

CI: Chemische Ionisation

Bei der Chemischen Ionisation wird in die Ionenquelle zu den thermisch verdampften Probenmolekülen ein Überschuss an Reaktantgas eingelassen, das durch Elektronenbeschuss (150 eV) ionisiert wird. Es resultiert ein Druck in der Ionenquelle von etwa $2 \cdot 10^{-1}$ bis 2 Torr. Um diesen Druck (4-5 Zehnerpotenzen höher als bei EI-MS) in der Ionenquelle zu erreichen, muß die Elektroneneintrittsöffnung und die Ionenaustrittsöffnung verkleinert und die Pumpenleistung des Vakuumsystems erhöht werden.

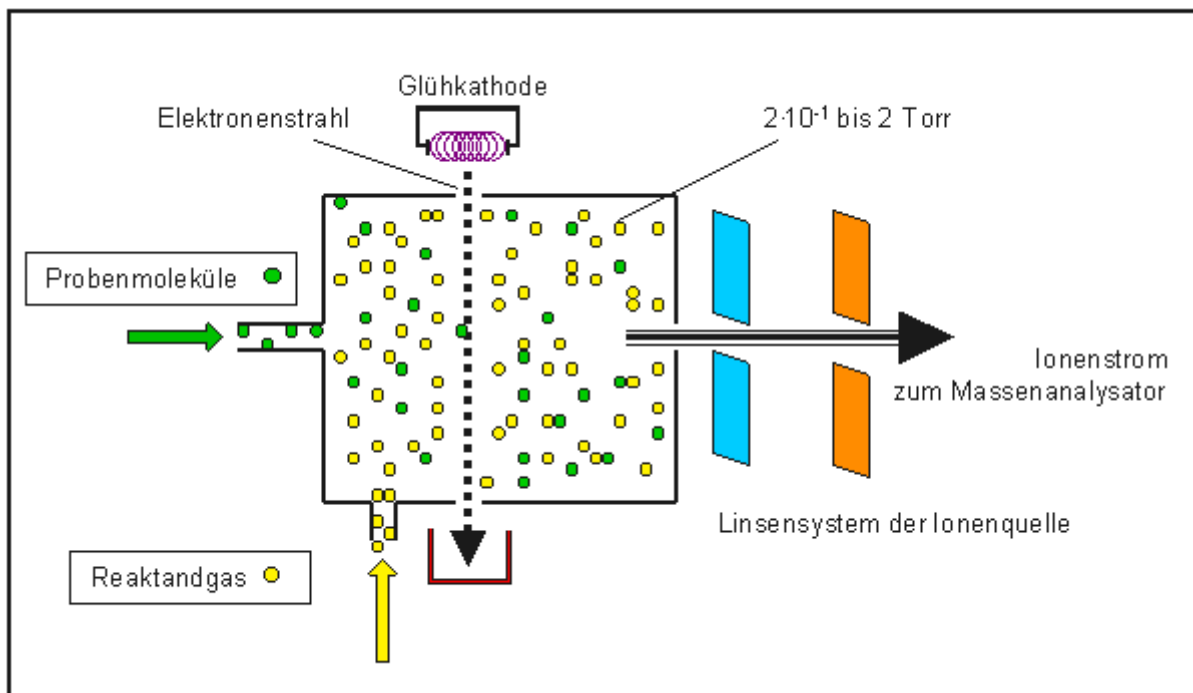
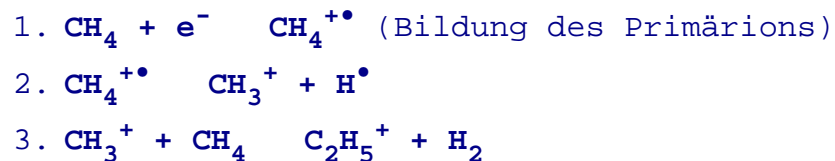


Abb.1: CI-Ionenquelle

Die durch den Elektronenbeschuss gebildeten Primärionen des Reaktantgases reagieren durch eine Serie von Stößen mit weiteren Reaktantgasmolekülen zu den eigentlich ionisierend wirkenden stabilen Ionen (CI-Plasmaionen). Als Beispiel sei Methan angeführt:



Ionisierung durch Protonierung

Im CH_4 -CI-Plasma sind die vorwiegend gebildeten stabilen Reaktantgasionen CH_3^+ und C_2H_5^+ (protoniertes Ethen). Bei Wasser und Ammoniak dominieren die protonierten Moleküle $[\text{H}_3\text{O}]^+$ und $[\text{NH}_4]^+$ sowie deren Clusterionen mit einem oder zwei weiteren Neutralkmolekülen (z.B. $[(\text{NH}_3)_i\text{NH}_4]^+$ mit $i = 1-2$). Bei Isobutan wirkt als protonierendes Reaktantgasion $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, das protoniertem Isobuten entspricht. Diese Reaktantgasionen sind Brönsted-Säuren. Sie ionisieren Analyt-Moleküle in der Gasphase durch Protonierung in Ionen-Molekül-Reaktionen.

Reaktantgase für CI-MS: Protonierungsreaktionen		
Gas	Plasma-Ionen	PA [KJ/mol]*
H_2	H_3^+	422
CH_4	CH_5^+	527
H_2O	H_3O^+	706
CH_3OH	CH_3OH_2^+	761
$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$t\text{-C}_4\text{H}_9^+$	807
NH_3	NH_4^+	840

* Protonenaffinität (PA) ist die mit der Reaktion $\text{M} + \text{H}^+ \rightarrow \text{MH}^+$ verbundene negative Reaktionsenthalpie

Die Protonenaffinitäten nehmen in der Reihenfolge $[\text{H}_3]^+ > [\text{CH}_5]^+ > [\text{C}_2\text{H}_5]^+ > [\text{H}_3\text{O}]^+ > [\text{C}_4\text{H}_9]^+ > [\text{NH}_4]^+$ ab. Demnach wird ein gegebenes Analytmolekül durch Protonenübertragung zunehmend schonender ionisiert, da die Exothermizität der Protonenübertragungsreaktion abnimmt. Auf diese Weise kann durch Wahl des Reaktantgases das Ausmaß der massenspektrometrischen Fragmentierungen gesteuert werden. Neben der Protonierung werden auch durch Anlagerung von Reaktantgasionen gebildete Analytionen beobachtet (z.B. bei $[\text{NH}_4]^+$).

In der Regel sind CI-Spektren deutlich fragmentärmer als entsprechende EI-Spektren und zeigen höhere relative Intensitäten an Ionen, die das intakte Molekül enthalten. Dies ist auf die geringere Anregungsenergie bei Protonenübertragungen und Anlagerungsreaktionen zurückzuführen.

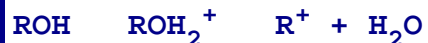
Überdies wird die innere Energie der gebildeten Molekülionen (z.B. $[M+H]^+$) im CI-Quellenbereich durch zahlreiche Stöße mit neutralen Reaktantgasmolekülen moderiert.

Ionisierung durch Ladungsübertragung

Wird ein Reaktantgas verwendet, das keine protonierenden Spezies bilden kann (z.B. N_2 , CO_2), so werden Analytmoleküle über Ladungsaustauschreaktionen (charge transfer reactions) ionisiert. Dabei entstehen wie bei EI-MS positiv geladenen Molekülionen des Typs $[M]^+$. Hierbei ist die Differenz der Ionisierungspotentiale (IP) des Analyten und des Reaktantgases entscheidend. Ist das $IP(\text{Reaktantgas}) \sim IP(\text{Analyt})$, so werden in der Hauptsache Molekülionen $[M]^+$ gebildet. Ist das IP des Reaktantgases um einige eV größer als das IP des Analyten (M), so wird das CI-MS-Spektrum einem entsprechendem EI-MS-Spektrum ähnlich, da in analoger Weise Fragmentierungen durch die auftretende Überschussenergie generiert werden.

Reaktantgase für CI-MS: Ladungsaustauschreaktionen		
Gas	Plasma-Ionen	IP[eV]
C_6H_6	$C_6H_6^+$	9,3
Xe	Xe^+	12,1
CO_2	CO_2^+	13,8
CO	CO^+	14,0
N_2	N_2^+	15,3
Ar	Ar^+	15,8
He	He^+	24,6

Häufig laufen auch mehrere Reaktionen als Konkurrenzprozesse nebeneinander ab. So liefern Alkene mit Isobutan als Reaktantgas durch Ladungsaustausch mit $C_4H_{10}^+$ $[M]^+$ sowie durch Reaktion mit dem Plasmaion $C_4H_9^+$, $[M+H]^+$, $[M-H]^+$, $[M+C_4H_9]^+$ und $[M+C_3H_3]^+$. Voraussetzung für den Ablauf jeder Reaktion ist deren Exothermizität. Auch hier gilt: Wird bei der betreffenden Reaktion nur wenig Energie frei, so werden nur Quasimolekülionen oder solche beobachtet, die daraus durch schnelle stark exotherme Prozesse entstehen können. Beispiel:



Ist die Ionisierungsreaktion stark exotherm, so ist mit einem fragmentreichen Spektrum zu rechnen. Zu beachten ist dabei, daß die Quasi-Molekülionen in der Regel über eine gerade Zahl an

Elektronen verfügen (z.B. $[M+H]^+$ etc.) und daher in anderer Weise fragmentieren als Molekülradikalkationen des Typs $[M]^{+\bullet}$ (ungerade Zahl e^-).

Bedeutung der Chemischen Ionisation

1. gezielte Unterdrückung von Fragmentierungen; Vereinfachung von Gemischanalysen durch das ausschließliche Auftreten von Quasimolekülionen und zur Bestimmung der Molmasse
2. gezielte Ionisation bestimmter Verbindungsklassen; So werden z.B. bei Verwendung von NH_3 als Reaktantgas nur stark basische Substanzen ionisiert.
3. Bestimmung der Anzahl an aciden H-Atome durch ND_3 oder D_2O als Reaktantgase. Beispiel:
 $ROH + ND_4^+ \rightarrow ROD_2^+$
4. Erzeugung negativer Ionen; Durch Wechselwirkung der 150 eV Elektronen mit den Reaktantgasmolekülen wird die Energie der Primärelektronen vermindert. Es entstehen sog. thermische energiearme e^- (Energie \sim eV Bereich), die insbesondere von halogenhaltigen Verbindungen wegen ihrer hohen Elektronenaffinität eingefangen werden (resonance capture ionization) und so empfindlich nachgewiesen werden können. Dies kann auch zum Nachweis von entsprechend derivatisierten Verbindungen (z.B. mit Pentafluorbenzylbromid, C_2F_5COOH) genutzt werden.

Literatur

A.G. Harrison, *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, CRS Press Boca Raton, 2. Ed., 1992