

ELEKTRONOVÁ IONIZACE

KAREL LEMR a LUCIE BOROVCOVÁ

Mikrobiologický ústav AV ČR, v.v.i., Vídeňská 1083,
142 20 Praha 4
karel.lemr@upol.cz

Došlo 10.11.19, přijato 12.12.19.

Klíčová slova: hmotnostní spektrometrie, elektronová ionizace, konstrukce iontového zdroje

Obsah

1. Úvod
2. Princip elektronové ionizace
3. Iontový zdroj a experimentální podmínky ionizace
4. Závěr

1. Úvod

Elektronová ionizace (electron ionization, EI) dříve také označována jako ionizace nárazem elektronu (electron impact) je v hmotnostní spektrometrii využívána téměř sto let¹. Významné úpravy iontového zdroje, na které navazují současná technická řešení, byly uskutečněny v první polovině minulého století^{2–4}. EI zaujímá stále významné místo v analýze organických látek, a to nepolárních až středně polárních s relativní molekulovou hmotností typicky do 800. Poskytuje reprodukovatelná spektra dovolující jejich porovnávání se záznamy v knihovných spekter, jako je např. knihovna NIST (National Institute of Standards and Technology) nebo Wiley^{5–7} (pro řadu látek jsou hmotnostní spektra získaná elektronovou ionizací volně dostupná na <https://webbook.nist.gov/chemistry/>). Dnes se uplatňuje především při spojení plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (GC/MS), byť jsou popsána rovněž technická řešení pro spojení kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (LC/MS)^{8–11}. V GC/MS je elektronová ionizace nejčastěji využívanou ionizační technikou, která je vhodně doplňována chemickou ionizací.

2. Princip elektronové ionizace

Při ionizaci dochází k interakci urychleného elektronu o kinetické energii obvykle 70 eV (e_F^- – rychlý (fast) elektron) s neutrální molekulou (atomem) analytu (analyzované látky) v plynné fázi za vzniku typicky radi-

kál-kationtu (molekulového iontu), výjimečně vznikají ionty se sudým počtem elektronů např. NO^+ :

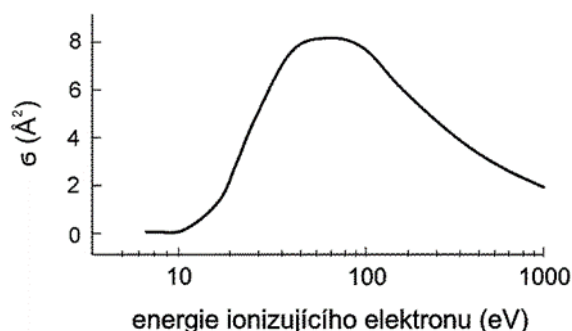


Nedochází ke srážce částic, a proto již není doporučován termín ionizace nárazem elektronu. Rychlý (energetický) elektron přibližující se k neutrální částici deformuje rozložení jejích elektronů, což může vést až k uvolnění valenčního elektronu. Ionizační energie organických molekul v plynné fázi se pohybují mezi 5 až 15 eV, má-li elektron e_F^- energii větší, může dojít k ionizaci. Uvolněný elektron má energii menší než 1 eV, jedná se o pomalý (slow) elektron (e_S^-). Obecně při interakci elektronu s neutrální částicí AB lze v závislosti na vlastnostech látky a energii elektronu pozorovat různé děje. Kromě tvorby molekulového iontu ($AB^{+\bullet}$) může docházet k excitaci (AB^*), vícenásobné ionizaci (AB^{2+}), disociativní ionizaci případně zahrnující přesmyk ($A^+ + B^*$), k záchytu elektronu (AB^{\bullet}), disociativnímu záchytu elektronu ($A^- + B^*$), vzniku iontového páru ($A^+ + B^-$). Například pomalé elektrony jsou zachycovány molekulami s elektronegativní funkční skupinou. V hmotnostní spektrometrii s elektronovou ionizací je prakticky využíván pouze kladný ionizační mód poskytující primárně především radikál-kation ($M^{+\bullet}$), který většinou ochotně fragmentuje^{12–16}.

Pohybujícímu se elektronu odpovídá de Broglieho vlna s vlnovou délkou:

$$\lambda_e = h/(m_e v_e) \quad (1)$$

kde h je Planckova konstanta, m_e je hmotnost elektronu a v_e jeho rychlost. Při kinetické energii 20 eV je λ_e 0,27 nm, při 70 eV 0,14 nm, což je hodnota bližší typické délce vazby v organické molekule a přenos energie je efektivnější. Pravděpodobnost ionizace se zvyšuje až k energii elektronů cca 70 eV, při dalším zvyšování ener-

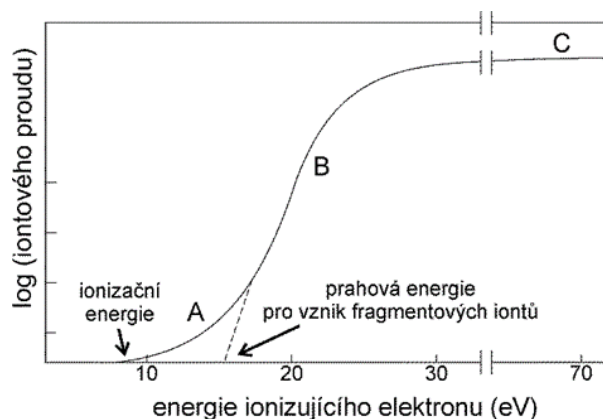


Obr. 1. Modelový příklad závislosti ionizačního průřezu (σ) organických látek na kinetické energii elektronu

gie klesá. Mírou pravděpodobnosti je ionizační průřez, který závisí na kinetické energii elektronu (obr. 1). Kolem 70 eV je změna ionizačního průřezu pozvolná, takže malá odchylka od této hodnoty nezpůsobuje významnou změnu v ionizaci, což je výhodné pro reprodukovatelnost spekter. Ionizační průřez se pro většinu organických látek pohybují v rozmezí jednotek až desítek Å² (1 Å² = 10⁻¹⁶ cm² = 10⁻²⁰ m²) a vykazují přibližně lineární nárůst s počtem atomů v molekule^{17–21}.

Typický průběh závislosti produkce iontů na energii elektronů vystihuje obr. 2. Ionizace je pozorována při energii elektronů vyšší než je ionizační energie (oblast A), další zvyšování energie vede rovněž k ionizaci, ale narůstá vnitřní energie molekulového iontu, a tím roste příspěvek fragmentace (oblast B). Při vyšší energii elektronů se výtěžek ionizace významně nemění a kolem 70 eV je stabilní (oblast C), v praxi jsou výsledky srovnatelné v rozsahu 60 až 80 eV (cit.^{16,19,20,22–24}).

Ionizace elektronem je rychlý proces (~10⁻¹⁶ s), ionty setrvávají v iontovém zdroji po dobu ~10⁻⁶ s, jsou-li urychlovány z iontového zdroje do hmotnostního analyzátoru napětím ~1 kV (cit.²⁵). Za nízkého tlaku je pravděpodobnost snížení energie iontu srážkou zanedbatelná, může dojít k vyzáření fotonu (v čase ~10⁻⁸ s). Má-li však ion dostatek vnitřní energie, dojde v kratším čase k fragmentaci (vyjma malého podílu tzv. metastabilních iontů, které fragmentují po opuštění iontového zdroje). Probíhající monomolekulární reakce jsou ukončeny za 10⁻⁸ s. V tomto okamžiku jsou ionty stále v iontovém zdroji a jejich přeměny nezávisí na konfiguraci a nastavení dalších částí hmotnostního spektrometru, jako je tomu např. při aktivaci a následné fragmentaci v důsledku srážek (kolizí) iontů s neutrálními částicemi. Při monomolekulární přeměně tak hraje roli množství dodané energie určené energií elektronů a struktura molekuly. Důsledkem jsou dobře reprodukovatelná hmotnostní spektra, a to i pro různé přístroje, dovolující vyhledávání spekter v databázích. Molekulový ion se rozpadá na produktové ionty, které mohou dále fragmentovat, ve spektru je zakódována informace o struktuře. EI spektrum představuje kvalitní „otisk palce“ analyzované molekuly. Nevýhodou může být slabá intenzita nebo chybějící molekulový ion. Snížením energie elektronů lze omezit tvorbu fragmentů (obr. 3) a někdy i zvýšit relativní zastoupení molekulového iontu, ale současně klesá účinnost ionizace. Zajímavou alternativou je využití chladné elektronové ionizace („cold EI“)^{26,27}. Vzorek unášený nosným plynem (He) expanduje do vakuovaného prostoru. Vytváří se nadzvukový molekulový paprsek a dochází k vibračně-rotaciálnímu ochlazení látek. Snížení vibrační energie nabývá na významu u větších molekul a vede k větší stabilitě molekulového iontu. Zatímco pro malé molekuly s 10 až 15 atomy se efekt neprojevil, u větších molekul (okolo 100 a více atomů) bylo pozorováno zvýšení relativního zastoupení molekulového iontu z desetin na desítky procent.

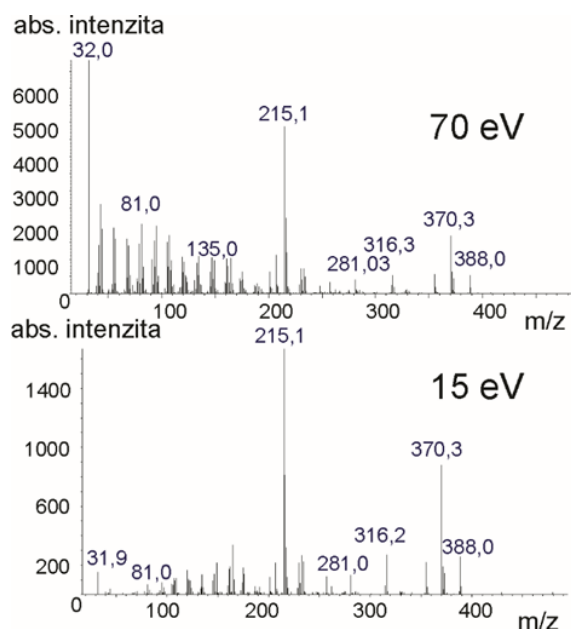


Obr. 2. Modelový příklad závislosti produkce iontů na kinetické energii elektronů A – oblast nad ionizační energií, kde lze očekávat produkci molekulového iontu, B – oblast nad prahovou energií, kde se objevují fragmentové ionty a jejich zastoupení vzrůstá s rostoucí energií, C – oblast rutinně využívaná v hmotnostní spektrometrii, obvykle ve spektru převažují fragmentové ionty (upraveno dle cit.^{16,19,22})

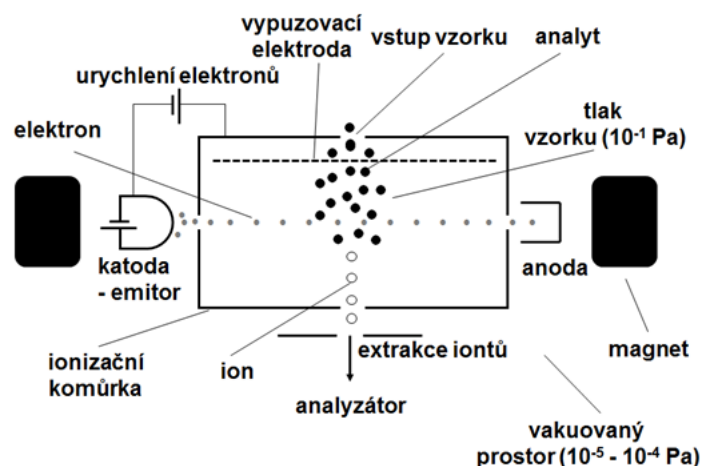
elná hmotnostní spektra, a to i pro různé přístroje, dovolující vyhledávání spekter v databázích. Molekulový ion se rozpadá na produktové ionty, které mohou dále fragmentovat, ve spektru je zakódována informace o struktuře. EI spektrum představuje kvalitní „otisk palce“ analyzované molekuly. Nevýhodou může být slabá intenzita nebo chybějící molekulový ion. Snížením energie elektronů lze omezit tvorbu fragmentů (obr. 3) a někdy i zvýšit relativní zastoupení molekulového iontu, ale současně klesá účinnost ionizace. Zajímavou alternativou je využití chladné elektronové ionizace („cold EI“)^{26,27}. Vzorek unášený nosným plynem (He) expanduje do vakuovaného prostoru. Vytváří se nadzvukový molekulový paprsek a dochází k vibračně-rotaciálnímu ochlazení látek. Snížení vibrační energie nabývá na významu u větších molekul a vede k větší stabilitě molekulového iontu. Zatímco pro malé molekuly s 10 až 15 atomy se efekt neprojevil, u větších molekul (okolo 100 a více atomů) bylo pozorováno zvýšení relativního zastoupení molekulového iontu z desetin na desítky procent.

3. Iontový zdroj a experimentální podmínky ionizace

Elektronová ionizace probíhá v ionizační komůrce (obr. 4) umístěné ve vakuovaném prostoru (10⁻⁵ – 10⁻⁴ Pa) (cit.^{13,15,16}). Vakuum má význam pro životnost kovového emitoru elektronů, který je odporově vyhříván až na 2000 °C. Při nevyhovujícím vakuu vyhříváný kov oxiduje, stává se křehkým a láme se. Do samotné ionizační komůrky o objemu cca 1 cm³ je otvorem pro vstup vzorku při-



Obr. 3. Hmotnostní spektra Epicoprostanolu (*m/z* 388) při elektronové energii 70 a 15 eV



Obr. 4. Základní schéma iontového zdroje pro elektronovou ionizaci

váděn analyzovaný plyn nebo pára, přičemž tlak vzorku je cca 10^{-1} Pa. Elektrony uvolněné z emitoru jsou urychlovány potenciálovým spádem mezi emitorem a ionizační komůrkou. V ní interagují s analyty, po průchodu komůrkou jsou zachytávány na anodě nastavené na mírně pozitivní potenciál oproti komůrce. Slabé magnetické pole permanentního magnetu (typicky 100 až 500 G) ovlivňuje pohyb elektronů a ty procházejí ionizační komůrkou po spirálovité dráze. Zvyšuje se pravděpodobnost interakce elektronu s analytem. Ionty vylétají z ionizační komůrky působením pole vypuzovací elektrody nebo pod vlivem průniku pole extrakčního napětí a jsou urychleny do hmotnostního analyzátoru přes výstupní (extrakční) štěrbinu. Urychlovací napětí je dáno rozdílem napětí mezi ní a ionizační komůrkou. Rozdíl může být v řádu kV u sektorových analyzátorů a průletových analyzátorů nebo 10^1 V u kvadrupólu. Ačkoli je vliv zmíněného magnetického pole na pohyb iontů vzhledem k jejich větší hmotnosti oproti elektronům výrazně menší, je zvažován a může se projevit dle použité konstrukce iontového zdroje²⁸. Pro ionty se stejným nábojem a různou hmotností je efekt magnetického pole rozdílný. Podobně elektrické pole, které urychluje a směruje takovéto ionty do hmotnostního analyzátoru, uděluje větší rychlost lehčím iontům, což je nutné zohlednit při konstrukci a nastavení zdroje.

Emitor je vyráběn z rhenia, může být použit i levnější wolfram, ale na jeho ohřátém povrchu se mohou tvořit reakci s uhlovodíky karbidy wolframu, které jsou křehké, což snižuje životnost vlákna. V případě rhenia stačí pro efektivní emisi elektronů vyhřívání na nižší teplotu. Vyšší pracovní tlaky snášejí speciální materiály, jako je iridiový drátek potažený thoriem^{13,15}. Emitor mívá tvar vlákna, spirály nebo pásku. Větší plocha emitoru znamená emisi většího počtu elektronů. Žhavicí proud se pohybuje v jednotkách ampéru. S vyšším proudem roste počet emitovaných elektronů, což zlepšuje výtěžek ionizace, ale snižuje se životnost vlákna. Na anodě je měřen ionizační proud úměrný počtu elektronů, které prošly ionizační ko-

můrkou. Regulaci odporového vyhřívání emitoru je proud elektronů přesně stabilizován zpětnovazebným obvodem v rozmezí ~50 až 400 μ A. V důsledku ztrát při vstupu do ionizační komůrky je nižší než proud mezi emitorem a komůrkou. Žhavení emitoru způsobuje ohřev i dalších prvků zdroje, aby bylo dosaženo rychlého ustavení teplotní rovnováhy, je iontový zdroj kontrolovaně vyhříván (typicky na 150 až 250 °C). Zvýšená teplota brání kondenzaci vzorku v ionizační komůrce (ionizačním prostoru) a jejímu znečištění organickými látkami. Usazování látek a jejich degradačních produktů, které mohou být méně těkavé, na součástech iontového zdroje však nelze zcela zamezit ani za zvýšené teploty. Vytváří se tenká vrstva, jejíž přítomnost na povrchu elektrod může negativně ovlivnit elektrické pole ve zdroji a v důsledku zhoršit citlivost přístroje²⁹. Znečištění iontového zdroje rovněž může způsobovat vyšší pozadí v hmotnostním spektru. Paměťový efekt je redukován použitím minimálního potřebného množství látky pro naměření kvalitního spektra, ohřevem iontového zdroje na vyšší teplotu a dostatečným vyčerpáním zdroje vakuovým systémem (např. lze mezi vzorky zařazovat čas na dokonalejší odčerpání zdroje). Zabránit paměťovému efektu mezi měřeními různých látek je kritické při spojení GC/MS, kdy do zdroje za sebou v rychlém sledu vstupují zóny separovaných látek. Před vstupem zóny látky do iontového zdroje musí být předchozí látka z prostoru odčerpána. Tomu napomáhá kompaktní konstrukce zdroje zajišťující krátký čas potřebný pro vstup a odvod vzorku. I při práci za uvedených podmínek je třeba iontový zdroj pravidelně čistit.

Iontový proud ionizovaného analytu je dán vzta-
hem¹²:

$$I = b\sigma Lc \quad (2)$$

kde b je extrakční účinnost (ovlivňována vypuzovacím a urychlovacím napětím), σ celkový ionizační průřez (závisí na vlastnostech analytu a energii elektronů), L představuje efektivní ionizační dráhu elektronu v ionizační komůrce, c udává koncentraci vzorku (počet

molekul/cm³), I_e je ionizační proud. Vztah platí pro $\sigma Lc \ll 1$.

Ionizační účinnost, podíl ionizovaných částic k počtu částic, které vstoupily do ionizační komůrky, je uváděna na úrovni setin až desetin procenta^{13,16,30}. Počet iontů pozorovaných při měření je však nižší v důsledku ztrát při jejich transmissi hmotnostním spektrometrem. Lze jej zvýšit vyšším tlakem vzorku, větším průřezem elektronového svazku, již zmíněnou delší dráhou elektronu použitím magnetického pole, vyšším ionizačním proudem. Vyšší tlak v ionizační komůrce může zvyšovat tlak i mimo ni, a tím pravděpodobnost srážek iontů s molekulami, které způsobují rozptyl iontů nebo jejich aktivaci a fragmentaci. Ta může poskytovat jiné fragmentové ionty než obvyklý rozpad molekulového iontu. Větší průřez elektronového svazku může rozšiřovat i svazek vytvářených iontů, a tím zhoršovat rozlišovací schopnost hmotnostního analyzátoru. Zvýšení ionizačního proudu lze snadno dosáhnout vyšším žhavicím proudem, ale snížení životnosti emitoru bude vyžadovat jeho častější výměnu a zvyšuje riziko poruchy během analýzy.

K zavádění vzorku do iontového zdroje jsou využívány především tři postupy:

1. Plyny a páry těkavých látek jsou přiváděny efuzí přímo do iontového zdroje ze zásobníku o objem 30 až 100 ml, který bývá vyhříván na 80–200 °C. Vzorek je zaváděn do zdroje kontinuálně s možností regulace vstupního tlaku, měření může být prováděno po delší dobu.
2. Pevné látky a méně těkavé kapaliny mohou být ve skleněné nebo kovové vzorkovnici (vnější průměr cca 2 mm, délka 10 až 20 mm) umístěny na konec kovové sondy (přímá zaváděcí sonda, direct insertion probe, DIP), která je přes uzávěr vakua zasouvána do blízkosti ionizační komůrky. Po dosažení potřebného vakua je vzorek odpařen rychlým ohřevem (5–150 °C/min) až na 500 °C (někdy až 1000 °C). Při odpařování může dojít k částečné frakcionaci složek vzorku. Blízkost vzorku a ionizační komůrky omezuje jeho tepelné zatížení. U těkavých látek je možné sondu chladit vodou, nanést látku na skelnou vatu, oxid hlinitý či silikagel (adsorpce zpomaluje odpařování) nebo použít zúženou kapiláru, aby nedošlo k náhlému odpaření a v důsledku ke zkeslení spekter nebo dokonce k dočasnému narušení vysokého vakua. Podobně může být vzorek zaváděn sondou, u které je nanášen na kovové vlákno (rhenium). Z něj je po zavedení sondy do přístroje tepelně desorbován a vystaven přímo svazku ionizujících elektronů (sonda pro přímé vystavení vzorku, direct exposure probe, DEP). Odporový ohřev vlákna dovoluje nárůst několik set °C/s na teplotu až cca 1500 °C. Analýzu lze provést i se vzorky, které nelze ze vzorkovničky DIP odpařit bez rozkladu. Doba měření je omezena vyčerpáním malého množství vzorku (~0,1–2 µg).
3. Eluát z kapilární kolony plynového chromatografu lze zavádět přímo do ionizační komůrky přes vyhřívanou kapiláru. K novějším řešením spojení GC/MS

patří využití chladné elektronové ionizace^{26,27}. Kapalinový chromatograf může být připojen přímo, ale pouze v případě velmi nízkých průtoků nanokapalinové chromatografie, nebo přes vhodný interfa- ce, převodník, odstraňující mobilní fázi před vstupem analytu do iontového zdroje^{8–11}.

Rozklad vzorku v důsledku jeho ohřevu při transportu do iontového zdroje obvykle komplikuje analýzu, ale kontrolovaný rozklad je využíván při pyrolýzní hmotnostní spektrometrii např. při analýze polymerů. Pyrolýzní spektrum může být pro látky, které nelze efektivně převést do plynné fáze, charakteristické a umožňuje získat informaci o jejich přítomnosti či zastoupení ve vzorku.

4. Závěr

Elektronová ionizace je jednoduchá technika poskytující při dodržení standardních podmínek (energie elektronu 70 eV, teplota zdroje 150 až 250 °C, tlak $\sim 10^{-4}$ Pa) reprodukovatelná hmotnostní spektra, přičemž jsou k dispozici spektrální knihovny s až statisíci látkami. V nich lze rychle vyhledávat spektra shodná se spektrem vzorku. Nejlepší nalezená shoda mezi experimentem a knihovnou však nemusí garantovat správné přiřazení hmotnostního spektra, např. spektrum analytu není v databázi a je přiřazeno spektru izomeru. Napomoci k identifikaci ale může i podobnost spektra analyzované látky se spektrem látky strukturně podobné. Výsledek vyhledávání je vhodné ověřit v kontextu dalších informací o vzorku. Elektronová ionizace je tvrdou ionizační technikou, molekulový ion často rozsáhle fragmentuje³¹, což sice přináší informaci o struktuře, ale interpretace takových spekter může být velmi náročná. Chybí-li molekulový ion ve spektru, lze využít komplementární měkkou chemickou ionizaci, která poskytuje ion nesoucí informaci o molekulové hmotnosti (v kladném módu především MH^+).

EI nachází uplatnění v analýze nepolárních až středně polárních látek, je omezena na látky typicky s relativní molekulovou hmotností do 800, i když byly úspěšně ionizovány i nepolární látky s hmotností nad 1000. Neumožňuje analýzu termolabilních a netěkavých látek (vyjma měření pyrolýzních spekter). Těkavost lze zvýšit derivatizací, ale ta představuje krok navíc v prováděné analýze, může komplikovat určení molekulové hmotnosti nebo stopovou analýzu (např. při neúplné derivatizaci). EI je kontinuálním zdrojem iontů, což je výhodné při průběžném zavádění vzorku, jako je tomu při spojení GC/MS. Pro něj je dnes tento způsob ionizace nenahraditelný.

Seznam zkratk

CI	chemical ionization, chemická ionizace
DEP	direct exposure probe, sonda pro přímé vystavení vzorku
DIP	direct insertion probe, přímá zaváděcí sonda
EI	electron ionization, elektronová ionizace

Tato práce byla finančně podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (LO1509).

LITERATURA

- Dempster A. J.: Phys. Rev. 18, 415 (1921).
- Smyth D. H., Rutherford E.: Proc. R. Soc. London, Ser. A 102, 283 (1922).
- Bleakney W.: Phys. Rev. 34, 157 (1929).
- Nier A. O.: Rev. Sci. Instrum. 11, 212 (1940).
- Milman B. L., Zhurkovich I. K.: TrAC, Trends Anal. Chem. 80, 636 (2016).
- Milman B. L.: TrAC, Trends Anal. Chem. 69, 24 (2015).
- Matsuo T., Tsugawa H., Miyagawa H., Fukusaki E.: Anal. Chem. 89, 6766 (2017).
- Cappiello A., Famiglini G., Palma P., Pierini E., Termopoli V., Trufelli H.: Mass Spectrom. Rev. 30, 1242 (2011).
- Rigano F., Tranchida P. Q., Dugo P., Mondello L.: TrAC, Trends Anal. Chem. 118, 112 (2019).
- Termopoli V., Famiglini G., Palma P., Piergiorganni M., Rocio-Bautista P., Ottaviani M. F., Cappiello A., Saeed M., Perry S.: J. Chromatogr. A 1591, 120 (2019).
- Seemann B., Alon T., Tsizin S., Fialkov A. B., Amirav A.: J. Mass Spectrom. 50, 1252 (2015).
- Dass C., v knize: *Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry*, kapitola 2, str. 15. J. Wiley, Hoboken 2007.
- Gross J. H.: *Mass Spectrometry, A Textbook*, 3. vyd. Springer International Publishing AG, Cham 2017.
- de Hoffmann E., Stroobant V.: *Mass Spectrometry, Principles and Applications*, 3. vyd. J. Wiley, Chichester 2007.
- Busch K. L.: Spectroscopy 21/7, 14 (2006).
- Watson J. T., Sparkman O. D.: *Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications, and Strategies for Data Interpretation*, 4. vyd. J. Wiley, Chichester 2007.
- Harrison A. G., Jones E. O., Gupta S. K., Nagy G. P.: Can. J. Chem. 44, 1967 (1966).
- Deutsch H., Becker K., Matt S., Märk T. D.: Int. J. Mass Spectrom. 197, 37 (2000).
- Dampc M., Možejko P., Zubek M.: Eur. Phys. J. D 72, 216 (2018).
- Ghosh S. a 11 spoluautorů: Int. J. Mass Spectrom. 430, 44 (2018).
- Bull J. N., Harland P. W., Vallance C.: J. Phys. Chem. A 116, 767 (2012).
- Ipolyi I., Cicman P., Denifl S., Matejčík V., Mach P., Urban J., Scheier P., Märk T. D., Matejčík Š.: Int. J. Mass Spectrom. 252, 228 (2006).
- Ostroverkh A., Zaviropulo A., Shpenik O.: Eur. Phys. J. D 73, 38 (2019).
- Zaviropulo A. N., Mykyta M. I., Mylymko A. N., Shpenik O. B.: Tech. Phys. 58, 1251 (2013).
- Meier K., Seibl J.: Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 14, 99 (1974).
- Amirav A., Gordin A., Poliak M., Fialkov A. B.: J. Mass Spectrom. 43, 141 (2008).
- Amirav A., Keshet U., Danon A.: Rapid Commun. Mass Spectrom. 29, 1954 (2015).
- Park C. J., Ahn J. R.: Rev. Sci. Instrum. 77, 085107 (2006).
- Busch K. L.: Spectroscopy 25/9, 32 (2010).
- Busch K. L.: Spectroscopy 21/10, 14 (2006).
- Samokhin A. S., Revelsky I. A.: J. Anal. Chem. 67, 1066 (2012).

K. Lemr and L. Borovcová (*Institute of Microbiology of the Czech Academy of Sciences, Prague*): **Electron Ionization**

At present, electron ionization is mainly applied to analyze organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry method. Energetic electrons (usually having kinetic energy of about 70 eV) interact with molecules in vacuum (10^{-5} – 10^{-4} Pa) yielding typically radical-cations with excess of internal energy. It mostly results in fragmentation of molecular ions which is characteristic for this hard ionization method. Electrons are emitted from a resistively heated metal filament and enter an ionization chamber with neutral gaseous sample. Analytes have to be sufficiently volatile and thermostable. Higher abundance of molecular ions can be achieved by cold electron ionization due to vibrational-rotational cooling of sample molecules expanding into vacuum. Nevertheless, chemical ionization is more often used as a complementary ionization method to determine molecular mass for the case when molecular ions produced by electron ionization are unstable. Both electron and chemical ionization are suitable for coupling of gas chromatography to mass spectrometry. Besides a gas chromatograph, samples can be delivered to the ion source using a reservoir or direct probes. The probes enable the samples to evaporate close to the ionization chamber. Electron ionization represents a simple way of conversion of neutrals to ions and gives reproducible mass spectra well comparable with those in libraries. It definitely contributes to its popularity.

Keywords: mass spectrometry, electron ionization, design of ion source

Acknowledgements

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (LO1509).