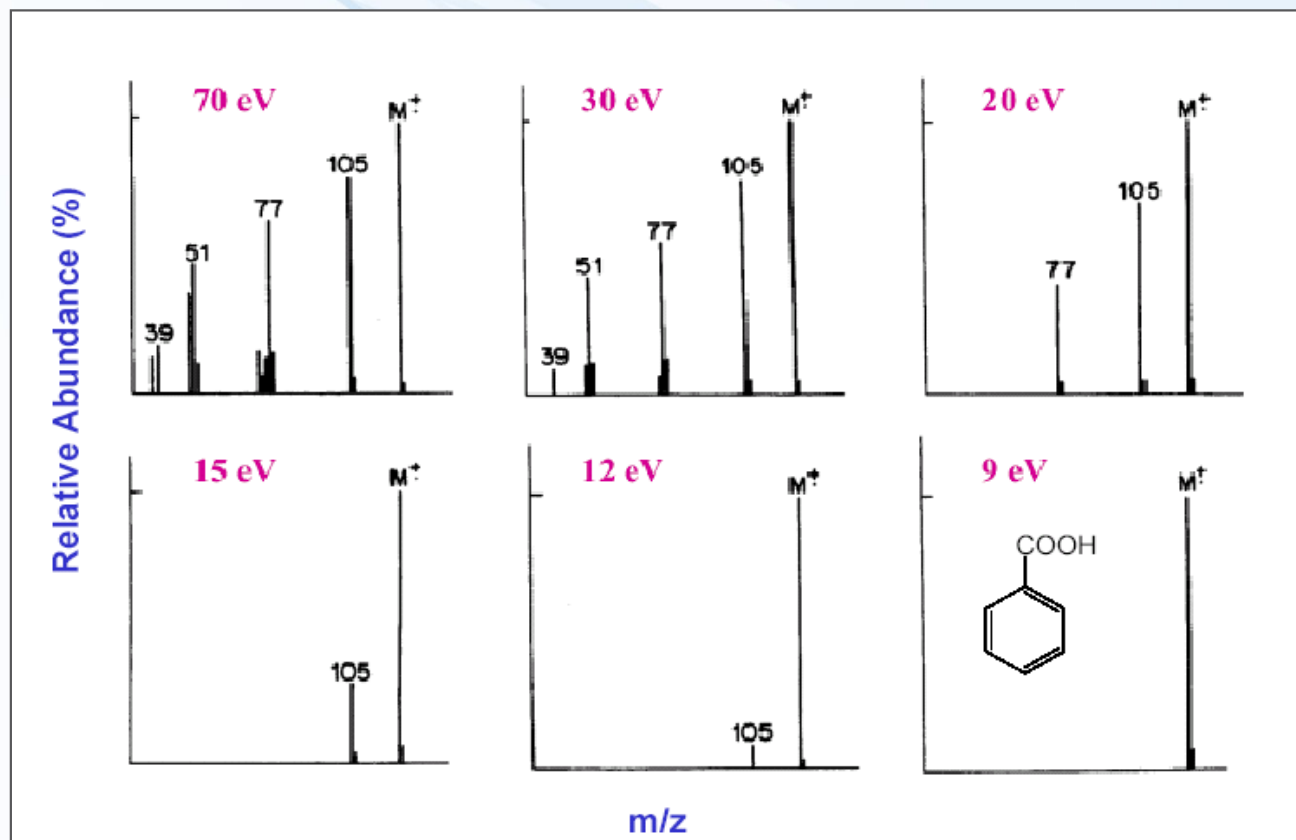
formaldehyd



Elektronová ionizace

Vliv energie elektronu na EI spektrum

Přístroji nastavitelná
energie elektronu
obvykle 5 - 100 eV



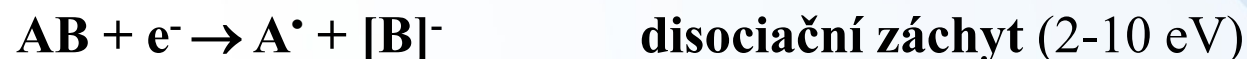
snímek převzat z přednášky prof. M. Holčapka (KACH, Univerzita Pardubice)

snížením energie e^- se sníží přebytek vnitřní energie ionizovaných molekul
může stačit na **zvýšení relativní intenzity molekulárního iontu** (ale snížení citlivosti!)



Vznik iontů EI ionizací

Tvorba negativních iontů



- ***záchyt e^- je málo pravděpodobný***

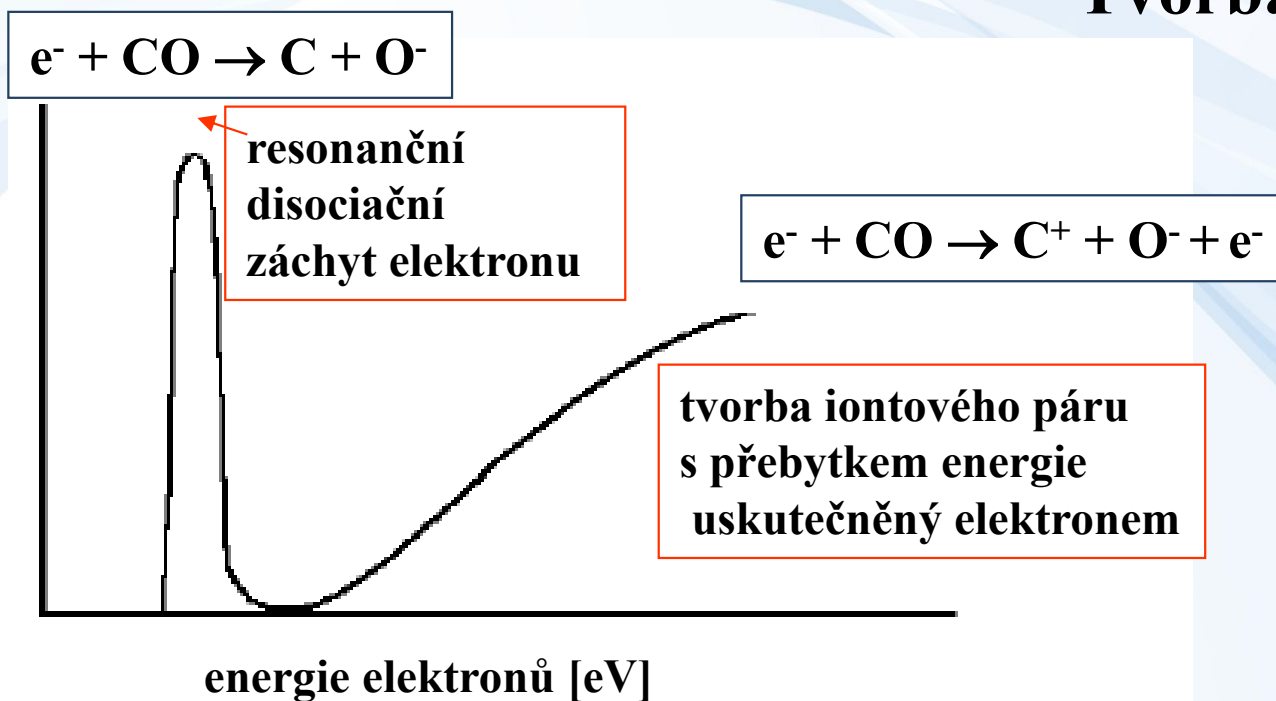
při ionizaci 70 eV mají záporné ionty příliš velkou energii, dochází k rozsáhlému rozpadu molekulárního iontu
(molekulární šrot)

- zavedením ***brzdícího plynu*** (argon) se vzájemnými srážkami sníží rychlost ionizujících e^-
(vznik tzv. pomalých e^-)
- vhodné pro ***látky s elektronegativními substituenty*** (halogeny)
- spektra ***jednodušší na interpretaci*** (nejsou přesmykové reakce)
- pro látky s ***kladnou elektronovou afinitou*** (EA)



Elektronová ionizace

Tvorba negativních iontů



- negativní EI není tak dobře použitelná jako pozitivní
- elektronový záchyt je vyvolatelný při energiích různých pro každou sloučeninu
- použitelná pro *elektrofory*, sloučeniny používané jako značky ionizující při různých energiích

Vznik iontů EI ionizací

Souhrn

ABC + e ⁻	→	ABC [*] + e ⁻	excitace	neutrální částice
	→	ABC ^{+·} + 2e ⁻	ionizace	pozitivní ionty
	→	ABC ²⁺ + 3e ⁻		
	→	AB ⁺ + C [·] + 2e ⁻	disociace	
	→	A ⁺ + BC [·] + 2e ⁻		
	→	etc.		
	→	AC ⁺ + B [·] + 2e ⁻	přeskupení	
	→	B ^{+·} + AC + 2e ⁻		
	→	etc.		
	→	ABC ^{-·}	záchyt elektronů	negativní ionty
	→	AB ⁻ + C [·]		
	→	A ⁻ + BC [·]	disociativní záchyt elektronů	
	→	etc.		
	→	AB ⁻ + C ⁺ + e ⁻		
	→	A ⁻ + BC ⁺ + e ⁻		
→	etc.			

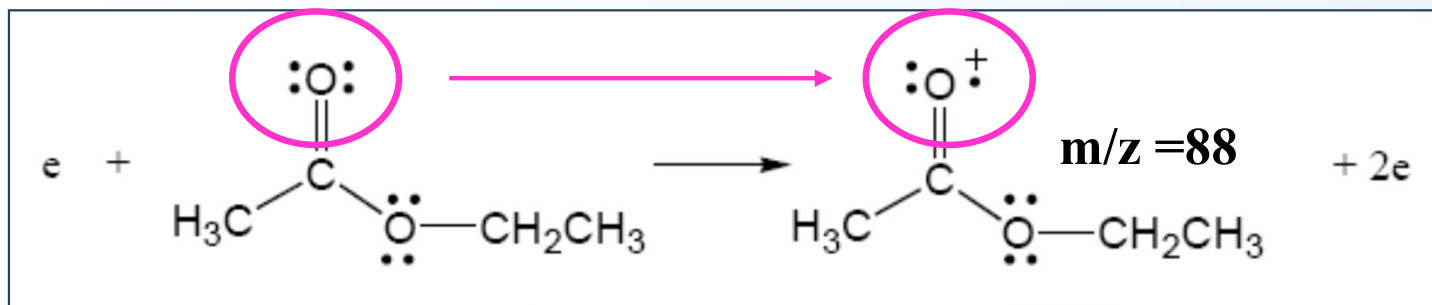
Elektronová ionizace

Příklad

Ionizace často probíhá na *heteroatomech*

- *Heteroatomy* jsou atomy které obsahují nevazebné elektrony
- Pořadí ionizace $S > N > O$
- Při *elektronové ionizaci* (EI) se ionty tvoří odebráním nevazebného elektronu za vzniku **ion-radikálu**:

ethylacetát



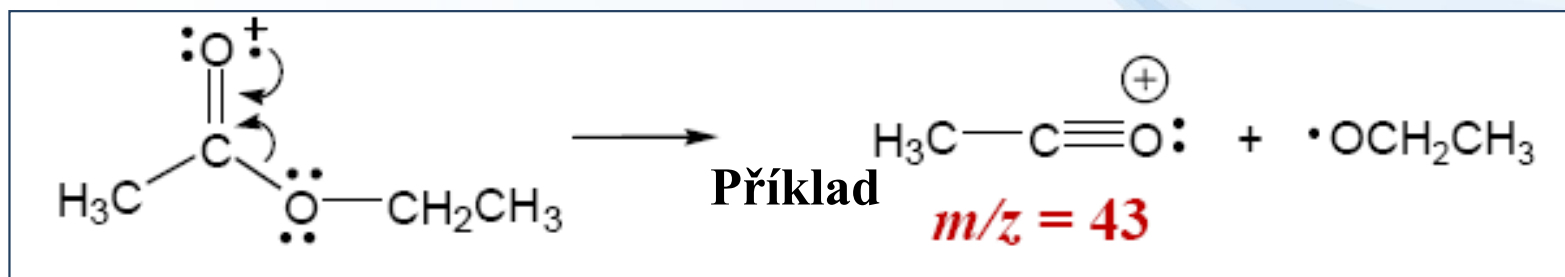
M_r **ethylacetátu**: $4\text{C} + 2\text{O} + 8\text{H} = 48 + 32 + 8 = 88$

Pozorujeme **molekulární ion** s poměrem hmotnosti a náboje: $m/z = 88$

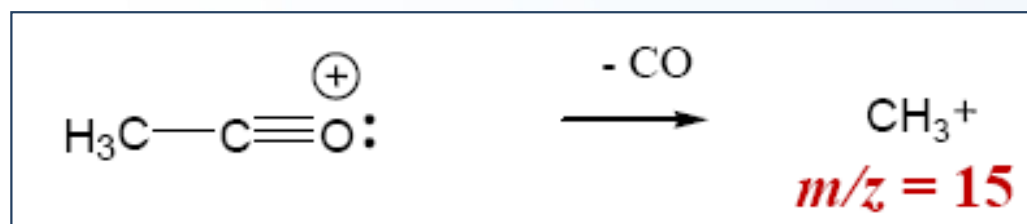
Elektronová ionizace

Příklad

Přesmyk elektronů v ethylacetátu vede k stabilnímu fragmentovému iontu se **sudým počtem elektronů**



Následuje ztráta malé neutrální molekuly

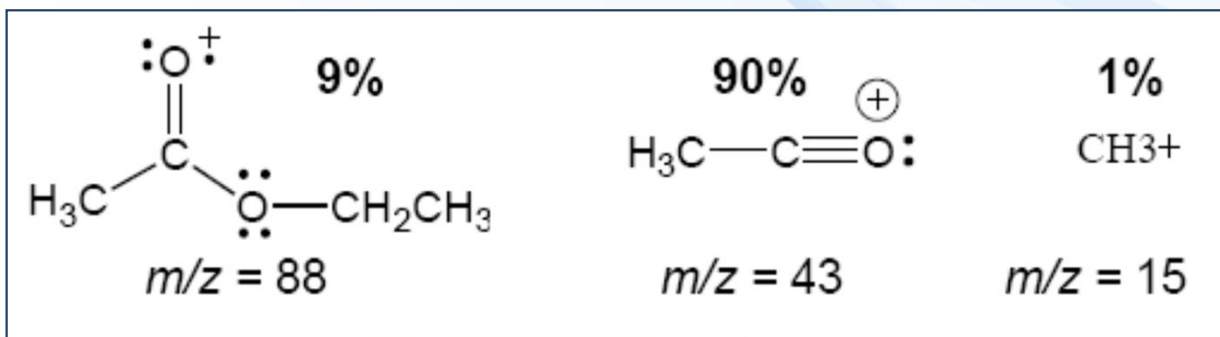


Všechny hmoty mohou být vypočítány ze struktury.

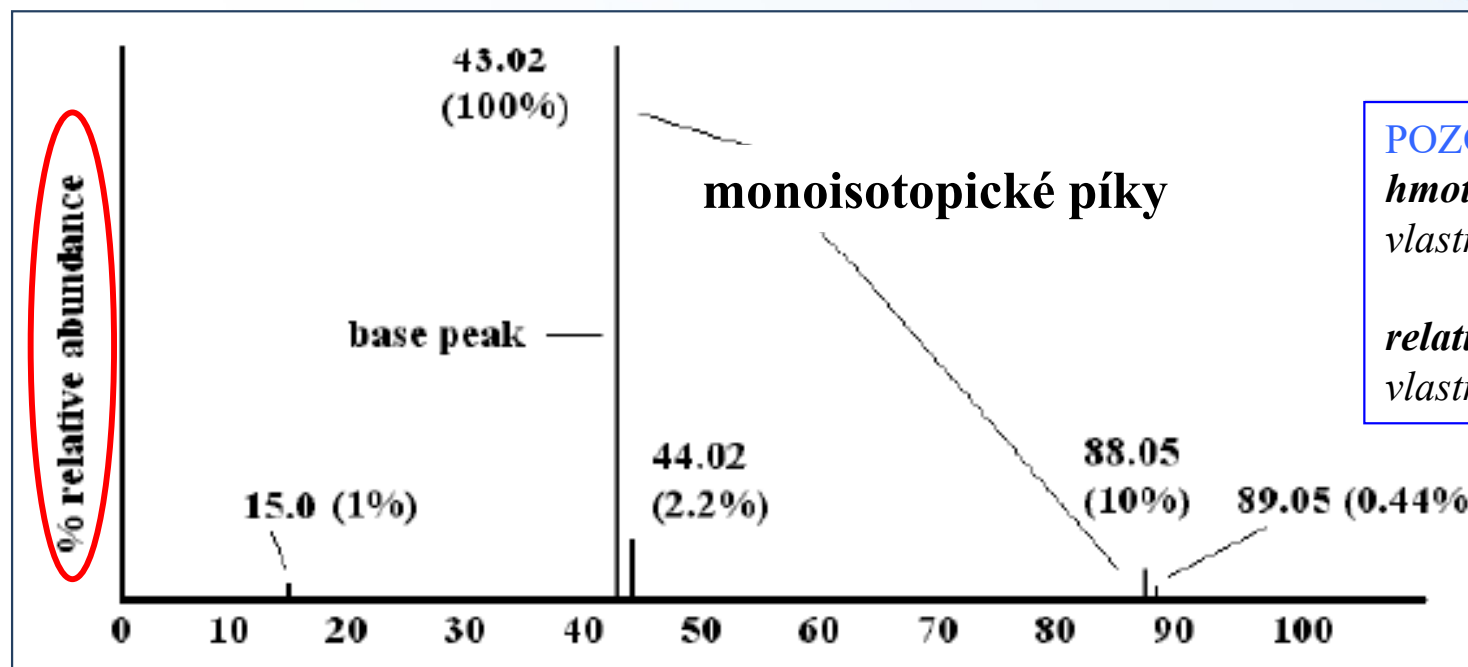
Elektronová ionizace

Projev ionizace a fragmentace v hmotnostním spektru

ethylacetát



← Absolutní zastoupení



← Relativní zastoupení

POZOR:

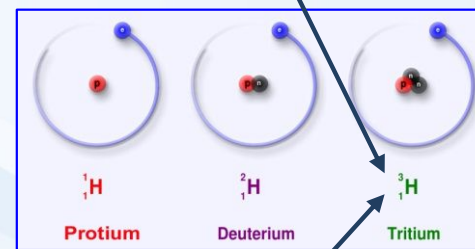
*hmotnost je skutečná
vlastnost molekuly*

*relativní výskyt iontů není
vlastnost molekuly*



Elektronová ionizace

Příspěvek izotopů k hmotnostnímu spektru
rel % abundance, četnost, výskyt



Izotopy

stejně atomové číslo

Prvek	M		M+1		M+2		Typ prvku
	m/z	%	m/z	%	m/z	%	
H	1	100	2	0,015	-	-	M
C	12	100	13	1,1	-	-	M+1
N	14	100	15	0,37	-	-	M+1
O	16	100	17	0,04	18	0,2	M+2
F	19	100	-	-	-	-	M
Si	28	100	29	5,1	30	3,4	M+2
P	31	100	-	-	-	-	M
S	32	100	33	0,79	34	4,4	M+2
Cl	35	100	-	-	37	32	M+2
Br	79	100	-	-	81	97,3	M+2
I	127	100	-	-	-	-	M ³⁸

Elektronová ionizace

monoizotopické píky

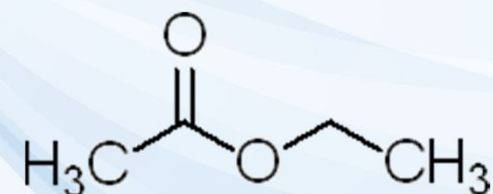
ETHYLACETÁT

Empirický vzorec: $C_4H_8O_2$

Nominální hmotnost = 88, C=12, H=1, O=16 izotopy

jinak:

4 C	$4 \times 12.00000 = 48.00000$
8 H	$8 \times 1.00783 = 8.06264$
2 O	$2 \times 15.99491 = 31.98982$
SUMA	88.05246



1H	1,0078252
2H	2,0140100
^{12}C	12,0000000
^{13}C	13,003354
^{14}N	14,003074
^{15}N	15,000110
^{16}O	15,99491415
^{18}O	17,99920

Monoizotopická hmotnost = 88.05246

zahrnuje pouze **izotopy s největším výskytem**.

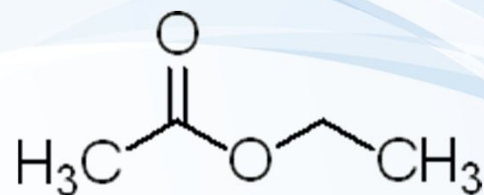
$$\text{Rozdíl hmot} = 88.05246 - 88 = 0.05246$$

Průměrná hmotnost molekuly zahrnuje **všechny izotopy** daných atomů dle jejich výskytu.



Elektronová ionizace

ethylacetát

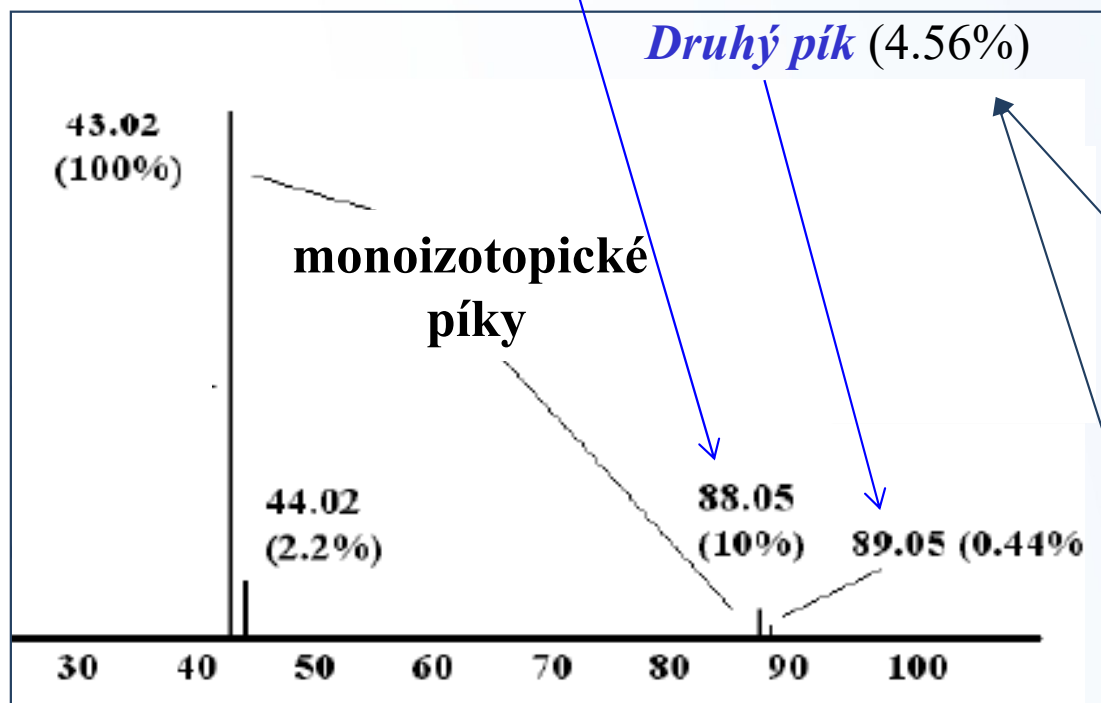


Distribuce molekulárního iontu

Monoizotopický pík (100%)

4 ^{12}C	4 x 12.0000	48.0000
8 ^1H	8 x 1.0078	8.0624
2 ^{16}O	2 x 15.9949	31.9898
monoizotopická hmotnost		88.0522

Druhý pík (4.56%)



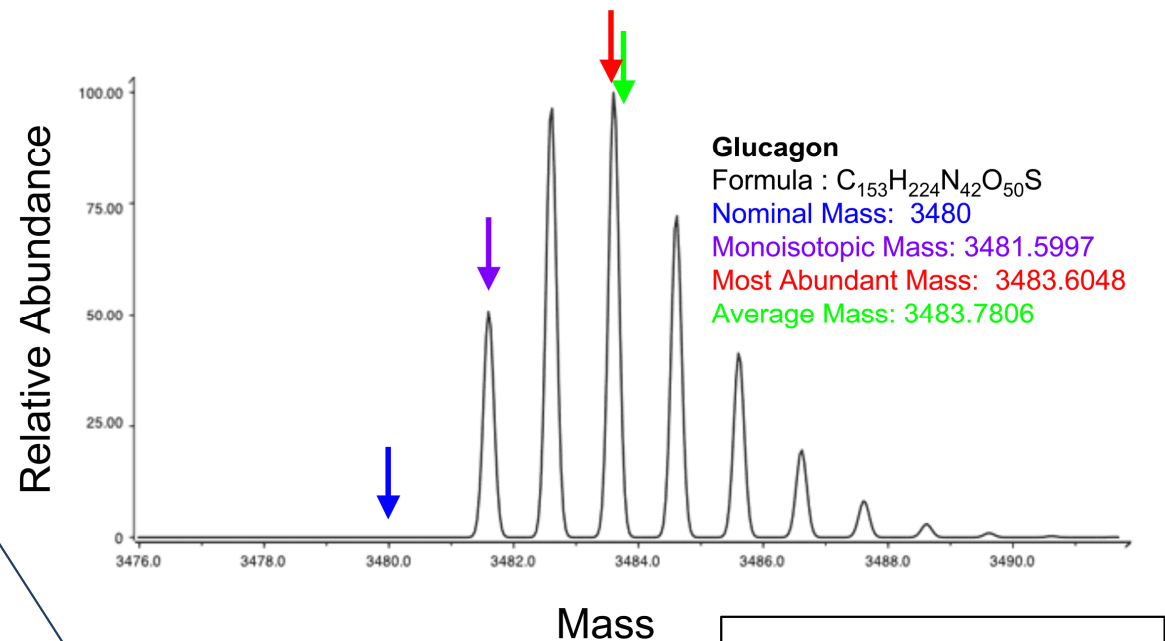
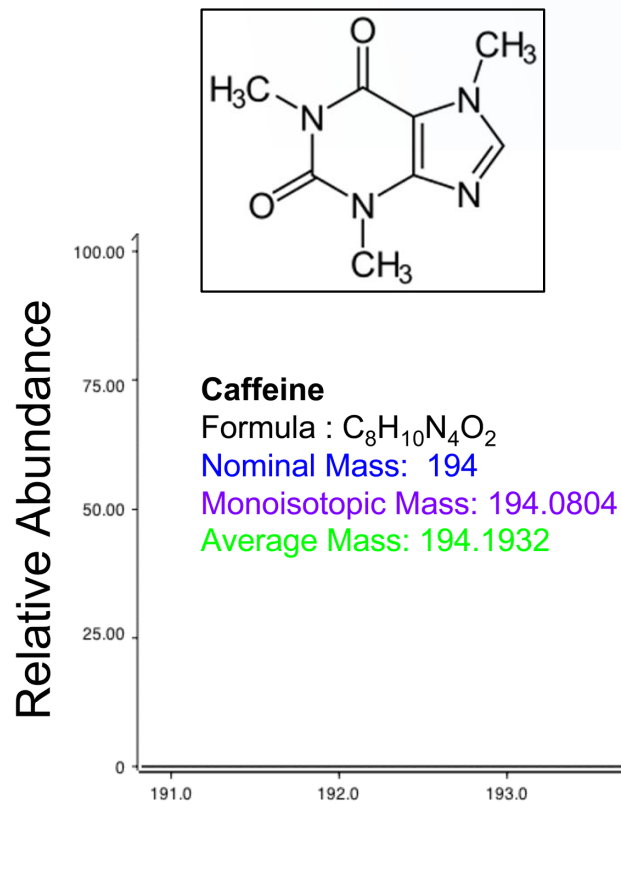
3 ^{12}C	3 x 12.0000	36.0000
1 ^{13}C	1 x 13.0033	13.0033
8 ^1H	8 x 1.0078	8.0624
2 ^{16}O	2 x 15.9949	31.9898
(1.1% x 4 = 4.4%)		89.0555

4 ^{12}C	4 x 12.0000	48.0000
7 ^1H	7 x 1.0078	7.0546
1 ^2H	1 x 2.0140	2.0140
2 ^{16}O	2 x 15.9949	31.9898
(0,02 x 8 = 0,16%)		89.0584



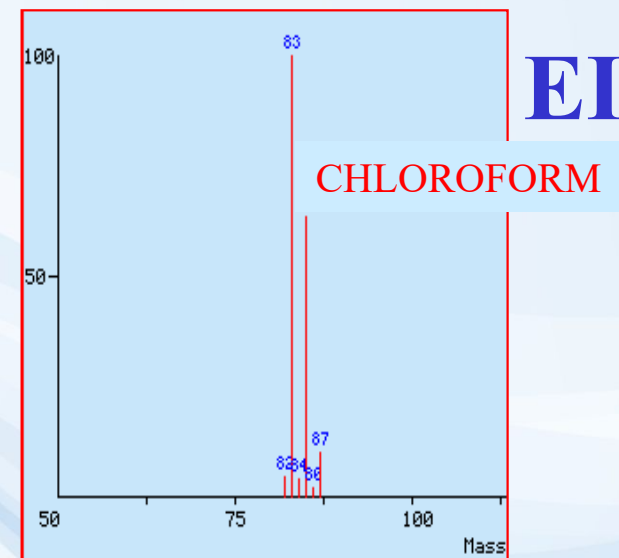
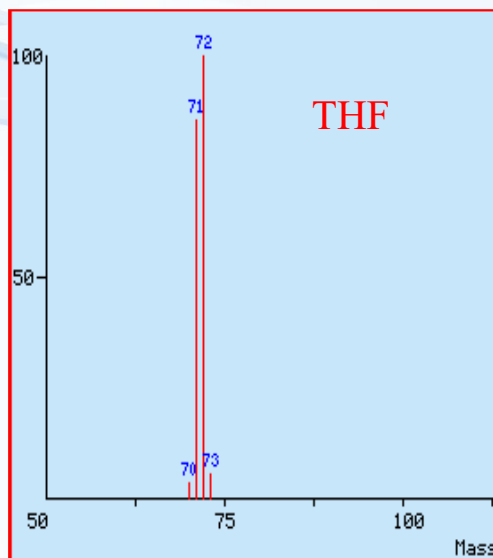
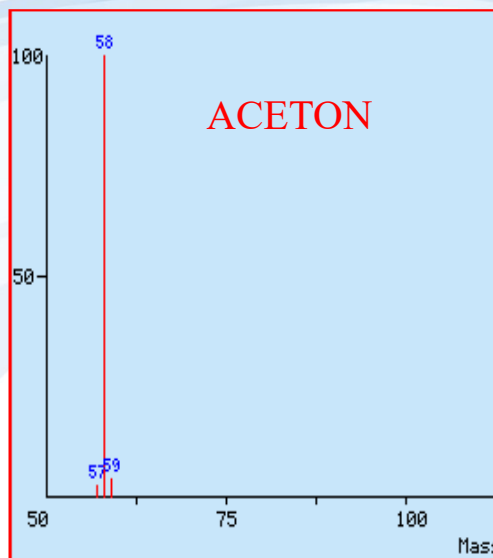
Elektronová ionizace

izotopické píky



H₂N-His-Ser-Gln-Gly-Thr-Phe
Tyr-Lys-Ser-Tyr-Asp-Ser-Thr
Leu-Asp-Ser-Arg-Arg-Ala-Gln
Met-Leu-Trp-Gln-Val-Phe-Asp
Asn-Thr-COOH

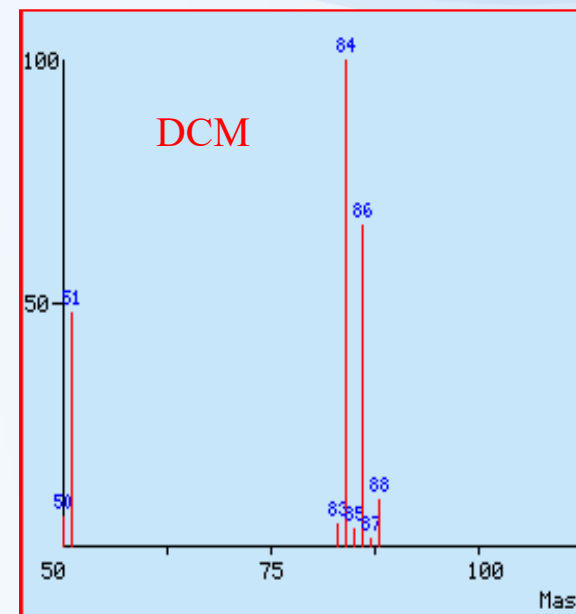
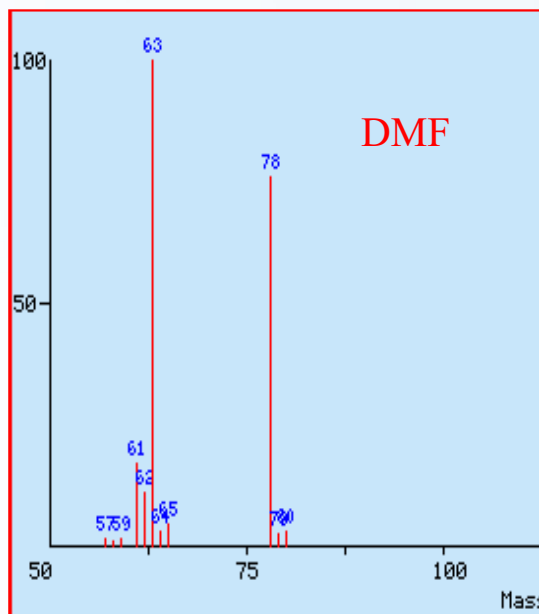
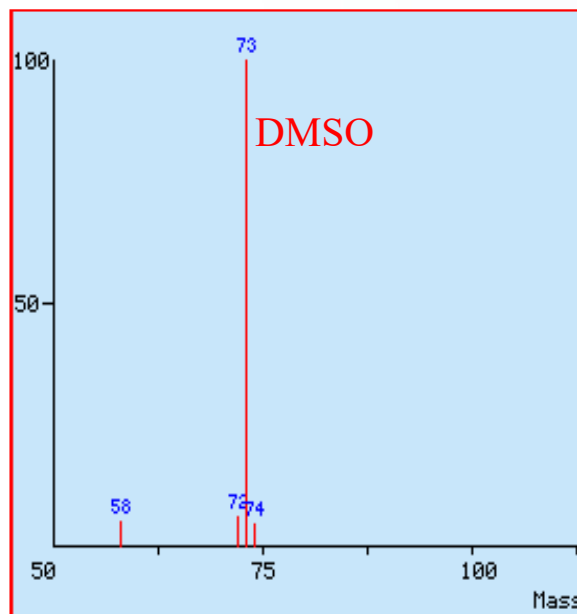




EI

CHLOROFORM

Spektra obvykle používaných rozpouštědel



Výhody a nevýhody EI

Výhody EI

- dobře **prozkoumaný mechanismus** ionizace
- dobrá **reprodukovatelnost** vznikajících hmotnostních spekter
- fragmentace poskytuje **strukturní informace**
- existence **knihoven EI** spekter pro porovnání (NIST)
- teoreticky lze použít pro **všechny těkavé sloučeniny**

Nevýhody EI

- složky vzorku **musí být těkavé**
- **molekulový ion málo intenzivní** nebo může ve spektru chybět
- **malý hmotnostní rozsah** (< 1000 Da)

