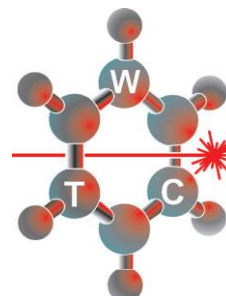


**WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA**  
**im. Jarosława Dąbrowskiego**  
**WYDZIAŁ NOWYCH TECHNOLOGII I CHEMII**

---



**ROZPRAWA DOKTORSKA**

**Wpływ mechanizmów jonizacji analitów  
na efektywność ich detekcji w trybie ujemnym  
spektrometrii ruchliwości jonów**

Impact of ionization mechanisms of analytes  
on the efficiency of their detection  
in the negative mode of ion mobility spectrometry

mgr inż. Edyta Budzyńska

Promotor:  
dr hab. inż. Jarosław Puton, prof. WAT

**WARSZAWA – 2020 r.**

---



***Pragnę serdecznie podziękować***

***Panu dr hab. Jarosławowi PUTONOWI, prof. WAT***

*za przekazaną wiedzę, nieocenioną pomoc  
oraz zaangażowanie, życzliwość i zaufanie jakimi mnie obdarzył*

***Rodzinie i Przyjaciółom***

*za wsparcie, motywację oraz wiarę w moje możliwości*



## SPIS TREŚCI

SPIS AKRONIMÓW.....	7
SPIS SYMBOLI I OZNACZEŃ.....	8
1. WSTĘP .....	11
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA .....	13
2.1. Spektrometria ruchliwości jonów – podstawy techniki pomiarowej .....	13
2.1.1. Transport jonów i elektronów w gazach .....	13
2.1.2. Spektrometry ruchliwości jonów.....	15
2.1.3. Wytwarzanie jonów próbki w spektrometrii ruchliwości jonów .....	17
2.2. Detektory wychwyty elektronów .....	19
2.3. Jonizacja chemiczna w spektrometrii ruchliwości jonów .....	21
2.3.1. Jonizacja chemiczna w trybie dodatnim.....	24
2.3.2. Tworzenie jonów ujemnych przez wychwyty elektronów.....	26
2.3.3. Tworzenie jonów ujemnych poprzez reakcje jonowo-cząsteczkowe.....	34
2.4. Przegląd zastosowań spektrometrii ruchliwości jonów w trybie ujemnym .....	39
2.4.1. Związki halogenopochodne.....	40
2.4.2. Materiały niebezpieczne.....	41
2.4.3. Zastosowanie spektrometrii ruchliwości jonów w badaniach podstawowych .....	44
3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA .....	47
3.1. Cel i zakres pracy .....	47
3.2. Materiały i aparatura pomiarowa .....	49
3.2.1. Gazy i odczynniki.....	49
3.2.2. Układ do wytwarzania mieszanin gazowych .....	50
3.2.3. Detektory stosowane w badaniach (DT IMS, DMS i ECD) .....	58
3.2.4. Układ LC-MS do badań porównawczych przebiegu jonizacji chemicznej .....	63
3.2.5. Układ do badań przekrojów czynnych na wychwyty elektronów (BEAM) .....	64
3.3. Metodyka badań .....	65
3.3.1. Pomiar sygnałów analitycznych .....	65
3.3.2. Badania porównawcze przebiegu jonizacji chemicznej w układzie LC-MS .....	70
3.3.3. Badania przekrojów czynnych na wychwyty elektronów metodą BEAM.....	71
3.4. Wyniki badań i ich analiza .....	71
3.4.1. Badania efektywności jonizacji za pomocą DT IMS i porównanie różnych mechanizmów jonizacji .....	71

3.4.1.1. Badania efektywności jonizacji w procesach o charakterze dysocjacyjnym z wytworzeniem jonów $\text{Cl}^-$ lub $\text{Br}^-$ .....	72
3.4.1.2. Badania procesów jonizacji prowadzących do wytworzenia jonów molekularnych lub/i innych produktów jonowych .....	83
3.4.1.3. Identyfikacja produktów jonowych oraz badania porównawcze w układzie LC-MS .....	87
3.4.1.4. Badania wpływu tlenu na efektywność jonizacji w DT IMS .....	91
3.4.1.5. Badania wpływu wody na efektywność jonizacji w DT IMS .....	94
3.4.2. Badania kinetyki wychwytu elektronów .....	96
3.4.3. Praca detektora DT IMS w nieselektywnym trybie wychwytu elektronów.....	99
3.4.4. Porównanie efektywności detekcji dla DT IMS, DMS i ECD.....	101
3.4.4.1. Badania dla tlenu .....	101
3.4.4.2. Badania dla wybranych związków organicznych.....	103
4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	106
LITERATURA .....	112
SPIS RYSUNKÓW .....	123
SPIS TABEL .....	126
DOROBEK NAUKOWY .....	127
STRESZCZENIE.....	128
ABSTRACT .....	129

## SPIS AKRONIMÓW

AN	- azotan amonowy
APCI	- jonizacja chemiczna pod ciśnieniem atmosferycznym ( <i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i> )
BEAM	- metoda skrzyżowanych wiązek elektron – cząsteczka
BEB	- przekrój czynny Bethe ( <i>Binary – Encounter – Bethe</i> )
BST	- bojowe środki trujące
CAM®	- przenośny detektor BST oparty na technologii IMS ( <i>Chemical Agent Monitor</i> )
CEES	- siarczek 2-chloroetylo etylowy
CI	- jonizacja chemiczna ( <i>Chemical Ionization</i> )
DM	- formalizm Deutsh’a i Mark’a
DMS	- różnicowa spektrometria ruchliwości jonów ( <i>Differential Mobility Spectrometry</i> )
DT IMS	- spektrometr ruchliwości jonów z komorą dryftową ( <i>Drift Tube Ion Mobility Spectrometer</i> )
EA	- powinowactwo elektronowe ( <i>Electron Affinity</i> )
EC	- wychwytywanie elektronów ( <i>Electron Capture</i> )
ECD	- detektor wychwytywania elektronów ( <i>Electron Capture Detector</i> )
ESI	- jonizacja poprzez elektrorozpylanie ( <i>ElectroSpray Ionization</i> )
HMX	- 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktan (Oktogen)
HRIMS	- wysokorozdzielcza spektrometria ruchliwości jonów ( <i>High Resolution Ion Mobility Spectrometry</i> )
IMS	- spektrometria ruchliwości jonów ( <i>Ion Mobility Spectrometry</i> )
LC-MS	- chromatografia cieczowa połączona ze spektrometrią mas ( <i>Liquid Chromatography Mass Spectrometry</i> )
MAR	- zmodyfikowana metoda addytywności ( <i>Modified Additivity Rule</i> )
PA	- powinowactwo protonowe ( <i>Proton Affinity</i> )
PETN	- tetraazotanpentaerytrytolu (Pentryt)
RDX	- 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksan (Heksogen)
RIN	- jony reakcyjne ujemne ( <i>Reactant Ions Negative</i> )
SD	- odchylenie standardowe ( <i>Standard Deviation</i> )
SWARM	- metoda wykorzystująca oddziaływanie roju (chmury) elektronów z cząsteczkami w gazie
TNT	- trinitrotoluen
TSP	- Toksyczne Środki Przemysłowe

## SPIS SYMBOLI I OZNACZEŃ

### Symbole we wzorach i równaniach

$[A]$	- stężenie analitu
$[A]_0$	- stężenie początkowe analitu
$A_{IMS}(C_x)$	- powierzchnia piku dla zadanego stężenia analitu
$A_{IMS}(C_{xmax})$	- maksymalna powierzchnia piku w warunkach nasycenia
$B_1, B_2$	- współczynniki zależności eksponencjalnej opisującej krzywe kalibracyjne
$d$	- odległość pomiędzy siatką dozującą, a elektrodą zbiorczą w DT IMS
$D(A-H)$	- energia wiązania A-H
$D(R-H)$	- energia wiązania R-H
$E$	- wartość pola elektrycznego
$e$	- ładunek elementarny
$[e]_0$	- stężenie elektronów
$E_A$	- energia aktywacji
$i_{IMS}$	- wartość prądu jonowego w DT IMS
$I_0$	- maksymalna intensywność sygnału detektora wychwyty elektronów
$I_{ECD}$	- natężenie prądu detektora wychwyty elektronów
$I(T)$	- intensywność sygnału detektora wychwyty elektronów dla określonej temperatury
$k$	- stała szybkości reakcji wychwyty elektronów
$k_B$	- stała Boltzmanna
$k_{RA}$	- stała szybkości reakcji jonizacji chemicznej
$K$	- współczynnik ruchliwości jonów
$K_0$	- zredukowany współczynnik ruchliwości (znormalizowana wartość $K$ dla temperatury 273 K i ciśnienia równego 760 Torr)
$K_{LF}$	- współczynnik ruchliwości jonów w słabym polu elektrycznym
$N$	- gęstość liczbowa gazu (ilość cząsteczek w jednostce objętości)
$p$	- ciśnienie
$R_{DTIMS}$	- czułość detektora DT IMS
$S_0$	- sygnał jonów reakcyjnych przy stężeniu analitu równym zero
$S_{RIN}$	- sygnał generowany przez jony reakcyjne
$S_{sat}$	- sygnał generowany przez produkt jonowy dla warunków nasycenia
$S_{wzg}$	- względna wartość sygnału



$S_{X^-}$	- sygnał generowany przez produkt jonowy $X^-$
$t$	- czas
$t_d$	- czas dryftu
$t_p$	- czas dryftu dla jonów ujemnych
$t_{res}$	- czas przebywania jonu reakcyjnego w obszarze, gdzie występują cząsteczki analitu
$T$	- temperatura
$T_{eff}$	- suma temperatury termodynamicznej i dodatkowego składnika wynikającego ze zwiększenia średniej energii jonów pod wpływem pola elektrycznego
$U_{CV}$	- napięcie kompensacyjne w DMS
$U_{SV}$	- napięcie separujące w DMS
$v_d$	- prędkość dryftu w DT IMS
$w$	- prędkość dryftu elektronów
$\alpha$	- współczynnik charakterystyczny dla danego rodzaju jonów i określonego składu gazu dryftowego w DMS
$\alpha_{ms}$	- współczynnik korygujący
$\Delta H$	- entalpia procesu
$\Delta H_f$	- entalpia tworzenia fragmentów
$\Delta H_{min}$	- energia wydzielająca się w wyniku przyłączenia elektronu do cząsteczki
$\varepsilon$	- energia elektronu
$\varepsilon_A$	- emisja par analitu
$\varepsilon_{H_2O}$	- emisja pary wodnej
$\mu$	- zredukowana masa jonu i cząsteczki gazu dryftowego
$\sigma_c$	- przekrój czynny cząsteczki $AB \cdots CD$ na wychwytywanie elektronu
$\Omega_D$	- efektywny przekrój czynny jonu na zderzenia

#### Oznaczenia na rysunkach

$C_{A,ms}$	- stężenie analitu na wyjściu z głównego układu rozcieńczającego
$C_{A,out}$	- stężenie analitu na wyjściu z całego układu
$C_{H_2O,out}$	- stężenie wody na wyjściu z całego układu
$C_{O_2}$	- stężenia tlenu na wyjściu z całego układu
$C_x$	- stężenie analitu
$es2$	- źródło pary wodnej
$mfc \dots$	- masowe regulatory przepływu

- $q_1 \dots q_7$  - przepływy objętościowe gazu według oznaczeń na rys. 13
- $q_{m ds}$  - wartość przepływu gazu na wyjściu z głównego układu rozcieńczającego
- $q_{out}$  - wartość przepływu gazu na wyjściu z całego układu
- $ps1$  - permeacyjne źródło par analitu
- $tc1, tc2$  - termostatowane pojemniki, w których umieszczane są źródła permeacyjne lub dyfuzyjne

## 1. WSTĘP

Jonizacja chemiczna jest metodą wytwarzania jonów z cząsteczek związków chemicznych wchodzących w skład próbki, powszechnie stosowaną w analizie instrumentalnej. Większość badań wykorzystujących jonizację chemiczną dotyczy trybu dodatniego, w którym tworzone i wykrywane są jony dodatnie. Niektóre związki chemiczne, do których należą między innymi substancje niebezpieczne, mogą być skutecznie jonizowane w trybie ujemnym. Ten rodzaj jonizacji stosowany jest w dobrze znanych technikach analitycznych: spektrometrii mas (MS – *Mass Spectrometry*), detekcji opartej na wychwycie elektronów (EC – *Electron Capture*), a także w spektrometrii ruchliwości jonów (IMS – *Ion Mobility Spectrometry*). Detektory IMS są od wielu lat z powodzeniem stosowane w instrumentalnej analizie chemicznej. Ich podstawową zaletą są niskie granice wykrywalności uzyskiwane m.in. dla wysokotoksycznych związków chemicznych, bojowych środków trujących (BST) i materiałów wybuchowych. W ujemnym trybie pracy tych detektorów wykorzystywane mogą być dwa mechanizmy jonizacji: wychwytywanie elektronów oraz reakcje jonowo-cząsteczkowe. Występowanie tych mechanizmów jest uzależnione od rodzaju użytego gazu nośnego. Wybór odpowiednich mechanizmów jonizacji i określenie optymalnych warunków pracy detektorów IMS wykorzystujących jonizację chemiczną w trybie ujemnym pozwala na obniżenie granic wykrywalności dla związków organicznych zaliczanych do grupy substancji niebezpiecznych lub stanowiących zagrożenia środowiskowe.

Do wyboru tematu niniejszej rozprawy doktorskiej skłoniła mnie stosunkowo niewielka liczba prac dotyczących trybu ujemnego spektrometrii ruchliwości jonów i mechanizmów jonizacji prowadzących do powstawania jonów ujemnych. Szczególnie interesujące jest porównanie efektywności jonizacji w trybie ujemnym IMS dla różnych gazów nośnych – powietrza i azotu. W przypadku powietrza jako gazu nośnego cząsteczki analitu jonizowane są w oddziaływaniach z jonami reakcyjnymi (reakcje jonowo-cząsteczkowe). Kiedy gazem nośnym jest azot jonizacja zachodzi poprzez wychwytywanie elektronów o energii bliskiej energii termicznej. Na podstawie wstępnych badań wykonanych dla wybranych chlorowcopochodnych stwierdziłam, iż pomimo, że produkty jonowe dla obu gazów nośnych mogą być takie same, to efektywności jonizacji różnią się znacznie. Rozszerzenie tych badań na większą liczbę substancji pozwoliło na lepsze zbadanie tego zagadnienia. Dodatkowymi aspektami badań ilościowych było określenie wpływu tlenu i wody na efektywność jonizacji analizowanych związków organicznych. Oczywiście, jest to że efektywność jonizacji analizatów zależy od ilości tlenu wprowadzanego z gazem nośnym. Jednak do tej pory nie

przeprowadzono badań ilościowych pozwalających na scharakteryzowanie i ilościowe określenie wpływu stężenia tlenu i wody na proces jonizacji zachodzącej w przebiegu reakcji jonowo-cząsteczkowych lub poprzez wychwyty elektronów.

Z uwagi na fakt, iż jonizacja poprzez wychwyty elektronów może zachodzić nie tylko w detektorze wychwyty elektronów (ECD), ale także w spektrometrach ruchliwości jonów (DT IMS i DMS), za interesujące uznałam bezpośrednie porównanie efektywności jonizacji, oraz wynikających stąd czułości dla ECD i detektorów IMS pracujących w trybie EC. Do tej pory nie opublikowane zostały prace badawcze na ten temat. W szczególności nie opublikowano wyników badań nad EC w detektorach różnicowej spektrometrii ruchliwości jonów (DMS – *Differential Mobility Spectrometry*). Wartości pola elektrycznego w reaktorach jonowych ECD oraz detektorów IMS są różne. EC jest procesem o charakterze rezonansowym, którego wydajność zależy od energii elektronów więc należy się spodziewać, że efektywność jonizacji wybranych analitów w różnych detektorach jest różna.

## 2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

### 2.1. Spektrometria ruchliwości jonów – podstawy techniki pomiarowej

Termin spektrometria ruchliwości jonów (IMS – *Ion Mobility Spectrometry*) odnosi się do metod i przyrządów badawczych stosowanych w celu rozróżniania substancji na podstawie prędkości jonów utworzonych z ich cząsteczek. Ruch tych jonów odbywa się w fazie gazowej w obecności w pola elektrycznego [1]. IMS zaliczana jest do technik jonizacyjnych, czyli takich, w których pierwszym etapem detekcji jest jonizacja cząsteczek analitu.

#### 2.1.1. Transport jonów i elektronów w gazach

W polu elektrycznym o niewielkim natężeniu  $E$  ( $\text{Vcm}^{-1}$ ), w gazie, jony osiągają prędkość dryftu  $v_d$  ( $\text{cm/s}$ ), której wartość jest proporcjonalna do natężenia pola elektrycznego:

$$v_d = KE \quad (1)$$

Stała  $K$  we wzorze (1) nazywana jest współczynnikiem ruchliwości (lub, w formie skróconej, ruchliwością) jonów ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ).

Prędkość dryftu zależy od ciśnienia i temperatury gazu, dlatego też często używany jest zredukowany współczynnik ruchliwości  $K_0$ , będący znormalizowaną wartością  $K$  dla temperatury 273 K i ciśnienia równego 760 Torr.

$$K_0 = K \left( \frac{273}{T} \right) \left( \frac{P}{760} \right) \quad (2)$$

W typowych warunkach pracy spektrometrów ruchliwości jonów, tzn. wówczas, gdy ciśnienie wynosi ok. 760 Torr, a temperatura zawarta jest w przedziale 300 – 400 K, wartości współczynników ruchliwości dla jonów reakcyjnych oraz produktów jonowych generowanych przez składniki próbki zawarte są w zakresie od 0.8 do 3.5  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . W słabych polach elektrycznych ( $E < 2\,000 \text{ Vcm}^{-1}$ ), współczynnik ruchliwości nie zależy od natężenia pola. Jeśli jednak wartość natężenia pola elektrycznego jest duża, czyli taka, że dodatkowa energia jonu uzyskiwana pomiędzy kolejnymi zderzeniami z cząsteczkami gazu dryftowego jest zbliżona do energii termicznej, to zależność prędkości jonów od pola elektrycznego nie jest liniowa. W takim przypadku ruchliwość jonów zależy od wartości natężenia pola elektrycznego i można ją opisać równaniem:

$$K \left( \frac{E}{N} \right) = K_{LF} \left( 1 + \alpha \left( \frac{E}{N} \right) \right) \quad (3)$$

gdzie  $N$  jest gęstością liczbową gazu (ilością cząsteczek w jednostce objętości),  $K_{LF}$  ruchliwością w słabym polu elektrycznym, a  $\alpha$  współczynnikiem charakterystycznym dla danego rodzaju jonów i określonego składu gazu dryftowego.

Podobnie jak w innych technikach analitycznych, w których wykorzystywana jest jonizacja, w IMS można badać ruch jonów dodatnich lub ujemnych. Często jako skrótowe określenia dla pomiarów opierających się na badaniach obu rodzajów jonów stosuje się nazwy „tryb dodatni” i „tryb ujemny” IMS.

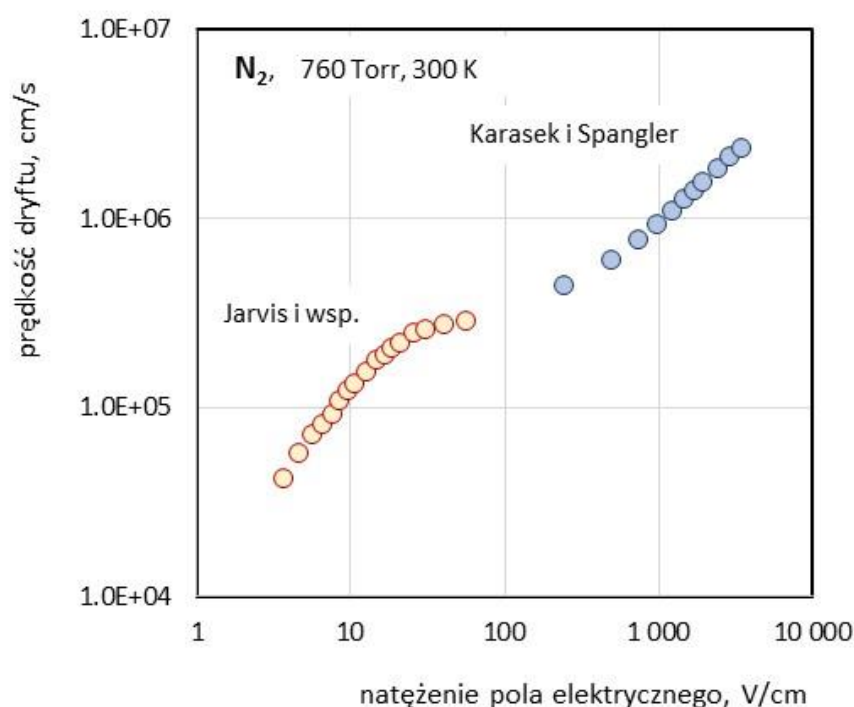
Identyfikacja składników próbki za pomocą IMS odbywa się w oparciu o zależność pomiędzy szybkością dryftu jonów a ich strukturą. Pierwsze badania dotyczące takich zależności były prowadzone dla bardzo prostych jonów (jedno- lub dwuatomowych) w czystych gazach [2]. Następnie badania te zostały rozszerzone na związki organiczne o bardziej skomplikowanej budowie [3]. Powiązanie struktury z ruchliwością jonów jest skomplikowane ze względu na charakter oddziaływań jonu ze składnikami gazu dryftowego. W najprostszym przypadku rozważania teoretyczne opierają się na modelu bryły sztywnej. Pozwalają one określić zależności współczynnika ruchliwości od masy jonu i jego przekroju czynnego na zderzenia. Zależność ta nosi nazwę wzoru Masona-Schampa [2,4,5,6]:

$$K = \frac{3e(2\pi)^{1/2}}{16N(\mu k_B T_{eff})^{1/2}} \frac{(1+\alpha_{ms})}{\Omega_D(T_{eff})} \quad (4)$$

gdzie  $e$  oznacza ładunek elementarny,  $N$  jest gęstością liczbową obojętnych cząsteczek,  $\mu$  zredukowaną masą jonu i cząsteczki gazu dryftowego,  $\Omega_D$  efektywnym przekrojem czynnym jonu,  $\alpha_{ms}$  współczynnikiem korygującym, a  $k_B$  stałą Boltzmanna. Temperatura efektywna  $T_{eff}$  jest sumą temperatury termodynamicznej i pewnego dodatkowego składnika wynikającego ze zwiększenia średniej energii jonów pod wpływem pola elektrycznego. Zależność przekroju czynnego  $\Omega_D$  od temperatury efektywnej  $T_{eff}$  związana jest z charakterem oddziaływań między jonami a cząsteczkami gazu dryftowego, jak również występowaniem słabo związanych zlepków tworzących się z jonów i cząsteczek domieszek w gazie dryftowym, np. wody.

Ruch elektronów w gazach w obecności pola elektrycznego różni się znacznie od ruchu jonów. Ze względu na małą masę, elektron doznaje większego przyspieszenia na drodze między kolejnymi zderzeniami z cząsteczkami gazu dryftowego. Stąd też uzyskiwane prędkości dryftu dla elektronów są znacznie większe niż prędkości jonów. Zależność prędkości dryftu elektronów od natężenia pola elektrycznego jest nieliniowa. Dlatego do opisu ruchu elektronów rzadko korzysta się z pojęcia ruchliwości. Jedyne dla pól

elektrycznych o małym natężeniu ( $E < 15 \text{ Vcm}^{-1}$ ) prędkość dryftu jest proporcjonalna do natężenia pola [7]. Współczynnik ruchliwości elektronów w azocie dla tak niskich pól wynosi ok.  $11\,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Prędkość dryftu elektronów w azocie w polu elektrycznym  $250 \text{ Vcm}^{-1}$  (typowa wartość dla detektorów IMS) wynosi ok.  $500\,000 \text{ cm s}^{-1}$  [8]. Odpowiada to stosunkowi prędkości dryftu do natężenia pola elektrycznego  $v_d/E = 2\,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Wyznaczone doświadczalnie zależności prędkości dryftu elektronów od natężenia pola elektrycznego przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Doświadczalnie wyznaczone prędkości dryftu elektronów w azocie (według [7] i [9]).

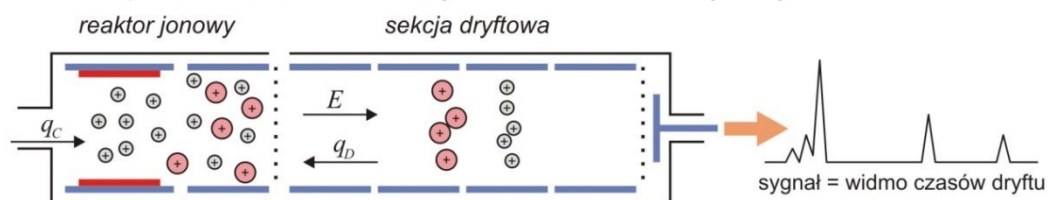
Wpływ na prędkość dryftu elektronów mają zanieczyszczenia. Jest to szczególnie ważne w przypadku gazów szlachetnych. Obecność bardzo małych ilości innego gazu, posiadającego niższy potencjał jonizacyjny niż gaz podstawowy, skutkuje zmianą właściwości elektronów. Swobodne elektrony jako nośniki ładunku mogą zostać wyeliminowane poprzez ich przyłączenie do cząsteczek gazu tworząc ujemnie naładowane jony lub przez rekombinacje z jonami dodatnimi.

### 2.1.2. Spektrometry ruchliwości jonów

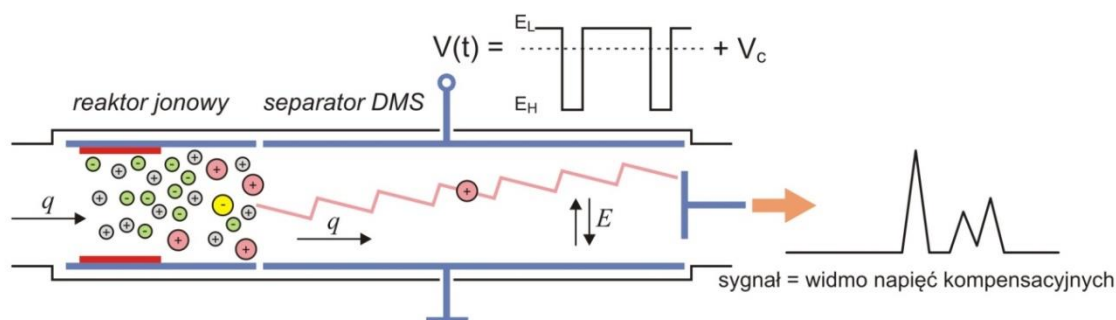
W praktyce analitycznej i badaniach podstawowych wykorzystywanych jest kilka rodzajów detektorów IMS. Do najczęściej stosowanych należą spektrometry z komorą dryftową

(DT IMS – *Drift Tube Ion Mobility Spectrometer*) oraz detektory oparte na zasadzie różnicowej spektrometrii ruchliwości jonów (DMS – *Differential Mobility Spectrometry*) (rys. 2). W przypadku obu typów spektrometrów jony zbudowane z cząsteczek analitu lub ich fragmentów tworzone są w reaktorze jonowym w wyniku procesów jonizacji. Wydajność tych procesów decyduje o granicy wykrywalności, jak również o kształcie krzywych kalibracyjnych. Procesy zachodzące w części przetwornikowej detektorów, czyli w obszarze gdzie rozdzielane są jony, mają wpływ na zdolność rozdzielczą i związaną z nią selektywność detekcji. Różnice między DT IMS i DMS wynikają z budowy oraz sposobu działania części przetwornikowej [10].

(a) DT IMS - spektrometria ruchliwości jonów z komorami dryftowymi



(b) DMS - różnicowa spektrometria ruchliwości jonów



Rys. 2. Schematy i zasada działania detektorów DT IMS (a) i DMS (b) [10].

Zasada działania detektora DT IMS polega na pomiarze czasu przelotu jonów przez obszar wypełniony gazem dryftowym, w którym występuje stałe pole elektryczne [1]. Małe porcje jonów są wprowadzane do sekcji dryftowej za pomocą siatki dozującej [11]. Pod wpływem pola elektrycznego jony poruszają się wzdłuż sekcji dryftowej. Czas potrzebny na przebycie przez jony odległości  $d$  pomiędzy siatką dozującą, a elektrodą zbiorczą, znajdującą się na końcu sekcji dryftowej, nazywany jest czasem dryftu  $t_d$  i liczony jest od momentu wstrzyknięcia jonów do sekcji dryftowej do wystąpienia maksimum piku prądu jonowego. Czas dryftu jest odwrotnie proporcjonalny do współczynnika ruchliwości:



$$t_d = \frac{d}{v_d} = \frac{d}{KE} \quad (5)$$

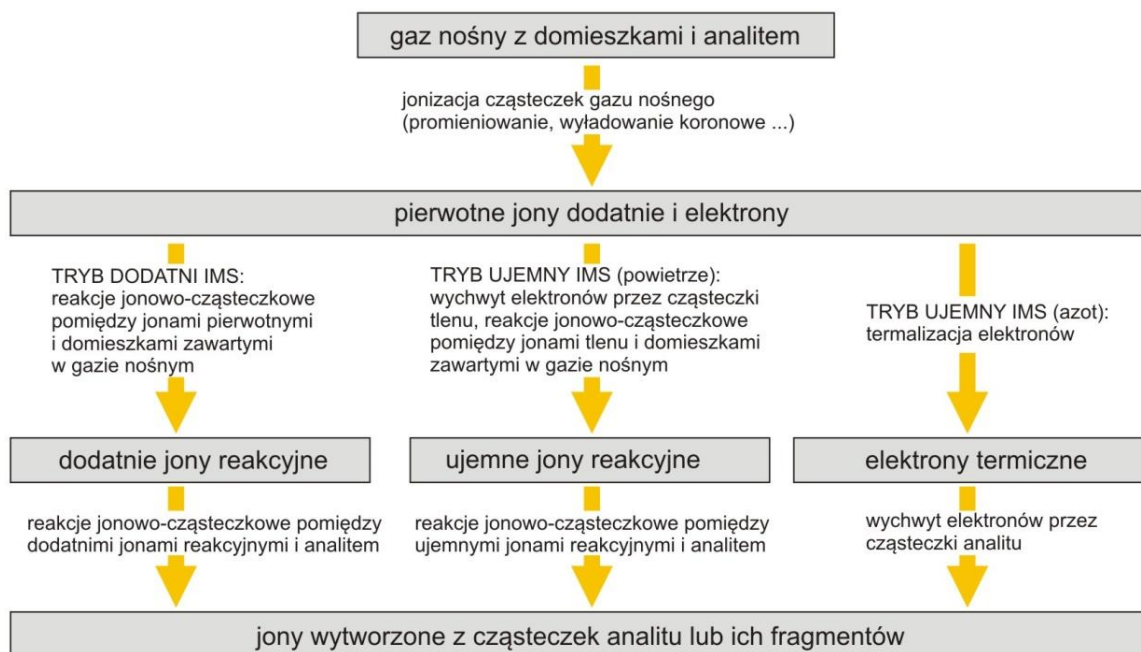
Komory dryftowe we współczesnych przyrządach IMS mają długość od 4 do 20 cm [7]. Jony tracą swój ładunek w zderzeniach z elektrodą zbiorczą, powodując powstanie prądu jonowego. Zależność tego prądu od czasu jest sygnałem analitycznym z DT IMS, a jej wykres nazywany jest widmem czasów dryftu (rys. 2a). Zawiera ono informacje pozwalające na identyfikację jonów (czas dryftu) i ocenę stężenia analitu (wysokość lub powierzchnia piku). Ponadto na podstawie kształtu widm można wnioskować o stabilności jonów, przebiegu procesów jonizacji oraz właściwościach detektora, a w szczególności można określić jego zdolność rozdzielczą. Na podstawie czasu dryftu można obliczyć współczynnik ruchliwości, który jest charakterystyczny dla danego rodzaju jonu. Podstawowym parametrem determinującym możliwości pomiarowe detektorów IMS jest ich zdolność rozdzielcza. Definiowana jest ona jako stosunek czasu dryftu do szerokości piku w połowie jego wysokości. Typowe wartości zdolności rozdzielczej dla detektorów DT IMS wynoszą 20 – 80. Głównymi ograniczeniami rozdzielczości są dyfuzja jonów w obszarze dryftu, skończona szerokość paczki jonów wstrzykiwanej do obszaru dryftu oraz niejednorodności pola elektrycznego [12].

W przypadku detektora DMS (rys. 2b) część przetwornikową stanowi separator, w którym wykorzystuje się silne, zmienne pole elektryczne. Separator zbudowany jest z dwóch równoległych elektrod służących do wymuszania oscylacyjnego ruchu jonów. Jony przenoszone są wzdłuż separatora przez gaz dryftowy. Pole elektryczne w separatorze jest wytwarzane przez zmienne napięcie separujące o zerowej wartości średniej i stałe napięcie kompensacyjne. Do przejścia jonów przez separator niezbędne jest zastosowanie napięcia kompensacyjnego o wartości odpowiedniej dla danego rodzaju jonów i amplitudy napięcia separującego. Sygnałem analitycznym z DMS jest zależność prądu jonowego od wartości napięcia kompensującego zwana różnicowym widmem ruchliwości. Opis działania detektorów DMS oraz ich zastosowania zostały przedstawione w wielu publikacjach [13-22].

### **2.1.3. Wytwarzanie jonów próbki w spektrometrii ruchliwości jonów**

Identyfikacja i określenie stężenia składników próbki wymaga przekształcenia ich cząsteczek w formę jonową. Ten proces nazywany jest jonizacją składników próbki i następuje po jej wprowadzeniu do części reakcyjnej detektora IMS. Przeważnie przebieg jonizacji analitu jest dość złożony. W procesie tym można wyróżnić następujące po sobie kolejno etapy tworzenia jonów pierwotnych, jonów reakcyjnych i jonów próbki (rys. 3). Jony pierwotne powstają

w wyniku jonizacji fizycznej polegającej na oderwaniu elektronu od neutralnej cząsteczki lub (bardzo rzadko) na bezpośrednim utworzeniu pary jonów. Energia potrzebna do utworzenia jonu pierwotnego może pochodzić od promieniowania korpuskularnego lub elektromagnetycznego, od pola elektrycznego a także od ruchów termicznych. W IMS najczęściej stosowane są źródła izotopowe emitujące cząstki  $\alpha$  lub  $\beta$  oraz źródła z wyładowaniem koronowym [23].



Rys. 3. Etapy jonizacji próbki w detektorach IMS.

Jony reakcyjne i jony próbki, których ładunek stanowi źródło sygnału analitycznego w IMS są produktami reakcji jonowo-cząsteczkowych. W reakcjach tych przekazywany jest ładunek elektryczny niesiony początkowo przez jony pierwotne. Całość procesów prowadzących do wytworzenia końcowego produktu jonowego nazywany jest jonizacją chemiczną (CI – *Chemical Ionization*). Procesy CI różnią się znacznie od jonizacji elektronowej będącej podstawowym sposobem wytwarzania jonów w spektrometrii mas. Energie przekazywane w trakcie procesów CI są dużo mniejsze niż w przypadku jonizacji elektronami [24], co prowadzi do znacznego ograniczenia fragmentacji cząsteczek. Rozpatrując procesy CI należy zdawać sobie sprawę z faktu, że na ich przebieg znaczący wpływ mają warunki panujące w reaktorach jonowych. W szczególności ważne są rodzaj i skład gazu nośnego, metoda wytwarzania jonów pierwotnych oraz warunki termodynamiczne, w których zachodzi CI. Dobór odpowiednich parametrów dla procesów CI, ma duży wpływ na efektywność jonizacji analitu, a tym samym na czułość detektora.

Bardzo rzadko stosuje się bezpośrednią jonizację analitu. Najczęściej wymienianym przykładem tej metody jest proces jonizacji, który ma miejsce w detektorach wykorzystujących promieniowanie UV [25].

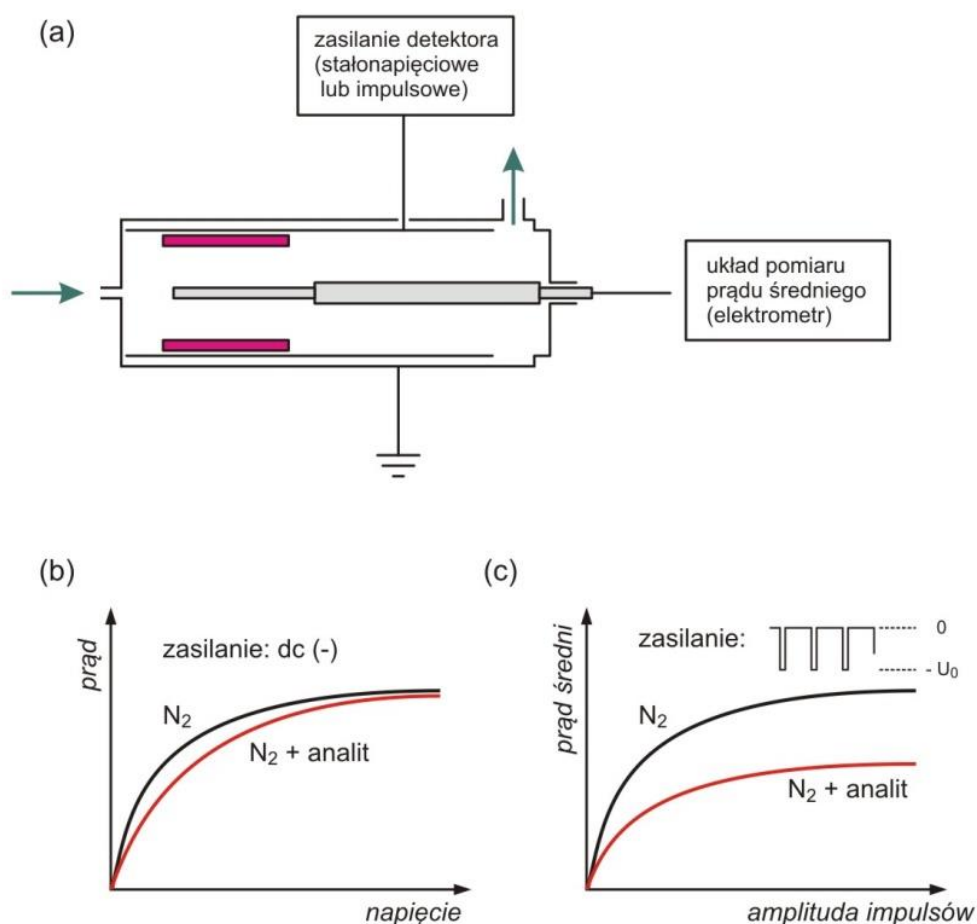
## 2.2. Detektory wychwyty elektronów

Tematem niniejszej rozprawy doktorskiej są mechanizmy jonizacji w trybie ujemnym spektrometrii ruchliwości jonów. Jednym z tych mechanizmów jest wychwyt elektronów. Zjawisko to występuje w detektorach IMS (wtedy, gdy jako gaz nośny stosowany jest azot), jednakże znane jest przede wszystkim jako podstawa działania detektorów wychwyty elektronów (ECDs – *Electron Capture Detectors*). Ważną częścią badań wykonanych w ramach niniejszej pracy jest doświadczalne porównanie właściwości obu rodzajów detektorów. Poniżej przedstawiono podstawowe informacje na temat budowy, zasady działania i właściwości ECDs.

Początki ECD sięgają roku 1957. Trzy lata później Lovelock i Lipsky opisali zasadę działania ECD i zaproponowali jego wykorzystanie w chromatografii gazowej [26]. Budowa ECDs jest bardzo prosta. Detektory te są komorami jonizacyjnymi z cylindrycznym układem elektrod, wyposażonymi w wewnętrzne źródło promieniotwórcze (rys. 4a). Gazem nośnym stosowanym w ECDs jest azot lub argon z domieszką metanu. W wyniku jonizacji takich gazów powstają jony dodatnie oraz elektrony, które mogą być wychwytywane przez składniki próbki. Warunkiem zajścia tego procesu jest wysokie powinowactwo elektronowe cząsteczek analitów. W wyniku wychwyty elektronów tworzone są jony ujemne, których prędkość dryftu znacznie różni się od prędkości dryftu elektronów. W warunkach panujących w ECD rekombinacja jonowo-jonowa zachodzi o wiele efektywniej od rekombinacji elektronowo-jonowej i dlatego wprowadzenie związku elektrofilowego do detektora powoduje zmniejszenie wartości prądu jonowego (rys. 4b). Wychwyt elektronów jest procesem, którego wydajność zależy od energii elektronów [27,28], a największe wartości przekroju czynnego na wychwyt uzyskiwane są z reguły dla elektronów termicznych. Niekorzystnym czynnikiem jest zatem stosowanie zasilania ECD napięciem stałym, przy którym pole elektryczne w detektorze powoduje „podgrzewanie” elektronów.

W 1961 Lovelock opisał zasilanie ECD napięciem impulsowym [29,30]. Przy takim sposobie zasilania wychwyt elektronów odbywa się w czasie przerw między impulsami, przy bardzo niskich wartościach pola elektrycznego. W tych warunkach efektywność wychwyty jest

wysoka. Krótkie impulsy napięcia o stosunkowo wysokiej amplitudzie wykorzystywane są do zbierania elektronów, które nie uległy wychytowi. Analiza zjawisk jonizacji analitów w objętości czynnej detektora, a także opis transportu nośników ładunku w ECD stanowi podstawę jego teorii.



Rys. 4. Detektor wychwytu elektronów (ECD). Sposób zasilania i pomiaru sygnału (a), charakterystyki prądowo-napięciowe przy zasilaniu stałonapięciowym (b) i zależności prądu średniego od amplitudy impulsów przy zasilaniu impulsowym (c).

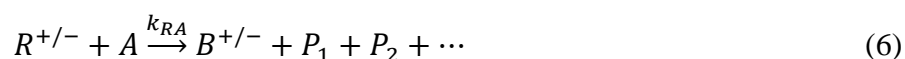
ECDs są znane ze swojej bardzo wysokiej czułości, której miarą jest występowanie tzw. efektu kulometrycznego. Polega on na tym, że praktycznie wszystkie cząsteczki analitu wprowadzane do detektora są jonizowane. Możliwe jest wówczas bezpośrednio określenie stężenia analitu w gazie nośnym na podstawie pomiaru sygnału detektora. Po raz pierwszy efekt kulometryczny w ECD zaobserwowano dla  $SF_6$  [31]. Granice wykrywalności osiągnięte dla związków o dużym powinowactwie elektronowym są niezwykle niskie i wynoszą nawet ok. 0,01 pg [32]. Intensywne badania nad ECDs były kontynuowane aż do 1980 roku, a ich

wyniki zostały zebrane w monografii pod redakcją Poola i Zlatkisa [9]. Obecnie prowadzone są prace nad modyfikacją konstrukcji detektorów [33]. Do dnia dzisiejszego ECDs są niezastąpione jako detektory chromatograficzne przeznaczone do analizy pestycydów chlorowcowych [34,35] oraz produktów halogenowania związków aromatycznych [36,37]. W ostatnich latach rozwinęły się również badania nad nowymi rozwiązaniami, łączącymi ze sobą ECD oraz spektrometrię mas. Połączenie procesu wychwytu elektronów jako sposobu jonizacji próbki oraz identyfikacji jej składników za pomocą spektrometru mas opisane zostało w pracach [38-41].

### 2.3. Jonizacja chemiczna w spektrometrii ruchliwości jonów

Proces pośredniej jonizacji składników próbki zachodzący w reaktorach jonowych przyrządów IMS określany jest jako jonizacja chemiczna pod ciśnieniem atmosferycznym (APCI – *Atmospheric Pressure Chemical Ionization*) [42,43]. Reakcje występujące w APCI są opisywane przez zależności wynikające z zasad kinetyki i termodynamiki procesów chemicznych. Dla opisu procesów APCI istotny jest również bilans ilości substancji biorących udział w reakcjach jonowo-cząsteczkowych. Bilans ten zależy od konstrukcji reaktorów jonowych i od parametrów ich pracy, takich jak przepływ gazu czy natężenie pola elektrycznego. Ostateczna ilość wytworzonych jonów próbki wynika nie tylko z przebiegu reakcji jonowo-cząsteczkowych, ale także ze zjawisk prowadzących do strat jonów. Należą do nich przede wszystkim dyfuzja i rekombinacja. Wielkością stanowiącą podstawę rozważań nad analizą ilościową w IMS jest ilość ładunku, który może być użyty do jonizacji składników próbki. Jest ona związana z rodzajem i wielkością źródła jonizacji, a także z sekwencją reakcji prowadzących do wytworzenia jonów reakcyjnych, a następnie produktów jonowych formowanych z cząsteczek analitu. Głównymi czynnikami ograniczającymi wielkość odpowiedzi detektora dla danego analitu są reakcje konkurencyjne, które niekiedy mogą całkowicie stłumić użyteczny sygnał analityczny, a także wspomniane wcześniej procesy rekombinacji i straty ilości jonów związane z dyfuzją.

Proces jonizacji chemicznej można opisać za pomocą ogólnego równania reakcji między obojętnymi cząsteczkami analitu  $A$  i jonami reakcyjnymi  $R^{+/-}$ :



W wyniku reakcji (6) powstaje produkt jonowy oraz inne produkty reakcji  $P_1$ ,  $P_2$ , które są rodnikami bądź fragmentami obojętnymi, niedającymi wkładu do sygnału analitycznego detektora. Znak „+/-” użyty w indeksach dla jonów reakcyjnych i produktów jonowych oznacza, że jonizacja chemiczna może zachodzić zarówno dla jonów dodatnich jak i ujemnych. Dla tych dwóch przypadków bardzo często stosuje się określenia „jonizacja w trybie dodatnim” lub „jonizacja w trybie ujemnym”. Poniżej przedstawiono podstawowy opis ilościowy procesu jonizacji chemicznej w oparciu o rozważania kinetyczne.

W standardowych warunkach panujących w DT IMS czas przebywania jonu reakcyjnego  $t_{res}$  w obszarze, gdzie występują cząsteczki analitu wynosi od 3 do 10 ms. Wartość stałej szybkości reakcji  $k_{RA}$  dla jonizacji chemicznej w fazie gazowej zawiera się w przedziale od  $0,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  do  $4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Stężenia analitu typowe dla dynamicznych zakresów pracy detektorów IMS wynoszą od 1 do 100 ppb (ok.  $2,5 \cdot 10^{10}$  do  $2,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ). Charakterystyczne stężenia jonów reakcyjnych są co najmniej o trzy rzędy wielkości mniejsze ( $10^6 - 10^7 \text{ cm}^{-3}$ ). Duży nadmiar jednego ze składników (w tym przypadku analitu) powoduje, że proces opisany równaniem (6) można traktować jako reakcję pseudopierwszego rzędu. Biorąc pod uwagę, że przy dużym nadmiarze analitu stężenie  $[A]$  nie ulega zmianie  $[A] \approx [A]_0$ , gdzie  $[A]_0$  jest stężeniem początkowym, równanie kinetyczne redukuje się do postaci:

$$-\frac{d[R^{+/-}]}{dt} = k_{RA}[A]_0[R^{+/-}] \quad (7)$$

Jeśli początkowe stężenie jonów reakcyjnych wynosi  $[R^{+/-}]_0$ , a czas ich przebywania w reaktorze jonowym jest równy  $t_{res}$ , to stężenie jonów reakcyjnych opuszczających obszar reakcji wynosi:

$$[R^{+/-}] = [R^{+/-}]_0 \exp(-k_{RA}[A]_0 t_{res}) \quad (8)$$

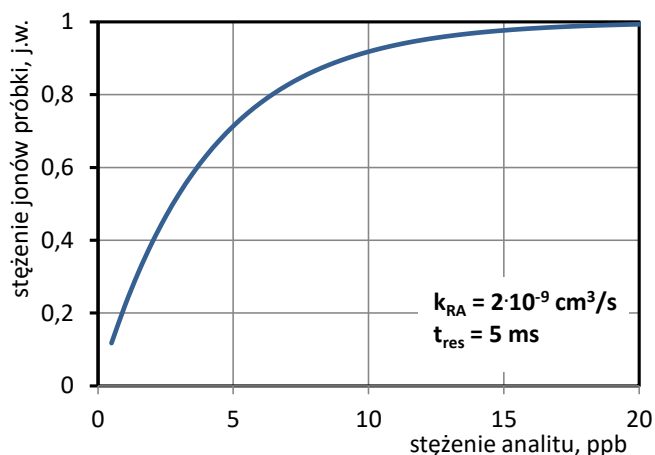
Przyjmując, że gęstość ładunku elektrycznego w obszarze reaktora jonowego jest stała, tzn.:

$$[R^{+/-}] + [B^{+/-}] = const = [R^{+/-}]_0 \quad (9)$$

otrzymujemy ostateczne wyrażenie na stężenie jonów produktu:

$$[B^{+/-}] = [R^{+/-}]_0 (1 - \exp(-k_{RA}[A]_0 t_{res})) \quad (10)$$

Dla typowych warunków panujących w detektorze DT IMS, krzywa kalibracyjna, tj. zależność  $[B^{+/-}] = f([A]_0)$  ma przebieg zbliżony do przedstawionego na rys. 5.



Rys. 5. Zależność stężenia produktów jonowych od stężenia analitu dla typowych warunków w DT IMS.

Maksymalna ilość wytworzonych jonów produktu ograniczona jest przez początkową ilość jonów reakcyjnych znajdujących się w reaktorze jonowym. Po zużyciu wszystkich jonów reakcyjnych, dalszy przyrost stężenia analitu nie powoduje przyrostu sygnału detektora. Jest to przyczyną ograniczenia liniowego zakresu dynamicznego detektorów DT IMS. Jednym ze sposobów na zniwelowanie tego zjawiska jest zwiększenie intensywności jonizacji pierwotnej. Metoda ta przynosi jednak najczęściej równoczesne zmniejszenie zdolności rozdzielczej detektora.

W zależności od użytego gazu nośnego mechanizmy jonizacji mogą się od siebie różnić, a powstające w takich procesach produkty jonowe mogą być zjonizowanymi cząsteczkami analitu bądź fragmentarycznymi produktami jonowymi powstałymi na skutek dysocjacji wiązań w cząsteczkach analitu. Szczególnym przypadkiem jest wykorzystanie azotu lub któregoś z gazów szlachetnych jako gazu nośnego w ujemnym trybie pracy detektorów IMS. Jonizacja takich gazów prowadzi do wytworzenia swobodnych elektronów, które w krótkim czasie po utworzeniu ulegają termalizacji, czyli osiągają energię odpowiadającą równowadze termodynamicznej. Jonizacja w tym przypadku nie zachodzi na drodze reakcji jonowo-cząsteczkowych. Możliwe są natomiast procesy wychwytu elektronów, które prowadzą do utworzenia jonów ujemnych.

W związku z tym, że niniejsza praca poświęcona jest mechanizmom jonizacji w trybie ujemnym IMS, większość rozważań w kolejnych częściach pracy została poświęcona opisowi procesów zachodzących w polaryzacji ujemnej. Jonizacja chemiczna w trybie dodatnim jest przedstawiona w kolejnym podrozdziale w zwięzłej formie. W celu uzyskania większej przejrzystości, opis zjawisk zachodzących w procesach jonizacji chemicznej w trybie ujemnym został podzielony na dwie części. Dotyczą one osobno jonizacji poprzez wychwyty

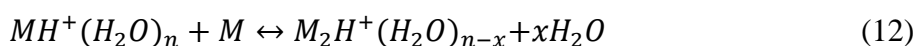
elektronów oraz tworzenia jonów ujemnych w reakcjach jonowo-cząsteczkowych. Taki podział jest uzasadniony tym, że w przypadku tych dwóch form jonizacji stosuje się odmienną terminologię i różne opisy teoretyczne zjawisk.

### 2.3.1. Jonizacja chemiczna w trybie dodatnim

Jonizacja chemiczna w trybie dodatnim w IMS jest najczęściej postrzegana jako efekt oddziaływań między jonami hydroniowymi i cząsteczkami analitu. Zazwyczaj ta interakcja obejmuje przeniesienie protonu z jonu hydroniowego  $H^+(H_2O)_n$  do cząsteczki obojętnej  $M$  opisane równaniem.



Jon zlepkowy  $MH^+(H_2O)_n$  powstaje w stanie wzbudzonym, a jego stabilizacja może nastąpić na drodze zderzeń z cząsteczkami otaczającego gazu lub innymi cząsteczkami analitu, co w następstwie prowadzi do odłączenia obojętnych fragmentów (cząsteczek wody). Stopień uwodnienia  $x$  zależy od temperatury i wilgotności gazu. Protonowana cząsteczka analitu (zwana jonom monomerowym lub monomerem) bardzo często ulega reakcji asocjacji:

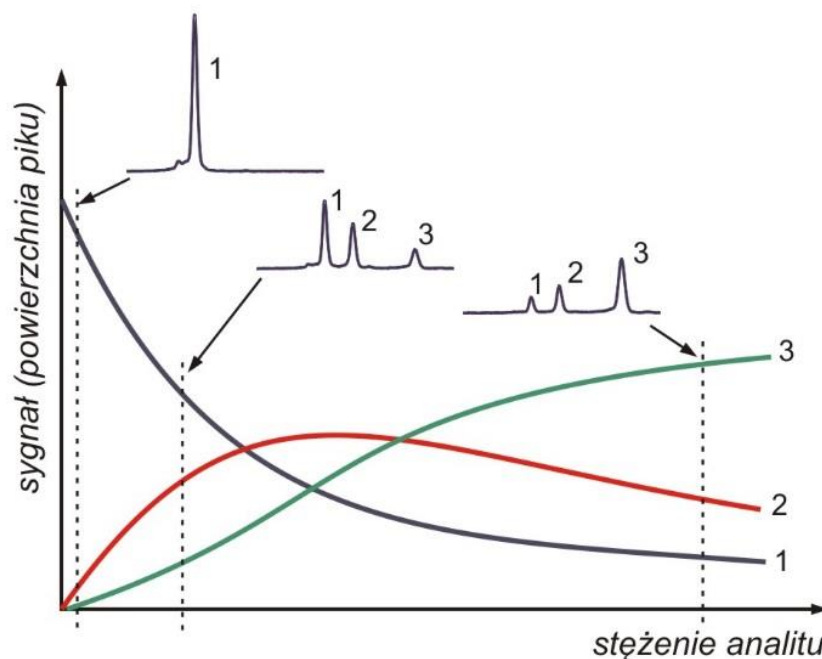


Utworzony w taki sposób produkt jonowy nazywany jest dimerem i występuje najczęściej przy wyższych stężeniach analitu, gdy zderzenie jonu monomerowego z cząsteczką analitu jest bardziej prawdopodobne. Wraz z rosnącym stężeniem analitu w reaktorze jonowym najpierw pojawia się pik pochodzący od monomeru, a następnie pik dimeru, którego wzrost odbywa się kosztem sygnału od jonów reakcyjnych i jonów monomeru. Przy odpowiednio dużych stężeniach w widmie widoczne są tylko jony zbudowane z molekuł próbki. Schemat ten jest charakterystyczny dla takich grup związków jak estry, ketony, alkohole, aminy oraz fosforowane związki organiczne. Przy spadku stężenia analitu zmiany intensywności pików w widmie czasów dryftu przebiegają odwrotnie: najpierw zanika pik dimeru, chwilowo zwiększa się intensywność monomeru, który następnie zanika z jednoczesnym odradzaniem się jonów reakcyjnych. Zależność sygnału generowanego przez poszczególne rodzaje jonów od stężenia analitu pokazano na rys. 6.

Ważnym parametrem z punktu widzenia efektywności jonizacji chemicznej w trybie dodatnim jest powinowactwo protonowe (PA – *Proton Affinity*). W przypadku związków o stosunkowo wysokiej wartości PA ( $> 840 \text{ kJmol}^{-1}$  [44]), np.: amoniaku [45], amin [46] i związków fosforoorganicznych [47], wydajność jonizacji jest bardzo wysoka i nie zależy od



wartości PA. W takim przypadku stężenie wytworzonych jonów określone jest poprzez kinetykę procesu opisaną poprzez tzw. zderzeniową stałą szybkości reakcji. Wydajność jonizacji związków o niższym PA, takich jak alkohole i związki aromatyczne w dużym stopniu zależy od wartości PA, a proces tworzenia produktów jonowych jest procesem o charakterze termodynamicznym [48].



Rys. 6. Najczęściej obserwowana zależność sygnału generowanego przez poszczególne jony od stężenia analitu w dodatnim trybie pracy DT IMS (oznaczenia: 1 – reakcyjne jony hydroniowe, 2 – protonowane cząsteczki analitu, 3 – jony dimerowe).

Dla przebiegu jonizacji chemicznej ważne jest porównanie wartości PA cząsteczki obojętnej  $M$  z PA zasady  $B$  wchodzącej w skład protonującego jonu  $[BH]^+$ . Transfer protonu może nastąpić, jeżeli proces będzie miał charakter egzotermiczny, tj. jeśli  $PA(B) < PA(M)$ . Energia reakcji jest rozdzielana pomiędzy stopnie swobody analizowanego jonu  $[M+H]^+$ . Przykładowe wartości PA dla wybranych związków zostały zestawione w tabeli 1.

W zależności od użytego gazu reakcyjnego i rodzaju jonizowanej cząsteczki możliwe są różne mechanizmy jonizacji. W polaryzacji dodatniej jonizacji chemicznej wyróżnia się cztery główne typy reakcji. Pierwszą z nich jest wspomniane wcześniej przeniesienie protonu (13) [49-51].

Tabela 1. Powinowactwo protonowe (PA) dla wybranych związków [48].

Cząsteczka	Powinowactwo protonowe [kJmol <sup>-1</sup> ]
Tlen (O <sub>2</sub> )	409.2
Dwutlenek azotu (NO <sub>2</sub> )	583.7
Kwas chlorowodorowy (HCl)	564.3
Tlenek węgla (CO)	600.0
Woda (H <sub>2</sub> O)	684.1
Benzen (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	746.0
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	746.4
Aceton (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	804.2
Amoniak (NH <sub>3</sub> )	853.1

Addycja elektrofilowa (14) jest charakterystyczna dla jonów reakcyjnych  $NH_4^+$  [52]. Typowym mechanizmem dla alkoholi alifatycznych jest przeniesienie anionu (15) [53]. Czwartym mechanizmem jest wymiana ładunku (16) umożliwiającą wytworzenie jonów fragmentarycznych o niskiej energii wewnętrznej [54-56].

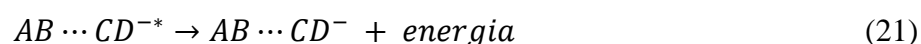
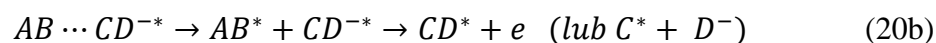
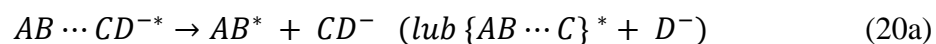


### 2.3.2. Tworzenie jonów ujemnych poprzez wychwytywanie elektronów

#### Rezonansowy wychwytywanie elektronów

Tworzenie ujemnych jonów cząsteczkowych i fragmentarycznych następuje w procesach dysocjacyjnych i niedysocjacyjnych w wyniku zderzeń cząsteczek obojętnych z elektronami swobodnymi o niskich energiach (< 20 eV).

Wychwytywanie elektronu o niskiej energii przez wieloatomową cząsteczkę  $AB\cdots CD$  w podstawowym stanie elektronowym i na najniższym poziomie oscylacyjnym, tworzy jon przejściowy  $AB\cdots CD^{\bar{*}}$  w stanie podstawowym, lub wzbudzonym (17). Efektywność tego procesu definiowana jest przez wartość przekroju czynnego  $\sigma_c$  cząsteczki  $AB\cdots CD$  na wychwytywanie elektronu. Pierwotny proces przyłączania elektronu i następujące po nim drogi rozpadu jonu przejściowego  $AB\cdots CD^{\bar{*}}$  zostały sklasyfikowane przez Christophorou [57] w 1980 roku. Występujące przejścia można opisać za pomocą równań:

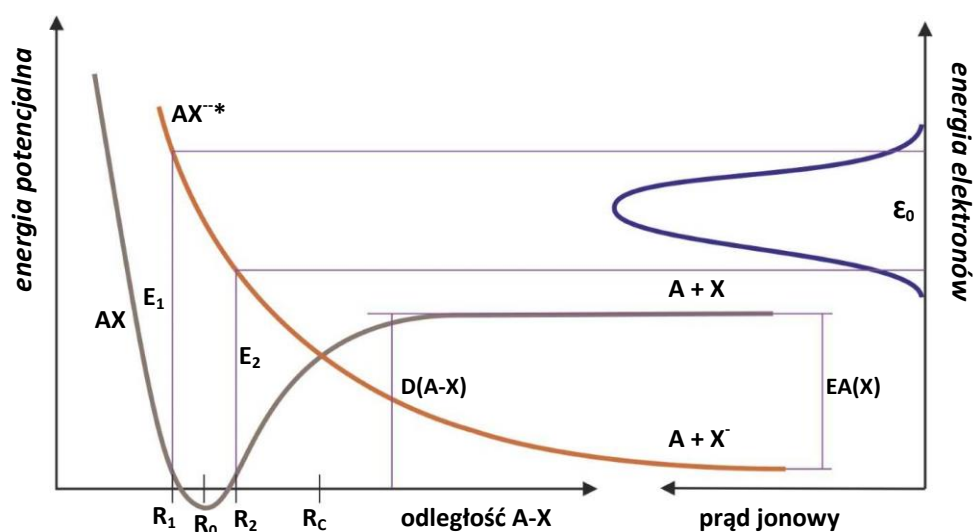


Równania (18) i (19) opisują odpowiednio pośrednie elastyczne i nieelastyczne rozproszenie elektronów. Reakcja (20a) jest wychwytem dysocjacyjnym z wytworzeniem stabilnych fragmentarycznych produktów jonowych. Reakcja (20b) jest procesem, w którym powstaje metastabilny jon przejściowy ulegający następnie samoistnemu odłączeniu elektronu lub/i autodysocjacji. Wytworzenie macierzystego jonu zachodzi w procesie asocjacyjnym, który jest opisany równaniem (21). Proces ten jest możliwy jeśli powinowactwo elektronowe EA (EA – *Electron Affinity*) cząsteczki ( $AB \cdots CD$ ) ma wartość dodatnią, a nadmiarowa energia jaką zyskuje cząsteczka przez przyłączenie elektronu zostaje wytracona w trakcie zderzeń z cząsteczkami otoczenia.

Analiza procesów wychwytu elektronów opiera się na założeniu, że ruchy jądrowe i elektronowe w cząsteczkach są rozdzielone (przybliżenie Born'a – Oppenheimer'a). Dodatkowo stosowana jest zasada Franck'a – Condon'a, która dopuszcza jedynie przejścia elektronowe pomiędzy krzywymi energii potencjalnej bez zmiany położenia jąder atomowych. Dla uproszczenia w dalszym opisie użyty został symbol cząsteczki AX składającej się z rdzenia A oraz atomu lub grupy atomów X, tworzących w procesie jonizacji jon fragmentaryczny  $X^-$ . Proces dysocjacyjny rozpatrywany jest jako zjawisko przebiegające w dwóch etapach, zgodnie ze wspomnianą wcześniej regułą Franck'a – Condon'a. W pierwszym etapie elektrony o odpowiedniej wartości energii są wychwytywane przez cząsteczkę obojętną, bez zmiany położenia i prędkości jąder atomowych. Powstający w ten sposób jon przejściowy  $AX^{-*}$  dysocjuje na końcowe produkty A i  $X^-$ . Położenie i kształt krzywej energii potencjalnej jonu przejściowego  $AX^{-*}$  względem krzywej energii

potencjalnej cząsteczki obojętnej  $AX$  warunkuje przebieg procesu następującego po pierwotnym przyłączeniu elektronu.

Na rys. 7 został schematycznie przedstawiony przypadek, w którym jedna cząsteczka może wziąć udział w obydwu rodzajach procesów, zarówno dysocjacyjnym jak i bez dysocjacji. Z przebiegu krzywych energii potencjalnej można bezpośrednio uzyskać informacje na temat optymalnej energii elektronu dla każdego z procesów, jak również o wartości przekrojów czynnych dla rozpatrywanych cząsteczek.



Rys. 7. Schemat powstawania jonu przejściowego  $AX^{*-}$  i jego dysocjacji.

Dla wielu związków chemicznych wychwytywanie elektronów, któremu towarzyszy wytworzenie jonu fragmentarycznego, może zajść dla szerokiego zakresu energii elektronów (0 do 20 eV). Zakres energetyczny, przy którym może wystąpić proces asocjacyjny (proces niedysocjacyjny) jest znacznie mniejszy i obejmuje energie od zera do ułamka elektronowolta. W porównaniu do liczby substancji, które mogą ulec dysocjacyjnemu wychwytywowaniu elektronów, liczba substancji tworzących jon cząsteczkowy w procesie asocjacyjnym jest bardzo mała [58-60]. W dużej części przypadków wytworzenie ujemnego przejściowego jonu występuje dla niskich energii (dla elektronów termicznych,  $\epsilon < 0.1$  eV). Dodatkowo wartość  $EA$  dla danej cząsteczki musi być dodatnia, a jon przejściowy powstający w pierwotnym procesie musi ulec stabilizacji, często przez zderzenia z inną cząsteczką. Wychwytywanie dysocjacyjne nie wymaga stabilizacji przez zderzenia. Nadmiarowa energia wynikająca z reakcji wychwytywania może być przekształcona w energię kinetyczną rozpadu

lub/i wzbudzenie elektronowe powstałych fragmentów. W przypadku złożonych cząsteczek analiza energii kinetycznej jest bardziej skomplikowana ze względu na wartość energii wewnętrznej wytworzonych fragmentów.

Podsumowując, dla energii elektronów osiąganych w detektorach IMS, ujemnie naładowane produkty jonowe mogą powstać w wyniku dwóch mechanizmów wychwytu elektronów:

- a) niedysocjacyjnego (asocjacyjnego) wychwytu elektronów (elektrony termiczne,  $\varepsilon < 0.1$  eV):



- b) dysocjacyjnego wychwytu elektronów ( $\varepsilon = 0 - 25$  eV):



Nierezonansowy wychwyt elektronów polega na wytworzeniu pary jonów o przeciwnych znakach. Aby możliwe było jego wystąpienie, energia elektronów swobodnych wychwytywanych przez cząsteczkę obojętną musi mieć wartość wyższą niż 20 eV. Formowanie par jonowych zachodzi według równania:



W związku z wartościami energii elektronów osiąganymi w IMS, rezonansowy wychwyt elektronów jest jedynym mechanizmem tworzenia produktów jonowych. Wytworzenie par jonów w procesie opisanym równaniem (24) jest niemożliwe.

Model kinetyczny, opierający się na krzywych energii potencjalnej cząsteczki obojętnej i powstających w procesie wychwytu jonów cząsteczkowych i/lub jonów fragmentarycznych, pozwala również na wyznaczenie takich parametrów jak powinowactwo elektronowe, przekrój czynny i stała szybkości wychwytu. Parametry te mają duże znaczenie dla wyjaśnienia przebiegu zjawisk jonizacji, a także dla oceny możliwości skutecznej detekcji różnych analitów. Poniżej przedstawione zostały najważniejsze informacje dotyczące tych parametrów.

#### Powinowactwo elektronowe

Powinowactwo elektronowe jest wielkością charakteryzującą zdolność cząsteczki (lub atomu) do przyłączenia elektronu i wytworzenia jonu ujemnego. Energia wydzielająca się w wyniku tego procesu jest miarą ilościową  $EA$ . W przypadku wychwytu asocjacyjnego  $EA$  odpowiada ujemnej wartości entalpii tego procesu:

$$EA(AX) = -\Delta H_{min} \quad (25)$$

Jeżeli wychwyt elektronu ma charakter dysocjacyjny, to entalpia zawiera również składniki związane z formowaniem fragmentów, jonów i cząsteczek:

$$\Delta H_{min} = \Delta H_f(A^-) + \Delta H_f(BX) - \Delta H_f(AX) \quad (26)$$

Dane na temat wartości EA są publikowane od wielu lat, lecz nadal nie są kompletne, dlatego też nawet w dzisiejszych czasach zespoły badawcze zajmują się ich eksperymentalnym wyznaczaniem. Wartości EA zostały uzyskane za pomocą ECD i innych metod m.in. dla O<sub>2</sub> [61], SF<sub>6</sub> [62], nitrotoluenu [63] i wielu innych substancji [64-66]. Wartości EA zmierzone różnymi metodami przez kilka zespołów badawczych, a także dane obliczone teoretycznie (w większości z wykorzystaniem modelu kinetycznego) dla wybranych związków zostały zebrane w tabeli 2.

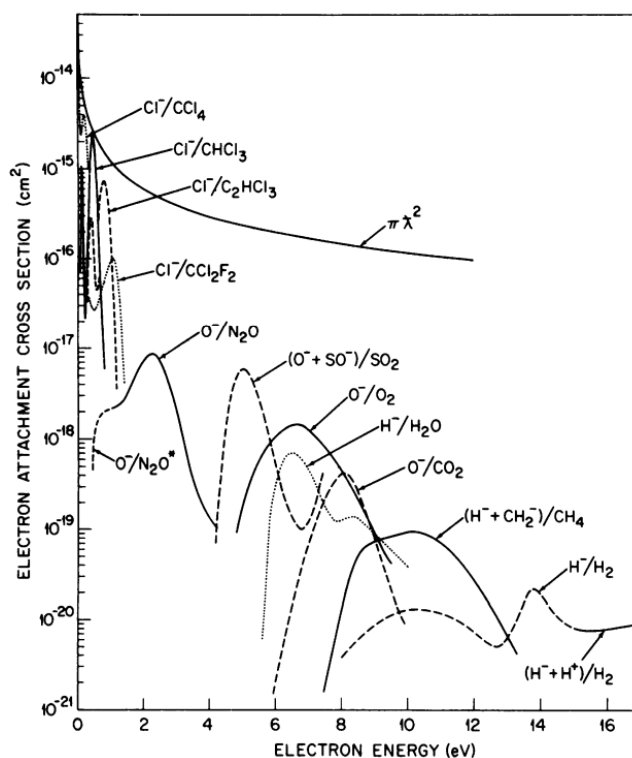
Tabela 2. Wartości powinowactwa elektronowego dla wybranych związków chemicznych.

Cząsteczka	Powinowactwo elektronowe [eV]
Tlen (O <sub>2</sub> )	0.045 [67]
Tlenek azotu (NO)	0.026 [68]
Ditlenek azotu (NO <sub>2</sub> )	2.273 [69]
Chlor (Cl <sub>2</sub> )	2.350 [70]
Brom (Br <sub>2</sub> )	2.530 [70]
Sześćciofluorek siarki (SF <sub>6</sub> )	1.030 [71]
Tetrachlorometan (CCl <sub>4</sub> )	2.000 [72]
Trinitrotoluen (TNT)	0.600 [73]
Benzen (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	-0.700 [74]
p-Benzochinon (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	1.860 [75]

### Przekrój czynny na wychwyt elektronów

Podstawą analizy ilościowej w metodach wykorzystujących wychwyt elektronów jest teoretyczne lub eksperymentalne wyznaczenie przekroju czynnego na zderzenia z elektronami prowadzące do ich przyłączenia do cząsteczki. Przekrój czynny jest wielkością fizyczną stosowaną w statystycznym opisie zderzeń cząsteczek lub innych obiektów i określa prawdopodobieństwo zajścia danego procesu. W przypadku wychwytu elektronów wielkość ta zdefiniowana jest jako pole powierzchni, mierzone na płaszczyźnie prostopadłej do kierunku ruchu, w które elektron musi uderzyć, tak aby doszło do wychwytu. Rozważania teoretyczne, prowadzone od wielu lat, pozwoliły na obliczenie wartości przekrojów czynnych

z użyciem różnych metod. Przez długi czas najczęściej stosowanymi metodami były: model zmodyfikowanego przekroju czynnego Motta połączony z modelem Bethe’go (BEB – *Binary-Encounter-Bethe*) [76-78], formalizm Deutsh’a i Mark’a (DM) [79], oraz zmodyfikowana metoda addytywności (MAR – *Modified Additivity Rule*) [79]. Większość obliczeń dotyczyła elektronów o energii powyżej 10 eV. Metody te były stosowane, z większą lub mniejszą skutecznością, do wyznaczania przekrojów czynnych dla atomów, cząsteczek, jonów oraz różnego rodzaju fragmentów [80-82]. Wyniki uzyskane poprzez modelowanie procesu jonizacji przez wychwyt elektronów metodami numerycznymi są porównywane z wartościami przekrojów czynnych otrzymanymi eksperymentalnie. Doświadczalne wartości całkowitego przekroju czynnego na oddziaływanie z elektronami przedstawiane są jako suma częściowych przekrojów czynnych otrzymanych jako sygnał pochodzący od wytworzonych jonów cząsteczkowych i fragmentarycznych identyfikowanych za pomocą spektrometru masowego [83]. Najbardziej znany wykres zależności przekrojów czynnych na wychwyt dysocjacyjny od energii elektronów dla substancji chloroorganicznych oraz N<sub>2</sub>O i SO<sub>2</sub> został przedstawiony przez Christophorou (rys. 8) [57].



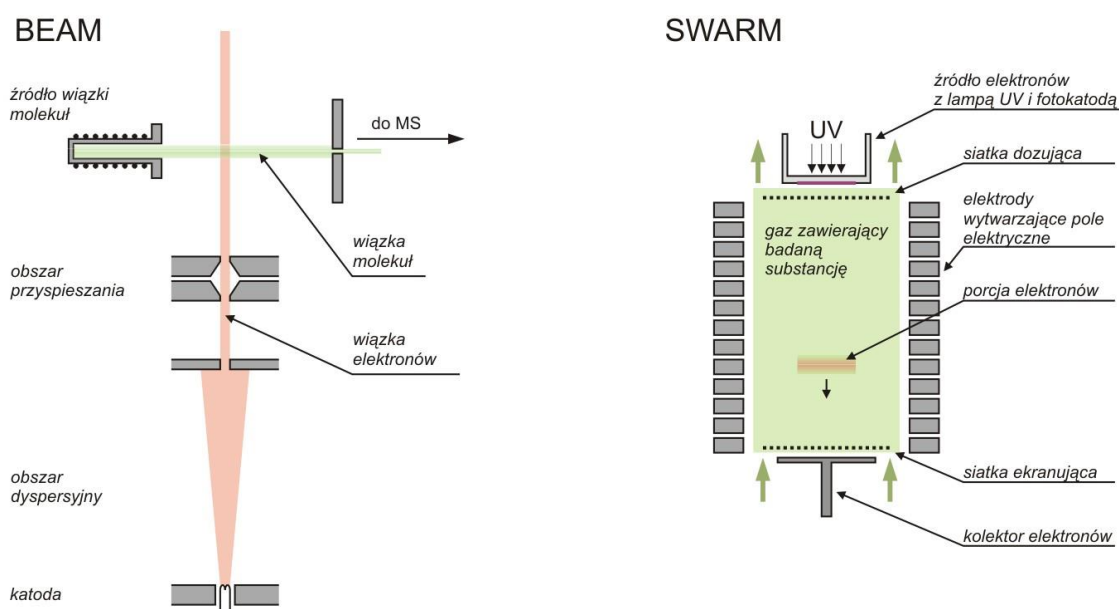
Rys. 8. Zależność przekroju czynnego na wychwyt dysocjacyjny od energii elektronów dla wybranych związków chemicznych [57].

### Stała szybkości reakcji wychwytu elektronów

Stała szybkości reakcji  $k$ , będąca współczynnikiem proporcjonalności między szybkością zmian stężenia produktu reakcji, a iloczynem stężeń reagentów, opisuje również reakcję wychwytu elektronów. Szybkość reakcji wychwytu elektronów może zostać zapisana jako:

$$\frac{d[AX^-]}{dt} = -\frac{d[e]}{dt} = k[AX][e] \quad (27)$$

gdzie  $[e]$  i  $[AX]$  są odpowiednio stężeniami elektronów i cząsteczek obojętnych badanej substancji, natomiast  $t$  jest czasem. Równanie (27) odpowiada procesowi asocjacyjnemu. W przypadku wychwytu o charakterze dysocjacyjnym stężenie powstających jonów zapisane jako  $[AX^-]$  należy zastąpić stężeniem jonu fragmentarycznego  $[X^-]$ .



Rys. 9. Schematy układów pomiarowych stosowanych w metodach BEAM i SWARM (na podstawie [93] i [94]).

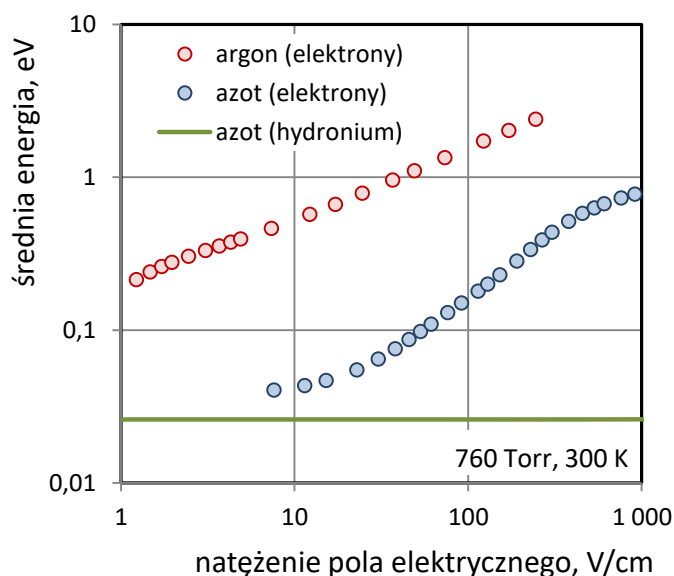
Oprócz metod teoretycznych opierających się na analizie krzywych energii potencjalnej, istnieją metody eksperymentalne, które pozwalają na precyzyjne wyznaczenie przekroju czynnego na wychwyty elektronów i stałej szybkości wychwytu elektronów. Najbardziej rozpowszechnionymi metodami doświadczalnymi są: metoda skrzyżowanych wiązek elektron – cząsteczka (BEAM) oraz metoda wykorzystująca oddziaływanie roju (chmury) elektronów z cząsteczkami w gazie (SWARM) [84-89]. Metoda BEAM, w której wykorzystywana jest



komora wychwytu elektronów polega na jonizowaniu analitu elektronami o określonej energii (rozdzielczość około 0.2 eV) i pomiarze sygnału pochodzącego od powstałych produktów jonowych za pomocą spektrometru mas [90,91]. Jedną z substancji stosowanych w tej metodzie jako substancja wzorcowa jest heksafluorek siarki. W metodzie SWARM mierzony jest wpływ zawartości badanej substancji na mierzony dynamicznie prąd elektronowy przy impulsowym wprowadzaniu do gazu porcji elektronów [92].

#### Specyfika wychwytu elektronów w spektrometrii ruchliwości jonów

Jeśli gazem nośnym w spektrometrze ruchliwości jonów jest azot, to w wyniku jego jonizacji wytwarzane są elektrony swobodne. Jak wspomniano w p. 2.1.1, ruch elektronów w gazie charakteryzuje się nieliniową zależnością prędkości dryftu od natężenia pola elektrycznego co powoduje, że pojęcie ruchliwości może być stosowane jedynie dla bardzo słabych pól. Ta właściwość odróżnia transport elektronów od przenoszenia chmur jonowych, dla których proporcjonalność prędkości dryftu i natężenia pola elektrycznego zachowana jest dla ok. 100-krotnie szerszego zakresu natężeń pola. Drugą specyficzną cechą charakteryzującą dryft elektronów jest to, że nawet stosunkowo niewielkie pola elektryczne powodują istotny wzrost średniej energii elektronów. Zjawisko to można uzasadnić w oparciu o bilans energii i pędu dla sprężystych zderzeń elektronów z cząsteczkami gazu dryftowego. Elektrony, jako obiekty o małej masie tracą w zderzeniach niewielką część energii, co powoduje szybkie zwiększanie się ich energii w polu elektrycznym. Dzieje się tak, aż do momentu, w którym elektrony zaczynają brać udział w zderzeniach niesprężystych. Zależności wyznaczonych doświadczalnie średnich energii elektronów w argonie i azocie od natężenia pola elektrycznego [95] przedstawiono na rys. 10. Dla porównania na tym samym rysunku zamieszczono teoretyczną zależność energii średniej od natężenia pola dla jonów hydroniowych w azocie. Wartości energii jonów hydroniowych wyznaczono w oparciu o temperaturę efektywną obliczoną za pomocą równań zamieszczonych w pracy Kryłowa [96]. Łatwo można zauważyć, że w niezbyt silne pola elektryczne ( $E < 1000 \text{ Vcm}^{-1}$ ) nie wpływają na wartość średniej energii kinetycznej jonów.



Rys. 10. Doświadczalna zależność średniej energii elektronów od natężenia pola elektrycznego dla argonu i azotu (według [95]). Średnie energie jonów hydroniowych wyznaczone teoretycznie na podstawie temperatury efektywnej [96].

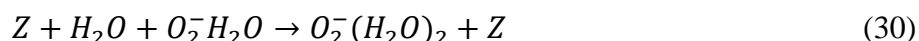
Zależność energii elektronów od natężenia pola elektrycznego ma ogromne znaczenie dla przebiegu wychwytu elektronów. Przekrój czynny na ten proces zależy silnie od energii (rys. 7), przy czym dla wielu związków maksymalne wydajności jonizacji osiągnęte są dla bardzo niskich energii. Reaktory jonowe (sekcje reakcyjne) w DT IMS są obszarami, w których występuje pole elektryczne służące do przenoszenia jonów (lub elektronów) od obszaru jonizacji pierwotnej do siatki dozującej. Wartość natężenia tego pola wynosi od 200 do 500 V/cm, czemu odpowiada średnia energia elektronów od 0.3 do 0.6 eV. Są to wartości znacznie przewyższające energie termiczne. Spangler i Lawless [97] wskazali na zasadniczą różnicę w czułości DT IMS i detektora wychwytu elektronów (ECD) dla różnych związków chemicznych. Nitrobenzen, dla którego maksimum przekroju czynnego na wychwytywanie elektronów odpowiada ok. 0.03 eV jest doskonale wykrywany za pomocą impulsowego ECD, gdzie występują elektrony termiczne. W przypadku chlorobenzenu znacznie lepsze warunki detekcji panują w DT IMS przy energiach elektronów rzędu 0.5 eV.

### 2.3.3. Tworzenie jonów ujemnych poprzez reakcje jonowo – cząsteczkowe

Najczęściej stosowanym gazem nośnym w IMS jest powietrze. Wynika to z zakresu zastosowań tej techniki analitycznej. Elektrony wytworzone w wyniku jonizacji pierwotnej w powietrzu są natychmiast wychwytywane przez cząsteczki tlenu. W ten sposób powstają

jony reakcyjne o ujemnym ładunku, które potem biorą udział w reakcjach jonowo-cząsteczkowych prowadzących do powstania ujemnych jonów próbki.

Elektrony emitowane ze źródła promieniotwórczego mogą zjonizować cząsteczkę tlenu w procesach zderzeń trójciałowych.



Z może być cząsteczką obojętną obecną w otoczeniu, np. cząsteczką azotu. Uwodniony jon tlenowy jest dominującym jonem reakcyjnym w polaryzacji ujemnej w spektrometrii ruchliwości jonów z użyciem powietrza jako gazu nośnego. Oprócz tych jonów występują również jony  $CO_3^-$ ,  $O_2^- \cdot CO_2$ ,  $NO_2^-$  [98-100].

W trybie ujemnym IMS występuje kilka rodzajów reakcji jonowo-cząsteczkowych prowadzących do powstawania produktów jonowych charakterystycznych dla składników analizowanej próbki. Najczęściej wymieniane są cztery typy takich reakcji. Poniżej opisane są one za pomocą równań ogólnych nieuwzględniających rodzaju jonów reakcyjnych.

- 1) Reakcja przekazania ładunku, która polega na przeniesieniu elektronu z jonu reakcyjnego do obojętnej cząsteczki analitu. Reakcja ta może mieć charakter niedysocjacyjny lub dysocjacyjny:



$AX$  oznacza cząsteczkę analitu a  $R^-$  ujemny jon reakcyjny. W zależności od charakteru procesu powstaje zjonizowana cząsteczka  $AX^-$  (proces bez dysocjacji) lub obojętny fragment  $A$  i jon fragmentaryczny  $A^-$ .

- 2) Reakcja przekazania protonu, w której proton odrywany jest od cząsteczki analitu  $AH$ :



- 3) Podstawienie nukleofilowe:



W wyniku reakcji powstają jon  $A^-$  oraz obojętny produkt  $RX$  zbudowany z jonu reakcyjnego i fragmentu cząsteczki analitu.

4) Tworzenie zlepków jonowych:



W procesie takim powstaje produkt jonowy, który łączy w swojej strukturze jon reakcyjny i cząsteczkę analitu.

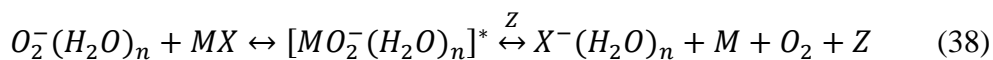
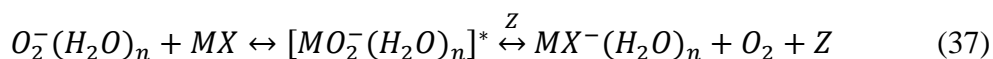
Reakcje przekazania ładunku (31) i (32), podobnie jak oddziaływanie elektronów z cząsteczkami obojętnymi, mają przebieg zależny od wartości powinowactwa elektronowego. Badania mechanizmów tych reakcji były wykonane dla halogenopochodnych związków aromatycznych [101] oraz nitrotoluenów [102]. Wykazano, że związki halogenopochodne biorą udział w procesach dysocjacyjnych, natomiast nitrotolueny ulegają pierwotnie asocjacyjnemu przekazaniu ładunku, a następnie fragmentacji z wytworzeniem jonu  $NO_2^-$ .

Zmiana entalpii dla reakcji przekazania protonu (33) jest powiązana z energią dysocjacji wiązań, a także wartością  $EA$ .

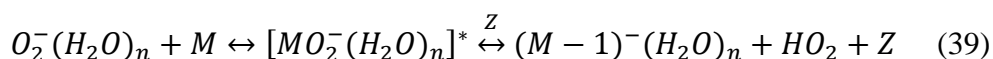
$$\Delta H = D(A-H) - EA(A) - D(R-H) + EA(R) \quad (36)$$

Wartości powinowactwa elektronowego fragmentów  $A$  i  $R$  opisane zostały oznaczone jako  $EA(A)$  i  $EA(R)$ , a energie dysocjacji wiązań w cząsteczkach  $AH$  i  $RH$  poprzez  $D(A-H)$  oraz  $D(R-H)$ . Przekazanie protonu może nastąpić pomiędzy cząsteczką związku, oraz zjonizowaną formą związku o niższym powinowactwie elektronowym.

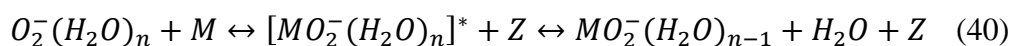
W powstawaniu zlepków jonowych biorą udział cząsteczki mające tendencję do tworzenia stosunkowo słabych wiązań z jonami. Ten typ reakcji występuje przede wszystkim w niższych temperaturach. Najlepiej znanym przykładem tworzenia zlepków są reakcje zachodzące między jonami tlenowymi i wodą (29,30) prowadzące do powstawania uwodnionych ujemnych jonów reakcyjnych. Inne jony ujemne (m.in. chlorkowe) mogą również przyłączać się do obojętnych cząsteczek tworząc charakterystyczne produkty jonowe. O ile dla trybu dodatniego, dominującym mechanizmem jonizacji jest przekazanie protonu, o tyle dla polaryzacji ujemnej najczęściej występuje przekazanie ładunku (31,32). W pierwszym etapie tego procesu tworzony jest jon przejściowy, który następnie ulega stabilizacji w zderzeniu z obojętną cząsteczką. Dla uwodnionych jonów tlenowych asocjacyjny lub dysocjacyjny przekaz ładunku następuje zgodnie z równaniami (37) lub (38):



Przejsciowy jon  $[MO_2^-(H_2O)_n]^*$  może również ulec rozpadowi w reakcji przekazania protonu, opisywanej równaniem:



W odpowiednich warunkach jon zlepkowy może przetrwać jako uwodniony addukt tlenowy.



Procesy polegające na utworzeniu jonu przejściowego, a następnie jego fragmentacji odgrywają dużą rolę w zastosowaniu IMS, między innymi w detekcji materiałów wybuchowych [85]. W przypadku większości związków o właściwościach wybuchowych jonizacja zachodzi poprzez przekazanie ładunku, w wyniku którego powstaje jon przejściowy. Jon ten jest nietrwały, a dysocjacja wiązania prowadzi do powstania fragmentarycznego jonu produktu  $NO_2^-$ .

W reakcjach (37 – 40) występują uwodnione jony tlenowe. Istotny wpływ na przebieg tych reakcji ma stopień uwodnienia jonów. Rozważania na temat termodynamiki tych procesów zostały przedstawione przez Borsdorf'a i Mayer'a [103] w pracy poświęconej detekcji związków halogenopochodnych w trybie ujemnym IMS.

Ilość cząsteczek wody, które przyłączone są do jonów  $O_2^-$  zależy od wilgotności gazu nośnego i temperatury. Proporcje pomiędzy stężeniami jonów o różnym stopniu uwodnienia mogą zostać określone na podstawie rozważań termodynamicznych opierających się na wartościach zmian energii swobodnej obliczanej na podstawie entalpii i entropii procesu uwodnienia [103]. Względne udziały poszczególnych uwodnionych form jonów  $O_2^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  oraz  $I^-$  zostały zestawione w tabeli 3 [103]. Ogólnie można stwierdzić, że stopień uwodnienia jonów rośnie wraz ze spadkiem temperatury oraz ze wzrostem wilgotności.

Zwiększenie wilgotności i obniżenie temperatury zmniejsza efektywność jonizacji zachodzącej na drodze reakcji dysocjacyjnego przekazania ładunku. Jest to związane z niższą

reaktywnością jonów o wysokim stopniu uwodnienia. Borsdorf i Mayer [103] w swojej pracy proponują zależność eksponencjalną między intensywnością sygnału, a temperaturą:

$$I(T) = I_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (41)$$

W powyższym równaniu  $E_A$  oznacza energię aktywacji, a  $k_B$  jest stałą Boltzmanna. Maksymalna intensywność sygnału  $I_0$  zależy od stężenia analitu oraz od parametrów konstrukcyjnych detektora. Należy uznać, iż jest to przybliżony sposób opisu, nieuwzględniający różnych stopni uwodnienia jonów.

Tabela 3. Stopień uwodnienia jonów obliczony dla ciśnienia cząstkowego wody równego 15 ppm [103].

Temperatura	Procentowy udział jonów o stopniu uwodnienia n			
	n=0	n=1	n=2	n=3
$O_2^-(H_2O)_n$				
50 °C	0	2	78	21
90 °C	0	10	90	6
$F^-(H_2O)_n$				
60 °C	0	2	65	3
90 °C	0	8	84	8
$Cl^-(H_2O)_n$				
60 °C	30	65	5	0
90 °C	70	29	1	0
$Br^-(H_2O)_n$				
60 °C	79	20	1	0
90 °C	95	5	0	0
$I^-(H_2O)_n$				
60 °C	95	5	0	0
90 °C	98	2	0	0

Jonizacja związków halogenopochodnych poprzez dysocjacyjne przekazanie ładunku prowadzi do utworzenia jonów fluorkowych, chlorkowych, bromkowych lub jodkowych. Podobnie jak w przypadku  $O_2^-$ , w obecności pary wodnej w gazie nośnym, jony te również są uwodnione. Względny udział poszczególnych uwodnionych form jonów został przedstawiony w tabeli 3. Jak można łatwo zauważyć stopień uwodnienia dość silnie zależy od rodzaju atomu halogenu tworzącego rdzeń jonu. Im większa masa atomu halogenu, tym mniejszy średni stopień uwodnienia w danej temperaturze. Zróżnicowany stopień uwodnienia wpływa na ruchliwość tych jonów, a tym samym na położenie pików od nich pochodzących na widmie czasów dryftu.

## 2.4. Przegląd zastosowań spektrometrii ruchliwości jonów w trybie ujemnym

Na przełomie lat 70. i 80. XX wieku w instytutach badawczych, uczelniach i firmach prywatnych rozpoczęto szerokie badania dotyczące IMS. Ich ostatecznym celem było opracowanie przyrządów, które charakteryzowałyby się niskimi granicami wykrywalności, stosunkowo dobrą selektywnością oraz możliwością miniaturyzacji. Od tego czasu technologia IMS została ulepszona, a nowoczesne urządzenia IMS stały się przenośne [104]. Mobilność przyrządów opartych o technologię IMS znacznie poszerzyła zakres ich zastosowań i zaczęły być one szeroko wykorzystywane nie tylko w laboratorium, ale także w analizach prowadzonych *in-situ*.

Wysoka czułość przyrządów IMS dla związków o dużej elektroujemności lub powinowactwie protonowym, szybka odpowiedź i niewielkie rozmiary sprawiły, że przyrządy te stały się idealnym narzędziem detekcji wielu substancji. Lista zastosowań praktycznych detektorów IMS jest bardzo obszerna. Od lat najważniejszymi obszarami zastosowań są wykrywanie substancji określanych jako broń chemiczna [105] oraz detekcja materiałów wybuchowych [106]. Ostatnio pojawiają się nowe dziedziny, w których możliwe jest skuteczne wykorzystanie IMS jako techniki analitycznej. Należą do nich kontrola żywności [107], kontrola czystości powietrza [108], diagnostyka medyczna [109] i wykrywanie narkotyków [110].

Większość analiz prowadzonych za pomocą detektorów IMS opiera się na dodatnim trybie pracy. Wynika to z faktu, że znaczna liczba związków stanowiących potencjalne zanieczyszczenia środowiska, a także istotnych z punktu widzenia bezpieczeństwa charakteryzuje się wysoką wartością PA. W niektórych obszarach zastosowań bardzo ważne jest jednak wykorzystanie ujemnego trybu detekcji. Pozwala on na wykrywanie substancji, o wysokiej wartości EA, które efektywniej jonizowane są w polaryzacji ujemnej niż dodatniej. Tworzenie jonów ujemnych odbywa się zarówno poprzez reakcje jonowo-cząsteczkowe jak i oddziaływania elektronów z cząsteczkami analitu.

Tryb ujemny IMS znalazł zastosowanie m. in. w monitoringu środowiska, wykrywaniu materiałów wybuchowych, technice wojskowej, a także kontroli żywności. W celu zwiększenia przejrzystości przeglądu zastosowań na kilka kategorii.

### 2.4.1. Związki halogenopochodne

Najprostszymi związkami, które mogą być efektywnie wykrywane za pomocą analizatorów opartych na IMS w trybie ujemnym są kwas chlorowodorowy (HCl) i kwas fluorowodorowy (HF). Substancje te są emitowane przez przemysł półprzewodnikowy, w fabrykach ceramiki, przy spalaniu węgla oraz w wyniku wielu innych procesów technologicznych. Ze względu na toksyczność oraz właściwości korozyjne, obecność i stężenie tych substancji w powietrzu muszą być monitorowane w sposób ciągły. Wysokie powinowactwo elektronowe HF i HCl sprawia, że analiza tych substancji w trybie ujemnym IMS zapewnia osiągnięcie odpowiednio niskich progów detekcji [1]. Pewną trudnością występującą przy detekcji tych związków są zbliżone wartości ruchliwości produktów jonowych i jonów reakcyjnych. Rozwiązaniem tego problemu może być posłużenie się gazem nośnym domieszkowanym salicylanem metylu [111] co prowadzi do wytworzenia tzw. alternatywnych jonów reakcyjnych o czasie dryftu znacznie większym niż dla jonów tlenowych.

Zastosowanie analizy w ujemnym trybie IMS może być skutecznie wykorzystane do wykrywania halogenopochodnych anestetyków (izofluranu oraz enfluranu) [112]. Efektywna jonizacja tych związków jest możliwa dzięki tworzeniu jonów zlepkowych według reakcji (35). Względnie trwałe produkty jonowe uzyskuje się w wyniku oddziaływania cząsteczki anestetyka z jonem chlorkowym  $\text{Cl}^-$ . Źródłem tych jonów mogą być chloropochodne węglowodorów. W pracy [112] jako domieszkę służącą do wytwarzania jonów chlorkowych zastosowano heksachloroheksan, który podlega jonizacji dysocjacyjnej zarówno w procesie wychwytu elektronów jak i w reakcji z jonami tlenowymi.

Duża ilość prac dotyczy określenia możliwości użycia detektorów IMS w praktyce analitycznej i wykrywaniu śladowych ilości halogenopochodnych [113,114]. Badania takie obejmują określenie odpowiedzi detektora IMS w zależności od struktury związku zawierającego atom halogenu. Ich przykładem może być praca Borsdorf'a i Mayer'a [115]. Autorzy opisali w niej detekcję chlorowanych związków organicznych ( $\text{R}-\text{Cl}$ ), gdzie R reprezentuje grupę alilową, benzylową, fenylową, alkilową bądź winylową. Obecność tych grup powoduje różnice w sile wiązania  $\text{R}-\text{Cl}$ . Bez względu na tę siłę, wszystkie substancje były jonizowane dysocjacyjnie z wytworzeniem jonu  $\text{Cl}^-$ . Miarą efektywności detekcji była intensywność sygnału pochodzącego od uwodnionych jonów  $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  podzielona przez stężenie analitu. Wartość tego stosunku można określić jako czułość detektora IMS



pracującego w ustalonych warunkach. Wzrastające czułości detektora otrzymano kolejno dla chlorobenzenów, związków winylowych, związków allilowych, związków alkilowych i chlorobenzyli. Stwierdzono również, że dla związków aromatycznych granice wykrywalności zależą od rodzaju i położenia drugiego podstawnika. W przypadku węglowodorów łańcuchowych, czułość detektora rosła wraz ze zwiększaniem liczby atomów węgla.

W jonizacji poprzez wychwytywanie elektronów, większość substancji halogenopochodnych ulega jonizacji w procesach dysocjacyjnych. Oprócz związków, których jonizacja zachodzi z jednoczesną fragmentacją, znana jest też nieliczna grupa substancji, które w warunkach wychwytywania elektronów ulegają jonizacji w procesach asocjacyjnych. Najczęściej wymienianym przykładem takiego związku jest heksafluorek siarki ( $\text{SF}_6$ ). Jak wspomniano w p. 2.3.2. związek ten stosowany jest między innymi w technice BEAM, jako substancja wzorcowa. Podobne zdolności do wychwytywania asocjacyjnego posiada również heksafluorobenzen [116], tetrachlorek etanu [117], tetrachloro-1,4-benzochinon, tetrabromo-1,4-benzochinon oraz tetrafluoro-1,4-benzochinon [118]. Wśród licznych prac opisujących analizę  $\text{SF}_6$  znajdują się również takie, które przedstawiają wykorzystanie do tego celu przyrządów IMS [119].  $\text{SF}_6$  zaliczany jest do gazów, których obecność w atmosferze powoduje absorbowanie promieniowania podczerwonego i powstawanie efektu cieplarnianego. Efekt ten negatywnie wpływa na klimat, środowisko, a także życie człowieka. Oprócz  $\text{SF}_6$  na liście gazów cieplarnianych znajdują się również związki należące do grupy perfluorowanych węglowodorów. Schmidt, Baumbach i Klockow opisali w swojej pracy [120] sposób identyfikacji tych związków (od  $\text{C}_5\text{F}_{12}$  –  $\text{C}_9\text{F}_{20}$ ) z użyciem spektrometru ruchliwości jonów wyposażonego w promieniotwórcze źródło  $\text{Ni}^{63}$ .

#### **2.4.2. Materiały niebezpieczne**

Do kategorii materiałów niebezpiecznych można zaliczyć kilka klas związków. Najważniejszymi z nich są substancje trujące, materiały wybuchowe i toksyczne środki przemysłowe.

Największą toksycznością charakteryzują się związki zaliczane do grupy bojowych środków trujących (BST). Tradycyjnie wyróżniane są dwa główne rodzaje BST: związki oddziałujące na układ nerwowy (BST szeregow G i V) oraz substancje parzące (szereg H) [121,122]. Do szeregów G i V należą przede wszystkim związki fosforoorganiczne. Ze względu na ich bardzo wysokie powinowactwo protonowe (PA) są one doskonale

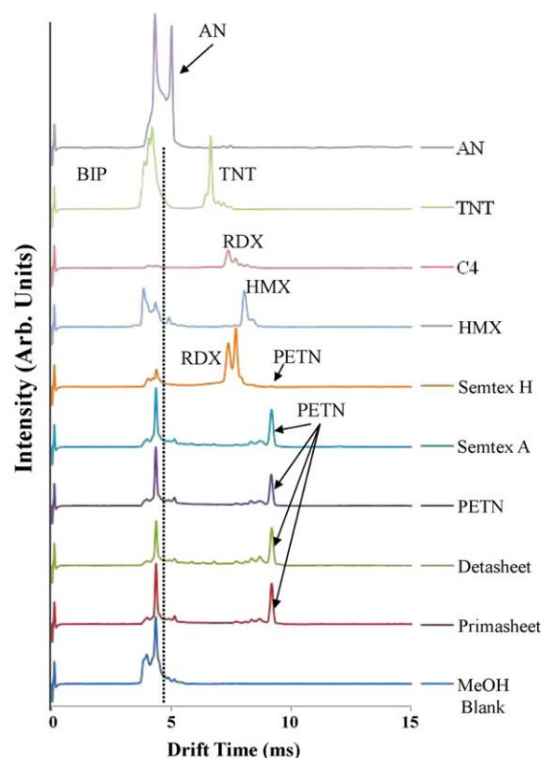
wykrywane w trybie dodatnim IMS. Związki szeregu H charakteryzują się bardzo niskim (PA) ale zawierają w swojej strukturze atom chloru. Najbardziej znanym przykładem takiej substancji jest gaz musztardowy (iperyt siarkowy), którego cząsteczki tworzą addukt jonowy według reakcji (39). Analiza takich substancji została opisana przez kilka zespołów badawczych [123-125].

Możliwość wykrywania substancji toksycznych za pomocą przyrządów o niewielkich rozmiarach, które umożliwiają szybką analizę na miejscu zdarzenia, jest wyjątkowo ważne w zastosowaniach wojskowych. Detektory IMS spełniały te wymagania ze względu na swoją nieskomplikowaną budowę, małe wymiary, a przede wszystkim prostą obsługę. Dzięki tym właściwościom możliwe było zbudowanie analizatorów przenośnych lub takich, które mogłyby być instalowane na pokładzie pojazdów wojskowych. W latach siedemdziesiątych przeprowadzono badania i prace konstrukcyjne, które doprowadziły do zbudowania analizatora znanego powszechnie pod nazwą CAM<sup>®</sup> (*Chemical Agent Monitor*, Graseby Dynamics Company). Pierwsze informacje na temat analizatora CAM<sup>®</sup> zostały opublikowane na początku lat 80. [126]. Niezaprzeczalny sukces badań nad tym projektem, spowodował szybki rozwój techniki IMS, a przede wszystkim przyrządów do wykrywania BST. Dominującą rolę detektorów IMS w badaniach BST potwierdzają informacje zawarte w pracach na temat wykrywania BST w warunkach polowych. Analizatory z detektorami są dzisiaj używane przez żołnierzy na całym świecie, w tym w Polsce. W pracy [127] zawarto przegląd analizatorów opartych na technice IMS używanych w armiach świata. Opisano urządzenia ChemPro100, RAID M-100, GID-3, LCD-3, CAM-2 i PRS-1W, a także przedstawiono szereg wymagań stawianych tym przyrządom. Zestawiono główne parametry pracy detektorów. Oprócz zastosowania w analizie BST, przyrządy IMS mogą być z powodzeniem użyte do badań toksycznych środków przemysłowych (TSP).

Analizatory oparte na technologii IMS doskonale nadają się do wykrywania materiałów wybuchowych. Dzięki doskonałej wykrywalności znalazły one swoje zastosowanie w odnajdywaniu ukrytych ładunków wybuchowych, kontrolowaniu podejrzanych materiałów, a także w badaniach wykonywanych po detonacji. Wykorzystanie spektrometrii ruchliwości jonów, jako techniki służącej do identyfikacji materiałów wybuchowych jest znane od dziesiątek lat i nadal aktualne [128-130]. Na całym świecie naukowcy szukają nowych rozwiązań, zarówno mobilnych jak i stacjonarnych, opartych na IMS, które pozwolą na osiągnięcie niższych granic wykrywalności [131-133]. Oprócz standardowych przyrządów

przenośnych, które często łączą w sobie chromatograf gazowy i detektor IMS [134,135] na lotniskach stosowane są specjalne bramki pozwalające na monitorowanie i natychmiastowe wykrycie substancji wybuchowej, która może znajdować się na skórze, bądź ubraniach przechodzącej przez nią osoby [136,137]. Dostępnych jest kilka komercyjnych przyrządów, w tym Ionscan 600 i Ionscan 500DT (SmithsDetection), seria instrumentów RAID (Bruker), TR1000DB-A (Nuctech), Spectrum Guard IMS-110 (Suzhou Weimu Intelligent System Co.). W pracy [128] zebrano wyniki ponad 30 lat badań nad zastosowaniem detektorów IMS do wykrywania materiałów wybuchowych oraz przedstawiono kompleksowy przegląd reakcji APCI charakterystycznych dla materiałów wybuchowych nitroorganicznych. Przegląd aktualnych osiągnięć związanych z zastosowaniem technik spektroskopowych w detekcji materiałów wybuchowych zawarty został w pracy [138]. Obszerną część tej pracy stanowią zastosowania techniki IMS [139-142].

Chemia jonizacji materiałów wybuchowych opiera się na reakcjach występujących w polaryzacji ujemnej. Reakcja pomiędzy jonem  $O_2^-$ , a cząsteczką obojętną związku wybuchowego wykorzystuje mechanizm przekazania ładunku i często ma charakter dysocjacyjny. Wynikiem takiego procesu jest wytworzenie fragmentarycznego produktu jonowego. Dobrze znane, w przypadku materiałów wybuchowych, jest wytworzenie fragmentów jonowych  $NO_2^-$  lub  $NO_3^-$  [128]. Fragmenty te mogą następnie, w reakcji z innymi jonami, wytworzyć zlepki jonowe. Przykładem dysocjacyjnego przekazania ładunku jest reakcja jonu tlenowego z cząsteczką tri-nitrotoluenu (TNT) w powietrzu [143,144]. Jony  $NO_2^-$  lub  $NO_3^-$  nie są specyficzne. Ich występowanie może być wynikiem obecności w powietrzu tlenków azotu. Często tworzone są następnie zlepki jonowe zawierające cząsteczkę materiału wybuchowego i jon  $NO_2^-$  lub  $NO_3^-$ . Są one jednak z reguły niestabilne. Ich rozpad następuje w stosunkowo niskich temperaturach co bardzo utrudnia detekcję materiałów wybuchowych o niskich prężnościach pary nasyconej. W związku z tym często proces jonizacji jest wspomagany przez domieszkowanie gazu nośnego chlorem lub bromem, dzięki czemu tworzone są dobrze zdefiniowane produkty jonowe [145-147] stabilniejsze niż addukty zawierające jony  $NO_2^-$  lub  $NO_3^-$ . Na rys. 11 przedstawione zostały przykładowe widma czasów dryftu kilku związków wybuchowych: TNT, AN, HMX, PETN, RDX [148]. Widma te uzyskano w trybie ujemnym stosując wysokorozdzielczy spektrometr ruchliwości jonów (HRIMS – *High Resolution Ion Mobility Spectrometer*) wyposażony w źródło jonizacji z elektrorozpylaniem (ESI – *ElectroSpray Ionization*).



Rys. 11. Widma czasów dryftu wybranych materiałów wybuchowych [148].

Obok analiz typowych, współczesnych materiałów wybuchowych, za pomocą przyrządów IMS prowadzone są także badania dotyczące mniej skomplikowanych materiałów – prochów. Prochy to materiały wybuchowe stosowane głównie jako ładunek miotający w broni palnej. Najstarszym z nich jest proch czarny (dymny), wynaleziony w IX wieku. Proch czarny składa się zazwyczaj z azotanu potasu ( $\text{KNO}_3$ ), siarki oraz węgla. W pracy [149] przedstawiono prostą metodę jego selektywnej i czulej detekcji. Opisano zastosowanie modyfikatorów (domieszek) do gazu dryftowego w postaci chlorowanych węglowodorów. Ich funkcją było zastąpienie jonami  $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ , jonów  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ , aby uniknąć nakładania się ich pików z pikami jonów siarki. Oprócz prochu czarnego w pracy tej analizowano także TNT, PETN oraz materiał wybuchowy z azotanem amonu. West i in. [150] opisali wykrywanie za pomocą IMS centralitu oraz difenylaminy i jej pochodnych, które są dodatkami stabilizującym stosowanymi we współczesnych odmianach prochu strzelniczego.

### 2.4.3. Zastosowanie spektrometrii ruchliwości jonów w badaniach podstawowych

Detektory DT IMS mogą być wykorzystane w badaniach kinetyki i termodynamiki procesów jonizacji chemicznej. Obiektem badań podstawowych mających na celu wyznaczenie stałych szybkości wychwyty lub przekroju czynnego na wychwyt elektronów były pochodne

węglowodorów prostych, a także związków aromatycznych [113, 151-153]. Przykładem takich badań jest praca Spangler'a i Lawless'a, którzy wyznaczyli eksperymentalnie wartość stałej szybkości wychwyty z użyciem detektora IMS dla chlorobenzenu [154]. Związek ten podobnie jak bromobenzen, ortodichlorobenzen oraz ortodibromobenzen może, w sposób dysocjacyjny, przyłączyć elektron o niskiej energii (bliskiej energii termicznej) [155]. W celu określenia stałych szybkości reakcji konieczna jest znajomość czasu, w którym jony lub elektrony oddziałują z analitem. Rozkład przestrzenny pola elektrycznego w obszarze reaktora jonowego jest z reguły niejednorodny i niemożliwe jest precyzyjne określenie tego czasu. Utrudnia to badanie dynamiki oddziaływań jonów z cząsteczkami. Bardzo dobrym rozwiązaniem tego problemu jest wykorzystanie jednorodnego pola elektrycznego występującego w sekcji dryftowej detektora DT IMS. Domieszkę analitu wprowadza się do sekcji dryftowej od strony elektrody zbiorczej (patrz rys. 2). Paczka jonów reakcyjnych wstrzyknięta do sekcji dryftowej porusza się w gazie zawierającym analit. Jony analitu powstają w różnych odległościach od siatki, co powoduje, że w widmie czasów dryftu między pikami obserwowane są obszary, w których prąd jonowy jest różny od zera. Analiza zależności wartości tego prądu od czasu pozwala na wyznaczenie stałych szybkości opisujących badane oddziaływanie. Jeśli gazem płynącym przez detektor jest azot, to uzyskuje się możliwość badania dynamiki wychwyty elektronów odpowiadającą konwencjonalnej technice SWARM. Publikacje dotyczące wyznaczania parametrów kinetycznych dotyczą między innymi tlenu. W pracy [156] opisano badania eksperymentalne i rozważania teoretyczne na temat procesu trójciałowego, w którym dochodzi do przyłączenia elektronu do obojętnej cząsteczki tlenu. Badania posłużyły do wyznaczenia stałych szybkości wychwyty elektronów swobodnych dla cząsteczki tlenu. Użyto do tego celu trzech metod. Jedna z nich opierała się na wykorzystaniu klasycznego wariantu techniki SWARM, natomiast dwie pozostałe na DT IMS. Pierwsza z metod wykorzystująca DT IMS została wcześniej opisana przez Tabrizchiego i Abediego [157]. Druga z metod nie była wcześniej stosowana i polegała na wyznaczeniu stałej szybkości wychwyty elektronów na podstawie amplitudy prądu elektronowego zarejestrowanego w kolektorze oraz wartości prądu elektronowego zmierzonego bezpośrednio po zakończeniu impulsu elektronowego. Wspomniana wyżej praca Tabrizchiego i Abediego [157] dotyczy zastosowania detektora DT IMS do wyznaczania stałych szybkości wychwyty elektronów dla związków

chloroorganicznych tj.:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  oraz  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Podobne pomiary wykonane zostały w trakcie badań prowadzonych w ramach przygotowania niniejszej rozprawy doktorskiej. Jako związek testowy wybrano chlorek benzylu – substancję ulegającą wychwytwi dysocjacyjnemu. Sposób wyznaczania stałej szybkości został opisany w części doświadczalnej pracy (patrz p. 3.4.2.).

Oprócz publikacji, w których opisano wykorzystanie do badań detektorów IMS pracujących samodzielnie, znane są również prace, w których przyrządy te połączone były z innymi technikami analitycznymi. Liu, Mayhew i Peverall opisali wykorzystanie detektora IMS sprzężonego ze spektrometrem mas w badaniach kinetyki procesu wychwytu elektronów [85]. Przedstawione badania pozwoliły na określenie mechanizmów oraz wyznaczenie stałej szybkości wychwytu dla  $\text{SF}_6$ .

### 3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### 3.1. Cel i zakres pracy

Przegląd literaturowy dokonany w poprzedniej części pracy miał na celu zebranie i przeanalizowanie danych dotyczących mechanizmów jonizacji analitów w spektrometrach ruchliwości jonów pracujących w trybie ujemnym. Jak stwierdzono, liczba artykułów opisujących wykorzystanie techniki IMS w dodatnim trybie detekcji jest znacznie większa niż tych dotyczących trybu ujemnego. Nie zmienia to faktu, że dla niektórych związków tylko jonizacja w trybie ujemnym może być wykorzystana w praktyce analitycznej. Konieczne jest więc prowadzenie badań nad wyjaśnieniem procesów powstawania jonów ujemnych w IMS, a także nad optymalizacją parametrów detektorów pracujących w tym trybie.

Analiza dostępnej literatury wykazała, że istnieją problemy naukowe związane z jonizacją w trybie ujemnym, które do tej pory nie były obiektem szczegółowych badań. Celem niniejszej pracy było wykonanie pomiarów umożliwiających uzupełnienie wiedzy w zakresie jonizacji w trybie ujemnym IMS zachodzącej na drodze różnych mechanizmów oraz porównanie otrzymanych wyników z danymi uzyskanymi za pomocą innych technik detekcyjnych wykorzystujących jonizację chemiczną. Wytypowano trzy główne zadania badawcze, które zrealizowane zostały w ramach pracy:

a) Porównanie efektywności jonizacji w trybie ujemnym IMS dla różnych gazów nośnych

Do tej pory nie opublikowano wyników badań porównawczych wykonanych za pomocą detektorów IMS, w których jako gaz nośny stosowane były zamiennie powietrze lub azot. Mechanizmy jonizacji składników próbki w powietrzu i w azocie są całkowicie odmienne. W powietrzu jonizacja zachodzi w wyniku reakcji jonowo-cząsteczkowych, a w azocie poprzez wychwyt elektronów. Pomimo, że produkty jonowe w obu przypadkach mogą być takie same, to efektywności jonizacji różnią się znacznie. Analitami, dla których przeprowadzono badania były związki halogenopochodne, w tym substancje imitujące materiały niebezpieczne.

b) Badania wpływu domieszek tlenu i wody do gazów nośnego

Najczęściej stosowanym gazem nośnym w detektorach IMS jest powietrze i dlatego w trybie ujemnym IMS jonizacja analitów przebiega za pośrednictwem jonów tlenowych. Jest oczywiste, że w tym przypadku efektywność jonizacji analitów zależy od stężenia tlenu w gazie nośnym. Do tej pory nie przeprowadzono badań ilościowych pozwalających na scharakteryzowanie tego procesu. Badania wpływu zawartości tlenu w jego mieszaninach z azotem na przebieg jonizacji przeprowadzono dla 1-bromopentanu. Związek ten ulega

wydajnej jonizacji w powietrzu, a w azocie jest jonizowany z niską efektywnością poprzez wychwyty elektronów.

Podobne badania przeprowadzono dla przypadku kiedy do gazu nośnego wprowadzano domieszkę pary wodnej. Analitem testowanym w tych badaniach był chlorek benzylu. Wpływ dodatku wody zbadano zarówno dla jonizacji zachodzącej w wyniku wychwyty elektronów jak i reakcji jonowo-cząsteczkowych.

### c) Badania wychwyty elektronów w różnych detektorach jonizacyjnych

Jonizacja poprzez wychwyty elektronów może zachodzić nie tylko w detektorze wychwyty elektronów (ECD), ale także w spektrometrach ruchliwości jonów (DT IMS i DMS). We wszystkich przypadkach konieczne jest, aby użyty był gaz nośny, w którym mogą występować swobodne elektrony. W praktyce gazem takim może być przede wszystkim azot. W dotychczasowo opublikowanych pracach brak jest porównania czułości różnych detektorów pracujących w trybie wychwyty elektronów. W szczególności nie opublikowano wyników badań nad wychwytem elektronów w detektorach DMS. Wartości pola elektrycznego w reaktorach jonowych ECD oraz detektorów DT IMS i DMS są różne. Stąd też należy się spodziewać, że efektywność jonizacji wybranych analitów w różnych detektorach także będzie się różniła.

Drugim aspektem badań procesu wychwyty elektronów były doświadczenia, w których analit dodawany był do gazu dryftowego. Badania te miały na celu określenie kinetyki tworzenia produktów jonowych, a przede wszystkim wyznaczenie stałej szybkości wychwyty elektronów dla przykładowego związku (chlorku benzylu).

Część doświadczalna pracy posiada klasyczny układ przyjęty dla opisu badań w chemii analitycznej. Najważniejsza część rozdziału dotyczącego materiałów i aparatury pomiarowej stanowią opisy stosowanych detektorów oraz układów kalibracyjnych. Ponadto w części tej znalazły się informacje na temat wykorzystanych odczynników i gazów. Na metodykę badań składa się opis sposobu pomiarów sygnałów analitycznych, a także wyznaczania zależności kalibracyjnych. W rozdziale przedstawiającym wyniki badań oraz ich analizę zebrane zostały dane doświadczalne dotyczące przebiegu jonizacji analitów w DT IMS, wyniki badań porównawczych efektywności jonizacji w trzech detektorach (DT IMS, DMS i ECD), wyniki pomiarów dodatkowych obejmujących badania przekrojów czynnych metodą skrzyżowanych wiązek elektron – cząstka, a także dane uzyskane w wyniku analiz prowadzonych w układzie LC-MS. Dane doświadczalne uzyskane w trakcie realizacji poszczególnych zadań badawczych zostały przeanalizowane bezpośrednio po ich przedstawieniu. Miało to na celu zwiększenie przejrzystości opisu.



## 3.2. Materiały i aparatura pomiarowa

### 3.2.1. Gazy i odczynniki

W badaniach przebiegu jonizacji wykonanych podczas realizacji pracy wykorzystano substancje, które zostały wybrane na podstawie przeglądu danych literaturowych dotyczących ujemnego trybu pracy detektorów wykorzystujących jonizację chemiczną. Zdecydowana większość wytypowanych substancji to związki organiczne zawierające w swojej strukturze atom jednego z trzech halogenów: chloru, bromu lub fluoru. Z uwagi na fakt iż spektrometry ruchliwości jonów wykorzystywane są do detekcji substancji niebezpiecznych w zestawie związków testowych uwzględniono również substancje imitujące BST.

Tabela 4. Właściwości fizykochemiczne analizowanych substancji.

Nazwa substancji	Wzór sumaryczny	Masa molowa, gmol <sup>-1</sup>	Moment dipolowy, D	Energia jonizacji, eV	Powinowactwo elektronowe, eV	Temp. wrzenia, °C
tetrachlorometan	CCl <sub>4</sub>	153.82	0.00	11.5	2.00	76.72
trichlorometan	CHCl <sub>3</sub>	119.38	1.01	11.5	0.62	61.20
chlorek benzylu	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	126.58	1.69	9.10		179.00
1-chlorobutan	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	92.57	1.95	10.50		78.50
1-chloropentan	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Cl	106.59	2.16	10.47		107.90
1-chloroheksan	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Cl	120.62	1.94	10.28		135.00
tetrachloroetylen	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	165.83	0.00	9.32	0.64	121.10
1-bromobutan	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	137.02	2.14	10.13		101.40
1-bromopentan	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br	151.04	2.20	10.10		130.00
1-bromoheksan	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br	165.07	2.06	10.06		154.00
heksafluorobenzen	C <sub>6</sub> F <sub>6</sub>	186.05	0.00	9.90	0.86	80.10
CEES )*	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ClS	124.63	2.25			156.00
salicylan metylu	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	152.15	2.47	7.65		220.00

)\* CEES – siarczek 2-chloroetylowo etylowy

Do badań wykorzystano chlorowcopochodne związki organiczne tj.: tetrachlorometan, trichlorometan, chlorek benzylu (Sigma Aldrich) o czystości powyżej 99%; 1-chlorobutan o czystości 99.5%, 1-chloropentan o czystości 98%, 1-chloroheksan o czystości 99% (Sigma Aldrich) oraz tetrachloroetylen (ROTH) o czystości powyżej 99.5%. Oprócz chlorowanych związków organicznych wykorzystano również bromopochodne: 1-bromobutan, 1-bromopentan oraz 1-bromoheksan (Sigma Aldrich) o czystości 99%; oraz heksafluorobenzen (Sigma Aldrich) o czystości 98%. Substancjami imitującymi BST wykorzystanymi w badaniach były: siarczek 2-chloroetylowo etylowy (CEES) (Sigma

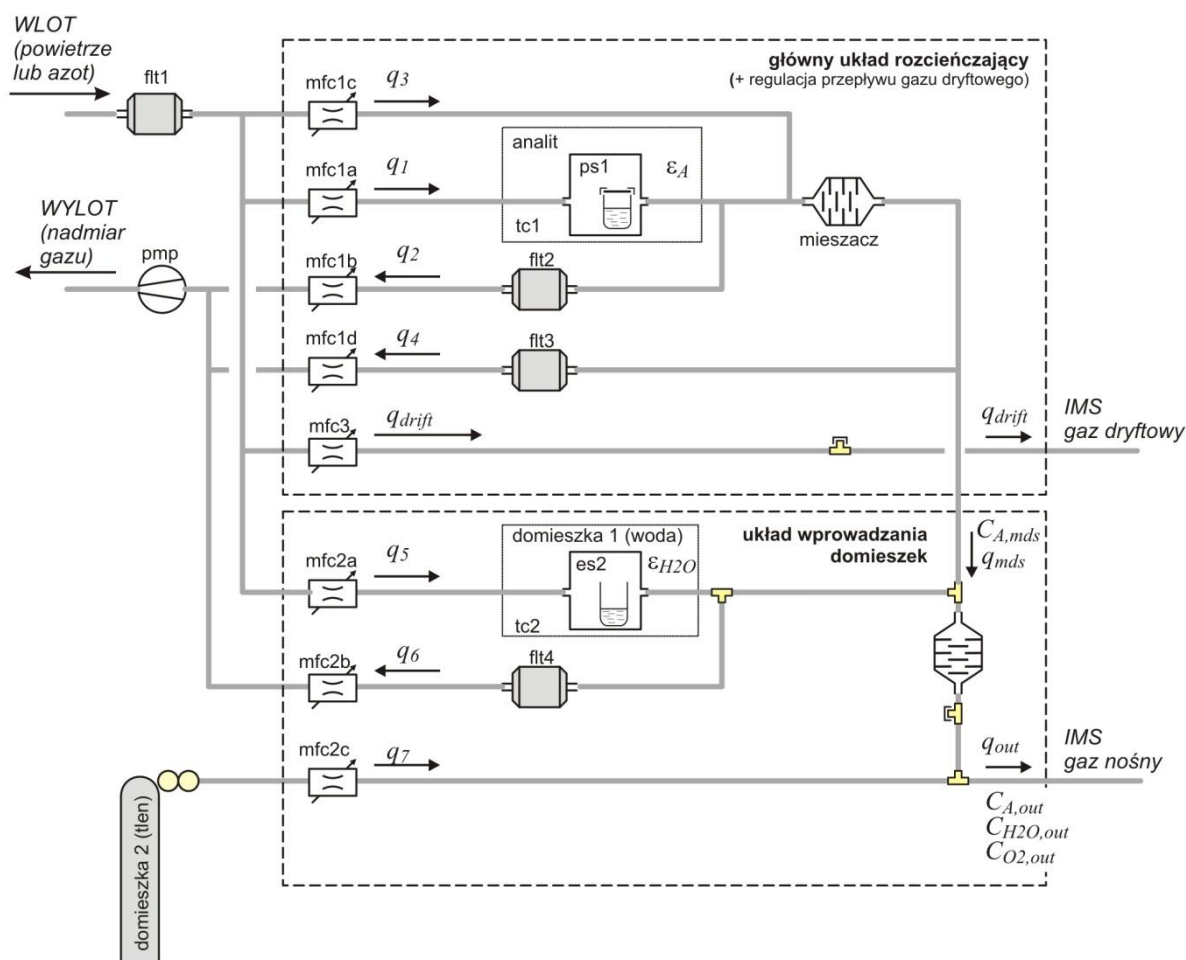
Aldrich) o czystości 97% oraz salicylan metylu (ROTH) o czystości powyżej 99%. CEES jest związkiem o właściwościach zbliżonych do iperytu siarkowego. Salicylan metylu jest uniwersalnym imitatorem BST, gdyż jego cząsteczki ulegają jonizacji zarówno w trybie dodatnim jak i ujemnym. Właściwości fizykochemiczne wszystkich wybranych substancji zostały zestawione w tabeli 4.

Przeprowadzenie pomiarów wymagało zastosowania dwóch gazów nośnych: powietrza oraz azotu. Użyty podczas badań azot (MULTAX s.c.) miał czystość 99.999% obj. W celu wyeliminowania resztkowej zawartości tlenu znajdującej się w azocie, w niektórych pomiarach zastosowano dodatkowy filtr – pułapkę tlenową BOT-2 (Agilent). Dla pomiarów w trybie reakcji jonowo-cząsteczkowych użyto osuszonego i oczyszczonego powietrza. Do oczyszczania i osuszania powietrza służyły sita molekularne o średnicy porów 1.0 nm (Merck) umieszczone w specjalnych pojemnikach o pojemności 2000 cm<sup>3</sup>. Zawartość pary wodnej w gazie wprowadzanym do detektora była mierzona za pomocą wilgotnościomierza DPT-21 (Czaki Thermo-Product). Wykorzystany przyrząd pozwalał na pomiar wilgotności od poziomu 2 ppm. Typowa wartość wilgotności gazów w przeprowadzanych badaniach wynosiła ok. 10 ppm. Wartość taka umożliwiła uzyskanie odpowiednich warunków pracy detektorów IMS, tzn. zapewnia uzyskanie wysokiej wydajności jonizacji, przy czym niewielkie zmiany wilgotności (o kilka ppm) nie wpływają zasadniczo na przebieg krzywych kalibracyjnych. Duża wilgotność (powyżej 200 ppm) jest czynnikiem niepożądanym, obniżającym czułość i utrudniającym prowadzenie badań ilościowych.

### **3.2.2. Układ do wytwarzania mieszanin gazowych**

Część doświadczalna niniejszej rozprawy doktorskiej opiera się na badaniach ilościowych mających na celu określenie wpływu mechanizmów jonizacji na efektywność wykrywania różnych analitów za pomocą detektora IMS pracującego w trybie ujemnym. Do zrealizowania tego celu niezbędne było wyznaczenie zależności kalibracyjnych, które pozwoliły na obliczenie czułości detektora dla wybranych analitów. Podstawową częścią aparatury pomiarowej użytej do tych badań był układ generatora mieszanin gazowych skonstruowany i zbudowany w Instytucie Chemii WAT. Za pomocą tego układu możliwe było wytwarzanie mieszanin gazowych o precyzyjnie określonym składzie oraz wprowadzanie tych mieszanin do detektora.

Układ generatora, który wykorzystywano w badaniach był przystosowany do wytwarzania mieszanin gazowych zawierających dwa składniki tj. analit i domieszkę do gazu nośnego. Układ został zaprojektowany w taki sposób, aby możliwe było dokonywanie zmian połączeń gazowych pomiędzy poszczególnymi elementami i dostosowanie struktury układu do prowadzenia różnych badań. Schemat podstawowej konfiguracji układu przedstawiony został na rys. 12.



Rys. 12. Układ do wytwarzania mieszanin gazowych.

Generator mieszanin gazowych składa się z dwóch części: głównego układu rozcieńczającego i układu wprowadzania domieszek. Obie części zawierają źródła par substancji wprowadzanych do gazu. Główny układ rozcieńczający, przeznaczony jest do wprowadzania do gazu nośnego par wybranej substancji organicznej (analitu) o kontrolowanym stężeniu. W skład tego układu wchodzi pięć regulatorów przepływu masowego. Cztery z nich (mfc1a, mfc1b, mfc1c, mfc1d) tworzą układ pojedynczego rozcieńczania, a regulator mfc3 służy do wprowadzania do detektora gazu dryftowego. Pary analitu wytwarzane były za pomocą źródła

permeacyjnego ps1 umieszczonego w termostatowanym naczyniu tc1. W większości prowadzonych badań wykorzystywano mieszaniny zawierające wyłącznie jeden składnik aktywny, który wprowadzany był w głównym układzie rozcieńczającym. W badaniach wpływu wody na efektywność jonizacji wykorzystywano układ wprowadzania domieszek. Para wodna wytwarzana była przez odparowanie wody ze źródła es2 umieszczonego w termostatowanym naczyniu tc2. Domieszka tlenu do gazu nośnego wprowadzana była poprzez regulator mfc2c.

W badaniach będących odwzorowaniem warunków eksperymentu SWARM w DT IMS (patrz podrozdział 2.4.3), gaz nośny (azot) był wprowadzany przez regulator mfc3, natomiast główny układ rozcieńczający został wykorzystany do wprowadzania gazu dryftowego, który zawierał analit w określonym stężeniu.

Stężenia analitu i wody zawartych w gazie nośnym wprowadzanym do detektora wyznaczone były w oparciu o wartości emisji ich par  $\varepsilon_A$  i  $\varepsilon_{H_2O}$  ze źródeł ps1 i es2 oraz wartość stężenia domieszki tlenu podawanej z butli  $C_{O_2}$ . Podstawą do obliczeń był bilans przepływów gazu w układzie. Wartość przepływu gazu  $q_{mds}$  i stężenie analitu  $C_{A,mds}$  na wyjściu z głównego układu rozcieńczającego obliczano na podstawie równań:

$$q_{mds} = q_1 - q_2 + q_3 - q_4 \quad (42)$$

$$C_{A,mds} = \frac{\varepsilon_A}{q_1} \frac{q_1 - q_2}{q_1 - q_2 + q_3} \quad (43)$$

Przepływ gazu  $q_{out}$  i stężenia składników gazu  $C_{A,out}$ ,  $C_{H_2O,out}$ ,  $C_{O_2,out}$  na wyjściu z całego układu opisane są zależnościami:

$$q_{out} = q_1 - q_2 + q_3 - q_4 + q_1 - q_2 + q_3 \quad (44)$$

$$C_{A,out} = \frac{\varepsilon_A}{q_1} \frac{q_1 - q_2}{q_1 - q_2 + q_3} \frac{q_1 - q_2 + q_3 - q_4}{q_1 - q_2 + q_3 - q_4 + q_5 - q_6 + q_7} \quad (45)$$

$$C_{H_2O,out} = \frac{\varepsilon_{H_2O}}{q_5} \frac{q_5 - q_6}{q_1 - q_2 + q_3 - q_4 + q_5 - q_6 + q_7} \quad (46)$$

$$C_{O_2,out} = C_{O_2} \frac{q_7}{q_1 - q_2 + q_3 - q_4 + q_5 - q_6 + q_7} \quad (47)$$

gdzie  $\varepsilon_A$  i  $\varepsilon_{H_2O}$  są emisjami ze źródeł ps1 i es2 określonymi jako ubytek masy w jednostce czasu, a  $q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6$  i  $q_7$  – przepływami objętościowymi gazu według oznaczeń na rys. 12.

W układzie generatora zastosowano osiem regulatorów przepływu masowego. Pozwalają one na regulację, w określonym zakresie, pięciu parametrów: przepływu gazu nośnego, przepływu gazu dryftowego i stężeń trzech składników. Istnieje więc możliwość uzyskiwania zadanych wartości wyjściowych przy różnych ustawieniach przepływu. Powoduje to utrudnienia w sterowaniu układem. W praktyce ustawienia poszczególnych przepływów odbywają się na podstawie obliczeń wykonywanych za pomocą specjalnego algorytmu komputerowego. Stężenia analitów i domieszek obliczone za pomocą wzorów (45), (46) i (47) wykorzystywane były do sporządzania krzywych kalibracyjnych oraz analizy danych w badaniach ilościowych.

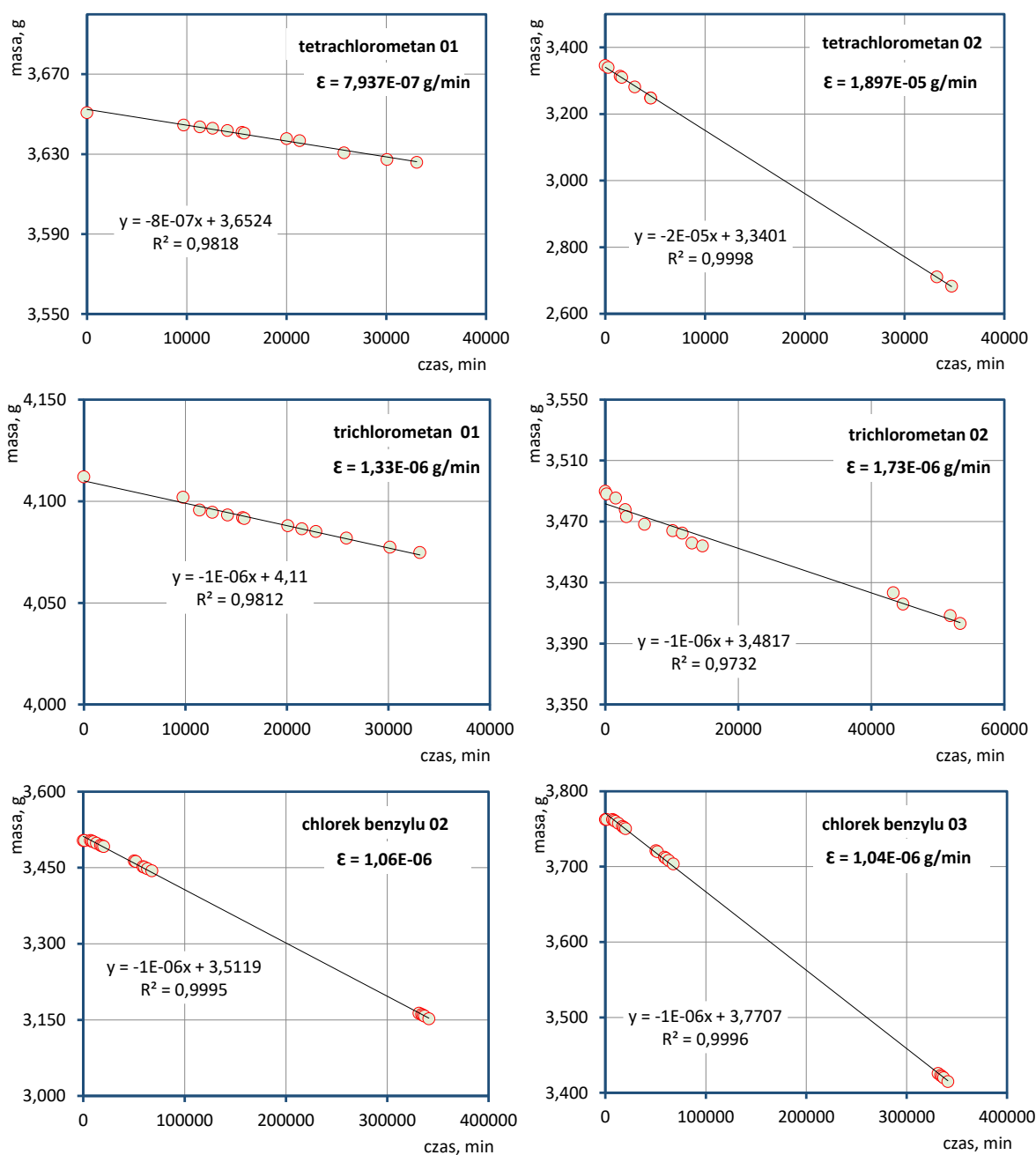
W układzie generatora mieszanin gazowych wykorzystano regulatory przepływu masowego firmy Brooks: SLA5850 (mfc2a, mfc2b i mfc3) oraz GFA40 (mfc1a, mfc1b, mfc1c, mfc1d imfc2c). Regulatory sterowane były za pomocą dwóch modułów kontrolnych typu 0254 (Brooks).

#### Wzorce emisyjne

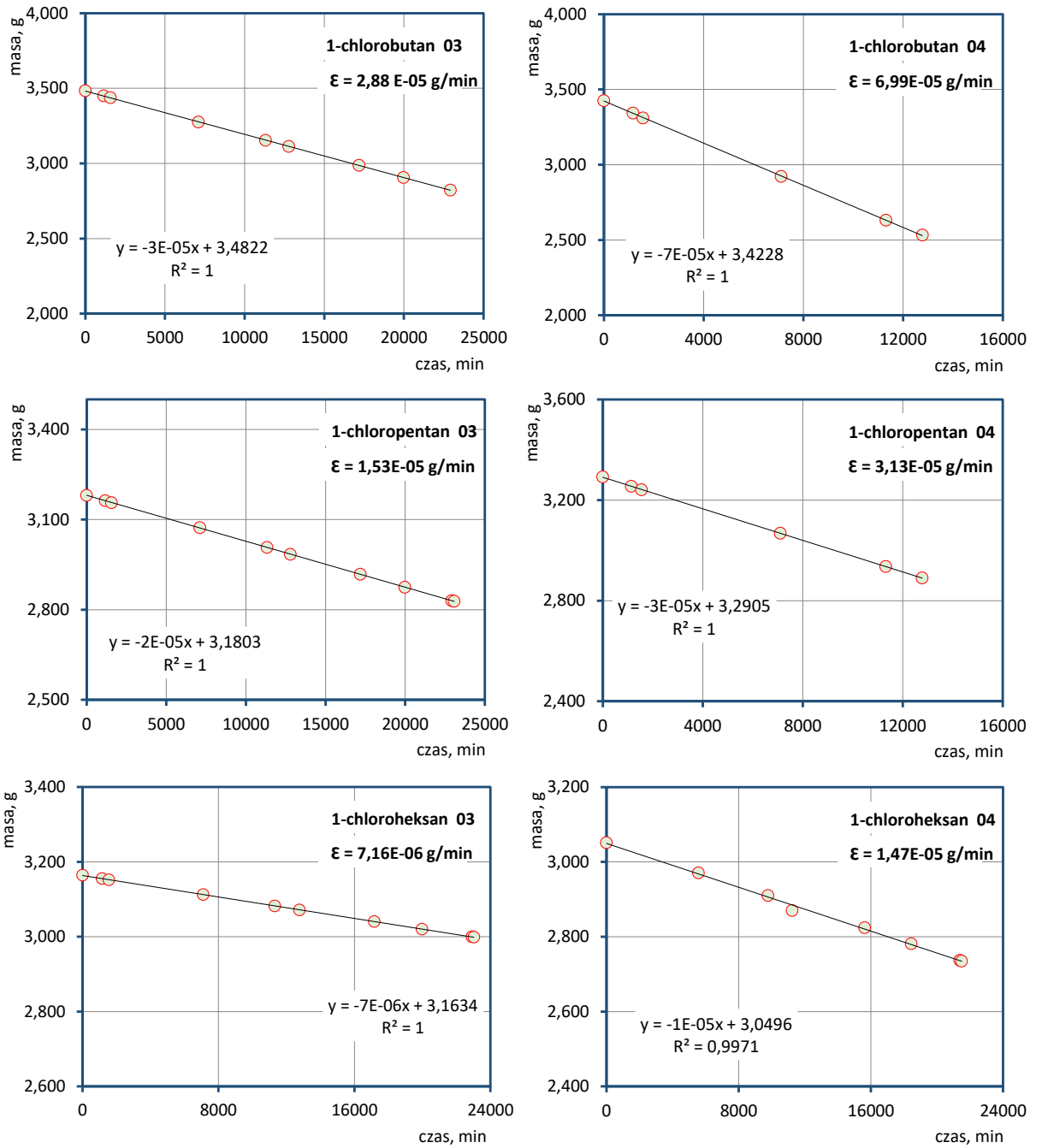
Do wytworzenia par analitów użyto wzorców permeacyjnych. Wzorce stanowiły szklane wialki z membraną polimerową, w których zamknięte były niewielkie ilości (ok. 1 ml) czystych substancji. Materiał i grubość membrany były dobierane w ten sposób aby emisja ze źródła umożliwiała prowadzenie pomiarów w zakresie dynamicznym detektora. Przed zastosowaniem wzorców jako źródeł par analitu w układzie generatora mieszanin gazowych przeprowadzano ich kalibrację. Polegała ona na wyznaczeniu wartości emisji analitu i zbadaniu stabilności emisji w czasie. W tym celu przygotowane wzorce umieszczano w cieplarni DH3600BII (Adverti), w której utrzymywana była temperatura taka sama jak w termostatowanym naczyniu tc1. Czas kalibracji pojedynczego źródła był zależny od temperatury wrzenia substancji oraz od rodzaju zastosowanej membrany polimerowej, i wynosił od 7 do 35 dni. Warunkiem koniecznym do zastosowania wykonanego wzorca permeacyjnego w badaniach ilościowych była jego stabilność. Ostatecznie do pomiarów kalibracyjnych z użyciem generatora mieszanin gazowych wykorzystywano tylko te wzorce, których emisja była stała w czasie. Emisja analitów wyznaczana była na podstawie wyników ważenia źródeł. W celu uzyskania odpowiednich stężeń analitów, w niektórych przypadkach niezbędne było wykorzystanie jednocześnie więcej niż jednego wzorca permeacyjnego.

Termostatowane naczynie tc1 pozwalało na umieszczenie w nim 4 walek. Dla niektórych analitów do wykonania serii badań niezbędnych do wyznaczenia zależności kalibracyjnej użyto najpierw jednego (dla małych stężeń), a następnie dwóch lub więcej źródeł (zakres wyższych stężeń). Dla każdej substancji wykonano od 4 do 8 wzorców.

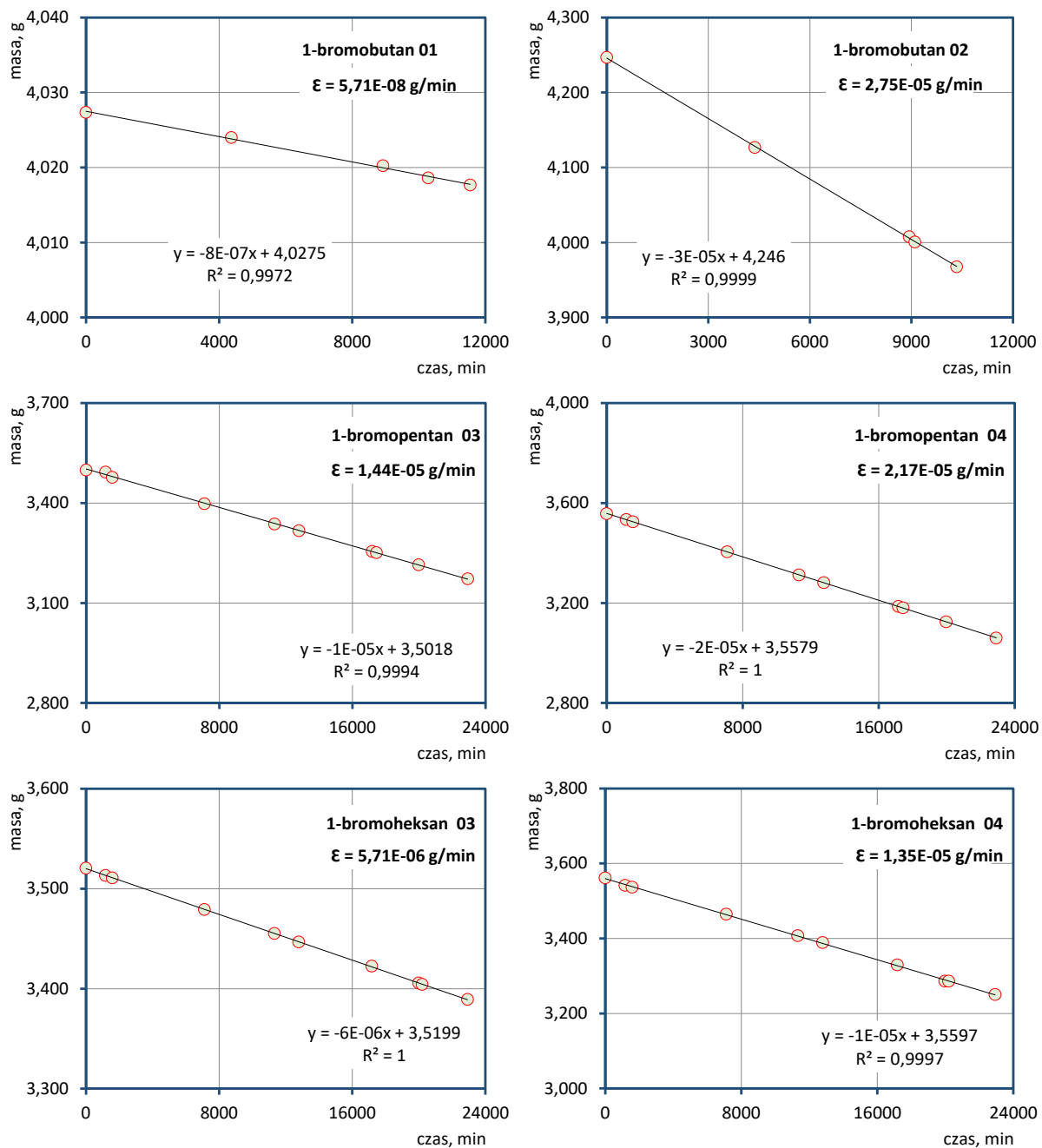
Na rysunkach 13 – 16 zamieszczone zostały wykresy przedstawiające ubytek masy źródła w funkcji czasu. Dla każdej z badanych substancji przedstawiono wykresy dla dwóch przykładowych, stabilnych źródeł.



Rys. 13. Zależność ubytku masy w czasie dla źródeł permeacyjnych tetrachlorometanu, trichlorometanu i chlorku benzylu.

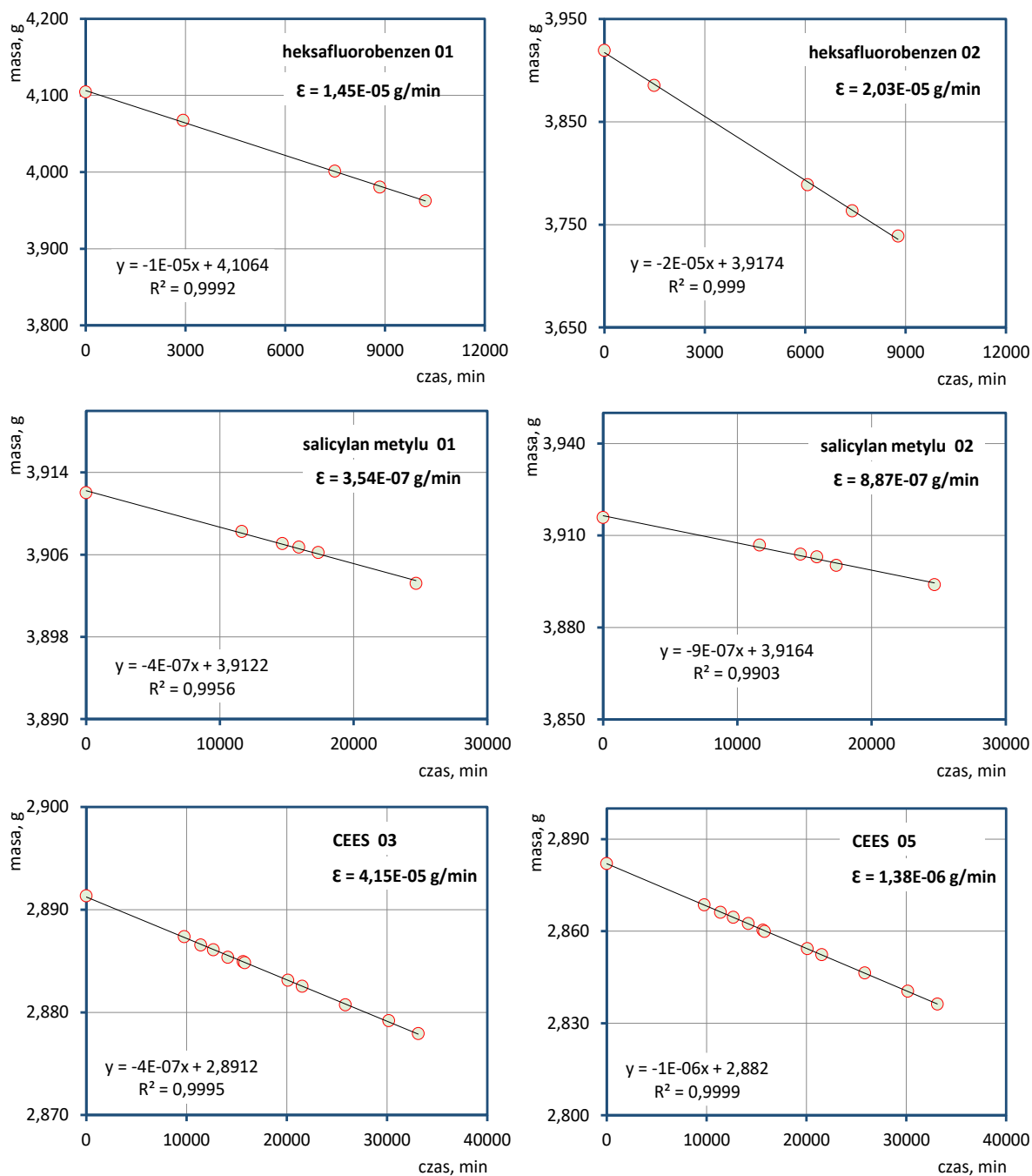


Rys. 14. Zależność ubytku masy w czasie dla źródeł permeacyjnych chloropochodnych węglowodorów.



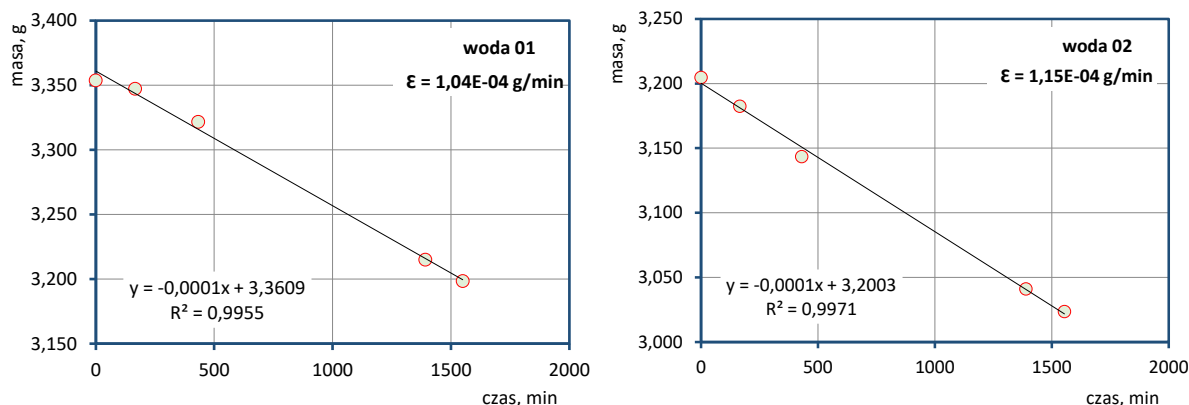
Rys. 15. Zależność ubytku masy w czasie dla źródeł permeacyjnych bromopochodnych węglowodorów.





Rys. 16. Zależność ubytku masy w czasie dla źródeł permeacyjnych heksafluorobenzenu, salicylanu metylu i CEES.

Para wodna generowana była poprzez odparowanie niewielkich ilości wody ze wzorców oznaczonych na rys. 12 jako es2. Wzorcami tymi były otwarte szklane naczynka o różnych średnicach. W zależności od ich wielkości umieszczano w nich od 1 – 3 cm<sup>3</sup> czystej wody. W porównaniu do wzorców substancji organicznych, wzorce te wykazywały stabilną emisję w krótkim okresie czasu (od kilku do kilkunastu godzin). Przykładowe zależności ubytku masy w czasie przedstawione zostały na rys. 17.

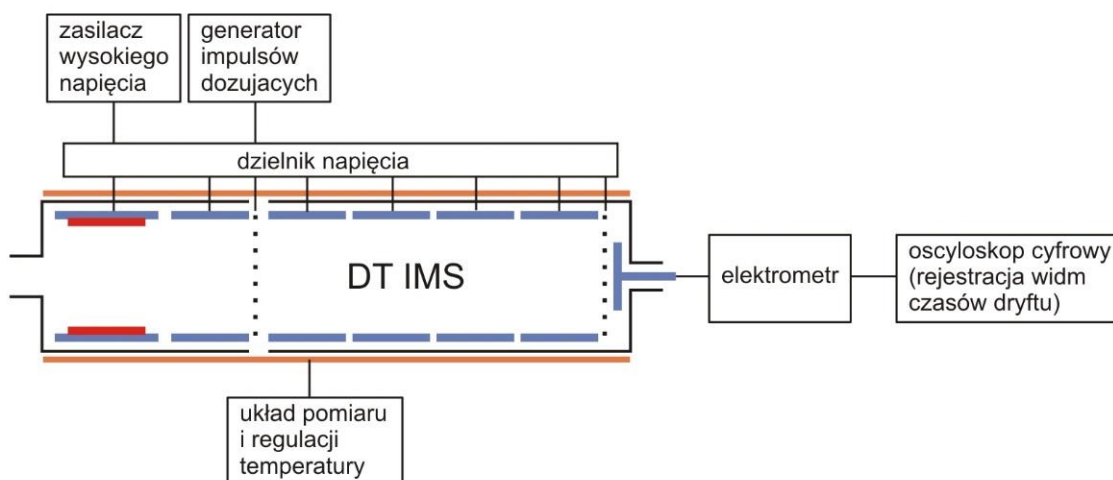


Rys. 17. Zależność ubytku masy w czasie dla źródeł pary wodnej.

### 3.2.3. Detektory stosowane w badaniach (DT IMS, DMS, ECD)

#### Spektrometr ruchliwości jonów

W badaniach prowadzonych w ramach pracy wykorzystano klasyczny spektrometr ruchliwości jonów z komorą dryftową. Zasada działania takiego detektora została przedstawiona w podrozdziale 2.1.2. Konstrukcja opisana dalej została zaprojektowana i zbudowana w Instytucie Chemii WAT. Na rys. 18 przedstawiony został blokowy schemat detektora i współpracujących z nim elementów elektronicznych.



Rys. 18. Detektor DT IMS i współpracujące z nim układy elektroniczne.

Gaz dryftowy wpływa do detektora od strony elektrody zbiorczej, a gaz nośny zawierający próbkę wprowadzany jest do obszaru źródła jonizującego. Wylot gazu znajduje się w sekcji reakcyjnej w pobliżu siatki dozującej. Sekcja reakcyjna i dryftowa tego detektora zbudowane są z zestawów pierścieni wykonanych ze stali nierdzewnej rozdzielanych izolatorami

szklanymi. Detektor współpracuje z odpowiednimi układami zasilania, sterowania i pomiaru sygnału. Podstawowe dane techniczne detektora IMS i układów elektronicznych zestawiono w tabeli 5.

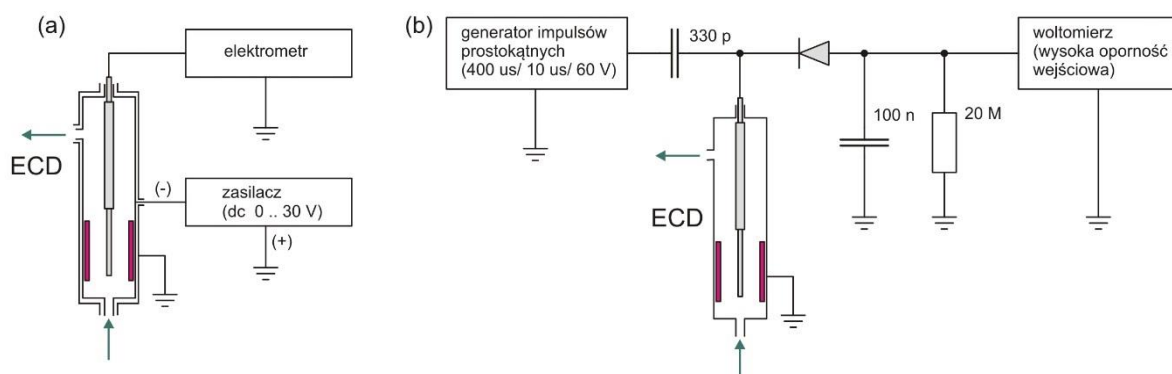
Tabela 5. Parametry techniczne DT IMS i współpracujących układów elektronicznych.

Parametr	Wartość
<b>Detektor</b>	
Średnica sekcji reakcyjnej	2.2 cm
Średnica sekcji dryftowej	3.6 cm
Długość sekcji reakcyjnej	5.7 cm
Długość sekcji dryftowej	6.1 cm
Źródło jonizacji	<sup>63</sup> Ni (15 MBq)
Siatka dozująca	typu Bradbury – Nielsena
Typowa wartość natężenia pola elektrycznego w sekcji dryftowej	250 V/cm
Rodzaj gazu nośnego	azot lub powietrze
Rodzaj gazu dryftowego	azot lub powietrze
Typowa wartość natężenia przepływu gazu nośnego	0.6 l/min
Typowa wartość natężenia przepływu gazu dryftowego	0.5 l/min
Zakres temperatur pracy	35 – 120 °C
Zakres temperatur wygrzewania	120 – 140 °C
Zakres ciśnienia pracy	atmosferyczne
Zdolność rozdzielcza	50
<b>Układy elektroniczne</b>	
Czas powtarzania impulsów dozujących	25 ms
Czas trwania impulsów dozujących	0.050 – 1.000 ms
Amplituda impulsu dozującego	10 – 50 V
Stała czasowa elektrometru	10 μs
Wzmocnienie sygnału	1 – 20 V/nA
Uśrednianie sygnału	4 – 512 (typowe: 64)
Regulacja temperatury	regulator PID
Moc elementu grzejjego	190 W

#### Detektor wychwytu elektronów

Detektora wychwytu elektronów użyto do badań porównawczych mających na celu określenie wpływu budowy i parametrów reaktora jonowego na wydajność jonizacji. Zastosowano klasyczny detektor ECD z cylindrycznym układem elektrod typu DNW 600 (Instytut Fizyki Jądrowej, Kraków). Detektor ten posiada możliwość pracy z użyciem stałego pola elektrycznego oraz w trybie impulsowym. Schematy układów zasilania i pomiaru sygnału detektora zostały przedstawione na rys. 19. W trybie stałonapięciowym (rys. 19a) napięcie z zasilacza prądu stałego podawane jest na zewnętrzną, odizolowaną od obudowy, elektrodę detektora. Prąd w obwodzie elektrody centralnej mierzony jest za pomocą elektrometru. Układ do pracy impulsowej (rys. 19b) określany jest jako „pompa diodowa”. Jego praca polega na przekazywaniu ładunku przepływającego przez detektor w czasie

impulsu na kondensator (na schemacie 100 n) będący elementem integratora prądowego. Dane techniczne detektora i parametry układów pracy zestawiono w tabeli 6.



Rys. 19. Schematy zasilania detektora DNW 600 w sposób stałonapięciowy oraz impulsowy.

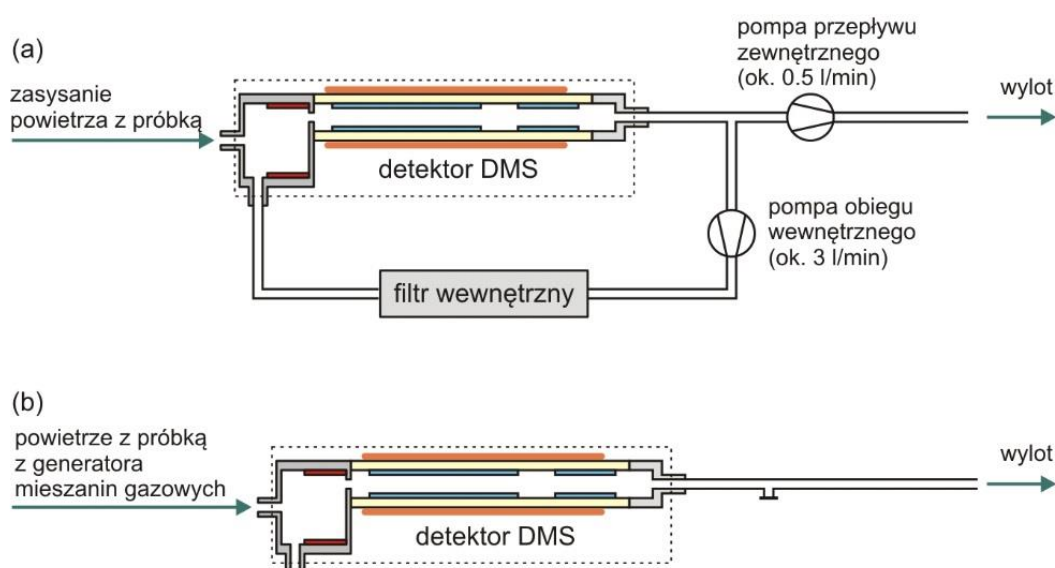
Tabela 6. Parametry techniczne detektora ECD typu DNW 600.

Parametr	Wartość
<b>Detektor</b>	
Objętość obszaru jonizacji	1.2 cm <sup>3</sup>
Źródło jonizacji	<sup>63</sup> Ni (1.2 MBq)
Wartość natężenia pola elektrycznego (U <sub>DC</sub> = 20 V)	13 – 130 V/cm
Rodzaj gazu nośnego	azot, argon + 10% CH <sub>4</sub>
Typowy przepływ gazu nośnego	0.3 l/min
Zakres temperatur pracy	100 – 230 °C
Granica wykrywalności (CCl <sub>4</sub> ) w układzie GC-ECD	9 fg
<b>Układy elektroniczne</b>	
<u>Zasilanie stałonapięciowe:</u>	
Optymalne napięcie zasilające (U <sub>DC</sub> )	5 – 20 V
Prąd nasycenia (azot, U <sub>DC</sub> = 30 V)	1.2 nA
<u>Zasilanie impulsowe:</u>	
Czas trwania impulsu zbierającego elektrony	1 – 10 μs
Okres przebiegu impulsowego	1000 – 10000 μs
Amplituda impulsu	60 V

### Różnicowy spektrometr ruchliwości jonów

Do badań użyto prototypowy detektor DMS (Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii, Warszawa), który przeznaczony jest do badań podstawowych. Konstrukcja detektora DMS została odpowiednio zmodyfikowana w celu umożliwienia wprowadzania próbek z opisanego w podrozdziale 3.2.2. układu do wytwarzania mieszanin gazowych. Przed modernizacją (rys. 20a) detektor wyposażony był w wewnętrzny układ wymuszenia przepływu gazu, który zapewniał odpowiednio wysokie natężenie przepływu między elektrodami separatora. Układ

obiegu gazu został uproszczony (rys. 20b) poprzez bezpośrednie podłączenie wlotu do generatora mieszanin gazowych. W tym przypadku przepływ gazu na wyjściu z generatora był znacznie większy (ok. 2.5 l/min) niż podczas badań detektorów DT IMS i ECD. Ważną cechą charakterystyczną każdego detektora DMS jest kształt fali napięcia separującego. W przypadku badanego detektora kształt napięcia separującego jest sumą dwóch sinusoid, różniących się amplitudą i przesuniętych w fazie. Dane techniczne tego detektora zostały zestawione w tabeli 7.

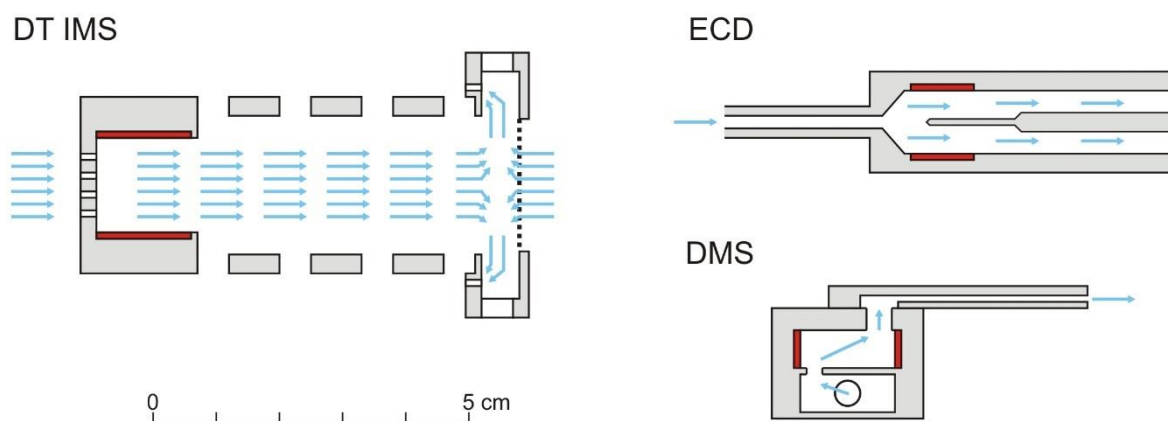


Rys. 20. Schemat detektora DMS przed (a) i po (b) dostosowaniu go do współpracy z generatorem mieszanin gazowych.

Tabela 7. Parametry techniczne detektora DMS.

Parametr	Wartość
<b>Detektor</b>	
Długość elektrod separatora	25 mm
Odległość między elektrodami separatora	0.25 mm
Objętość reaktora jonowego	1,3 cm <sup>3</sup>
Źródło jonizacji	<sup>63</sup> Ni, (5.0 MBq)
Rodzaj gazu nośnego	azot, powietrze Argon z dodatkiem metanu
Przepływ gazu nośnego	2.0 - 3.0 l/min
Maksymalna temperatura pracy	45 °C
<b>Układy elektroniczne</b>	
Amplituda (p-p) napięcia separującego	100 – 1200 V
Częstotliwość napięcia separującego	3 MHz
Wartość elektrycznego pola separującego	13 Td – 152 Td
Wartość napięcia kompensacyjnego	-30 do +8 V
Czas skanowania napięcia kompensacyjnego	100 ms

Badania porównawcze prowadzone były za pomocą trzech opisanych wyżej detektorów (DT IMS, ECD i DMS). Wszystkie są detektorami jonizacyjnymi umożliwiającymi prowadzenie analizy w trybie ujemnym z jonizacją przez wychwytywanie elektronów lub poprzez reakcje jonowo-cząsteczkowe. Detektory różnią się w oczywisty sposób częściami przetwornikowymi, w których zachodzi rozdział nośników ładunku. Z punktu widzenia efektywności jonizacji należy jednak zwrócić uwagę na różnice w budowie i parametrach obszarów reakcyjnych (części receptorowych detektorów). Szkice ilustrujące budowę obszarów reakcyjnych przedstawiono na rys. 21.



Rys. 21. Budowa obszarów reakcyjnych detektorów stosowanych w badaniach porównawczych.

Tabela 8. Porównanie parametrów obszarów reakcyjnych detektorów DT IMS, ECD i DMS.

Parametr	Wartość
<b>DT IMS</b>	
Objętość reaktora	8.8 cm <sup>3</sup>
Źródło jonizacji	<sup>63</sup> Ni (15.0 MBq)
Wartość pola elektrycznego	~200 V/cm
<b>ECD</b>	
Objętość reaktora	1.2 cm <sup>3</sup>
Źródło jonizacji	<sup>63</sup> Ni (1.2 MBq)
Wartość pola elektrycznego	zasilanie dc: 13 - 130 V/cm zasilanie impulsowe: 0 V/cm
<b>DMS</b>	
Objętość reaktora	1.3 cm <sup>3</sup>
Źródło jonizacji	<sup>63</sup> Ni (5.0 MBq)
Wartość pola elektrycznego	0 V/cm

Wartości parametrów charakteryzujących obszary reakcyjne detektorów zestawiono w tabeli 8. Istotną cechą wpływającą na efektywność jonizacji analitu w trybie wychwyty

elektronów jest natężenie pola elektrycznego. Można przyjąć, że w ECD pracującym w trybie impulsowym i w detektorze DMS wartość natężenia pola jest bliska zeru. W DT IMS natężenie pola elektrycznego jest stosunkowo wysokie. Ze względu na kształt elektrod pole to nie jest jednorodne, ale można przyjąć, że jego średnia wartość w typowych warunkach pracy wynosi ok. 200 V/cm. Odpowiada to średniej energii elektronów w azocie równej ok. 0.3 eV (patrz rys. 10).

#### **3.2.4. Układ LC-MS do badań porównawczych przebiegu jonizacji chemicznej**

Chromatograf cieczowy połączony ze spektrometrem mas został użyty do badań mających na celu pośrednią identyfikację jonów powstających w procesie wychwytu elektronów. W badaniach wykorzystano chromatograf 6460 Triple Quadrupole LC/MS z uniwersalnym źródłem jonizacji G1978B Multimode Source (Agilent Technology). Próbkę w formie roztworu analitu w metanolu (10  $\mu$ L) były wprowadzane za pomocą dozownika automatycznego Agilent 1260 Infinity (Agilent Technologies) bezpośrednio do źródła jonizacji. W związku z tym, że pomiary wykonywane były dla czystych substancji, możliwe było pominięcie etapu rozdzielania w kolumnie chromatograficznej. Przy zastosowaniu azotu jako gazu osuszającego wprowadzanego w obszar źródła jonizacji uzyskiwane są warunki, w których możliwe jest wystąpienie kilku mechanizmów tworzenia jonów ujemnych. W źródle jonizacji G1978B jony pierwotne generowane są w wyniku wyładowania koronowego [158]. Należy przypuszczać, że przy stosunkowo dużych ilościach analitu możliwe jest bezpośrednie jonizowanie jego cząsteczek w obszarze wyładowania. W ten sposób tworzone są jednak jony dodatnie. Jony ujemne mogą powstawać w oddziaływaniach z elektronami utworzonymi w wyniku jonizacji azotu. Oznacza to, że w obszarze źródła zachodzi wychwytywanie elektronów. W obszarze wyładowania koronowego pole elektryczne osiąga wartości nawet 40 razy większe niż w DT IMS. Wpływa to na energię elektronów (podrozdział 2.3.2.). Średnia energia elektronów w detektorze DT IMS to około 0.3 eV. W źródle jonów spektrometru mas energie elektronów sięgają kilku eV. Są to graniczne (maksymalne) wartości, a w całym obszarze źródła występują elektrony o zróżnicowanych energiach. Jest to związane z dużymi niejednorodnościami pola elektrycznego. Skutkuje to złożonością mechanizmów prowadzących do powstawania jonów ujemnych. Należy uwzględnić możliwość, że jonizacja analitu zachodzi w sposób pośredni i biorą w niej udział ujemne jony metanolu. Jony powstające w źródle jonizacji kierowane są do kapilary. Przepływ jonów przez kapilarę wymuszony jest różnicą ciśnień pomiędzy źródłem jonów a detektorem mas, w którym panują warunki próżni. Wykorzystanie procesu wychwytu

elektronów jako sposobu jonizacji w spektrometrach mas przedstawione zostało w licznych pracach [38-41].

Najważniejsze parametry reaktora jonowego układu LC-MS zostały przedstawione w tabeli 9.

Tabela 9. Wybrane parametry źródła jonów w układzie Agilent 6460 Triple Quadrupole LC/MS.

Parametr	Wartość
Temperatura gazu	325 °C
Temperatura odparownika	350 °C
Przepływ gazu	4.0 l/min
Ciśnienie atomizera	20.0 psi
Napięcie na kapilarze	200 V
Natężenie prądu wyładowania koronowego	1 $\mu$ A

### 3.2.5. Układ do badań przekrojów czynnych na wychwytywanie elektronów (BEAM)

Badania przekrojów czynnych zostały wykonane przy użyciu aparatu BEAM (Uniwersytet Przyrodniczo – Humanistyczny w Siedlcach). W metodzie tej wiązka elektronów o zdefiniowanej ale zmiennej energii przecina wiązkę cząsteczek analitu w komorze, w której panują warunki pojedynczych zderzeń. Zasadę działania aparatury do badania przekrojów czynnych typu BEAM przedstawiono na rys. 9. Jony ujemne powstające w procesie wychwytywania elektronów przyspieszane są niewielkim polem elektrycznym i trafiają do kwadrupolowego spektrometru mas. Czas w jakim jony ujemne trafiają do spektrometru jest rzędu  $\mu$ s. Parametry techniczne aparatu BEAM zostały zestawione w tabeli 10.

Tabela 10. Parametry techniczne aparatu BEAM (UPH w Siedlcach).

Parametr	Wartość
Wartość prądu wiązki elektronów	10 – 20 nA
Zakres temperatur pracy	52 – 54 °C
Zakres ciśnienia pracy	7.7 – 8.5 nbar
Rozdzielczość skali energetycznej	220 meV



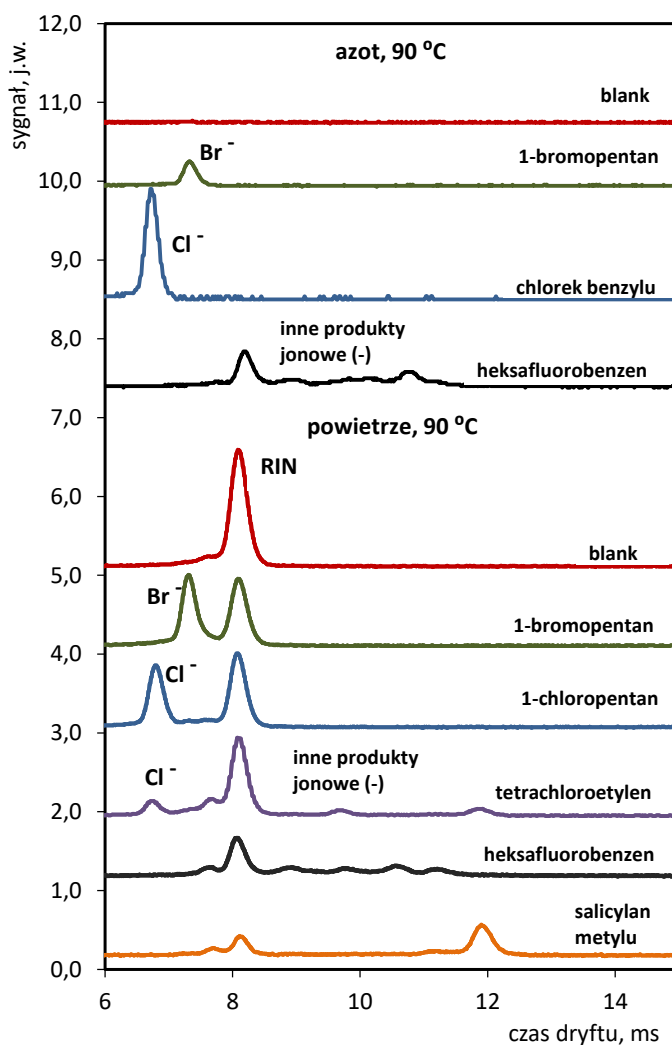
### 3.3. Metodyka badań

#### 3.3.1. Pomiary sygnałów analitycznych

##### Spektrometr ruchliwości jonów

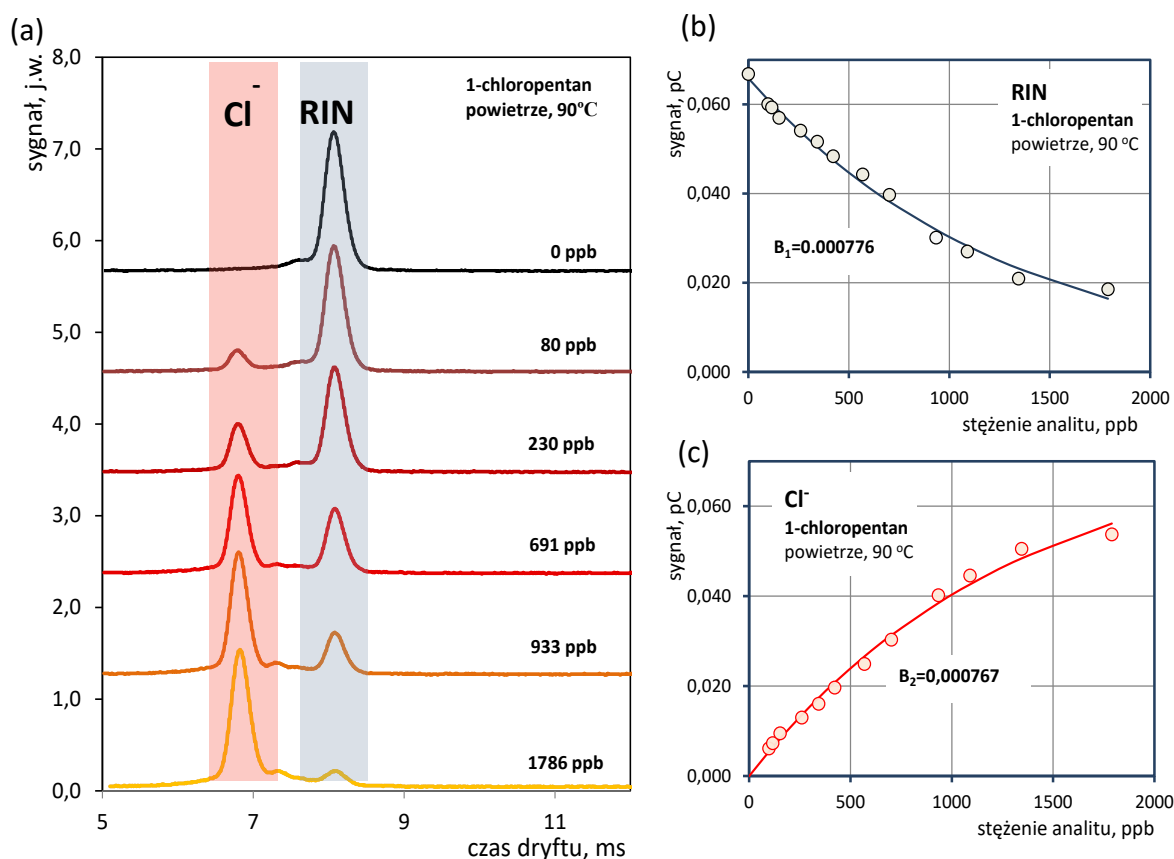
Widma czasów dryftu z detektora IMS rejestrowane były za pomocą oscyloskopu RIGOL DS2072A. Częstotliwość próbkowania sygnału wynosiła 50 kHz, a poszczególne widma otrzymywano z wykorzystaniem uśredniania cyfrowego ze 64 skanów.

Na rys. 22 przedstawione zostały przykładowe widma czasów dryftu dla pomiarów z użyciem powietrza i azotu. Dla obu z użytych gazów zestawiono widma dla różnych substancji tworzących w procesie jonizacji jony  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , jony molekularne lub inne produkty jonowe.



Rys. 22. Przykładowe widma czasów dryftu z zaznaczeniem jonów reakcyjnych oraz produktów jonowych.

W przypadku widm otrzymanych podczas pomiarów z użyciem powietrza jako gazu nośnego, w ujemnym trybie detekcji, oprócz sygnałów generowanych przez produkty jonowe, obecne są również piki jonów reakcyjnych (RIN). W widmach uzyskanych dla azotu, widoczne są jedynie piki produktów jonowych, gdyż nośnikami ładunku są elektrony, dla których czas przelotu przez sekcję dryftową jest rzędu 10  $\mu$ s, co uniemożliwia obserwację generowanego przez nie pików w widmie czasów dryftu. Obok widm otrzymanych dla substancji testowych na rys. 22. zamieszczono również widma czasów dryftu dla czystych gazów reakcyjnych (blank). Miarą sygnału detektora IMS wykorzystywaną w badaniach charakterystyk ilościowych była powierzchnia pików, która odpowiada ładunkowi elektrycznemu przenoszonemu przez poszczególne rodzaje jonów. Wyznaczanie tej powierzchni odbywało się poprzez całkowanie przy użyciu specjalnie opracowanego programu Integrator01. Przykładowe widma dla rosnącego stężenia analitu zostały przedstawione na przykładzie 1-chloropentanu (rys. 23).



Rys. 23. Widma czasów dryftu dla rosnącego stężenia 1-chloropentanu z zaznaczonymi powierzchniami pików jonów  $\text{Cl}^-$  (a) oraz krzywe kalibracyjne dla jonów reakcyjnych (b) i jonów produktu (c).

W celu ułatwienia interpretacji zależności kalibracyjnych dla jonów reakcyjnych (RIN) oraz produktów jonowych  $X^-$  charakterystycznych dla badanych związków przyjęto, że możliwe jest aproksymowanie krzywych kalibracyjnych za pomocą funkcji eksponencjalnych:

$$S_{RIN} = S_0(e^{-B_1C}) \quad (48)$$

$$S_{X^-} = S_{sat}(1 - e^{-B_2C}) \quad (49)$$

gdzie:  $S_{RIN}$  – sygnał generowany przez jony reakcyjne,  $S_{X^-}$  – sygnał generowany przez produkt jonowy  $X^-$ ,  $S_0$  – sygnał jonów reakcyjnych przy stężeniu analitu równym 0,  $S_{sat}$  – sygnał generowany przez produkt jonowy dla warunków nasycenia (dużego stężenia analitu).

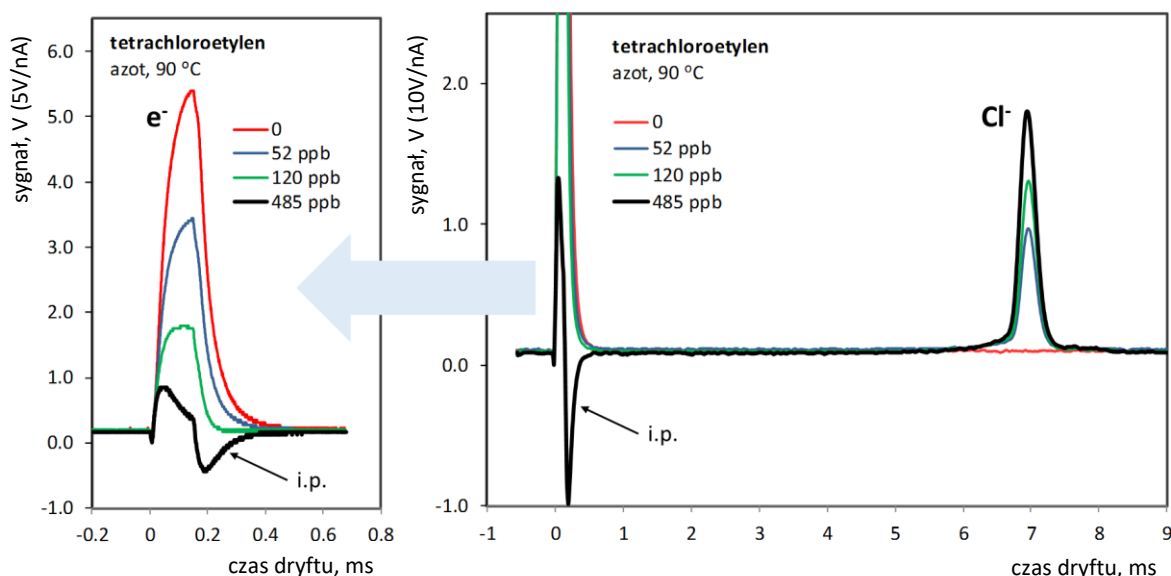
Wybór takiej funkcji aproksymującej związany jest z faktem, że proces jonizacji chemicznej często może być traktowany jako reakcja pseudopierwszego rzędu (patrz rozdział 2.3 w części teoretycznej pracy).

W przypadku, gdy gazem nośnym w DT IMS jest azot, w widmie czasów dryftu nie występuje pik odpowiadający ujemnym jonom reakcyjnym. Elektrony, których prędkość dryftu jest ok. 1000 razy większa od prędkości jonów ujemnych pokonują obszar dryftu w czasie kilku mikrosekund. Porcja elektronów wprowadzonych do obszaru dryftu generuje sygnał w elektrodzie zbiorczej, ale odpowiadający im pik występuje w początkowej części widma. Sygnał DT IMS w tym obszarze zawiera jednak również składową pasożytniczą związaną z przenoszeniem impulsów dozujących do obwodu elektrody zbiorczej poprzez sprzężenia pojemnościowe. Na rys. 24 przedstawiono widmo zawierające pik jonów chlorkowych zmierzone dla tetrachloroetylenu. Po lewej stronie rysunku pokazano początkową część widma zarejestrowaną dla różnych stężeń analitu. Powierzchnię impulsu początkowego (ładunek elektryczny) traktowano jako sygnał analityczny w badaniach pracy detektora DT IMS w nieselektywnym trybie wychwyty elektronów (podrozdział 3.4.3). W badaniach tych wykorzystano również wyniki pomiaru stałego prądu jonowego mierzonego w układzie elektrody zbiorczej przy otwartej siatce dozującej. Efekt otwarcia siatki uzyskiwano poprzez zwieranie elektrod siatki, które powodowało wyrównanie ich potencjału elektrycznego.

#### Detektor wychwyty elektronów

Pomiary sygnałów analitycznych dla ECD wykonano z wykorzystaniem prostych układów elektronicznych, których schematy przedstawiono na rys. 19. Wprowadzenie elektrofilowego analitu do detektora powoduje spadek prądu elektronowego mierzonego za pomocą

elektrometru. W układzie stałonapięciowym pomiary sygnału prowadzono dla napięć 6, 12 i 17 V. Miało to na celu zbadanie wpływu natężenia pola elektrycznego na przebieg krzywych kalibracyjnych. Wszystkie pomiary w trybie impulsowym wykonywano dla impulsów o amplitudzie równej 60 V, czasie powtarzania 2 000  $\mu$ s i czasie trwania 10  $\mu$ s.

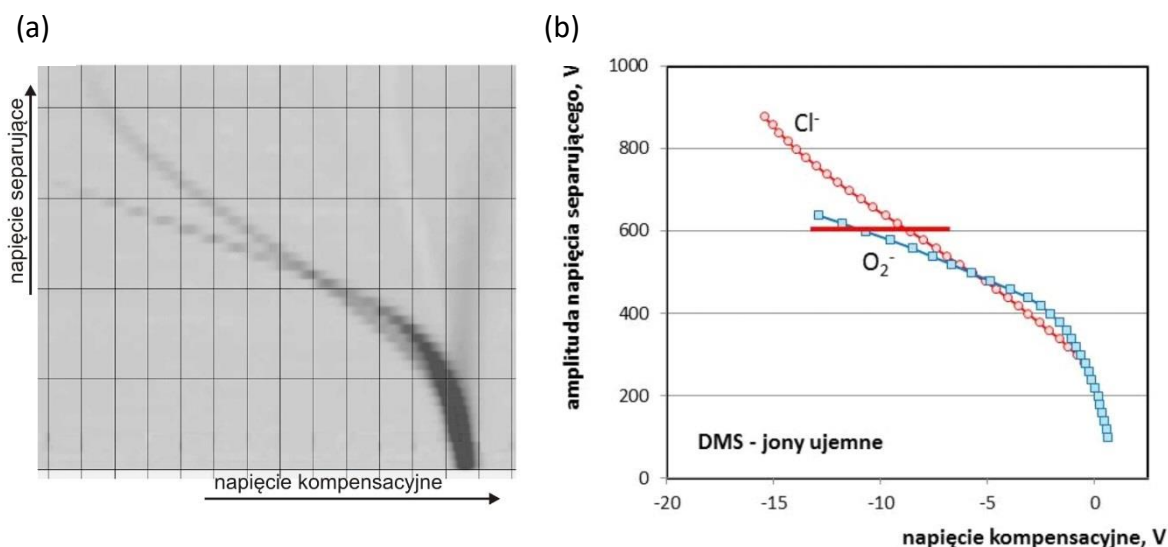


Rys. 24. Początkowa część widma czasów dryftu zawierająca informację o ładunku elektronów przechodzących przez obszar dryftu.

### Różnicowy spektrometr ruchliwości

Pełny sygnał z detektora DMS (wykres rozproszenia) jest dwuwymiarową zależnością prądu jonowego od napięcia kompensacyjnego ( $U_{CV}$ ) i amplitudy napięcia separującego ( $U_{SV}$ ). W praktyce analitycznej wybierana jest zazwyczaj jedna wartość amplitudy napięcia separującego i mierzony jest prąd jonowy w funkcji napięcia kompensacyjnego (różnicowe widmo ruchliwości). Na rys. 25a przedstawiono wykres rozproszenia zmierzony dla jonów ujemnych uzyskany przy wprowadzaniu próbki trichlorometanu. W widmie można zauważyć gałąź jonów chlorkowych. Poza tym widoczna jest także gałąź jonów tlenowych wynikająca z reszkowej zawartości tlenu w gazie nośnym. Dla każdej wartości amplitudy napięcia separującego wyznaczono położenie pików jonów chlorkowych i tlenowych. Uzyskany w ten sposób wykres ilustrujący położenie pików na płaszczyźnie  $U_{CV} - U_{SV}$  przedstawiono na rys. 25b. Sygnałem analitycznym wykorzystywanym w badaniach była powierzchnia pików jonów chlorkowych. Różnicowe widmo ruchliwości, dla którego określano powierzchnie pików mierzono było dla  $U_{SV} = 600$  V. Przy większych wartościach amplitudy sygnał analityczny

zmniejszał się. Stosowanie mniejszych wartości było niekorzystne ponieważ piki jonów chlorkowych i tlenowych nakładały się na siebie.



Rys. 25. Wykres rozproszenia zmierzony za pomocą detektora DMS (a), położenie pików jonów chlorkowych i tlenowych na płaszczyźnie  $U_{CV} - U_{SV}$  (b).

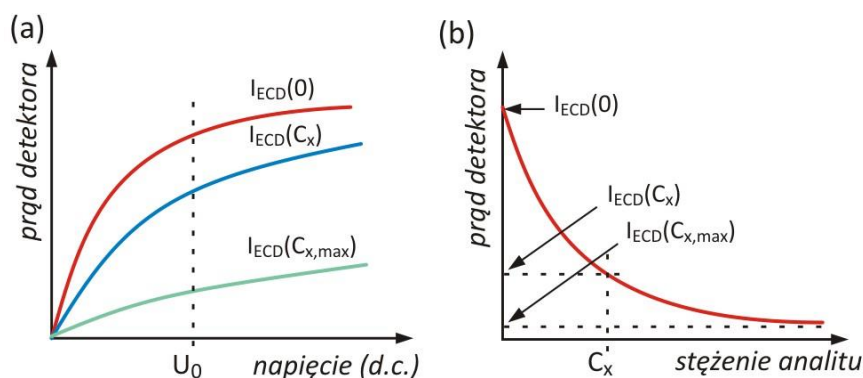
#### Porównanie sygnałów otrzymanych z różnych detektorów

Porównanie sygnałów z wybranego detektora dla różnych analitów było wykonywane w sposób bezpośredni. W takim przypadku nie są wymagane dodatkowe etapy opracowania wyników pomiarów. Sytuacja komplikuje się, gdy należy porównać sygnały otrzymane z różnych detektorów dla wybranej substancji. Badane detektory generowały różne sygnały elektryczne. Dla detektora ECD była to wartość natężenia prądu, natomiast dla detektorów IMS wysokość lub powierzchnia pików na widmie czasów dryftu (DT IMS) lub różnicowym widmie ruchliwości (DMS).

Ponadto intensywności prądu w detektorach również są inne. Wynika to z różnic w aktywnościach źródeł promieniotwórczych, jak również różnych rozmiarów reaktorów jonowych. Z tego powodu porównanie odpowiedzi detektorów na wprowadzenie analitu o określonym stężeniu jest możliwe dzięki posłużeniu się względną wartością sygnału  $S_{wzg}$ . Dla wszystkich detektorów, sygnał względny został zdefiniowany, w taki sposób, że przy braku obecności analitu jego wartość jest równa zero. Dla bardzo wysokich stężeń (nasycenie) analitu,  $S_{wzg}$  jest równy jedności. Dla detektora ECD, sygnał względny był obliczany za pomocą równania:

$$S_{wzg}(C_x) = \frac{I_{ECD(0)} - I_{ECD}(C_x)}{I_{ECD(0)} - I_{ECD}(C_{xmax})} \quad (50)$$

gdzie  $I_{ECD}$  jest natężeniem prądu detektora, a  $C_x$  stężeniem analitu. Zależność prądu detektora ECD zasilanego napięciem stałym od wartości tego napięcia została przedstawiona na rys. 26a. Można zauważyć, że wartość sygnału względnego zależy od napięcia zasilania. Kształt krzywej kalibracyjnej zmierzonej dla ECD pracującego w trybie impulsowym został przedstawiony na rys. 26b. Średnie natężenie prądu z detektora maleje kiedy rośnie stężenie analitu, ale nie osiąga wartości równej zero.



Rys. 26. (a) Zależność prądowa dla ECD stałonapięciowego, (b) zależność prądowa dla ECD impulsowego.

Sygnal względny dla obu detektorów IMS został zdefiniowany jako stosunek powierzchni piku dla zadanego stężenia analitu do maksymalnej powierzchni piku w warunkach nasycenia.

$$S_{wzgz} = \frac{A_{IMS}(C_x)}{A_{IMS}(C_{xmax})} \quad (51)$$

### 3.3.2. Badania porównawcze przebiegu jonizacji chemicznej w układzie LC-MS

Pomiary wykonane za pomocą układu LC-MS pozwoliły na identyfikację jonów ujemnych powstających w procesie jonizacji zachodzącej w źródle jonów detektora mas. Podstawowym mechanizmem generowania tych jonów był wychwytywanie elektronów. Wynikiem przeprowadzonych analiz były widma masowe będące zależnością intensywności sygnału w funkcji stosunku masy do ładunku ( $m/z$ ). Analiza danych została wykonana z użyciem programu Agilent MassHunter.

W badaniach ilościowych, jako miarę odpowiedzi spektrometru wykorzystano scałkowany po czasie sygnał odpowiadający sumie wszystkich jonów ujemnych powstających w procesie jonizacji danego związku.

Jako miarę efektywności jonizacji każdej z badanych substancji organicznych przyjęto wartość współczynnika kierunkowego funkcji opisującej liniowy odcinek zależności kalibracyjnej.

### **3.3.3. Badania przekrojów czynnych na wychwytywanie elektronów metoda BEAM**

Jony wytwarzane poprzez wychwytywanie elektronów w komorze aparatu BEAM, kierowane były do spektrometru mas, w którym były analizowane na podstawie stosunku masy do ładunku, a następnie rejestrowane metodą zliczania pojedynczych impulsów. Standardowa procedura pomiaru w metodzie BEAM polegała na wcześniejszym przygotowaniu spektrometru do analizy jonu o wybranej masie i rejestracji sygnału w funkcji energii elektronów. Wynikiem pomiaru była krzywa wydajności dla danego jonu, przedstawiająca zależność względnego przekroju czynnego na wychwytywanie od energii elektronu.

Pomiary wykonywane były w zakresie energii od wartości bliskich 0 eV do energii 12 eV. Metoda ta jest metodą porównawczą, w której wyznaczenie ustawień przyrządu odpowiadającym energii elektronów równej 0 eV wymaga zastosowania wzorca, którym w tym przypadku był SF<sub>6</sub>. Na podstawie intensywności sygnału dla SF<sub>6</sub> wyznacza się również wartość względnego przekroju czynnego badanych analitów.

## **3.4. Wyniki badań i ich analiza**

### **3.4.1. Badania efektywności jonizacji za pomocą DT IMS i porównanie różnych mechanizmów jonizacji**

Badania efektywności jonizacji z użyciem detektora DT IMS wykonano dla wszystkich substancji wymienionych w tabeli 4. Dla każdej z nich przeprowadzono pomiary z użyciem dwóch gazów nośnych: powietrza i azotu. Dodatkowo dla każdego z gazów wykonano badania w dwóch temperaturach: 60 oraz 90 °C. Dzięki tym badaniom uzyskano interesujące wyniki, które pozwoliły na określenie wpływu mechanizmu jonizacji oraz temperatury w jakiej zachodzi na uzyskiwaną czułość detektora.

W oparciu o wyniki przeprowadzonych badań przyporządkowano substancje do dwóch głównych grup. Pierwsza z nich to grupa substancji, które w warunkach przeprowadzonych badań ulegają jonizacji w procesach o charakterze dysocjacyjnym z wytworzeniem zjonizowanego atomu halogenu. Druga grupa to substancje, których jonizacja przebiega z wytworzeniem jonu molekularnego lub/i fragmentarycznych produktów jonowych (innych niż jon halogenu).

### 3.4.1.1. Badania efektywności jonizacji w procesach o charakterze dysocjacyjnym

#### z wytworzeniem jonów $\text{Cl}^-$ lub $\text{Br}^-$ .

Na podstawie wyników doświadczeń wykonanych z wykorzystaniem detektora DT IMS stwierdzono, że większość badanych związków ulega procesom dysocjacyjnym z wytworzeniem jonu chlorkowego lub bromkowego. W zależności od zastosowanego gazu nośnego proces jonizacji różni się mechanizmem tworzenia jonów. Pomimo, że obserwowalnym efektem jonizacji jest w obu tych przypadkach wytworzenie tego samego jonu to efektywność tych procesów jest różna. W niektórych przypadkach efektywna jonizacja zachodzi tylko dla jednego z zastosowanych gazów nośnych.

Na podstawie otrzymanych wyników opisywana grupa substancji została podzielona na trzy podgrupy. Najszerszą z nich stanowią związki, które mogą być jonizowane zarówno w trybie wychwytu elektronów (azot) jak i reakcji jonowo-cząsteczkowych (powietrze). Drugą z nich stanowią te substancje, których efektywna jonizacja zachodzi tylko w przypadku, gdy DT IMS pracuje w trybie wychwytu elektronów. Do trzeciej należą substancje, które mogą być skutecznie jonizowane jedynie z użyciem powietrza jako gazu nośnego.

Dla jaśniejszego opisu zachodzących procesów poniżej, dla przykładowej cząsteczki  $\text{RX}$ , przedstawione zostały równania reakcji jonizacji w procesach dysocjacyjnych, tj. w wyniku wychwytu dysocjacyjnego (52a) lub dysocjacyjnego przekazania ładunku (52b). Proces dysocjacyjnego przekazania ładunku z wytworzeniem jonów  $\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  lub  $\text{Br}$ ) odpowiada oddziaływaniu z jonem tlenowym, który w warunkach panujących w detektorach IMS (patrz tabela 3) jest zawsze uwodniony. Tworzący się w procesie dysocjacji wiązania  $\text{R-X}$  fragment  $\text{R}$  może być cząstką obojętną lub rodnikiem. W obu przypadkach nie wnosi on wkładu do sygnału analitycznego z detektora.



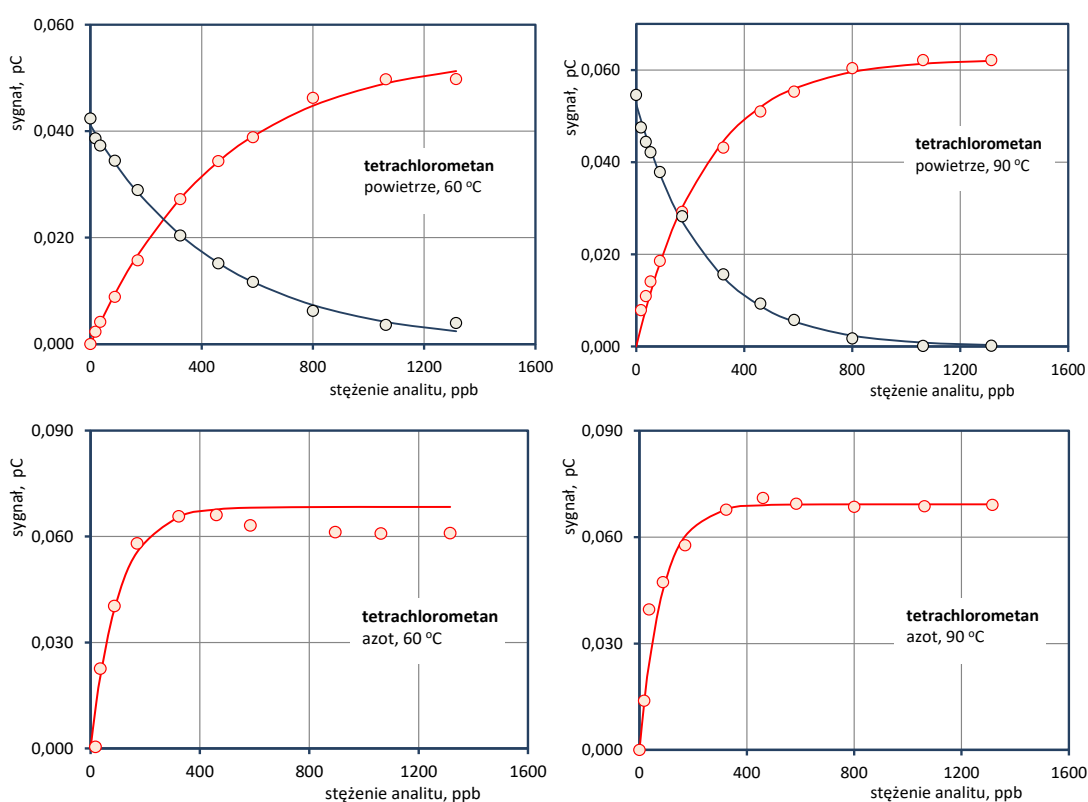
Substancjami, które ulegają dysocjacji według wyżej zapisanych mechanizmów są chlorek benzylu, tetrachlorometan, 1-bromobutan, 1-bromopentan, 1-bromoheksan i tetrachloroetylen. Poniżej przedstawiono zależności kalibracyjne dla analitów, których cząsteczki jonizowane są w procesach (52a) lub (52b). Zostały one podzielone na grupy odpowiadające mechanizmom efektywnej jonizacji. Do pierwszej grupy zaliczono substancje, które mogą być jonizowane w obu mechanizmach. Dla substancji należących do drugiej grupy efektywna jonizacja jest



możliwa jedynie w trybie wychwytu elektronów (52a). Grupa trzecia zawiera substancje, ulegające jonizacji wyłącznie zgodnie z mechanizmem opisanym równaniem (52b).

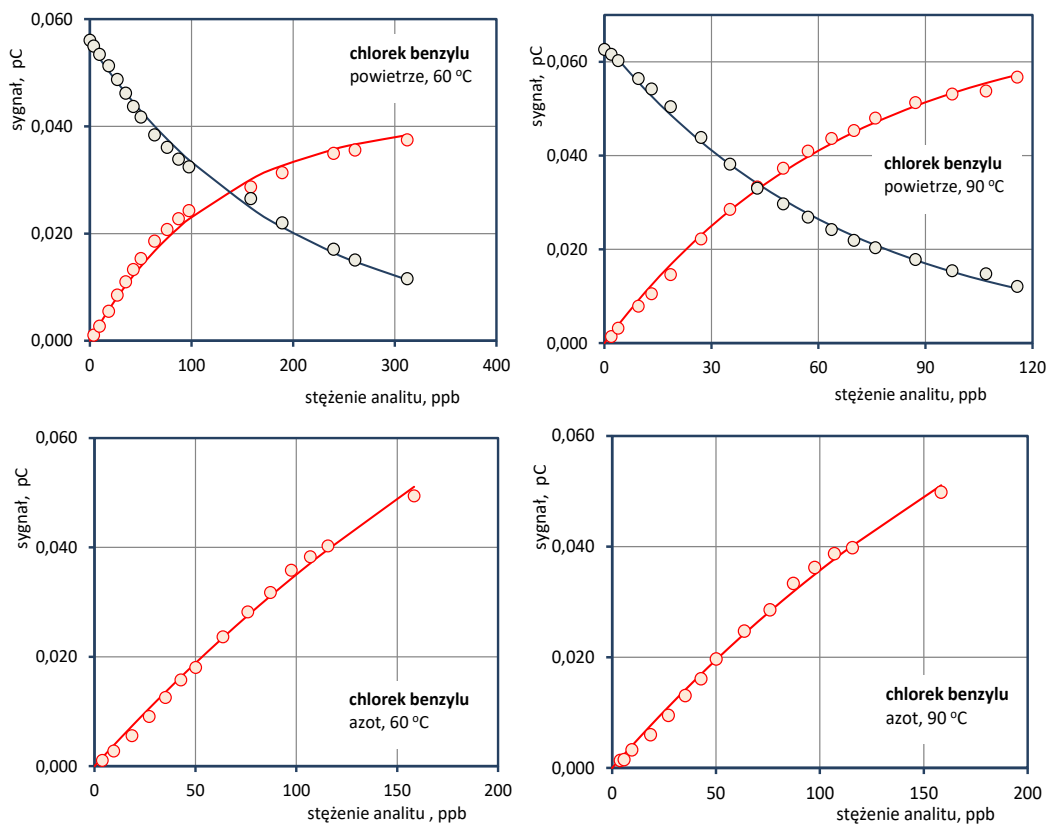
Substancje jonizowane w procesach dysocjacyjnego przekazania ładunku i wychwytu elektronów

Zależności kalibracyjne dla chlorku benzylu, tetrachlorometanu oraz tetrachloroetyleny przedstawiono kolejno na rysunkach 27 - 29, natomiast dla 1-bromobutanu, 1-bromopentanu i 1-bromoheksanu na rysunkach 30 - 32. Na każdym z tych rysunków zestawione zostały krzywe kalibracyjne dla powietrza w temperaturze 60 °C i 90 °C oraz dla azotu w temperaturze 60 °C i 90 °C.

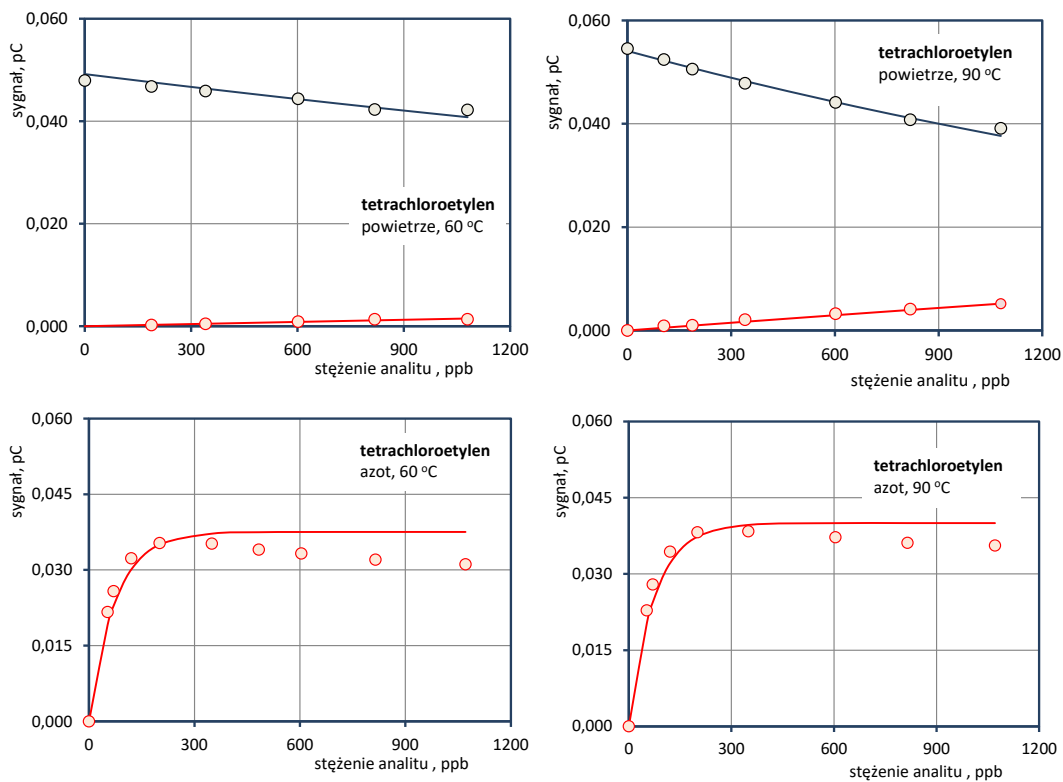


Rys. 27. Zależności kalibracyjne dla tetrachlorometanu.

Wykresy ilustrujące wyniki pomiarów dla powietrza zawierają dwie krzywe kalibracyjne. Jedna z nich odpowiada rosnącemu sygnałowi pochodzącemu od jonów chlorkowych, druga zaś spadkowi intensywności sygnału jonów reakcyjnych. Zależności kalibracyjne dla jonów reakcyjnych zostały opisane równaniem (48) zaś dla jonów  $Cl^-$  równaniem (49). Na wykresach dla trybu wychwytu elektronów znajdują się krzywe jedynie dla jonów produktu, które analogicznie do poprzedniego przypadku zostały przybliżone do funkcji opisanej równaniem (48).



Rys. 28. Zależności kalibracyjne dla chlorku benzylu.

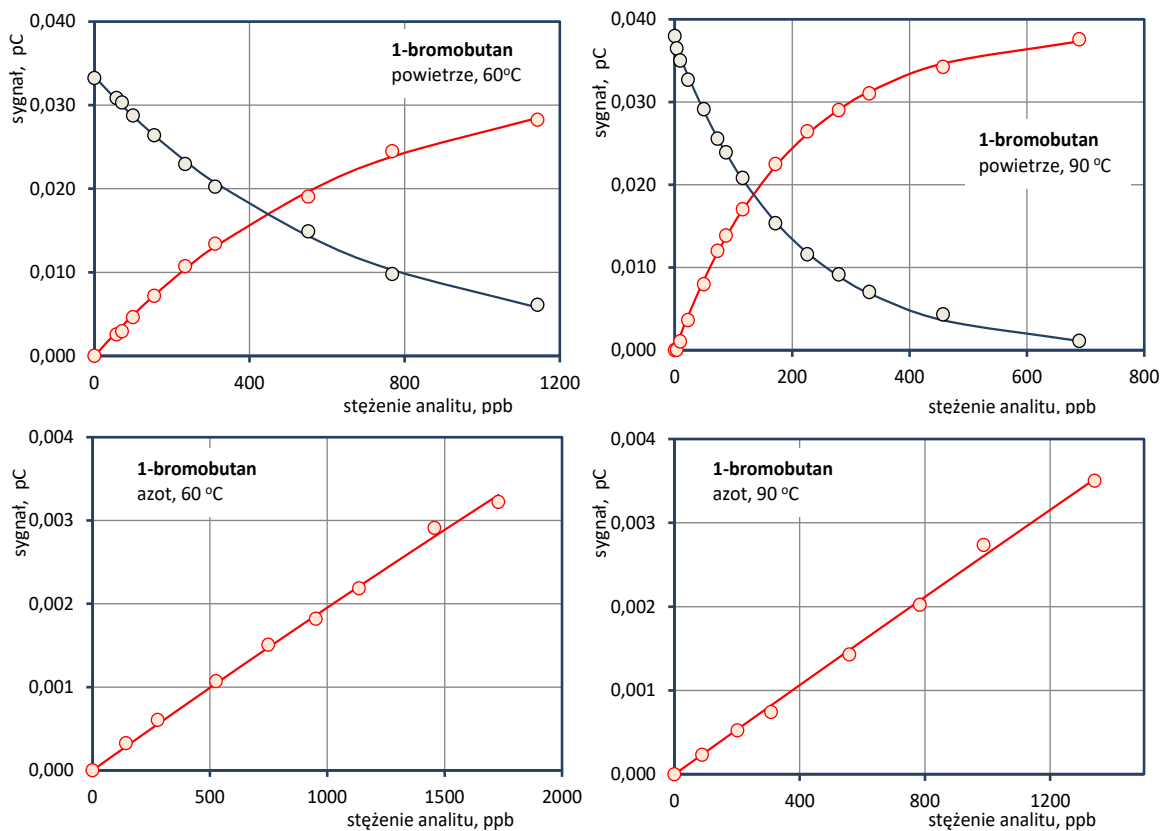


Rys. 29. Zależności kalibracyjne dla tetrachloroetyleny.

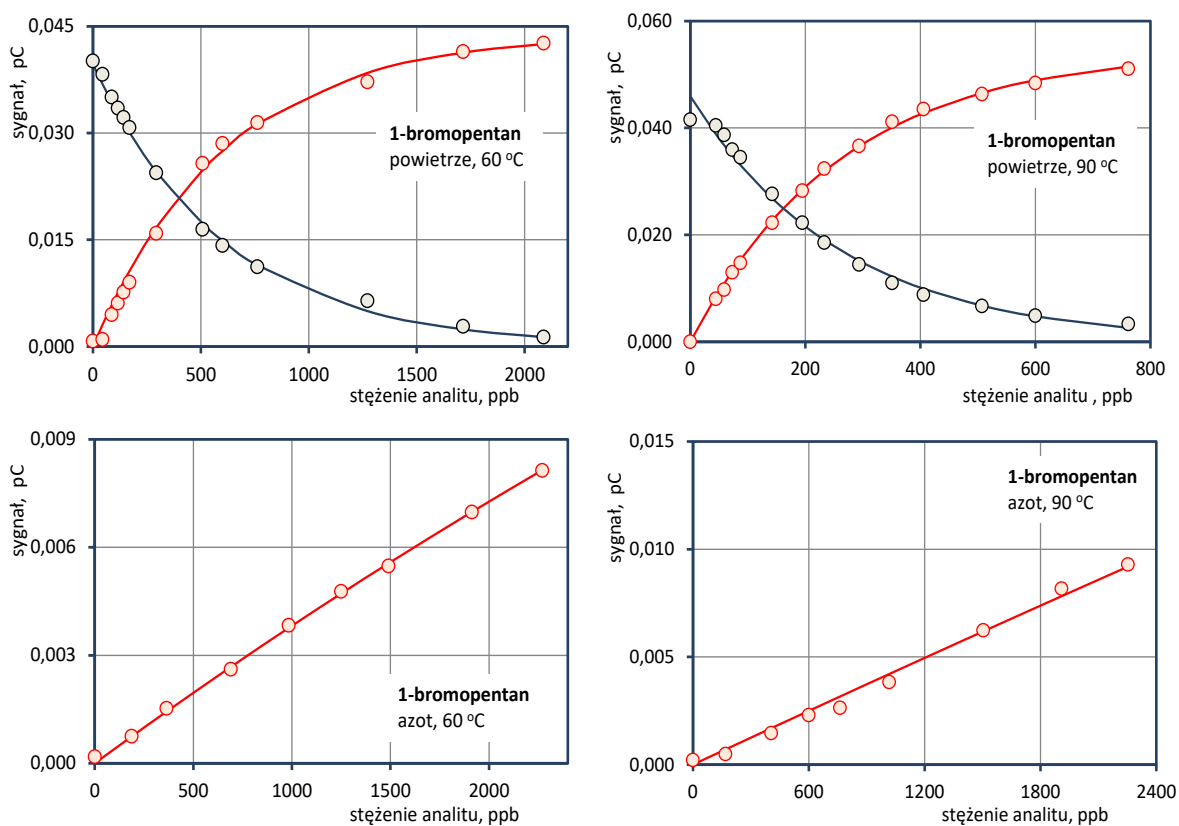
Analizując wykresy kalibracyjne otrzymane dla przypadków, gdy gazem nośnym było powietrze, można stwierdzić iż przyrost sygnału w funkcji stężenia chlorku benzylu jest znacznie większy w temperaturze 90 °C (rys. 28b). Dla dwóch pozostałych substancji zależność czułości od temperatury nie jest tak wyraźna.

Wyniki badań wykonanych w trybie wychwytu elektronów chlorku benzylu pokazują, że czułość słabo zależy od temperatury pracy detektora (rys. 28c i rys. 28d). Dla tetrachlorometanu oraz tetrachloroetyleny widoczny jest spadek czułości w niższej temperaturze, przy czym zmiany te są niewielkie.

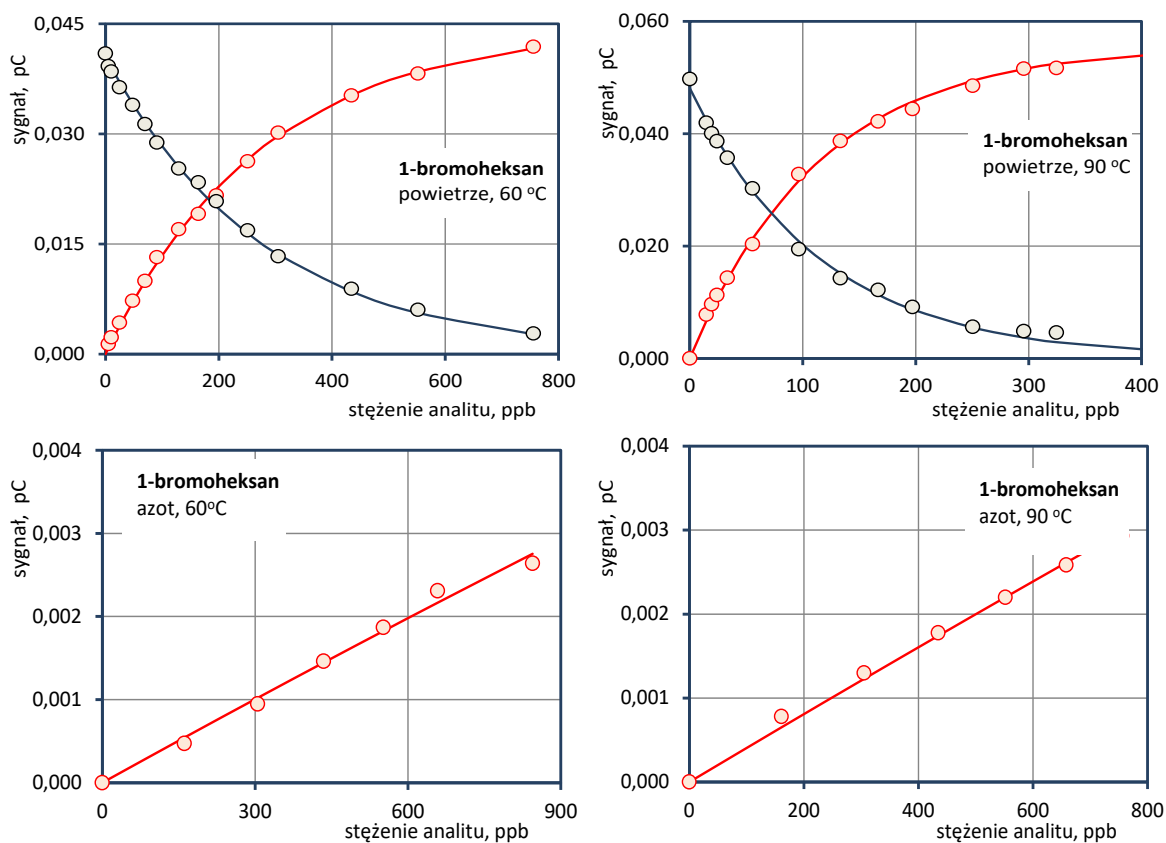
Bardzo ciekawy efekt zaobserwowano w przypadku detekcji tetrachlorometanu (rys. 27c i rys. 27d) i tetrachloroetyleny (rys. 29c i 29d) w trybie wychwytu elektronów. Przy zwiększającym się stężeniu tych związków obserwowany jest spadek intensywności sygnału jonów  $\text{Cl}^-$ . W przypadku obu substancji spadek ten jest większy w temperaturze 60 °C. Wystąpienie efektu spadku sygnału, może być związane ze zjawiskiem rekombinacji. Występuje ono w obszarze źródła promieniotwórczego znajdującego się w początkowej części sekcji reakcyjnej, ponieważ tylko tam znajdują się jony dodatnie. Przy niskim stężeniu analitu znaczna część elektronów jest szybko unoszona poza obszar źródła. Nie mogą one więc rekombinować, ale nadal mogą być wychwytywane przez cząsteczki analitu, które występują w całej strefie reakcyjnej. Duże stężenie analitu powoduje powstawanie znacznych ilości jonów  $\text{Cl}^-$  już w obszarze źródła. Ich niska (w porównaniu z elektronami) ruchliwość sprawia, że przez długi czas znajdują się w obszarze, gdzie rekombinacja jest bardzo prawdopodobna. Tetrachloroetylen podczas jonizacji przez wychwytywanie elektronów w niższych temperaturach ulega jednocześnie procesom dysocjacyjnym i niedysocjacyjnym. Ten drugi proces prowadzi do wytworzenia jonu molekularnego [117]. Z uwagi na ten fakt tetrachloroetylen został zaliczony do kolejnej grupy substancji, czyli takich które w procesie jonizacji w DT IMS tworzą jon molekularny lub/i inne produkty jonowe (patrz podrozdział 3.4.1.2.).



Rys. 30. Zależności kalibracyjne dla 1-bromobutanu.



Rys. 31. Zależności kalibracyjne dla 1-bromopentanu



Rys. 32. Zależności kalibracyjne dla 1- bromoheksanu.

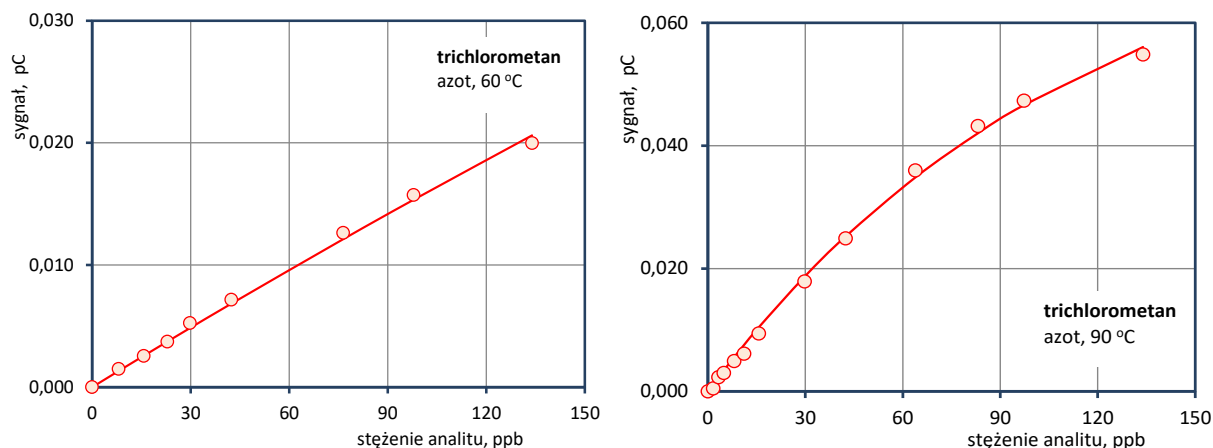
Analizując zależności kalibracyjne dla związków, które w swojej strukturze zawierają atom bromu stwierdzono, że znacznie większą efektywność jonizacji uzyskuje się kiedy detektor DT IMS pracuje w trybie jonizacji poprzez reakcje jonowo-cząsteczkowe. Czułość uzyskiwana dla 1-bromobutanu, 1-bromopentanu i 1-bromoheksanu w trybie wychwytu elektronów jest niewielka w porównaniu do czułości detektora pracującego z użyciem powietrza. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że jonizacja w trybie wychwytu elektronów nie była w ogóle obserwowana dla analogicznych chloropochodnych.

Dla wszystkich trzech bromopochodnych wzrost temperatury powoduje zwiększenie czułości detektora. Zjawisko to obserwowane jest zarówno dla jonizacji poprzez dysocjacyjne przekazanie ładunku jak i przez wychwyt elektronów. W przypadku tego drugiego procesu wpływ temperatury na nachylenie charakterystyki jest niewielki.

#### Substancje jonizowane wyłącznie w procesie wychwytu elektronów

Jedyną substancją, dla której nie obserwowano jonizacji poprzez dysocjacyjne przekazanie ładunku był trichlorometan (chloroform). Cząsteczki tego związku mogą być jednak efektywnie jonizowane w procesie wychwytu elektronów.

Na rys. 33 przedstawione zostały zależności kalibracyjne dla trichlorometanu w dwóch temperaturach 60 °C i 90 °C. Krzywe kalibracyjne aproksymowano zależnością eksponencjalną według równania (49).



Rys. 33. Zależności kalibracyjne dla trichlorometanu.

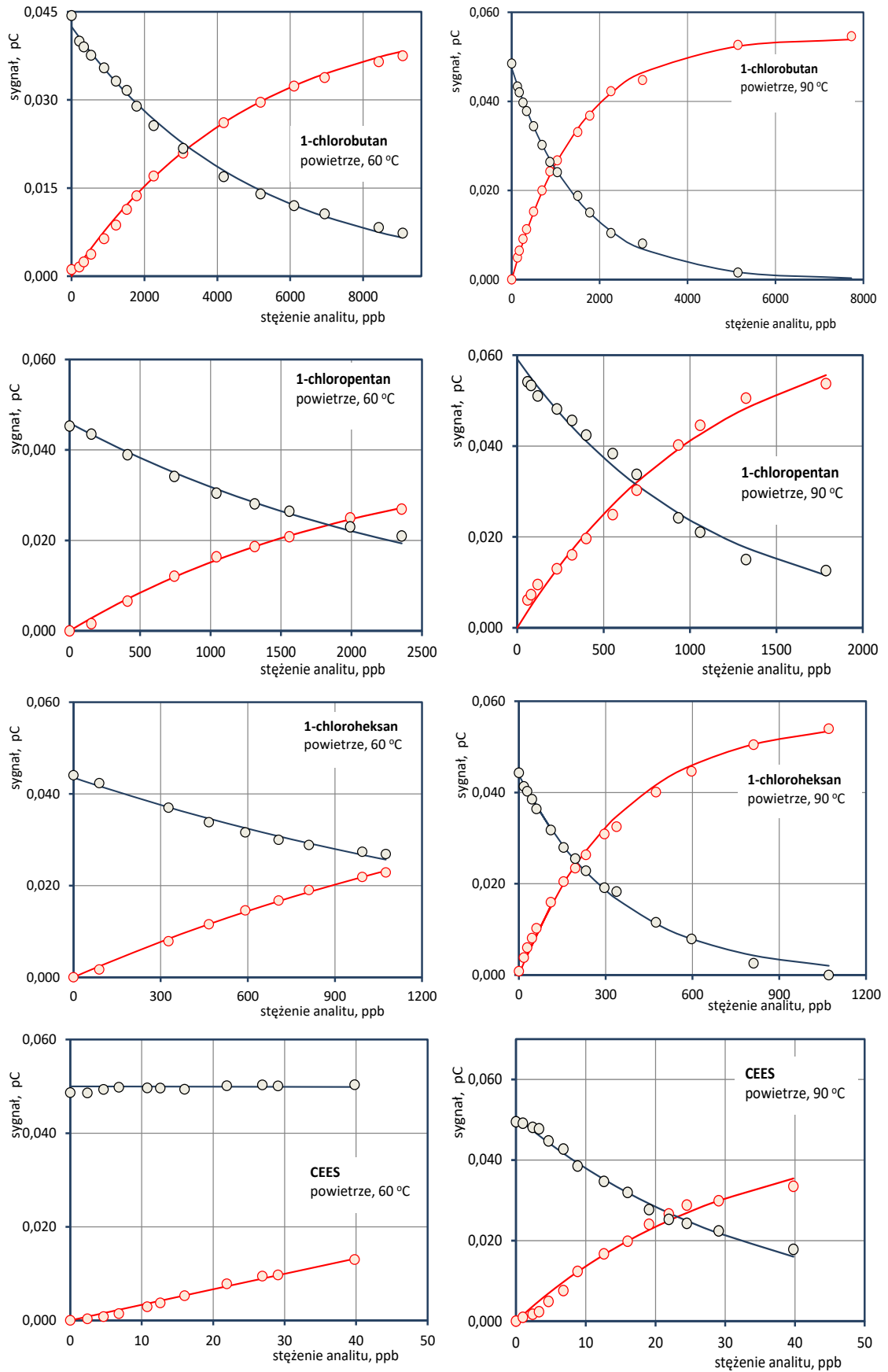
Z zależności kalibracyjnych dla trichlorometanu można wywnioskować, iż proces wychwytu elektronów jakiego ulega silnie zależy od temperatury. W temperaturze 60 °C, przy stężeniu trichlorometanu ok. 140 ppb, intensywność sygnału jest ok. 3 razy większa niż w temperaturze 90 °C.

#### Substancje jonizowane wyłącznie w procesie dysocjacyjnego przekazania ładunku

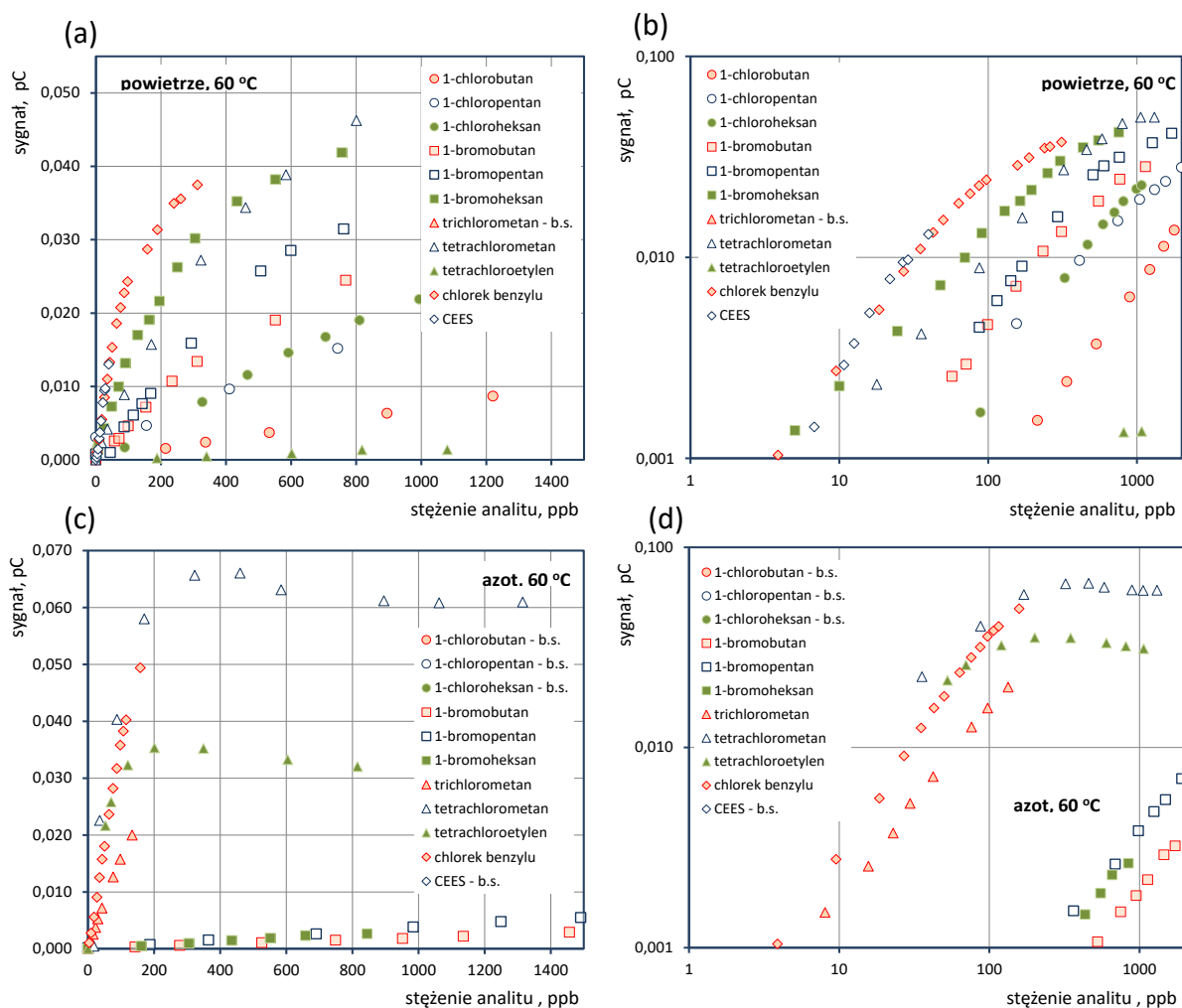
Badania przeprowadzone dla 1-chlorobutanu, 1-chloropentanu i 1-chloroheksanu wykazały, że w warunkach panujących w DT IMS substancje te nie ulegają jonizacji w trybie wychwytu elektronów. Ich detekcja jest możliwa jedynie przy użyciu powietrza jako gazu nośnego. Zależności kalibracyjne dla tych substancji zostały przedstawione na rys. 34.

Dla wszystkich przeanalizowanych substancji, należących do tej podgrupy, temperatura ma znaczny wpływ na efektywność ich jonizacji. Nachylenie krzywej kalibracyjnej zmierzonej dla CEES w temperaturze 60 °C jest ok. 4 razy mniejsze niż w temperaturze 90 °C. Dla szeregu chloropochodnych węglowodorów wpływ temperatury na czułość detekcji rośnie wraz ze zwiększaniem się liczby atomów węgla w łańcuchu.

Dla lepszego porównania procesów jonizacji, w których wytwarzane są jony  $\text{Cl}^-$  lub  $\text{Br}^-$  zależności kalibracyjne zestawione zostały oddzielnie dla temperatury 60 °C (rys. 35) oraz 90 °C (rys. 36). Dla każdej z temperatur przedstawione zostały 4 wykresy: wykres liniowy dla powietrza (a), wykres dla powietrza w skali podwójnie logarytmicznej (b), wykres liniowy dla azotu (c) oraz wykres dla azotu w skali podwójnie logarytmicznej (d).



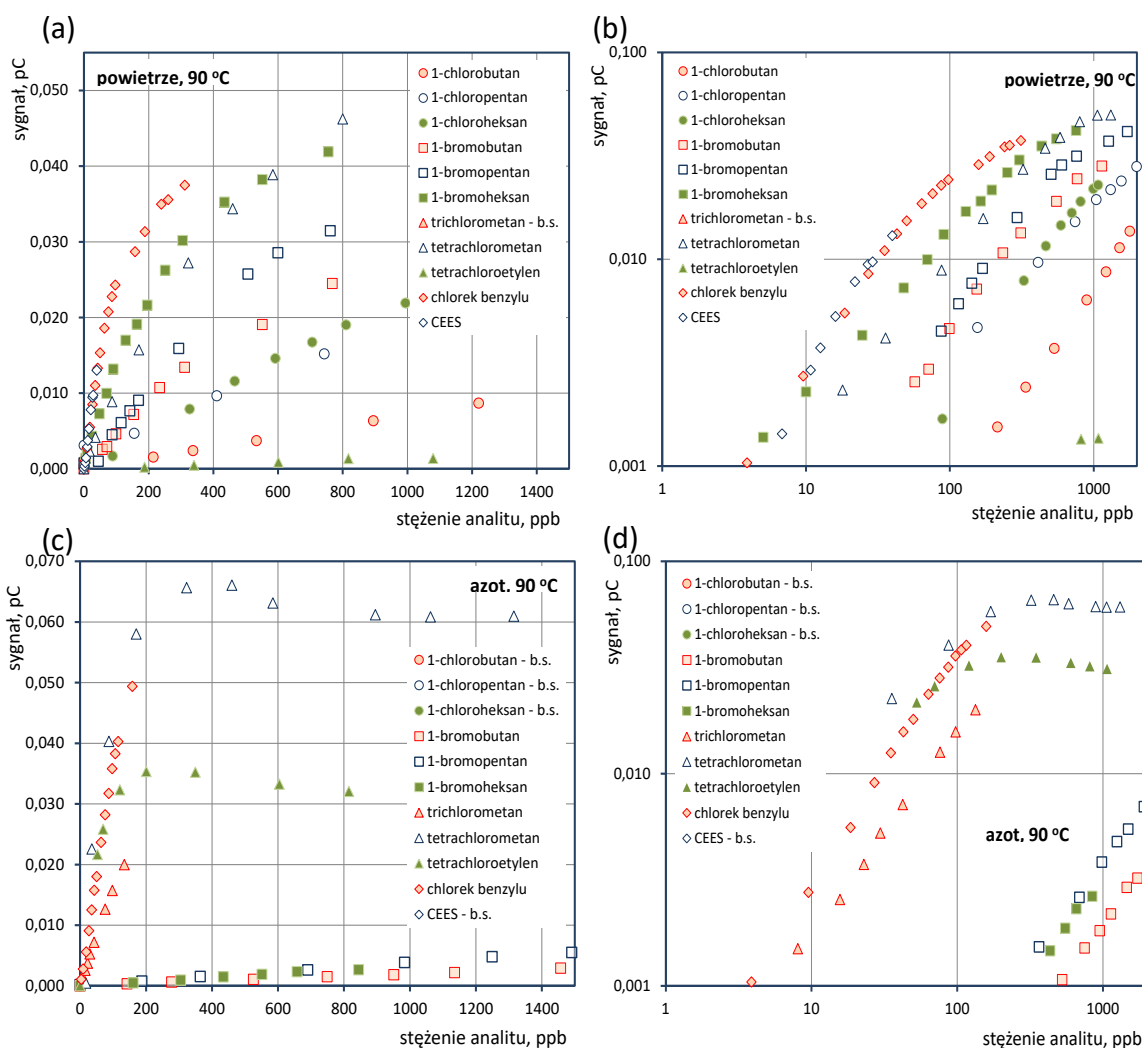
Rys. 34. Zależności kalibracyjne dla 1-chlorobutanu, 1-chloropentanu, 1-chloroheksanu i CEES.



Rys. 35. Zależności kalibracyjne dla jonizacji analitów z wytworzeniem jonów  $\text{Br}^-$  lub  $\text{Cl}^-$  w temperaturze 60 °C.

Jak łatwo można zauważyć w trybie reakcji jonowo-cząsteczkowych zależności kalibracyjne rozmieszczone są na całej powierzchni wykresów. W trybie wychwytu elektronów zauważalne jest efekt nierównomiernego rozłożenia krzywych. Widoczne są dwie tendencje: związek chemiczny może być jonizowany z bardzo dużą efektywnością lub nie ulega jonizacji prawie wcale (efektywność jest znikoma w porównaniu do pozostałych substancji). Pierwszymi z aspektów jakie można porównać na podstawie przedstawionych krzywych kalibracyjnych jest wpływ podstawnika halogenowego oraz długości łańcucha węglowego na efektywność jonizacji tych związków. Poprzez wychwyt elektronów efektywnie jonizowane są jedynie bromopochodne. Czułość detekcji 1-bromoheksanu i 1-bromopentanu jest bardzo zbliżona, natomiast dla 1-bromobutanu jest ok. 1,5 razy mniejsza.





Rys. 36. Zależności kalibracyjne dla jonizacji analitów z wytworzeniem jonów  $\text{Br}^-$  lub  $\text{Cl}^-$  w temperaturze 90 °C.

Dla trybu reakcji jonowo-cząsteczkowych możliwe jest porównanie zarówno bromo- jak i chloropochodnych węglowodorów. Największy przyrost sygnału na jednostkę stężenia, zarówno w temperaturze 90 °C jak i 60 °C, otrzymano dla 1-bromoheksanu, najmniejszy zaś dla 1-chlorobutanu.

Dla pozostałych związków zawierających w swojej strukturze atom chloru największą czułość dla azotu jako gazu nośnego uzyskano dla tetrachlorometanu, a w przypadku gdy gazem nośnym było powietrze dla chlorku benzylu.

Porównanie czułości detektora DT IMS dla badanych analitów jest możliwe na podstawie analizy początkowych odcinków krzywych kalibracyjnych. Czułość detektorów stosowanych w analityce definiowana jest jako pochodna sygnału względem stężenia. Przyjmując, że zależność sygnału od stężenia jest opisana wzorem (49) można wyprowadzić zależność pozwalającą wyznaczyć czułość detektora  $R_{DT\ IMS}$ :

$$R_{DT\ IMS} = \frac{dS_{X^-}}{dC} \approx S_{sat} B_2 \quad (53)$$

Wartości  $S_{sat}$  i  $B_2$  określane były poprzez dopasowywanie teoretycznej zależności (49) do wyników pomiaru sygnału DT IMS w funkcji stężenia analitu. W tabeli 11 zestawiono czułości dla wszystkich substancji, których jonizacja przebiega z wytworzeniem jonów  $Br^-$  lub  $Cl^-$ , dla dwóch temperatur (60 °C oraz 90 °C). Tabela zawiera wyniki dla obu gazów nośnych (powietrza i azotu).

Tabela 11. Czułości detekcji otrzymane dla badanych związków organicznych wyznaczone w oparciu o intensywność sygnału jonów chlorkowych lub bromkowych.

Nazwa substancji	Czułość detekcji, pC/ppb			
	azot		powietrze	
	60 °C	90 °C	60 °C	90 °C
Tetrachlorometan	$6,72 \cdot 10^{-4}$	$8,31 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$2,42 \cdot 10^{-4}$
Chlorek benzylu	$4,06 \cdot 10^{-4}$	$4,29 \cdot 10^{-4}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$
Trichlorometan	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$7,13 \cdot 10^{-4}$	-	-
1-Chlorobutan	-	-	$9,33 \cdot 10^{-6}$	$3,53 \cdot 10^{-5}$
1-Chloropentan	-	-	$1,89 \cdot 10^{-5}$	$6,19 \cdot 10^{-5}$
1-Chloroheksan	-	-	$2,78 \cdot 10^{-5}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$
1-Bromobutan	$2,01 \cdot 10^{-6}$	$2,68 \cdot 10^{-6}$	$5,28 \cdot 10^{-5}$	$1,93 \cdot 10^{-4}$
1-Bromopentan	$4,02 \cdot 10^{-6}$	$4,19 \cdot 10^{-6}$	$7,17 \cdot 10^{-5}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$
1-Bromoheksan	$3,40 \cdot 10^{-6}$	$4,07 \cdot 10^{-6}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$4,83 \cdot 10^{-4}$
Tetrachloroetylen	$5,05 \cdot 10^{-4}$	$5,38 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$5,06 \cdot 10^{-6}$
CEES	-	-	$3,35 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$

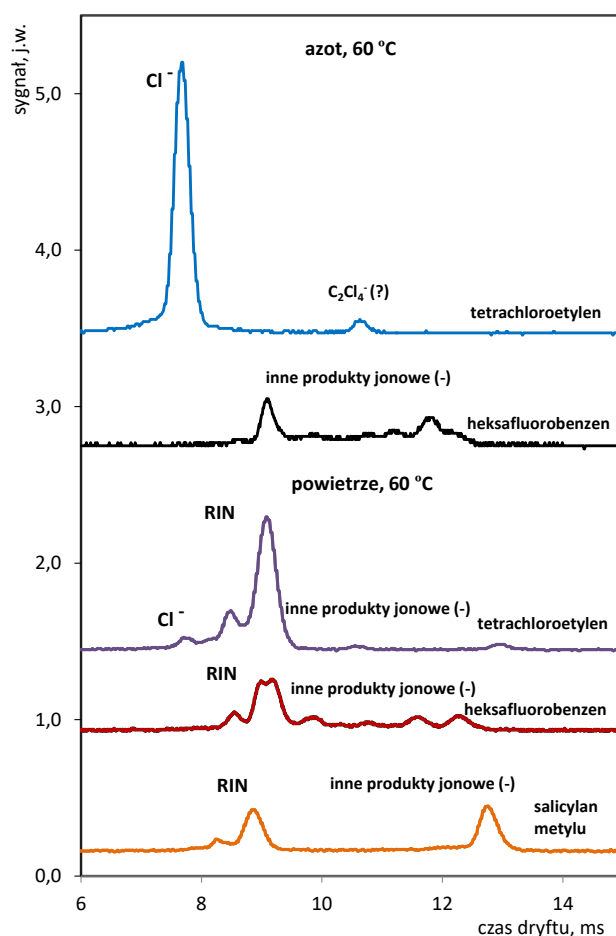
Analiza danych zawartych w tabeli pokazuje, że różnice w wartościach czułości osiągniętych dla różnych substancji są bardzo duże. Łatwo zaobserwować, że zmiany w czułościach mieszczą się w zakresie 3 rzędów wielkości. Jest to charakterystyczne dla ujemnego trybu detekcji. Prawidłowość ta jest obserwowana zarówno dla azotu jak i powietrza jako gazów nośnych. Ekstremalnie wysokie czułości detekcji otrzymano dla tetrachlorometanu w trybie wychwytu elektronów oraz dla chlorku benzylu i CEES w trybie reakcji jonowo-cząsteczkowych.

Całkowity brak jonizacji w trybie wychwytu elektronów zaobserwowano dla czterech ze zbadanych związków: 1-chloropentanu, 1-chloropentanu, 1-chloroheksanu oraz CEES. W przypadku powietrza, tylko jeden ze związków (trichlorometan) nie uległ jonizacji. Najmniejsze wartości czułości osiągnęły wartości rzędu  $10^{-6}$  pC/ppb i uzyskane zostały dla bromopochodnych w trybie wychwytu elektronów oraz dla tetrachloroetyleny w trybie reakcji jonowo-cząsteczkowych.

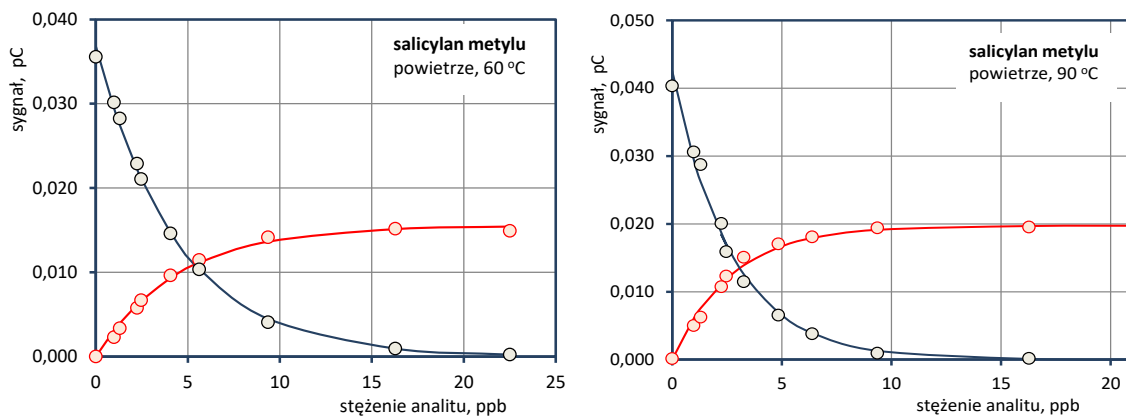
### 3.4.1.2. Badania procesów jonizacji prowadzących do wytworzenia jonów molekularnych i innych produktów jonowych.

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że trzy z testowanych substancji ulegają jonizacji w procesach niedysocjacyjnych bądź procesach dysocjacyjnych z wytworzeniem produktów jonowych innych niż pojedynczy zjonizowany atom (chloru lub bromu). Do związków tych należą salicylan metylu, heksafluorobenzen i tetrachloroetylen. Charakterystyczne widma czasów dryftu dla tych związków zebrano na rys. 37. Krzywe kalibracyjne dla związków ulegających jonizacji z wytworzeniem złożonych produktów jonowych sporządzano w oparciu o powierzchnię wszystkich pików odpowiadających jonom generowanym przez dany analit.

Salicylan metylu ulega jonizacji jedynie przy użyciu powietrza jako gazu nośnego, tworząc w tym procesie dwa produkty jonowe. Zależności kalibracyjne dla tego związku zostały przedstawione na rys. 38.



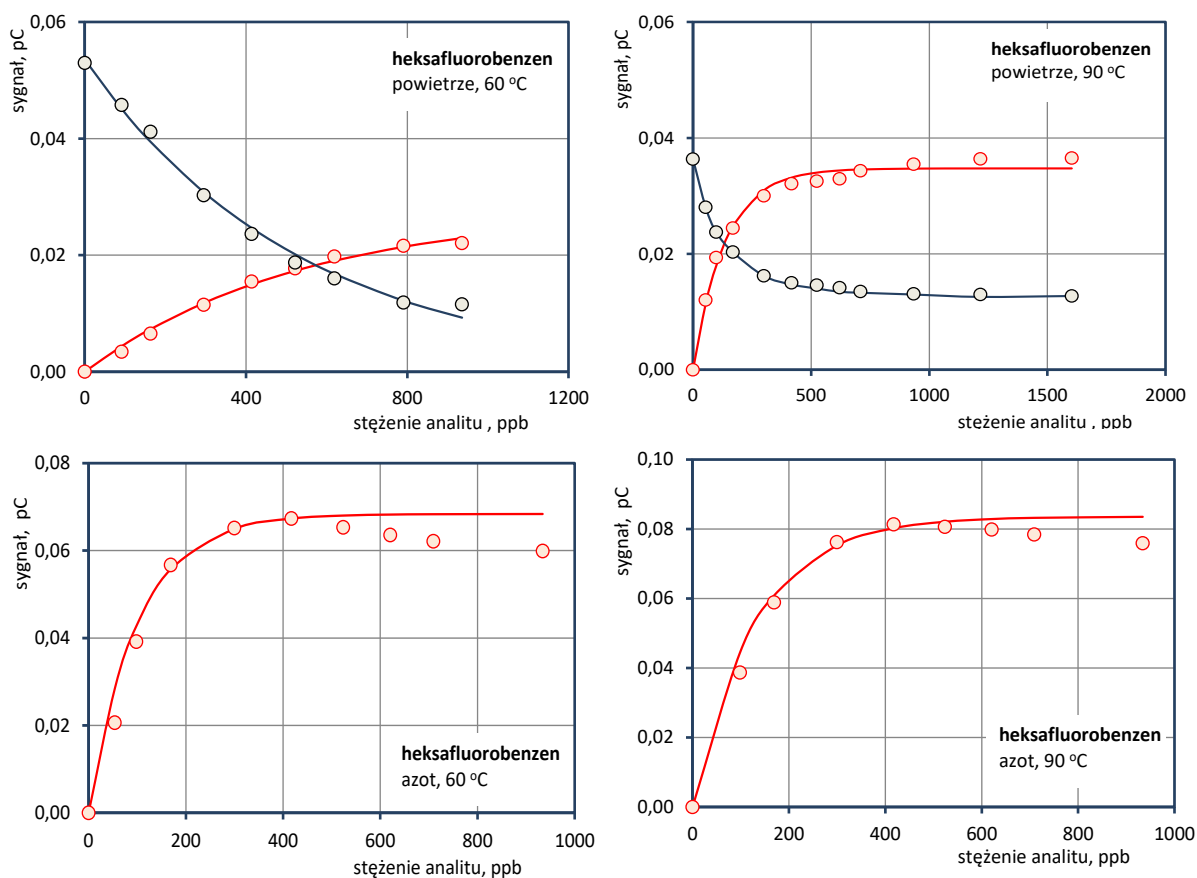
Rys. 37. Widma czasów dryftu substancji tworzących w procesie jonizacji kilka produktów jonowych.



Rys. 38. Zależności kalibracyjne dla salicylanu metylu.

Analizując otrzymane zależności kalibracyjne możemy stwierdzić, że uzyskiwana czułość detektora dla tego związku dla zakresu małych stężeń w temperaturze 90 °C jest ok. 2 razy większa niż w temperaturze 60 °C.

Heksafluorobenzen zarówno w powietrzu jak i azocie tworzy 5 produktów jonowych. Zależności kalibracyjne dla heksafluorobenzenu zostały przedstawione na rys. 39.



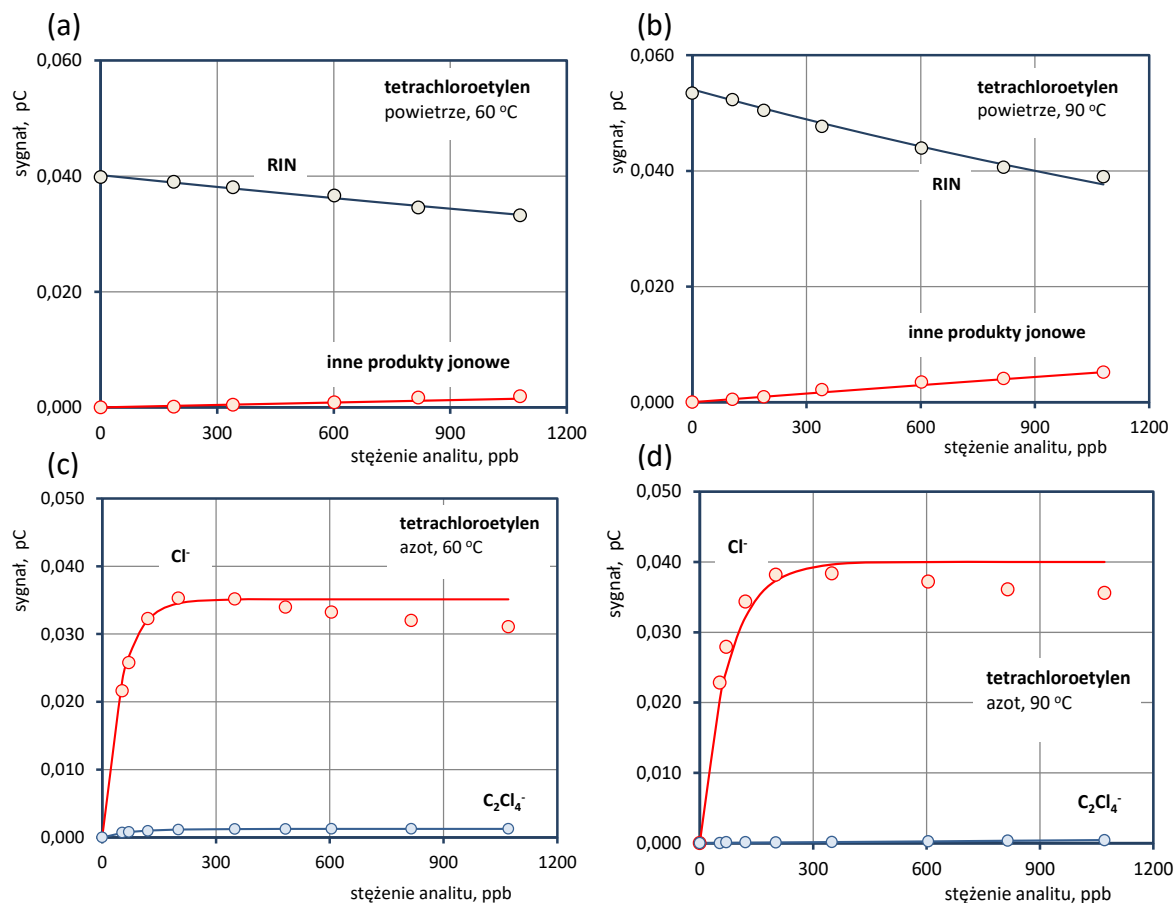
Rys. 39. Zależności kalibracyjne dla heksafluorobenzenu.

Na podstawie przebiegu krzywych kalibracyjnych dla heksafluorobenzenu wyznaczonych dla powietrza jako gazu nośnego stwierdzono, że obniżenie temperatury o 30 °C powoduje ok. 5-krotny spadek czułości detektora dla zakresu niskich stężeń heksafluorobenzenu. W przypadku azotu jako gazu nośnego, temperatura nie wpływa znacząco na efektywność jonizacji. W trybie wychwytu elektronów obserwowany jest spadek intensywności sygnału produktów jonowych przy zwiększającym się stężeniu heksafluorobenzenu. Efekt ten jest większy w temperaturze 60 °C i może być związany ze zjawiskiem rekombinacji zachodzącym w strefie reakcyjnej (patrz 3.4.1.1.). Można zauważyć, że sygnał określany jako ładunek jonów reakcyjnych dla krzywych kalibracyjnych mierzonych w powietrzu w temperaturze 90 °C nie dąży do zera wraz ze zwiększającym się stężeniem heksafluorobenzenu. Wynika to z faktu, iż część tworzących się produktów jonowych daje sygnał analityczny znajdujący się w obszarze piku jonów reakcyjnych.

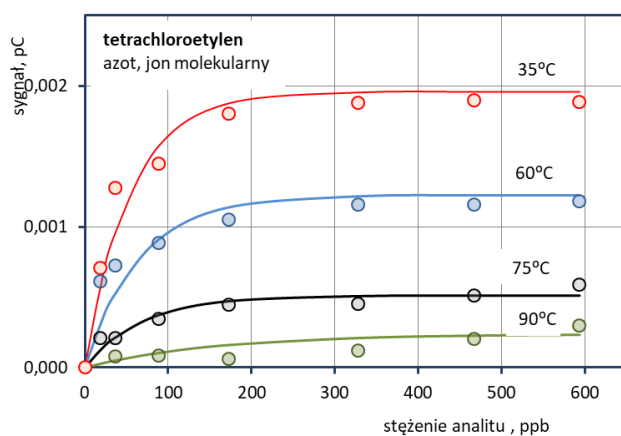
Dla tetrachloroetylen w trybie reakcji jonowo-cząsteczkowych oprócz jonu chlorkowego w widmie czasów dryftu obserwowane są jeszcze dwa dodatkowe piki (słabo widoczne na rys. 37). Na podstawie sumy ich powierzchni wykreślono krzywe kalibracyjne dla powietrza przedstawione na rys. 40a i 40b. Jak wspomniano w rozdziale 3.4.1.1. podczas jonizacji tetrachloroetyleny w procesie wychwytu elektronów tworzone są jednocześnie: jon  $\text{Cl}^-$  oraz jon molekularny. W celu porównania efektywności dysocjacyjnego i asocjacyjnego procesu wychwytu elektronów na rys. 40c i 40d zestawiono po dwie zależności kalibracyjne dla azotu. Jedna z nich odpowiada intensywności sygnału jonów chlorkowych, druga zaś jonu molekularnego.

Na podstawie przedstawionych poniżej krzywych kalibracyjnych można stwierdzić, że temperatura ma wpływ na proces jonizacji tetrachloroetyleny. W przypadku powietrza zwiększenie temperatury powoduje wzrost efektywności jonizacji prowadzącej do wytworzenia jonów innych niż jony  $\text{Cl}^-$ . Nieznaczny wpływ temperatury na intensywność sygnału można zauważyć dla jonów  $\text{Cl}^-$  powstających w trybie wychwytu elektronów. Efektywność jonizacji poprzez proces niedysocjacyjny jest znacznie mniejsza i spada wraz ze wzrostem temperatury. W celu lepszego zbadania tego zjawiska wyznaczono zależności kalibracyjne dla jonu molekularnego tetrachloroetyleny dla czterech temperatur (rys. 41). Na podstawie przedstawionych krzywych stwierdzono, że wraz ze zmniejszającą się temperaturą wzrasta czułość detekcji oraz wartość sygnału maksymalnego dla jonu molekularnego.

Przyczyną dla której jego intensywność wzrasta wraz z obniżaniem temperatury może być fakt, iż niższe energie elektronów powodują ich efektywniejszy wychwyty przez cząsteczki tetrachloroetylenu w procesie asocjacyjnym.



Rys. 40. Zależności kalibracyjne dla tetrachloroetylenu.



Rys. 41. Zależności kalibracyjne dla jonu molekularnego tetrachloroetylenu.

Czułości detekcji wyznaczone dla salicylanu metylu, heksafluorobenzenu i tetrachloroetyleny określone na podstawie ładunku jonów molekularnych lub/i jonów fragmentarycznych innych niż jon halogenu zestawiono w tabeli 12. Wartości czułości zostały obliczone na podstawie równania (53).

Tabela 12. Czułości detekcji wybranych związków organicznych wyznaczone na podstawie sumy pików pochodzących od jonów molekularnych lub/i fragmentarycznych produktów jonowych.

Nazwa substancji	Czułość, pC/ppb			
	azot		powietrze	
	60 °C	90 °C	60 °C	90 °C
Salicylan metylu	-	-	$3,50 \cdot 10^{-3}$	$7,36 \cdot 10^{-3}$
Heksafluorobenzen	$6,83 \cdot 10^{-4}$	$6,49 \cdot 10^{-4}$	$5,19 \cdot 10^{-5}$	$2,56 \cdot 10^{-4}$
Tetrachloroetylen	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$4,15 \cdot 10^{-7}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$	$5,06 \cdot 10^{-5}$

Analiza danych zawartych w tabeli, pokazuje, że różnice w wartościach czułości osiągniętych dla substancji tworzących w procesie jonizacji jony inne niż  $\text{Cl}^-$  lub  $\text{Br}^-$  są bardzo duże. Różnice w czułościach sięgają wartości trzech rzędów wielkości w poszczególnych trybach pracy detektora. Ekstremalnie wysokie czułości detekcji otrzymano dla salicylanu metylu w trybie wychwyty elektronów oraz dla heksafluorobenzenu w trybie reakcji jonowo-cząsteczkowych.

Całkowity brak jonizacji w trybie wychwyty elektronów zaobserwowano dla jednego ze związków – salicylanu metylu. W trybie reakcji jonowo-cząsteczkowych jonizacji ulegają wszystkie badane substancje. Najmniejszą czułość otrzymano dla tetrachloroetyleny dla wychwyty elektronów w temperaturze 90 °C (proces niedysocjacyjny).

Dokładna identyfikacja powstających w opisanych wyżej procesach jonizacji produktów wymaga zastosowania dodatkowej techniki analitycznej, którą może być spektrometria mas.

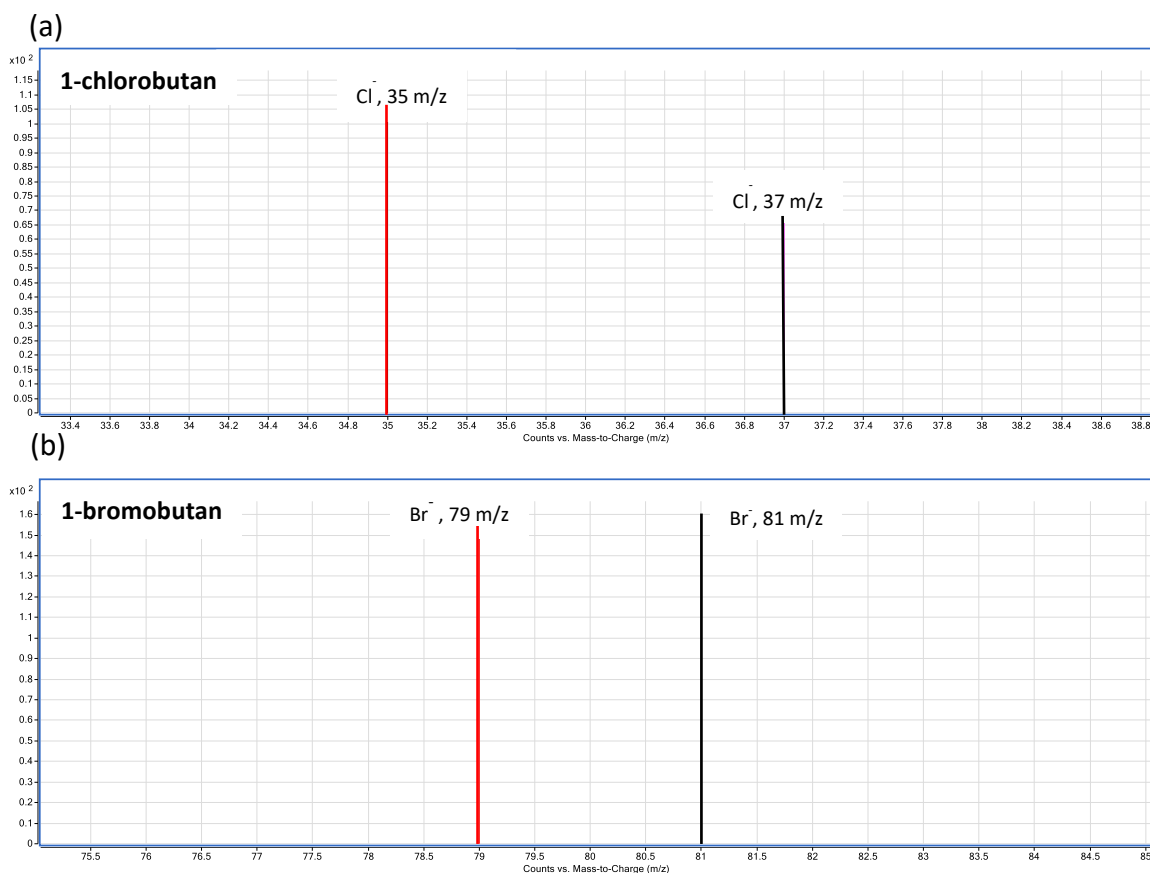
#### 3.4.1.3. Identyfikacja produktów jonowych oraz badania porównawcze w układzie LC-MS

Wykorzystanie do celów porównawczych układu LC-MS z jonizacją chemiczną pod ciśnieniem atmosferycznym było uzasadnione chęcią sprawdzenia jakie produkty jonowe generowane są przez anality badane uprzednio za pomocą DT IMS. Ze względu na podobieństwo warunków panujących w reaktorze jonowym detektora mas i strefie reakcyjnej DT IMS przy wykorzystaniu azotu jako gazu osuszającego (lub nośnego) można przyjąć,

że skład produktów jonowych tworzonych w obu detektorach jest zbliżony. Pomiar wykonano dla wszystkich związków wymienionych w tabeli 4.

Badania wykazały, że w procesie jonizacji chemicznej takich substancji jak: tetrachlorometan, trichlorometan, chlorek benzylu, produktem jonowym jest  $\text{Cl}^-$ . Są to związki, które również w DT IMS ulegały jonizacji z wytworzeniem takiego samego produktu jonowego. W przypadku substancji, które nie ulegały efektywnej jonizacji w DT IMS, czyli 1-chlorobutanu, 1-chloropentanu, 1-chloroheksanu oraz CEES, w układzie LC-MS zaobserwowano również jonizację, której produktem jonowym był  $\text{Cl}^-$ .

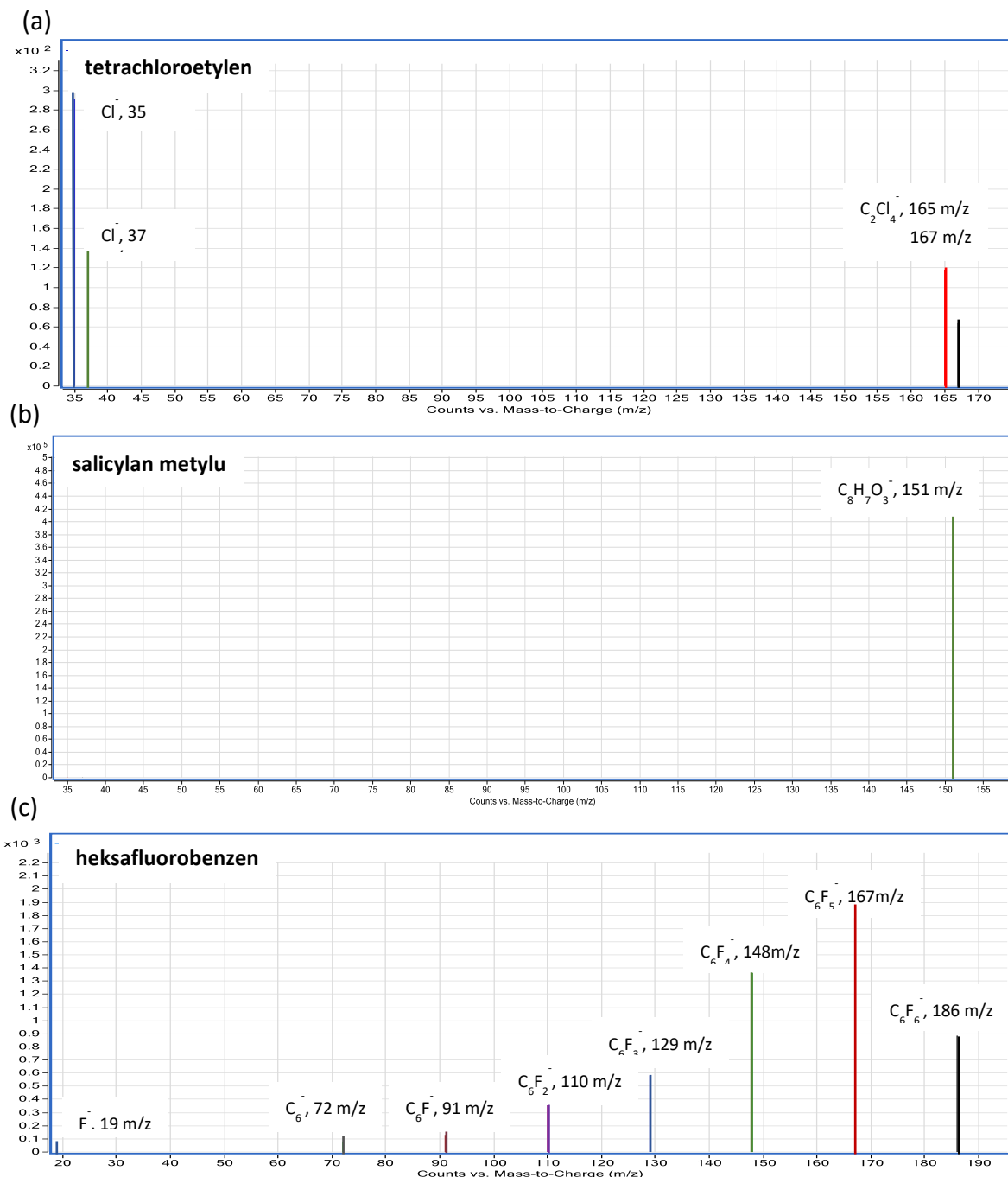
Dla związków bromopochodnych (1-bromobutan, 1-bromopentan i 1-bromoheksan) produktem jonowym był  $\text{Br}^-$ . Efektywność tego procesu była dużo większa niż w przypadku związków chloropochodnych. Na rys. 42 przedstawione zostały przykładowe widma mas dla 1-chlorobutanu (a) oraz dla 1-bromobutanu (b) z widocznymi pikami odpowiadającymi dwóm izotopom każdego z halogenów.



Rys. 42. Widma mas dla 1-chlorobutanu (a) i 1-bromobutanu (b).

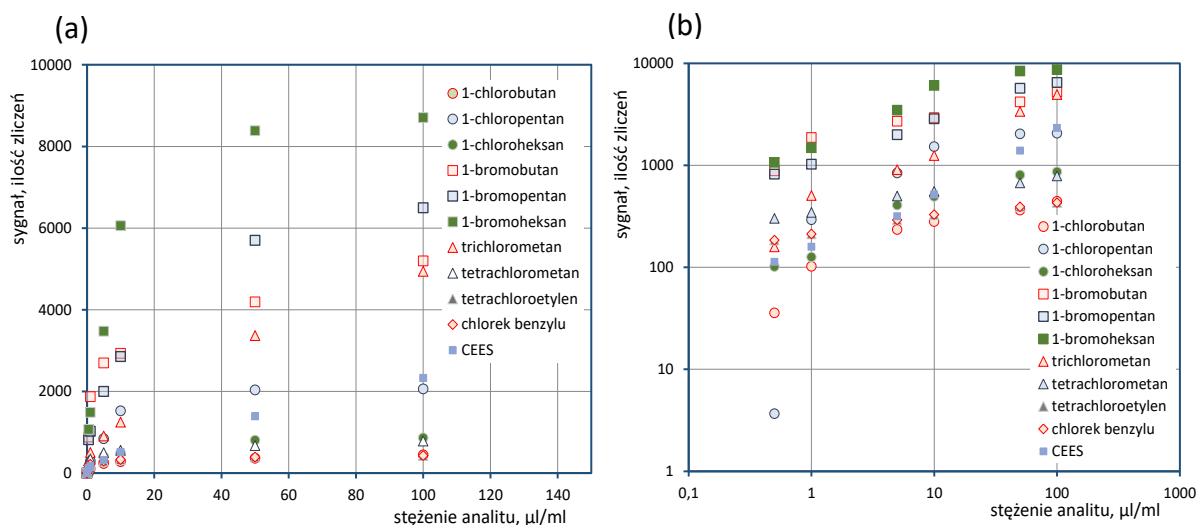


W przypadku pozostałych substancji, w badaniach z użyciem DT IMS zaobserwowano produkty inne niż  $\text{Cl}^-$  lub  $\text{Br}^-$ . Często obserwowano kilka produktów jonowych, których identyfikacja za pomocą DT IMS byłaby niemożliwa. Pierwszym przykładem takiego związku jest tetrachloroetylen, w którego widmie otrzymanym dla trybu wychwyty elektronów zaobserwowano dwa piki: jeden pochodzący od jonów  $\text{Cl}^-$ , a drugi, jak można przypuszczać na podstawie doniesień literaturowych [117], był jonem cząsteczkowym  $\text{C}_2\text{Cl}_4^-$ .



Rys. 43. Widma mas dla tetrachloroetyleny (a), salicylanu metylu (b) i heksafluorobenzenu (c).

Badania wykonane pomocą LC-MS wykazują również obecność dwóch produktów jonowych. Drugi z nich odpowiada wartości  $m/z$  równej 165 lub 167 (rys. 43), co jednoznacznie pozwala stwierdzić, że jest to jon  $C_2Cl_4^-$ . W przypadku salicylanu metylu, który w DT IMS nie ulegał jonizacji w trybie wychwytu elektronów, w widmie mas zarejestrowano sygnał pochodzący od jonu pseudomolekularnego  $C_8H_7O_3^-$  (rys. 43). Dla heksafluorobenzenu w układzie zaobserwowano LC-MS, aż osiem produktów jonowych (rys. 43). Dla tej substancji w DT IMS widocznych było pięć, słabo rozdzielonych pików (patrz rys. 37). Większa ilość jonów zaobserwowanych w widmie mas wynika z bardzo dużej zdolności rozdzielczej spektrometru mas w porównaniu do detektora IMS. Zidentyfikowane piki pochodzą od jonu fluorkowego oraz od jonów utworzonych poprzez oderwanie kolejnych atomów fluoru od pierścienia aromatycznego. Intensywność piku pochodzącego od jonu  $F^-$  jest niewielka w porównaniu do intensywności pików pozostałych produktów jonowych. Dla wszystkich badanych związków wyznaczono zależności kalibracyjne (rys. 44) i określono nachylenie początkowego odcinka tych zależności (tabela 13).



Rys. 44. Zależności kalibracyjne dla związków organicznych dla układu LC-MS w skali liniowej (a) i podwójnie logarytmicznej (b).

Analiza danych zawartych w tabeli pokazuje, że różnice w wartościach czułości osiągniętych dla różnych substancji są znaczne. Można zaobserwować, że wartości nachylenia krzywej kalibracyjnej dla najlepiej jonizującego się związku (1-bromobutan) jest nawet 10-krotnie większe niż dla związku jonizującego się z najmniejszą efektywnością (tetrachloroetylen).

Tabela 13. Wartości czułości dla wybranych związków organicznych.

Nazwa związku	Nachylenie początkowego odcinka zależności kalibracyjnej, (μl/ml) <sup>-1*</sup>
1-chlorobutan	39.96
1-chloropentan	150.57
1-chloroheksan	68.79
1-bromobutan	328.0
1-bromopentan	212.37
1-bromoheksan	317.70
chlorek benzylu	62.88
trichlorometan	46.36
tetrachloroetylen	22.39
tetrachlorometan	42.12
heksafluorobenzen	54.84
salicylan metylu	179.88
CEES	41.27

\*Nachylenie wyrażane w ilości zliczeń na jednostkę stężenia (μl/ml).

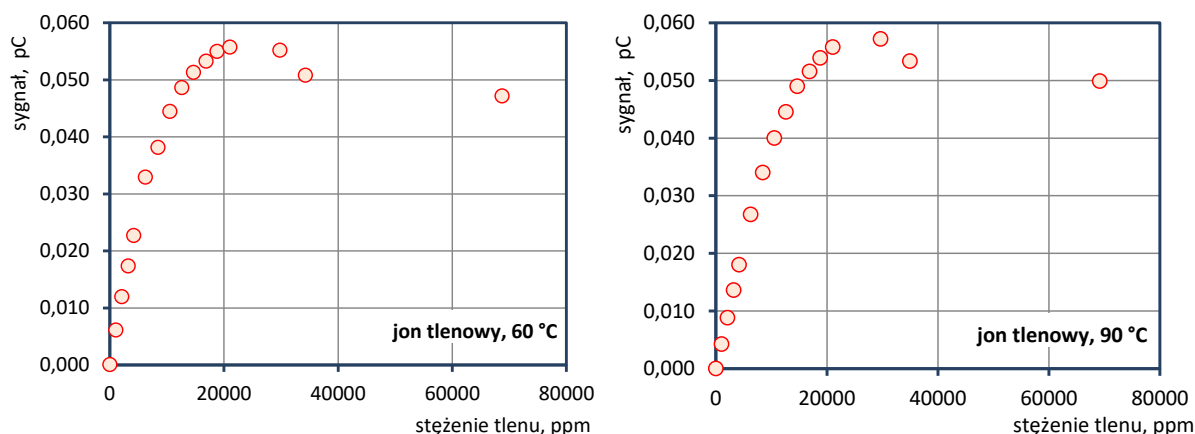
Ekstremalnie wysokie czułości detekcji otrzymano dla bromopochodnych węglowodorów. Różnice w efektywności jonizacji w DT IMS i LC-MS wynikają z innej budowy i parametrów pracy reaktorów jonowych. Wyższa energia elektronów swobodnych w obszarze wyładowania koronowego może powodować obniżenie efektywności jonizacji tetrachlorometanu, ponieważ związek ten charakteryzuje się maksymalnym przekrojem czynnym na wychwytywanie elektronów o energii bliskiej 0 eV. Wartość ta jest bliższa energiiom osiąganym w strefie reakcyjnej detektora DT IMS. Chloropochodne mają maksymalny przekrój czynny na wychwytywanie elektronów dla energii ok. 2,5 eV [159]. Energie takie nie są osiągalne w detektorze IMS, co może być przyczyną braku jonizacji. Związki te jonizują się natomiast w źródle jonizacji spektrometru mas, gdzie energie elektronów są nieco wyższe.

#### 3.4.1.4. Badania wpływu tlenu na efektywność jonizacji w DT IMS

Badania wpływu tlenu na efektywność jonizacji w DT IMS przeprowadzone zostały dla 1-bromopentanu. Wybór tego związku był uzasadniony faktem, że w wynikach poprzednich badań zaobserwowano jego jonizację poprzez mechanizm dysocjacyjnego przekazania ładunku przebiegającego z wysoką efektywnością. Równocześnie 1-bromopentan jest substancją w małym stopniu ulegającą jonizacji poprzez wychwytywanie elektronów. Daje to możliwość obserwowania wzrostu intensywności sygnału przy wzrastającym stężeniu domieszki tlenowej.

Wyznaczono zależności kalibracyjne dla tlenu wprowadzanego do gazu nośnego (azotu) w zakresie stężeń sięgającym 0 – 70 000 ppm (7 % obj.). Badania wykonano w dwóch

temperaturach: 60 i 90 °C. Na rys. 45 zestawiono zależności wielkości sygnału (powierzchnia piku jonów tlenowych) od stężenia tlenu dla tych dwóch temperatur.

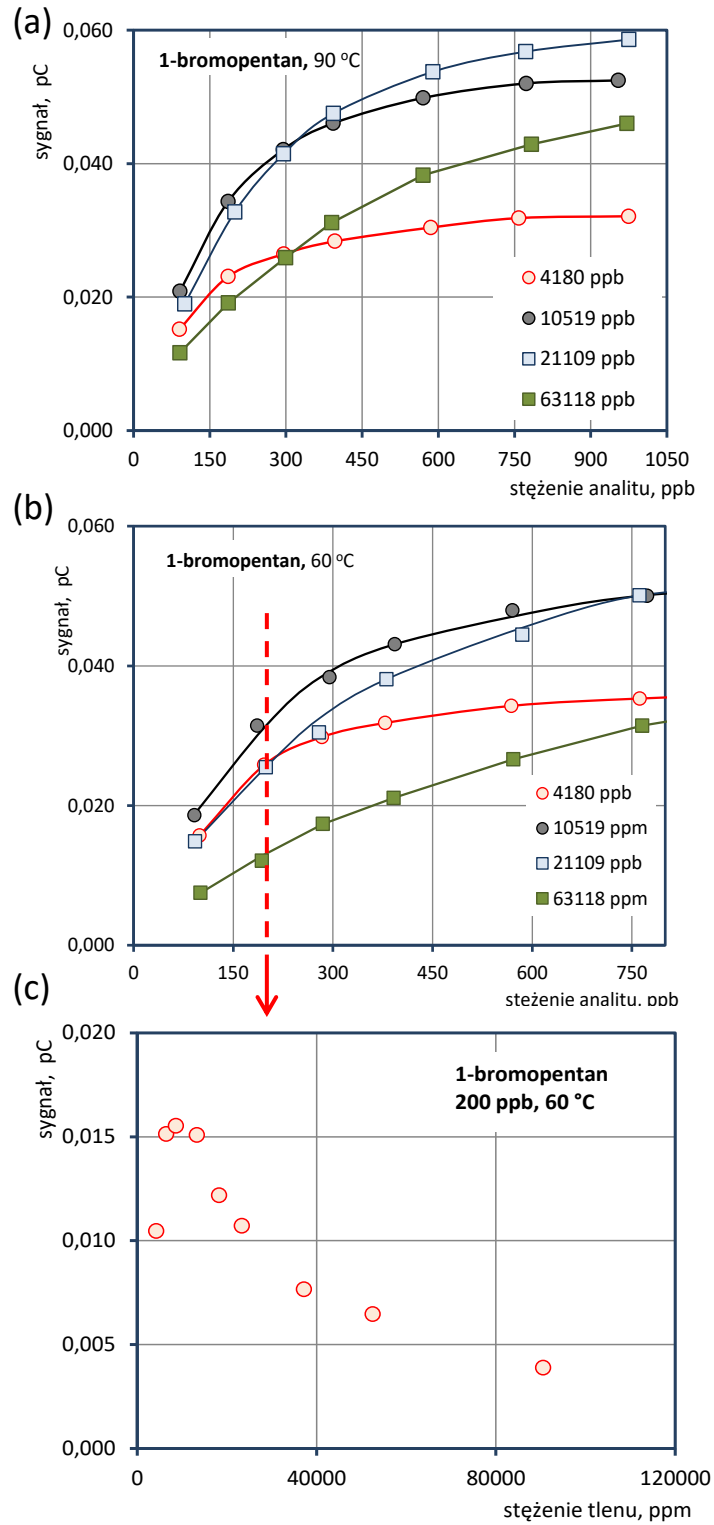


Rys. 45. Zależności intensywności sygnału jonu tlenowego od stężenia tlenu w gazie nośnym.

Na podstawie przedstawionych wyżej zależności można stwierdzić, iż dla obu temperatur sygnał generowany przez jony tlenowe rośnie monotonicznie do stężenia tlenu równego ok. 25 000 ppm. W tym zakresie stężeń temperatura nie ma wpływu na efektywność jonizacji tlenu. Po przekroczeniu wartości 25 000 ppm intensywność sygnału maleje. W temperaturze 60 °C spadek sygnału jest nieznacznie większy. Efekt spadku sygnału przy zwiększającym się stężeniu tlenu może być związany z rekombinacją występującą w strefie reakcyjnej i był on obserwowany dla sygnału pochodzącego od jonów  $\text{Cl}^-$  przy dużych stężeniach tetrachloroetyleny (patrz rys. 46).

Wykonane badania pozwoliły na wykreślenie zależności kalibracyjnych dla 1-bromopentanu zmierzonych przy różnych stężeniach tlenu w gazie nośnym. Na rys. 46a przedstawione zostały krzywe kalibracyjne dla temperatury 90 °C, a na rys. 46b dla 60 °C. Ponadto dla temperatury 60 °C wykreślono zależność intensywności sygnału pochodzącego od jonu  $\text{Br}^-$  przy stałym stężeniu (200 ppb), lecz zmiennej zawartości tlenu wprowadzanego do azotu (rys. 46c). Na podstawie wyznaczonych zależności można stwierdzić, że zwiększanie zawartości tlenu powoduje wzrost czułości detektora dla 1-bromopentanu jedynie w pewnym zakresie stężeń. W przypadku temperatury 90 °C widoczne jest obniżenie czułości detekcji względem pozostałych krzywych dla stężenia tlenu równego 63 000 ppm. Sytuacja jest podobna dla temperatury 60 °C, jednak spadek czułości jest widoczny już dla 20 000 ppm tlenu. Pomiary wykonane dla stężenia 200 ppb 1-bromopentanu pokazują, że wzrost intensywności sygnału spowodowany zwiększeniem zawartości tlenu w gazie

nośnym, jest obserwowalny jedynie do wartości ok. 10 000 ppm. Powyżej tej granicy intensywność sygnału maleje wraz ze zwiększającym się stężeniem domieszki tlenowej.



Rys. 46. Zależności kalibracyjne dla 1-bromopentanu dla różnych stężeń tlenu w gazie nośnym w temperaturze 90 °C (a) i 60 °C (b); zależność intensywności sygnału dla stężenia 200 ppb 1-bromopentanu w temperaturze 60 °C (c).

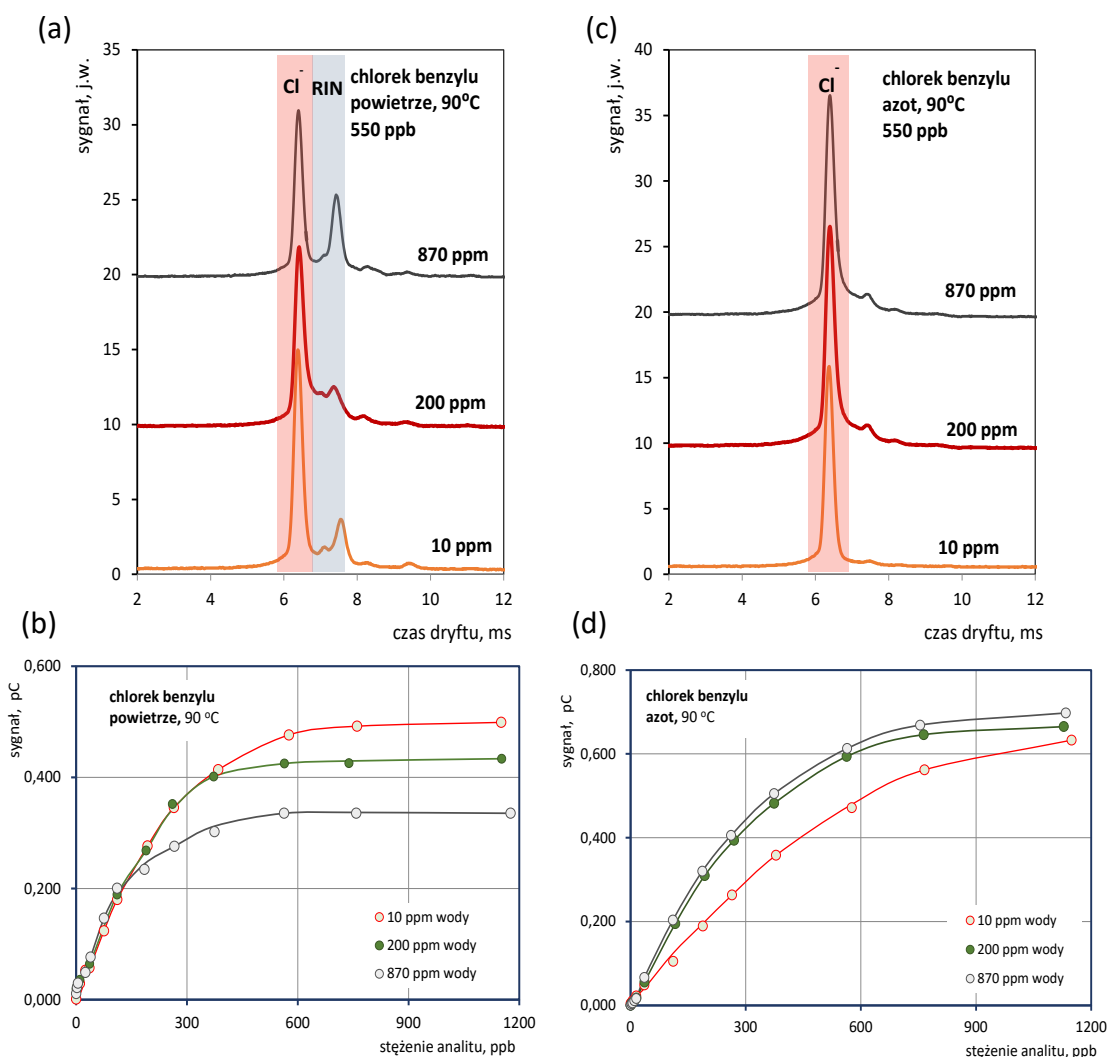
Zjawisko to jest złożone i trudne do wyjaśnienia. Bez przeprowadzenia dodatkowych badań nie można jednoznacznie stwierdzić jak ono przebiega i jaka jest jego bezpośrednia przyczyna. Wydaje się, że prawdopodobne są dwie hipotezy. Po pierwsze można założyć że jonizacja 1-bromopentanu zachodzi w wyniku wychwytu elektronów, przy czym efektywność tego procesu zależy od energii elektronów. Wprowadzenie do gazu nośnego domieszki tlenu skutkuje występowaniem zderzeń niesprężystych, w wyniku których obniża się średnia energia elektronów. W reaktorze jonowym spektrometru część elektronów ma niższą energię, co powoduje wzrost efektywności jonizacji. Dalszy dodatek tlenu powoduje, że elektrony są zużywane na tworzenie jonów tlenowych. Sygnał osiąga wówczas wartość ustaloną, która jest około czterokrotnie mniejsza od wartości maksymalnej. Sygnał ten jest generowany przez jony chlorkowe powstające w wyniku dysocjacyjnego przekazania ładunku.

Druga hipoteza dotyczy stopnia uwodnienia jonów tlenowych. Oczyszczony azot zawiera dużo mniejszą ilość wody niż powietrze. Wraz ze zwiększającą się ilością wprowadzanego powietrza zwiększa się również ilość wody w gazie nośnym. Przy wzrastającej ilości domieszki tlenu (powietrza) jony tlenowe są bardziej uwodnione, a tym samym mniej reaktywne. Skutkuje to zmniejszeniem efektywności jonizacji 1-bromopentanu.

#### 3.4.1.5. Badania wpływu wody na efektywność jonizacji w DT IMS

Badania mające na celu określenie wpływu wody na efektywność jonizacji w DT IMS polegały na wykonaniu pomiarów ilościowych dla chlorku benzylu przy różnych stężeniach pary wodnej w gazie nośnym. Pomiarzy wykonano w temperaturze 90 °C, dla dwóch gazów nośnych: powietrza i azotu. Na rys. 47a i 47c przedstawione zostały kolejno widma czasów dryftu z użyciem powietrza i azotu jako gazu nośnego. Dla każdego z gazów nośnych zestawiono widma czasów dryftu dla 10 ppm, 200 ppm oraz 870 ppm wody. Wartość 10 ppm wody odpowiada resztkowemu stężeniu wody w gazie nośnym. Dla wszystkich stężeń wody wykreślono krzywe kalibracyjne dla chlorku benzylu (rys. 47b i 47d).

Na rys. 47a przedstawiono widma czasów dryftu zarejestrowane przy stałym stężeniu analitu, lecz różnych zawartościach wody. Dla dość wysokiego stężenia chlorku benzylu (550 ppb) intensywność sygnału jonów chlorkowych spada wraz z rosnącym stężeniem wody. Obserwując przebieg krzywych kalibracyjnych (rys. 47b) można stwierdzić, że ilość wody wprowadzanej do gazu nośnego nie wpływa na przebieg zależności kalibracyjnych dla zakresu niskich stężeń. Dopiero przy stężeniach analitu większych niż 500 ppb widać ograniczenie wielkości sygnału jonów  $\text{Cl}^-$  wraz z rosnącą wilgotnością.



Rys. 47. Widma czasów dryftu chlorku benzylu dla różnych stężeń pary wodnej w powietrzu (a) i azocie (c); zależności kalibracyjne dla chlorku benzylu dla różnych stężeń pary wodnej w powietrzu (b) i azocie (d).

Podobnie jak w przypadku domieszki tlenowej, wyjaśnienie przebiegu krzywych kalibracyjnych nie jest proste. Ogólne wytłumaczenie opisanych wyżej zjawisk można oprzeć na wynikach badań opisanych przez Watta [100]. Według tych badań skład ujemnych jonów reakcyjnych jest bardzo złożony. Oprócz jonów tlenowych w strefie reakcyjnej spektrometru występują między innymi również jony  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{O}_2^-\text{CO}_2$  i  $\text{NO}_2^-$ . Udział poszczególnych rodzajów jonów zależy od resztkowych domieszek i wilgotności. Na przykład udział jonów  $\text{NO}_2^-$  rośnie wraz ze wzrostem wilgotności. Ze względu na wysokie powinowactwo elektronowe jony  $\text{NO}_2^-$  są niereaktywne i nie biorą udziału w dysocjacyjnym przekazaniu ładunku. Dokładne wytłumaczenie przebiegu jonizacji chemicznej w rozpatrywanym

przypadku musi opierać się na złożonej analizie kinetyki oraz termodynamiki procesów jonizacji i być poparte szeregiem eksperymentów przy użyciu spektrometrów mas. Takie badania wykraczają jednak poza zakres niniejszej pracy.

W przypadku azotu wraz ze zwiększającym się stężeniem wody w gazie nośnym obserwowany jest wzrost czułości dla chlorku benzylu (rys. 47c i 47d). Można przypuszczać, że jest to związane z wprowadzeniem do strefy reakcyjnej pary wodnej wraz z rozpuszczonym w wodzie tlenem. Zarówno woda jak i tlen może obniżać średnią energię elektronów, co może prowadzić do zwiększenia efektywności wychwytu elektronów. Ponadto, mogą tworzyć się jony tlenowe, które uczestniczą w reakcjach dysocjacyjnego przekazania ładunku.

### 3.4.2. Badania kinetyki wychwytu elektronów

Badania kinetyki wychwytu elektronów z użyciem DT IMS polegały na wykorzystaniu tego przyrządu do odwzorowania warunków eksperymentu SWARM. Praca DT IMS w takim trybie pomiarów polega na tym, że obserwowane procesy jonizacji (lub dekompozycji jonów) zachodzą w sekcji dryftowej spektrometru. Substancję, dla której prowadzone są badania wprowadza się wraz z gazem dryftowym od strony elektrody zbiorczej. Wynikiem pomiarów są widma czasów dryftu zawierające oprócz charakterystycznych pików również fragmenty ciągłe, które są efektem tego, że określone produkty jonowe powstają w różnych miejscach na drodze dryftu.

Jako substancję testową do badań kinetycznych wybrano chlorek benzylu. Na rys. 48a przedstawione zostało widmo czasów dryftu zmierzone przy stężeniu chlorku benzylu wynoszącym 1.97 ppm w temperaturze 60 °C. W widmie widoczne są dwa piki. Pierwszy z nich, obserwowany dla czasu dryftu równego 7.6 ms, odpowiada jonowi chlorkowemu  $\text{Cl}^-$ . Drugi pik (10.7 ms) można przypisać zlepkowi jonowemu  $\text{MCl}^-$ , gdzie M jest cząsteczką chlorku benzylu. W obszarze poprzedzającym pik jonów chlorkowych (2 – 7 ms) sygnał (prąd jonowy) generowany jest przez jony chlorkowe powstające w sekcji dryftowej w wyniku dysocjacyjnego wychwytu elektronów. Analiza tego fragmentu widma pozwoliła określić stałą szybkości wychwytu elektronów. Podstawą tej analizy były rozważania Tabrizchiego [157] oparte na opisie matematycznym transportu jonów i elektronów w obszarze dryftu,

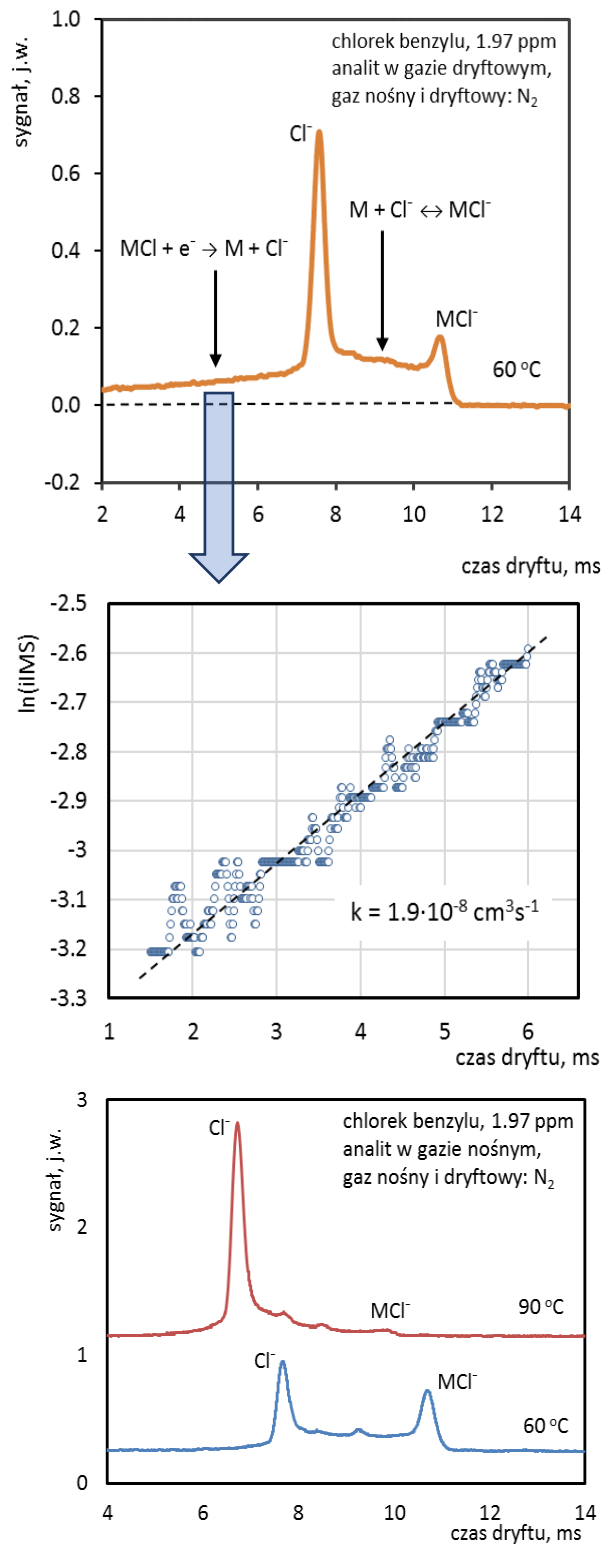


w którym zachodzi wychwyty. Zgodnie z tym opisem zależność prądu jonowego od czasu ma postać:

$$i_{IMS} = Bk[M][e]_0 t_g \exp \left[ -k[M] \frac{v_d}{w} (t_p - t) \right] \quad (54)$$

gdzie  $[e]_0$  jest stężeniem elektronów,  $t_g$  czasem trwania impulsu dozującego,  $t_p$  czasem dryftu jonów ujemnych powstających w sekcji reakcyjnej,  $v_d$  prędkością dryftu jonów,  $w$  prędkością dryftu elektronów, a  $B$  stałą. Wzór (54) pozwala na wyznaczenie wartości stałej wychwyty  $k$ . Zależność logarytmu z prądu jonowego od czasu jest liniowa, a współczynnik kierunkowy zależy od stałej szybkości wychwyty i znanych parametrów. Wykres zależności logarytmu naturalnego z prądu jonowego od czasu sporządzony na podstawie widma czasów dryftu przedstawiono na rysunku 48b. Prędkość dryftu jonów chlorkowych obliczona na podstawie czasu dryftu i długości sekcji dryftowej wynosiła  $805 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Prędkość dryftu elektronów w azocie w polu elektrycznym równym  $254 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$  w temperaturze  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  może być oszacowana w oparciu o dane Nakamury [8]. Jej wartość określona na tej podstawie wynosi  $4.95\cdot 10^5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Powyższe dane oraz wartości współczynnika kierunkowego ( $134 \text{ s}^{-1}$ ) i stężenia analitu (1.97 ppm) pozwoliły obliczyć stałą szybkości wychwyty dla chlorku benzylu. Obliczona wartość wynosi  $1.9\cdot 10^{-8} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . Wynik ten należy traktować jako szacunkowy, a przedstawione badania jako prace wstępne mające na celu określenie możliwości wykorzystania standardowego spektrometru IMS z komorą dryftową do badań kinetycznych nad mechanizmami jonizacji.

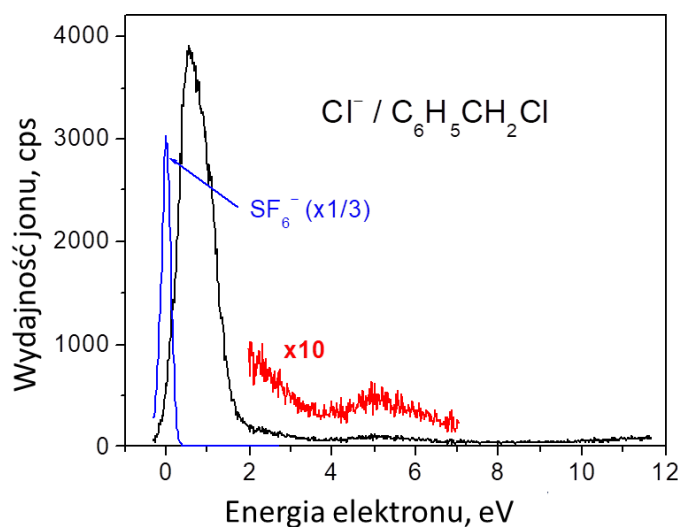
W widmie czasów dryftu pokazanym na rys. 48a można zauważyć, że między pikiem jonów chlorkowych  $\text{Cl}^-$  i pikiem zlepku jonowego  $\text{MCl}^-$  występuje obszar, w którym prąd jonowy jest różny od zera. Źródłem tego prądu są zlepki jonowe powstające w strefie dryftu oraz jony chlorkowe pochodzące z rozpadu zlepków. Potwierdzeniem takiej interpretacji kształtu tej części widma są wyniki pomiarów widm czasów dryftu zmierzonych w klasycznym układzie wprowadzania próbki do spektrometru (rys. 48c), czyli wówczas, gdy dodawana jest ona do gazu nośnego wprowadzanego do sekcji reakcyjnej.



Rys. 48. Widmo czasów dryftu dla chlorku benzylu wprowadzanego do gazu dryftowego (a), logarytmiczna zależność prądu jonowego od czasu dla ciągłego fragmentu widma (b), widma czasów dryftu dla chlorku benzylu wprowadzanego z gazem nośnym (c).

W widmie zarejestrowanym dla 60 °C występuje obszar ciągły między obydwoma pikami. Prąd w tym obszarze generowany jest wyłącznie przez jony chlorkowe powstające z rozpadu zlepków. W wyższej temperaturze (90 °C) proces rozpadu zlepków jest o wiele intensywniejszy i dlatego w widmie zmierzonym dla tej temperatury pik jonów zlepkowych jest bardzo niewielki. Wartość prądu jonowego w obszarze między zlepkami jest także o wiele mniejsza niż w przypadku temperatury 60 °C.

Dla chlorku benzylu wykonano również badania przekroju czynnego na wychwytywanie elektronów. Wynikiem pomiarów, przeprowadzonych metodą BEAM jest zależność przekroju czynnego od energii elektronów przedstawiona na rys. 49. Wykres zamieszczony na rysunku zawiera również sygnał generowany przez substancję wzorcową (SF<sub>6</sub>). Na podstawie otrzymanego wyniku można stwierdzić, że maksymalny przekrój czynny na wychwytywanie elektronów dla chlorku benzylu jest osiągany dla energii elektronów ok. 1 eV. Wykorzystując sygnał pochodzący od substancji wzorcowej wyznaczono również przybliżoną wartość tego przekroju, która wyniosła  $2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ .

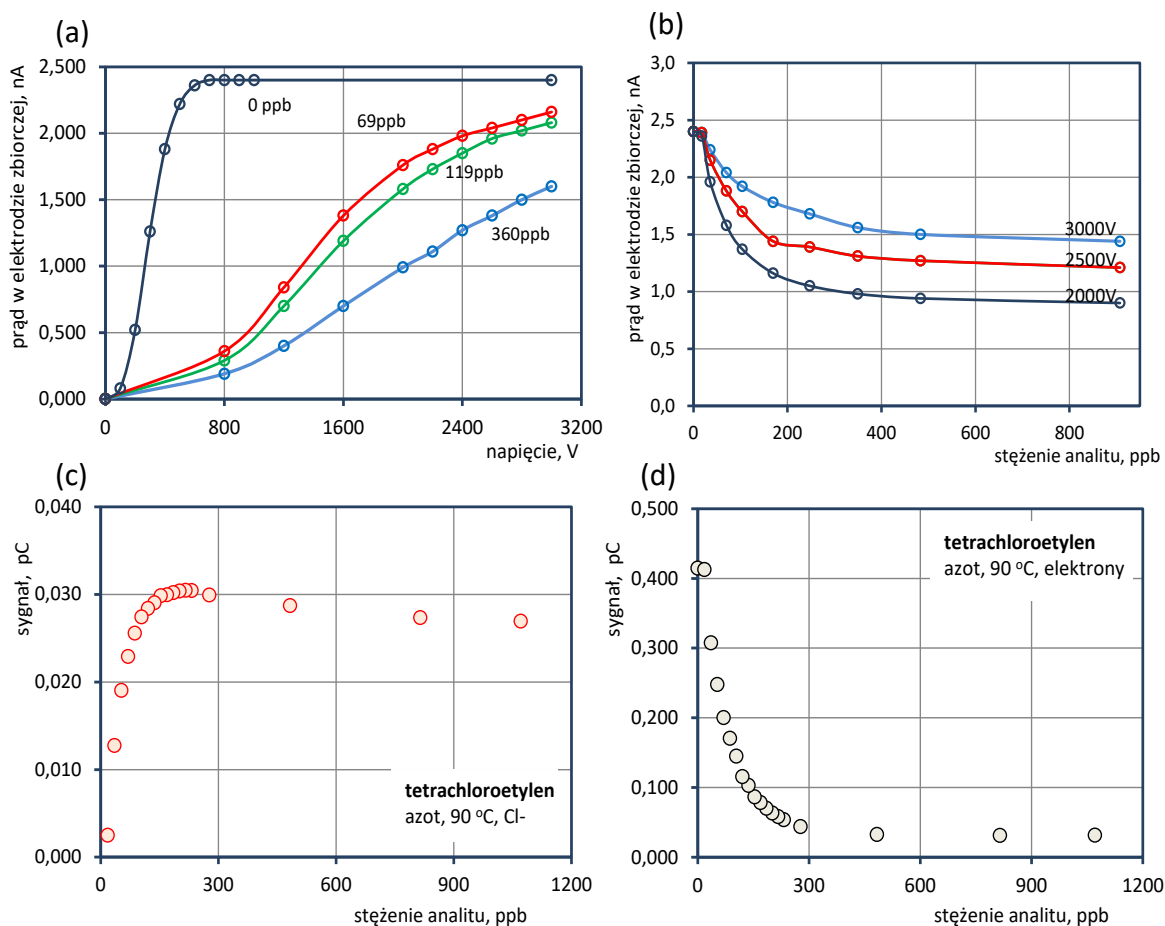


Rys. 49. Wynik pomiaru przekroju czynnego na wychwytywanie elektronów uzyskany z wykorzystaniem metody BEAM dla chlorku benzylu.

### 3.4.3. Praca detektora DT IMS w nieselektywnym trybie wychwytywania elektronów

Przedstawione poniżej wyniki pomiarów otrzymano w nieselektywnym trybie detekcji, tzn. wtedy, gdy detekcja odbywała się na podstawie pomiaru sygnału bez identyfikacji produktu jonowego powstającego w wyniku jonizacji. Metodologia tych badań (patrz 3.3.1) polegała na

pomiary stałego prądu płynącego w obwodzie elektrody zbiorczej przy otwartej siatce dozującej lub pomiarze ładunku zawartego w pikie elektronowym występującym w początkowym odcinku widma czasów dryftu (patrz rys. 24). Pomiary zostały wykonane dla tetrachloroetylenu. Na rys. 50a przedstawiono charakterystyki prądowo-napięciowe detektora (zależności prądu od napięcia) otrzymane dla różnych stężeń tetrachloroetylenu.



Rys. 50. Praca DT IMS w trybie nieselektywnym. Charakterystyki prądowo-napięciowe (a), krzywe kalibracyjne wyznaczone na podstawie prądu detektora mierzonego przy otwartej siatce (b), krzywe kalibracyjne zmierzone w trybie selektywnym w oparciu o ładunek jonów chlorkowych (c) oraz krzywe kalibracyjne wyznaczone na podstawie ładunku pikę elektronowego (d).

Charakterystyka zmierzona dla zerowego stężenia analitu osiąga nasycenie dla ok. 700 V. Nośnikami prądu w tym przypadku są elektrony, które już przy stosunkowo niewielkich napięciach są skutecznie unoszone z obszaru rekombinacji. Wprowadzenie analitu do gazu nośnego wyraźnie wpływa na zmianę kształtu charakterystyk. Można zauważyć, że zmiany prądu, w szczególności dla niskich napięć, są duże – rzędu 1 nA lub większe. Oznacza to,

że klasyczny DT IMS może pracować jako detektor wychwytu elektronów. Krzywe kalibracyjne wyznaczone dla trzech wartości napięć zamieszczono na rys. 50b. Łatwo zauważyć, że obniżenie napięcia powoduje zwiększenie czułości detektora. Na kolejnych rysunkach porównano krzywą kalibracyjną zmierzoną w trybie selektywnym tj. jako zależność ładunku zawartego w pikie jonów chlorkowych od stężenia (rys. 50c) z krzywą odpowiadającą spadkowi ładunku pikę elektronowego (rys. 50d). Jest oczywiste, że spadkowi ładunku elektronów towarzyszy wzrost ładunku pikę jonów chlorkowych. Względne zmiany sygnału są w obu przypadkach tego samego rzędu, jednakże wartości sygnału różnią się znacznie. Zmiana ładunku pikę elektronowego jest ponad 10 razy większa od zmiany ładunku jonów chlorkowych. Daje to możliwość identyfikacji jonów tworzonych w wyniku wychwytu przy jednoczesnym precyzyjnym określeniu stężenia analitu opartym na pomiarze ładunku elektronów. Należy zauważyć, że operacje te wykonane być mogą na podstawie analizy pojedynczego widma czasów dryftu.

#### **3.4.4. Porównanie efektywności detekcji dla DT IMS, DMS i ECD**

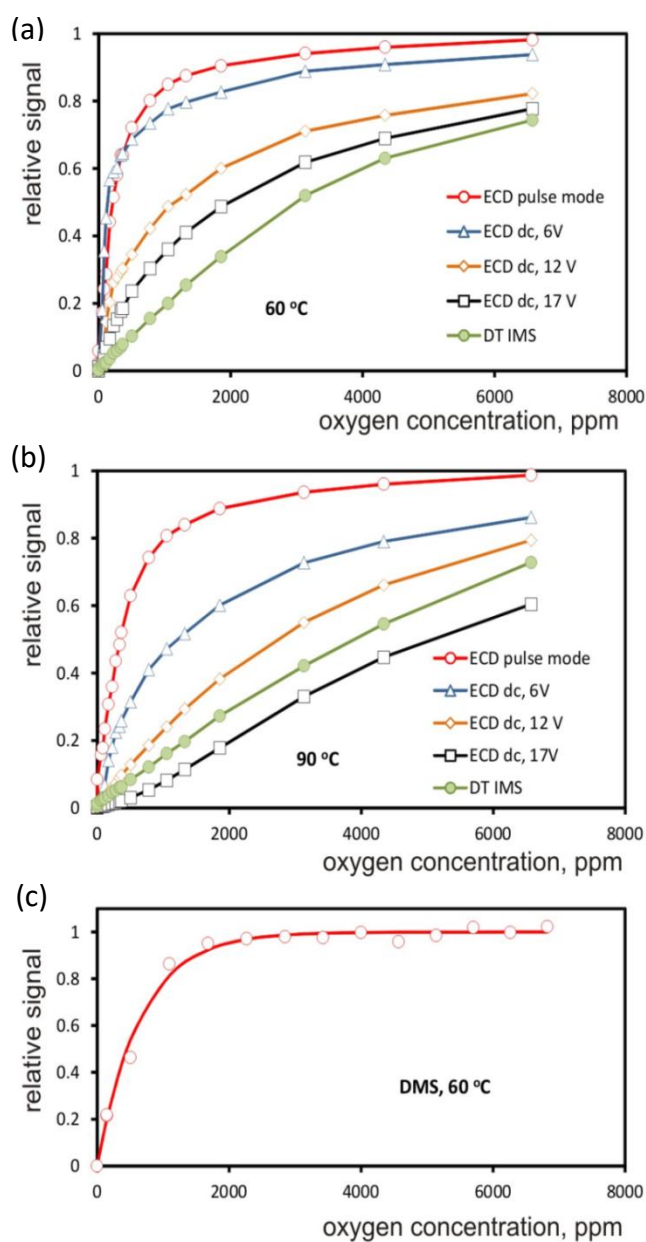
Poniżej przedstawiono wyniki badań mających na celu porównanie efektywności detekcji wybranych analitów z użyciem trzech detektorów: DT IMS, DMS, ECD. Badania wykonano dla tlenu oraz czterech analitów organicznych. Ilościowe porównanie efektywności detekcji dokonane zostało w oparciu o analizę sygnału względnego zdefiniowanego dla poszczególnych detektorów w podrozdziale 3.3.1.

##### 3.4.4.1. Badania dla tlenu

W detektorach wychwytu elektronów tlen może występować w roli analitu, a także jako domieszka ułatwiająca jonizację wybranych substancji. Wyniki badań dla tlenu otrzymane za pomocą ECD i DT IMS pozwoliły na wyznaczenie zależności kalibracyjnych (rys. 51). W temperaturze 60 °C sygnał względny dla ECD pracującego w trybie impulsowym osiąga nasycenie ( $S_{wzg} = 0.9$ ) przy stężeniu tlenu równym ok. 2000 ppm (rys 51a). Krzywe kalibracyjne dla ECD zasilanego napięciem stałym osiągają nasycenie dla większych stężeń. Najmniejszą czułość osiągnięto dla detektora DT IMS. Nachylenie początkowego odcinka krzywej kalibracyjnej dla tego detektora jest ok. 11 razy mniejsze niż dla ECD pracującego w trybie impulsowym. Charakterystyczny jest spadek czułości detekcji dla ECD zasilanego napięciem stałym przy wzroście wartości tego napięcia. Większy sygnał względny uzyskuje się dla detektorów, w których pole elektryczne w obszarze jonizacji ma niższą wartość. Niska średnia energia elektronów jest korzystna dla efektywnego wychwytu elektronów przez tlen.

Potwierdzeniem wpływu energii elektronów na efektywność wychwytu są krzywe kalibracyjne zamieszczone zmierzone w temperaturze 90 °C (rys. 51b). Nachylenia początkowych odcinków tych krzywych są mniejsze niż dla temperatury 60 °C. Oznacza to, że efektywność wychwytu elektronów o wyższych energiach jest mniejsza.

Przebieg zależności intensywności sygnału od stężenia tlenu zmierzony dla detektora DMS w temperaturze 60 °C został przedstawiony na rys. 51c. Wyznaczona krzywa ma kształt podobny do zależności uzyskanej za pomocą ECD pracującego w trybie impulsowym. Świadczy to o podobnej efektywności jonizacji tlenu w obszarach reakcyjnych ECD i DMS.

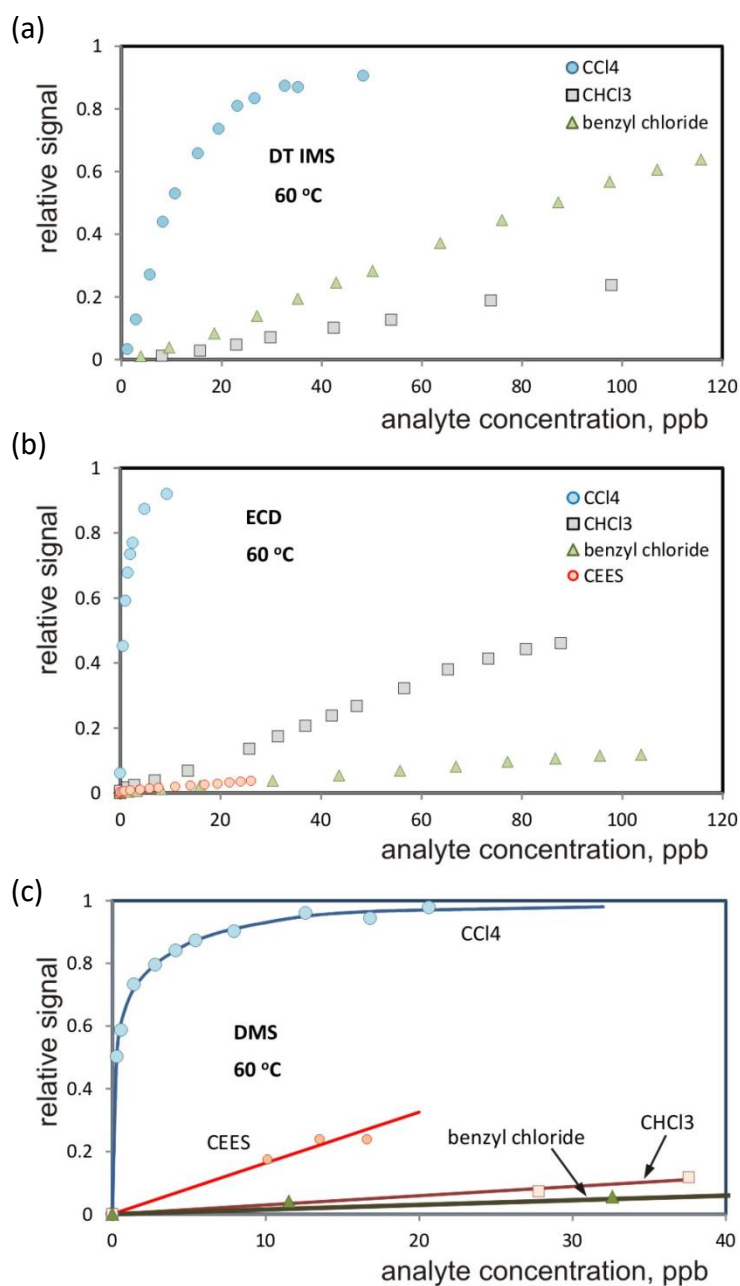


Rys. 51. Krzywe kalibracyjne dla tlenu zmierzone za pomocą ECD i DT IMS w temperaturach 60 °C (a) i 90 °C (b). Krzywa kalibracyjna zmierzona za pomocą DMS (c) [160].

### 3.4.4.2. Badania dla wybranych związków organicznych

W celu porównania efektywności jonizacji w różnych detektorach wybrano cztery związki organiczne: chlorek benzylu, tetrachlorometan, trichlorometan oraz CEES.

Wszystkie substancje testowe ulegają jonizacji w wyniku dysocjacyjnego wychwytu elektronu, którego wynikiem jest wytwarzanie jonów chlorkowych ( $\text{Cl}^-$ ). Powierzchnię pików pochodzących od jonów chlorkowych przyjęto jako miarę sygnału generowanego w DT IMS i DMS. Detektor ECD we wszystkich przedstawionych niżej badaniach pracował w trybie impulsowym.



Rys. 52. Krzywe kalibracyjne dla analitów organicznych zmierzone za pomocą różnych detektorów [160].

Zależności kalibracyjne dla substancji organicznych przedstawiono na rys. 52. Dla wszystkich detektorów największa czułość obserwowana jest dla tetrachlorometanu. Ilościową analizę sygnałów dla różnych detektorów przeprowadzono poprzez porównanie czułości detekcji określonej jako nachylenie początkowych odcinków krzywych kalibracyjnych. Wartości czułości detekcji dla wszystkich analitów zestawiono w tabeli 14. Widoczne jest ogromne zróżnicowanie tych wartości detekcji. Maksymalna wartość czułości uzyskano dla tetrachlorometanu z użyciem detektora DMS i wynosiła 175 %/ppb. Oznacza to, że już przy stężeniu 0.1 ppb sygnał DMS osiąga 17.5 % wartości maksymalnej. Czułości dla pozostałych związków są znacznie niższe. Dla CEES, w widmach czasów dryftu otrzymanych dla DT IMS pracującego w trybie wychwytu elektronów nie obserwuje się sygnału pochodzącego od jonów chlorkowych. W ostatnich trzech kolumnach tabeli 14 zamieszczono względne wartości czułości odniesione do tetrachlorometanu. Ich wartości różnią się istotnie dla poszczególnych detektorów.

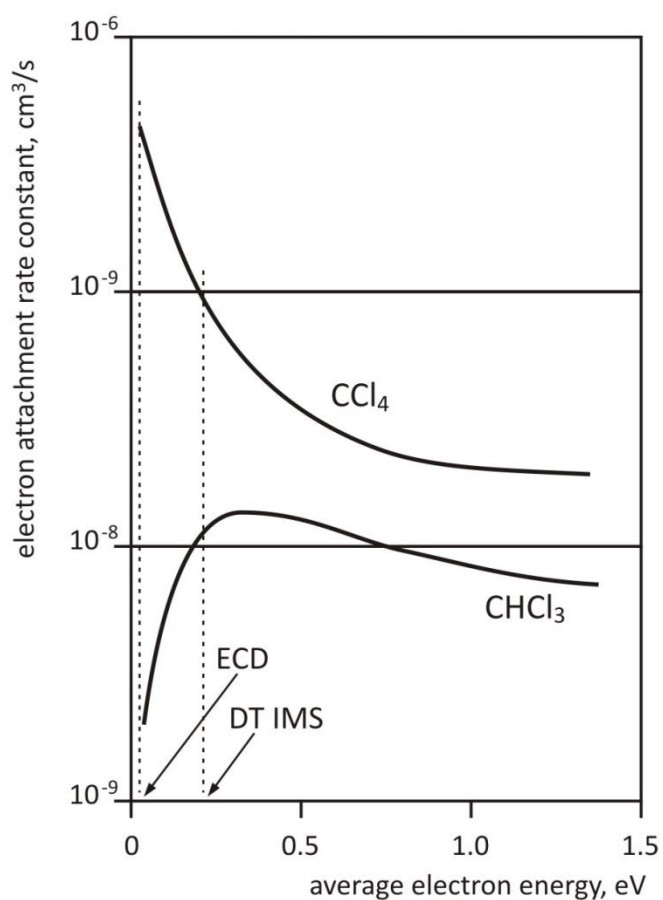
Tabela 14. Czułości detektorów ECD, DMS i DT IMS dla analitów organicznych.

	Czułość,%/ppb			Czułość względna w odniesieniu do tetrachlorometanu		
	ECD	DMS	DT IMS	ECD	DMS	DT IMS
Tetrachlorometan	89.194	175.527	5.501	1.000	1.000	1.000
Trichlorometan	0,564	0.252	0.227	0.0063	0.0014	0.041
Chlorek benzylu	0.113	0.148	0.551	0.0013	0.0008	0.100
CEES	0.140	1.626	0.000	0.0016	0.0093	0.000

W przypadku pomiarów wykonywanych dla trichlorometanu za pomocą DMS czułość jest 720 razy mniejsza niż dla tetrachlorometanu. To zjawisko jest również widoczne dla DT IMS. Jednakże, w tym przypadku czułość różni się o 23 razy. Wyjaśnienie tego efektu może być oparte na zależności stałych szybkości wychwytu elektronów dla tetrachlorometanu i trichlorometanu od energii elektronów [161,162]. Stała szybkości dla tetrachlorometanu maleje monotonicznie wraz ze wzrostem energii elektronów, podczas gdy efektywność wychwytu dla trichlorometanu osiąga maksimum dla energii równej ok. 0.2 eV (rys. 53). Taką energię osiągają elektrony w DT IMS. Można więc stwierdzić, że lepsze warunki dla detekcji tetrachlorometanu występują w DMS lub ECD, a do pomiarów niskich stężeń trichlorometanu lepszy jest DT IMS. Wyższe energie elektronów wpływają również korzystnie na efektywność jonizacji chlorku benzylu. Przekrój czynny na wychwyty dysocjacyjny dla tego związku osiąga maksimum dla energii równej ok. 1 eV. W związku z tym DT IMS jest detektorem przydatnym do skutecznego wykrywania tego związku. CEES



jonizowany jest skutecznie przy niższych energiach elektronów. Największy sygnał dla tego związku uzyskuje się w DMS.



Rys. 53. Zależność stałej szybkości przyłączania elektronów od średniej energii elektronów dla tetrachlorometanu i trichlorometanu [160].

#### 4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Główny cel niniejszej rozprawy został określony już w jej tytule. Było nim przeprowadzenie badań wpływu mechanizmów jonizacji analitów na efektywność ich detekcji za pomocą spektrometrów ruchliwości jonów pracujących w trybie ujemnym. Zakres tematyczny pracy, zarówno od strony teoretycznej jak i w aspekcie praktyki analitycznej, jest bardzo szeroki. Dodatkowo, w trakcie realizacji pracy pojawiały się nowe, ciekawe problemy, które włączone zostały do programu badań. Konieczne więc było wykonanie różnorodnych prac doświadczalnych, a także odpowiednie opracowanie złożonego materiału badawczego.

Główną część pracy stanowiły badania przeprowadzone za pomocą DT IMS w trybie ujemnym dla różnych analitów. Badania wykonano z użyciem dwóch gazów nośnych: powietrza i azotu, co umożliwiło porównanie jonizacji analitu w trybie reakcji jonowo-cząsteczkowych z tworzeniem jonów w procesie wychwytu elektronów. W związku z tym, że rozpoznanie niektórych produktów jonowych za pomocą DT IMS było niemożliwe, wykonano również badania z użyciem układu LC-MS, mające na celu identyfikację powstających jonów. W badaniach prowadzonych za pomocą DT IMS dla wybranych analitów określono wpływ domieszek tlenu i wody na efektywność detekcji.

Część badań dotyczyła zagadnień aparaturowych związanych z trybem ujemnym IMS. Przeprowadzono serię pomiarów, które wykazały, że DT IMS współpracujący z typowymi układami elektronicznymi może spełniać rolę detektora wychwytu elektronów. Dokonano również porównania różnych detektorów (DT IMS, DMS i ECD), które mogą pracować w trybie wychwytu elektronów. Miało to na celu sprawdzenie jaki wpływ na przebieg jonizacji ma budowa reaktora jonowego i wartość występującego w nim pola elektrycznego. Bardzo ciekawe wyniki uzyskano w trakcie testowania przydatności DT IMS do badań kinetyki wychwytu elektronów w eksperymencie prowadzonym metodą SWARM. Wykazano, że w stosunkowo prosty sposób można uzyskać istotne dane o efektywności procesu wychwytu elektronów.

Na podstawie analizy wyników badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy można sformułować następujące wnioski szczegółowe:

**(1) Dla wielu substancji obserwuje się efektywną jonizację zarówno w trybie dysocjacyjnego wychwytu elektronów jak i dysocjacyjnego przekazania ładunku.** Do tej grupy związków należą: chlorek benzylu, tetrachlorometan, 1-bromobutan, 1-bromopentan, 1-bromoheksan i tetrachloroetylen. Efektywność jonizacji wszystkich wymienionych

związków w trybie wychwytu elektronów na ogół słabo zależy od temperatury. W przypadku dysocjacyjnego przekazania ładunku efektywność znacząco rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Dla związków, które w swojej strukturze zawierają atom bromu dużo większą efektywność jonizacji uzyskiwano gdy detektor DT IMS pracował w trybie jonizacji poprzez dysocjacyjne przekazanie ładunku. Bardzo ciekawy efekt zaobserwowano w przypadku detekcji tetrachlorometanu i tetrachloroetyleny. Zauważono, że przy zwiększającym się stężeniu analizowanej substancji widoczny był spadek intensywności sygnału jonów  $\text{Cl}^-$ . Jak stwierdzono, wystąpienie efektu spadku sygnału, związane jest z rekombinacją zachodzącą w strefie reakcyjnej.

**(2) Istnieją substancje, dla których efektywna jonizacja możliwa jest tylko w trybie wychwytu elektronów.** Jedynym przykładem takiego związku wśród substancji testowych wybranych do badań był trichlorometan, dla którego efektywność jonizacji w temperaturze  $90\text{ }^\circ\text{C}$  była aż czterokrotnie wyższa niż w  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Zwiększanie temperatury powoduje, że elektrony mają wyższą energię, to z kolei wpływa pozytywnie na efektywność jonizacji trichlorometanu. Wynika to faktu, że wartość przekroju czynnego na wychwyty elektronów dla tego związku rośnie monotonicznie w zakresie  $0 - 0.3\text{ eV}$ .

**(3) Istnieją substancje, dla których efektywna jonizacja jest możliwa jedynie poprzez dysocjacyjne przekazanie ładunku.** Takie właściwości mają 1-chlorobutan, 1-chloropentan, 1-chloroheksan i CEES. Analiza nachylenia początkowych odcinków zależności kalibracyjnych pozwoliła stwierdzić, że różnice w czułościach osiągniętych dla różnych substancji są bardzo duże. Ich wartości mieszczą się w zakresie 3 rzędów wielkości, co jest charakterystyczne dla ujemnego trybu detekcji. Podobnie jak w przypadku substancji wymienionych we wniosku (1), dysocjacyjne przekazanie ładunku jest bardziej efektywne w wyższych temperaturach.

**(4) Stosunkowo rzadko obserwuje się jonizację, której produktami są inne jony niż zjonizowane atomy halogenów.** Produktami tymi mogą być jony fragmentaryczne lub zlepkowe. Do grupy substancji, dla których obserwowano takie jony należą: salicylan metylu, heksafluorobenzen i tetrachloroetylen. Salicylan metylu podczas jonizacji tworzył dwa produkty jonowe. W przypadku heksafluorobenzenu zarówno w powietrzu jak i azocie obserwowano 5 produktów jonowych. Tetrachloroetylen jonizowany był zarówno z wytworzeniem jonów  $\text{Cl}^-$ , jak i jonu cząsteczkowego. Efektywność jonizacji poprzez proces niedysocjacyjny była znacznie mniejsza i, odwrotnie do procesu dysocjacyjnego, spadała

wraz ze wzrostem temperatury. Wartości czułości dla tych trzech związków różniły się o trzy rzędy wielkości. Wysokie czułości detekcji otrzymano dla salicylanu metylu w trybie wychwytu elektronów oraz dla heksafluorobenzenu w trybie reakcji jonowo-cząsteczkowych.

**(5) Interesujące możliwości identyfikacji produktów jonowych powstających w detektorach IMS daje metoda LC-MS wykorzystująca jonizację chemiczną.**

W widmach zarejestrowane z użyciem metody LC-MS obserwowano taka sama ilość produktów jonowych jak w widmach czasów dryftu otrzymanych za pomocą DT IMS. Dla substancji, które w DT IMS jonizowane były w procesach dysocjacyjnych, metoda LC-MS z jonizacją chemiczną pozwoliła zidentyfikować jony chlorkowe lub bromkowe. W przypadku salicylanu metylu zarejestrowano sygnał pochodzący od jonu pseudomolekularnego  $C_8H_7O_3^-$ . Dla heksafluorobenzenu widocznych było osiem produktów jonowych: jon fluorkowy, jon molekularny oraz jony tworzące się poprzez oderwanie kolejnych atomów fluoru od pierścienia aromatycznego.

Do wyników porównania widm mas z widmami czasów dryftu należy podchodzić z pewną ostrożnością. Pomimo, że w obu przypadkach występuje jonizacja chemiczna w azocie, to jednak reaktory jonowe obu spektrometrów różnią się znacząco. W źródle jonizacji współpracującym z LC-MS wykorzystywane jest wyładowanie koronowe co może wpływać na energię elektronów. Ponadto próbka wprowadzana była w roztworze metanolowym. Nie można wykluczyć, że metanol może brać udział w procesach przekazania ładunku ujemnego w źródle jonów współpracującym z LC-MS.

**(6) Stosowanie domieszki tlenowej do gazu nośnego wpływa na efektywność jonizacji wybranych substancji organicznych.** Dodawanie tlenu do gazu nośnego umożliwia jonizację wielu substancji, dla których nie zachodzi efektywny wychwyty elektronów. Substancją wybraną do badań wpływu domieszki tlenowej na przebieg jonizacji był 1-bromopentan. Związek ten ulega jonizacji w procesie wychwyty elektronów z niewielką wydajnością. Zaobserwowano, że zwiększanie stężenia tlenu powoduje wzrost czułości detektora dla 1-bromopentanu jedynie w pewnym zakresie. Wzrost intensywności sygnału spowodowany zwiększeniem zawartości tlenu w gazie nośnym, jest obserwowalny jedynie do stężenia tlenu równego ok. 10 000 ppm. Można założyć, że jonizacja 1-bromopentanu zachodzi zarówno w wyniku wychwyty elektronów, jak i poprzez dysocjacyjne przekazanie ładunku. Efektywność wychwyty zależy od energii elektronów. Wprowadzenie do gazu nośnego domieszki tlenu powoduje występowanie zderzeń niesprężystych, w wyniku których

obniża się średnia energia elektronów, co wpływa na wzrost efektywności jonizacji. Dalszy dodatek tlenu powoduje, że elektrony są zużywane na tworzenie jonów tlenowych. Sygnał osiąga wówczas wartość ustaloną i jest generowany przez jony chlorkowe powstające w wyniku dysocjacyjnego przekazania ładunku. Drugą prawdopodobną przyczyną spadku intensywności sygnału jest fakt, iż wraz ze zwiększającą się ilością wprowadzanego powietrza zwiększa się również ilość wody w gazie nośnym. Powoduje to większe uwodnienie jonów tlenowych, a tym samym ich mniejszą reaktywność. Skutkuje to zmniejszeniem efektywności jonizacji 1-bromopentanu.

**(7) Domieszka wody może zwiększyć lub zmniejszyć czułość detekcji dla niektórych analitów.** Obecność pary wodnej w gazie nośnym wprowadzanym do detektorów IMS pracujących trybie ujemnym może wywoływać kilka efektów. W przypadku, gdy gazem nośnym jest powietrze stopień uwodnienia może decydować o reaktywności jonów reakcyjnych. Możliwa jest również taka zmiana ich składu, która ograniczy ilość jonów zdolnych do uczestniczenia w dysocjacyjnym przekazaniu ładunku. Jeśli gazem nośnym jest azot, to dodatek wody może powodować obniżenie średniej energii elektronów. To z kolei zmniejsza lub zwiększa przekrój czynny na wychwyty. Pomiar ilościowy wykonany dla chlorku benzylu w powietrzu pozwoliły zaobserwować spadek sygnału dla jonizacji w trybie dysocjacyjnego przekazania ładunku wraz ze wzrostem wilgotności gazu nośnego. W trybie wychwyty elektronów, gdy gazem nośnym był azot, wystąpił efekt odwrotny, czyli wzrost czułości przy dodawaniu wody.

**(8) Proste zmiany obiegu gazów w detektorze DT IMS umożliwiają badanie kinetyki procesu wychwyty elektronów.** Widma czasów dryftu zawierają oprócz danych przydatnych z punktu widzenia analizy ilościowej i jakościowej także informacje o termodynamice i kinetyce procesów zachodzących w zjonizowanym gazie. Szczególnie korzystne jest wprowadzanie badanych substancji do sekcji dryftowej spektrometrów, gdzie występuje jednorodne pole elektryczne i precyzyjnie można określić czas oddziaływania analitu z jonami. Opowiada to odwzorowaniu w DT IMS warunków eksperymentu SWARM. Stała szybkości wychwyty dla chlorku benzylu oszacowana na podstawie wyników pomiarów wykonanych tą metoda wynosi  $1.9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . Dodatkowo, na podstawie eksperymentu BEAM określono, iż maksymalny przekrój czynny na wychwyty elektronów dla chlorku benzylu jest osiągany przy energii elektronów ok. 1 eV, a jego wartość jest równa  $2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ .

**(9) Możliwe jest wykorzystanie DT IMS do detekcji nieselektywnej w trybie wychwytu elektronów.** Poza standardowym wykorzystaniem widm czasów dryftu polegającym na identyfikacji substancji na podstawie położenia pików i określeniu stężenia w oparciu o jego powierzchnię, można również poszukiwać informacji analitycznej w sygnale mierzonym w inny sposób. Przeprowadzono pomiary, w których przy otwartej siatce dozującej mierzono prąd stały zawierający składowe elektronową i jonową. Pokazano, że ten sposób pracy DT IMS jest bardzo zbliżony do działania ECD przy zasilaniu stałonapięciowym. Wykonano również badania, w których mierzono ładunek zawarty w pikach elektronowym występującym na początku widma czasów dryftu. Na podstawie takich badań wykonanych dla tetrachloroetyleny stwierdzono, że zmiana ładunku pików elektronowych jest ponad 10 razy większa od zmiany ładunku jonów chlorkowych. Daje to możliwość identyfikacji jonów tworzonych w wyniku wychwytu przy jednoczesnym precyzyjnym określeniu stężenia analitu opartym na pomiarze ładunku elektronów.

**(10) Budowa i parametry pracy obszarów reakcyjnych detektorów jonizacyjnych pracujących w trybie wychwytu elektronów mają zasadniczy wpływ na efektywność jonizacji analitów.** Wykonano badania, w których porównano efektywność detekcji prowadzonej za pomocą DT IMS, DMS i ECD dla tlenu oraz dla wybranych związków organicznych (trichlorometanu, tetrachlorometanu, chlorku benzylu i CEES). Stwierdzono, że większy sygnał względny dla tlenu uzyskuje się dla detektorów, w których pole elektryczne w obszarze jonizacji ma niższą wartość (niska średnia energia elektronów). W badaniach wybranych substancji organicznych widoczne było ogromne zróżnicowanie czułości detekcji. Maksymalna wartość czułości uzyskano dla tetrachlorometanu z użyciem detektora DMS. Czułości dla pozostałych związków były znacznie niższe. Korzystniejsze warunki dla wykrywania tetrachlorometanu uzyskano w DMS oraz ECD, a do pomiarów niskich stężeń trichlorometanu i chlorku benzylu lepszym wyborem okazał się DT IMS.

W porównaniu do trybu dodatniego, ujemny tryb pracy spektrometrów ruchliwości jonów jest mało poznany. Istnieje jeszcze wiele problemów analitycznych, które powinny zostać rozwiązane i opisane w pracach naukowych. Informacje zawarte w dostępnych publikacjach dotyczących trybu ujemnego często są niekompletne i nie wyjaśniają istoty mechanizmów wpływających na otrzymywane wyniki. Niemniej jednak detekcja w trybie ujemnym IMS jest niezbędna w analizie pewnych grup substancji chemicznych. Mam nadzieję, że niniejsza praca wskazała kilka nowych aspektów techniki IMS i pozwoliła na wyjaśnienie części

z nieopisanych dotąd problemów badawczych związanych z detekcją w trybie ujemnym. Niektóre z tych problemów wymagają dalszych, szerokich i systematycznych badań doświadczalnych. Istnieje także zapotrzebowanie na nowe prace teoretyczne poświęcone mechanizmom jonizacji. Badania dotyczące techniki IMS będą z całą pewnością kontynuowane przeze mnie w przyszłości. W szczególności zamierzam zajmować się chemią i termodynamiką reakcji jonowo-cząsteczkowych wykorzystywanych w instrumentalnej analizie chemicznej.

Edyta Budzyńska

Warszawa, lipiec 2020 r.

## LITERATURA

- [1] G. A. Eiceman, Z. Karpas, H. H. Hill Jr., *Ion Mobility Spectrometry*, CRC Press, Boca Raton, 2014.
- [2] E. W. McDaniel, E. A. Mason, *Mobility and Diffusion of Ions in Gases*, Wiley, New York, 1973.
- [3] Y. Zhang, Q. Jin, S. Wang, R. Ren, *Modeling and prediction of peptide drift times in ion mobility spectrometry using sequence-based and structure-based approaches*, 41 (2011) 272–277.
- [4] L. A. Viehland, *Gaseous Ion Mobility, Diffusion, and Reaction*, Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, Springer Nature Switzerland AG, 2018.
- [5] E. W. McDaniel, E. A. Mason, *Transport properties of ions in gases*, Wiley, New York, 1987.
- [6] H. E. Revercomb, E. A. Mason, *Theory of plasma chromatography gaseous electrophoresis – a review*, Anal. Chem. 47 (1975) 970–983.
- [7] G. K. Jarvis, R. A. Kennedy, C. A. Mayhew, *Investigations of low energy attachment to ground state group 6B hexafluorides (SF<sub>6</sub>, SeF<sub>6</sub>, and TeF<sub>6</sub>) using an electron-swarm mass spectrometric technique*, Int. J. Mass Spectrom. 25 (2001) 253–270.
- [8] Y. Nakamura, *Drift velocity and longitudinal diffusion coefficient of electrons in nitrogen and carbon monoxide*, J. Phys. D: Appl. Phys. 20 (1987) 933–938.
- [9] A. Zlatkis, C. F. Poole, *Electron capture – theory and practice in chromatography*, J. Chrom. Lib. 20, 1981.
- [10] E. Budzyńska, Z. Witkiewicz, J. Puton, *Spektrometry ruchliwości jonów jako detektory chromatograficzne*, Analityka: Nauka i praktyka 3 (2016) 1–16.
- [11] J. Puton, A. Knap, B. Siodłowski, *Modelling of penetration of ions through a shutter grid in ion mobility spectrometers*, Sens. Act. B Chem. 135 (2008) 116–121.
- [12] A. T. Kirk, S. Zimmermann, *An analytical model for the optimum drift voltage of drift tube ion mobility spectrometers with respect to resolving power and detection limits*, Int. J. Ion Mobil. Spec. 18 (2015) 129–135.
- [13] E. V. Krylov, E. G. Nazarov, R. A. Miller, *Differential mobility spectrometer: Model of operation*, Int. J. Mass Spectrom. 266 (2007) 76–85.
- [14] M. P. Gorshkov, Inventor's Certificate of USSR No.966583, G01N27/62, 1982.
- [15] I. A. Buryakov, E. V. Krylov, V. P. Soldatov, Inventor's Certificate of USSR No. 1485808, G01N27/62, 1989.
- [16] I. A. Buryakov, E. V. Krylov, E. G. Nazarov, U. Kh. Rasulev, *A new method of separation of multi-atomic ions by mobility at atmospheric pressure using a high-frequency amplitude-asymmetric strong electric field*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 128 (1993) 143–148.
- [17] I. A. Buryakov, *Qualitative analysis of trace constituents by ion mobility increment spectrometer*, Talanta 61 (2003) 369–375.



- [18] F. L. Sinatra, T. Wu, S. Manolakos, J. Wang, T. G. Evans-Nguyen, *Differential Mobility Spectrometry–Mass Spectrometry for Atomic Analysis*, *Anal. Chem.* 87 (2015) 1685–1693.
- [19] J. L. Campbell, J. Y. Le Blanc, *Differential mobility spectrometry: a valuable technology for analyzing challenging biological samples*, *Bioanalysis* 7 (2015) 853–856.
- [20] F. K. Tadjimukhamedov, A. U. Jackson, E. G. Nazarov, Z. Ouyang, R. G. Cooks, *Evaluation of a Differential Mobility Spectrometer/Miniature Mass Spectrometer System*, *J. Am. Soc. Mass Spectr.* 21 (2010) 1477–1481.
- [21] E. V. Krylov, S. L. Coy, E. G. Nazarov, *Temperature effects in differential mobility spectrometry*, *Int. J. Mass Spectrom.* 279 (2009) 119–125.
- [22] G. A. Eiceman, E. V. Krylov, B. Tadjikov, R. G. Ewing, E. G. Nazarov, R. Miller, *Differential mobility spectrometry of chlorocarbons with a micro-fabricated drift tube*, *The Analyst* 129 (2004) 297–304.
- [23] A. R. Brosi, C. J. Borkowski, E. E. Conn, J. C. Jr. Griess, *Characteristics of  $Ni^{59}$  and  $Ni^{63}$* , *Phys. Rev.* 81 (1951) 391–395.
- [24] T. Taylor, *Understanding Electron Ionization Processes for GC-MS*, *LCGC North America* 33 (2015) 290–294.
- [25] J. I. Baumbach, S. Sielemann, Z. Xie, H. Schmidt, *Detection of the gasoline components methyl tert-butyl ether, benzene, toluene, and m-xylene using ion mobility spectrometers with a radioactive and UV ionization source*, *Anal. Chem.* 75 (2003) 1483–1490.
- [26] J. E. Lovelock, S. R. Lipsky, *Electron Affinity Spectroscopy – a new method for the identification of functional groups in chemical compounds separated by gas chromatography*, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 431–433.
- [27] R. Fox, R. Curren, *Ionization processes in  $CCl_4$  and  $SF_6$  by electron beams*, *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 1595–1601.
- [28] L. G. Christophorou, R. N. Compton, G. S. Hurst, P. W. Reinhardt, *Determination of Electron Capture Cross Sections with Swarm-Beam Techniques*, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 4273–4281.
- [29] J. E. Lovelock, *Affinity of polycyclic aromatic hydrocarbons for electrons with thermal energies: Its possible significance in carcinogenesis*, *Nature* 189 (1961) 729–732.
- [30] J. E. Lovelock, *Ionization Methods for the Analysis of Gases and Vapors*, *Anal. Chem.* 33 (1961) 162–168.
- [31] J. E. Lovelock, R. J. Maggs, E. R. Adlard, *Gas-phase coulometry by thermal electron attachment*, *Anal. Chem.* 43 (1971) 1962–1965.
- [32] O. W. Shupp III, *Chromatografia gazowa. Detektory jonizacyjne*, PWN, Warszawa, 1972.

- [33] E. Bunert, A. T. Kirk, J. Oermann, S. Zimmermann, *Electron capture detector based on a non-radioactive electron source: operating parameters vs. analytical performance*, *J. Sens. Sens. Systems* 6 (2017) 381–387.
- [34] Q. Banghui, Y. Binbin, Z. Yong, L. Xingchen, *Residual analysis of organochlorine pesticides in soil by gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD) and gas chromatograph-negative chemical ionization mass spectrometry (GC-NCI-MS)*, *Environ. Forensics* 10 (2009) 331–335.
- [35] D. Liu, S. Min, *Rapid analysis of organochlorine and pyrethroid pesticides in tea samples by directly suspended droplet microextraction using a gas chromatography–electron capture detector*, *J. Chrom. A* 1235 (2012) 166–173.
- [36] S. Afful, J. A. M. Awudza, S. K. Twumasi, S. Osae, *Determination of indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography–electron capture detector*, *Chemosphere* 93 (2013) 1556–1560.
- [37] H. Fujita, K. Honda, N. Hamada, G. Yasunaga, Y. Fujise, *Validation of high-throughput measurement system with microwave-assisted extraction, fully automated sample preparation device, and gas chromatography-electron capture detector for determination of polychlorinated biphenyls in whale blubber*, *Chemosphere* 74 (2009) 1069–1078.
- [38] Y. P. Lin, I. N. Pessah, B. Puschner, *Comparison of Electron Impact and Electron Capture Negative Ionization for the Quantification of Polybrominated Diphenyl Ethers in Human Plasma*, *J. Environ. Anal. Toxicol.* 5 (2015) 322–329.
- [39] R. W. Giese, *Electron–capture mass spectrometry: recent advances*, *J. Chrom.* 892 (2000) 329–346.
- [40] A. W. Jones, H. J. Cooper, *Probing the mechanisms of electron capture dissociation mass spectrometry with nitrated peptides*, *Phys. Chem.* 12 (2010) 13394–13399.
- [41] C. Moore, S. Rana, C. Coulter, F. Feyerherm, H. Prest, *Application of Two-Dimensional Gas Chromatography with Electron Capture Chemical Ionization Mass Spectrometry to the Detection of 11-nor- $\Delta^9$ -Tetrahydrocannabinol-9-carboxylic Acid (THC-COOH) in Hair*, *J. Anal. Toxicol.* 30 (2006) 171–177.
- [42] D. I. Carroll, I. Dzidic, R. N. Stillwell, M. G. Horning, E. C. Horning, *Subpicogram detection system for gas phase analysis based upon atmospheric pressure ionization (API) mass spectrometry*, *Anal. Chem.* 46 (1974) 706–710.
- [43] W. Niessen, *Liquid Chromatography Mass spectrometry*, CRC Press, Boca Raton, 2006.
- [44] J. Sunner, G. Nicol, P. Kebarle, *Factors determining relative sensitivity of analytes in positive mode atmospheric pressure ionization mass spectrometry*, *Anal. Chem.* 60 (1988) 1300–1307.
- [45] F. C. Donald H. Morris, B. J. Donald, *Proton affinity of gaseous ammonia*, *J. Chem. Soc.* 80 (1984) 1167–1169.

- [46] J. Cao, C. Aubry, J. L. Holmes, *Proton affinities of simple amines; Entropies and enthalpies of activation and their effect on the kinetic method for evaluating proton affinities*, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 10045–10052.
- [47] N. C. Bera, S. Maeda, K. Morokuma, A. A. Viggiano, *Theoretical proton affinity and fluoride affinity of nerve agent VX*, J. Phys. Chem. A 114 (2010) 13189–13197.
- [48] D. S. Burns, M. G. Cory, J. L. Vasey, *Predictive modeling of positive mode IMS gas-phase ionization: is 2nd-order Møller-Plesset perturbation theory adequate*, Int. J. Ion Mobil. Spec. 13 (2010) 73–82.
- [49] R. L. Foltz, A. F. Fentiman, L. A. Mitscher, H. D. Hollis Showalte, *Fragmentation process occurring in proton-transfer chemical-ionization mass Spectrometry*, J.C.S. Chem. Comm. 22 (1973) 872–874.
- [50] J. de Gouw, C. Howard, T. Custer, B. Baker, R. Fall, *Proton-transfer chemical-ionization mass spectrometry allows real-time analysis of volatile organic compounds released from cutting and drying of crops*, Environ. Sci. Tech. 34 (2000) 2640–2648.
- [51] H. Latappya, J. Lemaire, M. Heninger, E. Louarna, E. Bauchard, H. Mestdagh, *Protonated 1,4-difluorobenzene  $C_6H_5F_2^+$ : A promising precursor for proton-transfer chemical ionization*, Int. J. Mass Spectrom. 405 (2016) 13–23.
- [52] R. E. Clement, K. W. M. Siu, H. H. Hill, *Instrumentation for trace organic monitoring*, CRC Press, Boca Raton, 1992 (republished in 2018).
- [53] D. F. Hunt, J. F. I. Ryan, *Chemical ionization mass spectrometry studies. Identification of alcohols*. Tetrahedron Lett. 47 (1971) 4535–4538.
- [54] S. C. Subba Rao, C. Fenselau, *Evaluation of benzene as a charge exchange reagent*, Anal. Chem. 50 (1978) 511–515.
- [55] N. Einolf, B. Munson, *High-Pressure CEMS*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 9 (1972) 141–160.
- [56] Y. H. Li, J. A. Herman, A. G. Harrison, *CE mass spectra of some  $C_5H_{10}$  isomer*, Can. J. Chem. 59 (1981) 1753–1759.
- [57] L. G. Christophorou, *Negative polyatomic molecules*, Environ. Health Perspec. 36 (1980) 3–32.
- [58] S. A. Pshenichnyuk, A. S. Vorobev, A. Modelli, *Resonance electron attachment and long-lived negative ions of phthalimide and pyromelliticdiimide*, J. Chem. Phys. 135 (2011) 301–311.
- [59] C. D. Finch, R. Parthasarathy, S. B. Hill, F. B. Dunning, *Nondissociative low-energy electron attachment to  $c-C_7F_{14}$  and  $C_6F_6$ : Intermediate lifetimes*, J. Chem. Phys. 111 (1999) 7316–7320.
- [60] J. Kočišek, R. Janečková, J. Fedor, *Long-lived transient anion of  $c-C_4F_8O$* , J. Chem. Phys. 148 (2018) 5212–5217.
- [61] H. J. van de Wiel, H. Tommassen, *Effect of oxygen on electron capture detection*, J. Chromatogr. 71 (1972) 1–7.

- [62] E. C. M. Chen, W. E. Wentworth, R. D. George, *Experimental determination of rate constants for thermal electron attachment to gaseous SF<sub>6</sub> and C<sub>7</sub>F<sub>14</sub>*, *J. Chem. Phys.* 49 (1967) 1973–1974.
- [63] W. E. Wentworth, E. C. M. Chen, *Chapter 3: Theory of electron capture*, *J. Chromatogr.* 5 (1981) 27–68.
- [64] R. R. Freeman, Doctoral Dissertation, University of Houston, Houston, 1971.
- [65] W. E. Wentworth, E. C. M. Chen, *Electron attachment mechanisms*, *Gas Chromatogr.* 5 (1967) 170–179.
- [66] E. C. M. Chen, Doctoral Dissertation, University of Houston, Houston, 1966.
- [67] J. Schiedt, R. Weinkauf, *Spin-orbit coupling in the O<sub>2</sub><sup>-</sup> anion*, *Z. Naturforsch.* 50 (1995) 1041–1044.
- [68] M. J. Travers, D. C. Cowles, G. B. Ellison, *Reinvestigation of the electron affinities of O<sub>2</sub> and NO*, *Chem. Phys. Lett.* 164 (1989) 449–455.
- [69] K. M. Ervin, J. Ho, W. C. Lineberger, *Ultraviolet photoelectron spectrum of nitrite anion*, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 5405–5412.
- [70] M. T. Bowers, *Gas phase ion chemistry*, Academic Press, New York, 1979.
- [71] J. Troe, T. M. Miller, A. A. Viggiano, *Communication: Revised electron affinity of SF<sub>6</sub> from kinetic data*, *J. Chem. Phys.* 136 (2012) 121102.
- [72] H. Dispert, K. Lacmann, *Negative ion formation in collisions between potassium and fluoro- and chloromethanes: Electron affinities and bond dissociation energies*, *Int. J. Mass Spec. Ion Phys.* 28 (1978) 49–57.
- [73] B. Briegleb, *Electron Affinity of Organic Molecules*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1964) 617–632.
- [74] J. C. Rienstra-Kiracofe, G. S. Tschumper, H. F. Schaefer, S. Nandi, G. B. Ellison, *Atomic and molecular electron affinities: Photoelectron experiments and theoretical computations*, *Chem. Rev.* 102 (2002) 231–282.
- [75] J. Schiedt, R. Weinkauf, *Resonant photodetachment via shape and Feshbach resonances: p-benzoquinone anions as a model system*, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 304–314.
- [76] D. K. Jain, S. P. Khare, *Ionizing collisions of electrons with CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub>*, *J. Phys. B* 9 (1976) 1429–1438.
- [77] Y. K. Kim, M. E. Rudd, *Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization*, *Phys. Rev. A* 50 (1994) 3954–3967.
- [78] W. Hwang, Y. K. Kim, M. E. Rudd, *New model for electron-impact ionization cross sections of molecules*, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 2956–2966.
- [79] H. Deutsch, T. D. Märk, V. Tarnovsky, K. Becker, C. Cornelissen, L. Cespiva, V. Bonacic-Koutecky, *Absolute and scaled electron-impact ionization cross-sections for hydrogen-, helium-, and lithium-like ions*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 151 (1995) 207–217.

- [80] H. Deutsch, K. Becker, T.D. Märk, *A modified additivity rule for the calculation of electron impact ionization cross-section of molecules AB<sub>n</sub>*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 167/168 (1997) 503–517.
- [81] I. Torres, R. Martínez, M. N. Sánchez Rayo, F. Castaño, *Evaluation of the computational methods for electron-impact total ionization cross sections: Fluoromethanes as benchmarks*, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 4041–4050.
- [82] M. Asgar Ali, K. K. Irikura, Y. K. Kim, *Electron-impact total ionization cross section of SF<sub>x</sub> (x = 1-5)*, *Int. J. Mass Spectrom.* 201 (2000) 187–195.
- [83] R. Martinez, B. Sierra, C. Redondo, M. N. Sanches Rayo, F. Castano, *Absolute electron-impact total ionization cross sections of chlorofluoromethanes*, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 11653–11660.
- [84] C. A. Mayhew, A. D. J. Critchley, D. C. Howse, V. Mikhailov, M. A. Parkes, *Measurements of thermal electron attachment rate coefficients to molecules using an electron swarm technique*, *Eur. Phys. J.* 35 (2005) 307–312.
- [85] Y. Liu, C.A. Mayhew, R. Peverall, *A new experimental approach to investigate the kinetics of low energy electron attachment reactions*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 152 (1996) 225–242.
- [86] G. K. Jarvis, R. Peverall, C. A. Mayhew, *A novel use of an ion-mobility mass spectrometer for the investigation of electron attachment to molecules*, *J. Phys. B Atomic Mol. Opt. Phys.* 29 (1996) 713–718.
- [87] G. K. Jarvis, C. A. Mayhew, L. Singleton, S. M. Spyrou, *An investigation of electron attachment to CHCl<sub>2</sub>F, CHClF<sub>2</sub>, and CHF<sub>3</sub> using an electron-swarm mass spectrometric technique*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 164 (1997) 207–223.
- [88] G. K. Jarvis, C. A. Mayhew, *A study of low energy electron attachment to trifluoromethyl sulphur pentafluoride, SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>: atmospheric implications*, *Int. J. Mass Spectrom.* 206 (2001) 1–4.
- [89] G. K. Jarvis, R. A. Kennedy, C. A. Mayhew, *Investigations of low energy electron attachment to ground state group 6B hexafluorides (SF<sub>6</sub>, SeF<sub>6</sub>, and TeF<sub>6</sub>) using an electron-swarm mass spectrometric technique*, *Int. J. Mass Spectrom.* 205 (2001) 253–270.
- [90] K. Aflatooni, P. D. Burrow, *Total cross sections for dissociative electron attachment in dichloroalkanes and selected polychloroalkanes: The correlation with vertical attachment energies*, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 1455–146 .
- [91] J. Kopyra, *Oddziaływanie elektronów z cząsteczkami o biologicznym znaczeniu*, *Wiadomości chemiczne* 69 (2015) 9–10.
- [92] Y. Nakamura, *Electron Swarm Parameters and Electron Collision Cross Sections*, *Fusion Sci. Tech.* 63 (2013) 378–384.
- [93] A. Pelc, *Autoreferat – postępowanie habilitacyjne, Uniwersytet Marii Skłodowskiej – Curie, 2002.*

- [94] Y. Nakamura, *Electron swarm parameters in pure C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Ar mixtures and electron collision cross sections for the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> molecule*, J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 1–7.
- [95] S. R. Hunter, J. G. Carter, L. G. Christophorou, *Low energy attachment to SF<sub>6</sub> in N<sub>2</sub>, Ar and Xe buffer gases*, J. Chem. Phys. 90 (1989) 4879–4891.
- [96] E. V. Krylov, S. L. Coy, E. G. Nazarov, *Temperature effects in differential mobility spectrometry*, Int. J. Mass Spectrom. 279 (2009) 119–125
- [97] G. E. Spangler, P. A. Lawless, *Comparison between Plasma Chromatography and Electron Capture Detector*, Anal. Chem. 52 (1980) 193–196.
- [98] G. E. Spangler, C. I. Collins, *Reactant ions in negative ion plasma chromatography*, Anal. Chem. 47 (1975) 393–402.
- [99] T. W. Carr, *Comparison of the negative reactant ions formed in the plasma chromatography by nitrogen, air and sulfur hexafluoride as the drift gas with air as the carrier gas*, Anal. Chem. 51 (1979) 705–711.
- [100] P. Watts, *Studies on gas-phase negative ion/molecule reactions of relevance to ion mobility spectrometry: kinetic modelling of the reactions occurring in "clean" air*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 121 (1992) 141–158.
- [101] F. W. Karasek, *Plasma chromatography of the polychlorinated biphenyls*, Anal. Chem. 43 (1971) 1982–1986.
- [102] G. E. Spangler, P. A. Lawless, *Ionization of nitrotoluene compounds in negative ion plasma chromatography*, Anal. Chem. 50 (1978) 884–892.
- [103] H. Bordorf, T. Mayer, *Temperature dependence of ion mobility signals of halogenated compounds*, Talanta 101 (2012) 17–23.
- [104] S. Yamaguchi, R. Asada, S. Kishi, R. Sekioka, N. Kitagawa, K. Tokita, S. Yamamoto, Y. Seto, *Detection performance of a portable ion mobility spectrometer with <sup>63</sup>Ni radioactive ionization for chemical warfare agents*, Forensic Toxicol. 28 (2010) 84–95.
- [105] M. A. Mäkinen, O. A. Anttalainen, M. E. T. Sillanpää, *Ion mobility spectrometry and its applications in detection of chemical warfare agents*, Anal Chem. 82 (2010) 9594–9600.
- [106] M. Mäkinen, M. Nousiainen, M. Sillanpää, *Ion spectrometric detection technologies for ultra-traces of explosives: A review*, Mass Spectrom. Rev. 30 (2011) 940–973.
- [107] W. Vautz, S. Zimmermann, M. Hartmann, J. I. Baumbach, J. Nolte, J. Jung, *Ion mobility spectrometry for food quality and safety*, Food Addit. Contam. 23 (2006) 1064–1073.
- [108] G. A. Eiceman, E. G. Nazarov, B. Tadjikov, R. A. Miller, *Monitoring volatile organic compounds in ambient air inside and outside buildings with the use of a radio frequency based ion mobility analyzer with a micromachined drift tube*, Field Anal. Chem. Technol. 4 (2000) 297–308.

- [109] J. I. Baumbach, M. Westhoff, *Ion mobility spectrometry to detect lung cancer and airway infections*, Spectrosc. Europe. 18 (2006) 22–27.
- [110] J. R. Verkouteren, J. L. Staymates, *Reliability of ion mobility spectrometry for qualitative analysis of complex, multicomponent illicit drug samples*, Forensic Sci. Int. 206 (2011) 190–196.
- [111] A. T. Bacon, J. Reategui, R. C. Getz, U.S. Patent 5,032,721, 1991.
- [112] R. González-Méndez, P. Watts, D. C. Howse, I. Procino, H. McIntyre, C. A. Mayhew, *Ion Mobility Studies on the Negative Ion-Molecule Chemistry of Isoflurane and Enflurane*, J. Am. Soc. Mass Spectrom. 98 (2017) 939–946.
- [113] C. Huang, B. Xu, W. Niu, H. Gao, Y. Hong, Yan, L. Xia, Y. Lu, C. Shen, Y. Chu, *An experimental study of low energy electrons attachment to CH<sub>2</sub>ClBr using ion mobility spectrometry*, Int. J. of Mass Spectrom. 402 (2016) 29–35.
- [114] L. G. Christophorou, A. Zaras, P. Papagiannakopoulos, *Environmental applications of electron-molecule interactions*, Int. J. Mass. Spectrom., 277 (2008) 26–30.
- [115] H. Borsdorf, T. Mayer, *Response of halogenated compounds in ion mobility spectrometry depending on their structural features*, Talanta 83 (2001) 815–822.
- [116] T. Oster, A. Kuhn, E. Illenberger, *Gas Phase Negative Ion Chemistry*, Int. J Mass Spectrom. Ion Process. 89 (1989) 1–72.
- [117] L. Suess, R. Parthasarathy, F. B. Dunning, *Nondissociative low energy electron attachment to C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>: C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> ion lifetime*, J. Chem. Phys. 118 (2003) 6206–6210.
- [118] C. D. Cooper, W. F. Frey, and R. N. Compton, *Negative ion properties of fluoranil, chloranil, and Affinities*, J. Chem. Phys. 69 (1978) 2367–2374.
- [119] J. I. Baumbach, P. Pilzecker, E. Trindade, *Monitoring of Circuit Breakers using Ion Mobility Spectrometry to detect SF<sub>6</sub>-Decomposition*, IJIMS 2 (1999) 35–39.
- [120] H. Schmidt, J. I. Baumbach, D. Klockow, *Detection of perfluorocarbons using ion mobility spectrometry*, Anal. Chim. Act. 484 (2003) 63–74.
- [121] M. Mesilaakso, *Chemical Weapons Convention. Chemical Analysis: Sample Collection, Preparation and Analytical Methods*, John Wiley and Sons, Chichester, 2005.
- [122] R. C. Gupta, *Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents*, Academic Press, London, Oxford, 2015.
- [123] W. E. Steiner, C. S. Harden F. Hong, S. J. Klopsch, H. H. Hill, V. M. McHugh, *Detection of aqueous phase chemical warfare agent degradation products by negative mode ion mobility time-of-flight mass spectrometry [IM(tof)MS]*, J. Am. Soc. Mass Spectrom. 17 (2006) 241–245.
- [124] S. Yamaguchi, R. Asada, S. Kishi, R. Sekioka, N. Kitagawa, K. Tokita, S. Yamamoto, Y. Seto, *Detection performance of a portable ion mobility spectrometer with <sup>63</sup>Ni radioactive ionization for chemical warfare agents*, Forensic Toxicol. 28 (2010) 84–95.

- [125] J. Puton, J. Namieśnik, *Ion mobility spectrometry: Current status and application for chemical warfare agents detection*, Trends Anal. Chem. 85 (2016) 10–20.
- [126] D. A. Blyth, *A vapour monitor for detection and contamination control*, Proceedings of the International Symposium on Protection Against CWA, Sztokholm, Szwecja, 1983, 65–69.
- [127] K. Wertejuk, M. Wiktorko, *Detektory do wykrywania bojowych środków trujących wykorzystujące technikę spektrometrii ruchliwości jonów*, Przemysł Chemiczny 95 (2016) 985–988.
- [128] R. G. Ewing, D. A. Atkinson, G. A. Eiceman, G. J. Ewing, *A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds*, Talanta 54 (2001) 515–529.
- [129] G. R. Asbury, J. Klasmeier, H. H. Hill, *Analysis of explosives using electrospray ionization/ion mobility spectrometry (ESI/IMS)*, Talanta 50 (2000) 1291–1298.
- [130] K. M. Roscioli, E. Davis, W. F. Siems, A. Mariano, W. Su, S. K. Guharay, H. H. Hill, *Modular Ion Mobility Spectrometer for Explosives Detection Using Corona Ionization*, Anal. Chem. 83 (2011) 5965–5971.
- [131] A. E. Akmalov, A. A. Chistyakov, G. E. Kotkovskii, I. L. Martynov, E. M. Spitsin, *Laser ion mobility spectrometry in the detection of ultra-low quantities of explosives*, Eur. J. Mass Spectrom. 23 (2017) 140–145.
- [132] C. L. Crawford, H. H. Hill, *Evaluation of false positive responses by mass spectrometry and ion mobility spectrometry for the detection of trace explosives in complex samples*, Anal. Chim. Acta 79 (2013) 36–43.
- [133] A. E. Akmalov, A. A. Chistyakov, G. E. Kotkovskii, V. A. Kostarev, *Parameters of laser ionization of explosives for ion mobility spectrometry*, SPIE Proceedings 10802 (2018).
- [134] Smiths Detection, IONSCAN Sentinel II, <http://smithsdetection.com/Sentinel.php>.
- [135] M. Grabka, E. Budzyńska, Z. Witkiewicz, J. Puton, K. Jasek, *Mobilne chromatografy gazowe łączone ze spektrometrami ruchliwości jonów do zastosowań w analizie zanieczyszczeń środowiska*, ABiD 22 (2017) 107–116.
- [136] H. A. Gowadia, G. S. Settles, *The natural sampling of air borne trace signals from explosives concealed upon the human body*, J. Forensic Sci. 46 (2001) 1324–1331.
- [137] C. Wu, W. E. Steiner, P. S. Tornatore, L. M. Matz, W. F. Siems, D. A. Atkinson, H. H. Hill, *Construction and characterization of a high-flow, high-resolution Ion mobility spectrometer for detection of explosives after personel portal sampling*, Talanta 57 (2002) 123–134.
- [138] W. Zhang, Y. Tang, A. Shi, L. Bao, Y. Shen, R. Shen, Y. Ye, *Recent Developments in Spectroscopic Techniques for the Detection of Explosives*, Materials 11 (2018) 1–24.
- [139] I. A. Buryakov, *Detection of explosives by ion mobility spectrometry*, J. Anal. Chem. 66 (2011) 674–694.



- [140] A. A. Filipenko, E. K. Malkin, *Study of the effect of ionization conditions on the mass selective distributions of the ion mobilities of trotyl and hexogen by ion mobility spectrometry-tandem mass spectrometry*, J. Anal. Chem. 66 (2011) 1324–1332.
- [141] N. Sivakumar, M. Joseph, P. Manoravi, P. R. Vasudeva Rao, B. Raj, *Development of an ion mobility spectrometer for detection of explosives*, Instrum. Sci. Technol. 41 (2013) 96–108.
- [142] J. Lee, S. Park, S. G. Cho, E. M. Goh, S. Lee, S. S. Koh, J. Kim, *Analysis of explosives using corona discharge ionization combined with ion mobility spectrometry–mass spectrometry*, Talanta 120 (2014) 64–70.
- [143] F. W. Karasek, D. W. Denney, *Detection of 2,4,6-trinitrotoluene vapors in air by plasma chromatography*, J. Chromatogr. 93 (1974) 141–147.
- [144] F. W. Karasek, *Detection of TNT in air*, Research/Development 25 (1974) 32–34.
- [145] G. E. Spangler, J. P. Carrico, D. N. Campbell, *Recent advantages in ion mobility spectrometry for explosives vapor detection*, J. Test. Eval. 13 (1985) 234–240.
- [146] A. H. Lawrence, P. Neudorfl, *Detection of ethylene glycol dinitrate vapors by ion mobility spectrometry using chloride reagent ions*, Anal. Chem. 60 (1988) 104–109.
- [147] C. J. Proctor, J. F. J. Todd, *Alternative reagent ions for plasma chromatography*, Anal. Chem. 56 (1984) 1794–1797.
- [148] C. K. Hilton, C. A. Krueger, A. J. Midey, M. Osgood, J. Wu, C. Wu, *Improved analysis of explosives samples with electrospray ionization-high resolution Ion mobility spectrometry (ESI-HRIMS)*, Int. J. Mass Spectrom. 298 (2010) 64–71.
- [149] X. Liang, X. Wang, W. Wang, Q. Zhou, C. Chen, L. Peng, M. Wen, T. Qu, Z. Wang, K. Zhao, J. Li, H. Li, *Sensitive detection of black powder by stand-alone ion mobility spectrometer with chlorinated hydrocarbon modifiers in drift gas*, Talanta 121 (2014) 5–219.
- [150] C. West, G. Baron, J. J. Minet, *Detection of gunpowder stabilizers with ion mobility spectrometry*, Forensic Sci. Int. 166 (2007) 91–101.
- [151] H. Han, H. Feng, H. Li, H. Wang, H. Jiang, Y. Chu, *Electron Attachment Studies for  $\text{CHCl}_3$  Using Ion Mobility Spectrometry*, Chinese J. Chem. Phys. 24 (2011) 218–224.
- [152] D. Su, W. Niu, S. Liu, C. Shen, C. Huang, H. Wang, H. Jiang, Y. Chu, *Electron attachment rate constant measurement by photoemission electron attachment ion mobility spectrometry (PE-EA-IMS)*, Rad. Phys. Chem. 81 (2012) 1869–1873.
- [153] H. Gao, W. Niu, C. Huang, Y. Hong, C. Shen, H. Wang, Y. Lu, X. Chen, L. Xia, H. Jiang, Y. Chu, *Rate constants of electron attachment to alkyl iodides measured by photoionization electron attachment ion mobility spectrometry (PI-EA-IMS)*, Int. J. Mass Spectrom. 376 (2015) 1–5.
- [154] G. Spangler, P. A. Lawless, *Measurement of electron capture rates for chlorobenzene with negative ion plasma chromatography*, Anal. Chem. 50 (1978) 290–294.
- [155] H. Feng, W. Niu, H. Han, C. Huang, H. Wang, J. Matuska, M. Sabo, S. Matejcik, H. Jianga, Y. Chua, *Rate constants of electron attachment to chlorobenzenes*

*measured by atmospheric pressure nitrogen corona discharge electron attachment ion mobility spectrometry*, Int. J. Mass Spectrom. 305 (2011) 30–34.

- [156] D. Loffhagen, S. Matejcik, *Electron attachment to oxygen in nitrogen buffer gas at atmospheric pressure*, Eur. Phys. J. D. 67 (2013) 1–8.
- [157] M. Tabrizchi, A. Abedi, *A novel use of negative Ion mobility spectrometry for measuring electron attachment rates*, J. Phys. Chem. A 108 (2004) 6319–6324.
- [158] [www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/G197890020\\_Multimode\\_Quad.pdf](http://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/G197890020_Multimode_Quad.pdf)
- [159] A. Pshenichnyuk, I. A. Pshenichnyuk, E. P. Nafikova and N. L. Asfandiarov, *Dissociative electron attachment in selected haloalkanes*, Rapid Commun. Mass. Spec. 20 (2006) 1097–1103.
- [160] E. Budzyńska, M. Grabka, J. Kopyra, M. Maziejuk, Z. Safaei, B. Fliszkiewicz, M. Wiśnik, J. Puton, *Ion mobility spectrometers and electron capture detector – a comparison of detection capabilities*, Talanta, 194 (2019) 159 – 165.
- [161] T. Sunagawa, H. Shimamori, *Temperature dependence of low-energy electron attachment to CHCl<sub>3</sub>*, Int. J. Mass Spectrom. 205 (2001) 285–291.
- [162] D. Klar, M. W. Ruf, H. Hotop, *Dissociative electron attachment to CCl<sub>4</sub> molecules at low electron energies with meV resolution*, Int. J. Mass. Spectrom. 205 (2001) 93–110.

## SPIS RYSUNKÓW

- Rys. 1. Doświadczalnie wyznaczone prędkości dryftu elektronów w azocie (według [7] i [9]).
- Rys. 2. Schematy i zasada działania detektorów DT IMS (a) i DMS (b) [10].
- Rys. 3. Etapy jonizacji próbki w detektorach IMS.
- Rys. 4. Detektor wychwytu elektronów (ECD). Sposób zasilania i pomiaru sygnału (a), charakterystyki prądowo-napięciowe przy zasilaniu stałonapięciowym (b) i zależności prądu średniego od amplitudy impulsów przy zasilaniu impulsowym (c).
- Rys. 5. Zależność stężenia produktów jonowych od stężenia analitu dla typowych warunków w DT IMS.
- Rys. 6. Najczęściej obserwowana zależność sygnału generowanego przez poszczególne jony od stężenia analitu w dodatnim trybie pracy DT IMS (oznaczenia: 1 – reakcyjne jony hydroniowe, 2 – protonowane cząsteczki analitu, 3 – jony dimerowe).
- Rys. 7. Schemat powstawania jonu przejściowego  $AX^*$  i jego dysocjacji.
- Rys. 8. Zależność przekroju czynnego na wychwyt dysocjacyjny od energii elektronów dla wybranych związków chemicznych [57].
- Rys. 9. Schematy układów pomiarowych stosowanych w metodach BEAM i SWARM (na podstawie [93] i [94]).
- Rys. 10. Doświadczalna zależność średniej energii elektronów od natężenia pola elektrycznego dla aronu i azotu (według [95]). Średnie energie jonów hydroniowych wyznaczone teoretycznie na podstawie temperatury efektywnej [96].
- Rys. 11. Widma czasów dryftu wybranych materiałów wybuchowych [148].
- Rys. 12. Układ do wytwarzania mieszanin gazowych.
- Rys. 13. Zależność ubytku masy w czasie dla źródeł permeacyjnych tetrachlorometanu, trichlorometanu i chlorku benzylu.
- Rys. 14. Zależność ubytku masy w czasie dla źródeł permeacyjnych chloropochodnych węglowodorów.
- Rys. 15. Zależność ubytku masy w czasie dla źródeł permeacyjnych bromopochodnych węglowodorów.
- Rys. 16. Zależność ubytku masy w czasie dla źródeł permeacyjnych heksafluorobenzenu, salicylanu metylu i CEES.
- Rys. 17. Zależność ubytku masy w czasie dla źródeł pary wodnej.
- Rys. 18. Detektor DT IMS i współpracujące z nim układy elektroniczne.
- Rys. 19. Schematy zasilania detektora DNW 600 w sposób stałonapięciowy oraz impulsowy.

- Rys. 20. Schemat detektora DMS przed (a) i po (b) dostosowaniu go do współpracy z generatorem mieszanin gazowych.
- Rys. 21. Budowa obszarów reakcyjnych detektorów stosowanych w badaniach porównawczych.
- Rys. 22. Przykładowe widma czasów dryftu z zaznaczeniem jonów reakcyjnych oraz produktów jonowych.
- Rys. 23. Widma czasów dryftu dla rosnącego stężenia 1-chloropentanu z zaznaczonymi powierzchniami pików jonów  $\text{Cl}^-$  (a) oraz krzywe kalibracyjne dla jonów reakcyjnych (b) i jonów produktu (c).
- Rys. 24. Początkowa część widma czasów dryftu zawierająca informację o ładunku elektronów przechodzących przez obszar dryftu
- Rys. 25. Wykres rozproszenia zmierzony za pomocą detektora DMS (a), położenie pików jonów chlorkowych i tlenowych na płaszczyźnie  $U_{CV} - U_{SV}$  (b).
- Rys. 26. Zależność prądowa dla ECD stałonapięciowego (a), zależność prądowa dla ECD impulsowego (b).
- Rys. 27. Zależności kalibracyjne dla tetrachlorometanu.
- Rys. 28. Zależności kalibracyjne dla chlorku benzylu.
- Rys. 29. Zależności kalibracyjne dla tetrachloroetyleny.
- Rys. 30. Zależności kalibracyjne dla 1-bromobutanu.
- Rys. 31. Zależności kalibracyjne dla 1-bromopentanu.
- Rys. 32. Zależności kalibracyjne dla 1-bromoheksanu.
- Rys. 33. Zależności kalibracyjne dla trichlorometanu.
- Rys. 34. Zależności kalibracyjne dla 1-chlorobutanu, 1-chloropentanu, 1-chloroheksanu i CEES.
- Rys. 35. Zależności kalibracyjne dla jonizacji analitów z wytworzeniem jonów  $\text{Br}^-$  lub  $\text{Cl}^-$  w temperaturze 60 °C.
- Rys. 36. Zależności kalibracyjne dla jonizacji analitów z wytworzeniem jonów  $\text{Br}^-$  lub  $\text{Cl}^-$  w temperaturze 90 °C.
- Rys. 37. Widma czasów dryftu substancji tworzących w procesie jonizacji kilka produktów jonowych.
- Rys. 38. Zależności kalibracyjne dla salicylanu metylu.
- Rys. 39. Zależności kalibracyjne dla heksafluorobenzenu.
- Rys. 40. Zależności kalibracyjne dla tetrachloroetyleny.
- Rys. 41. Zależności kalibracyjne dla jonu molekularnego tetrachloroetyleny.
- Rys. 42. Widma mas dla 1-chlorobutanu i 1-bromobutanu.
- Rys. 43. Widma mas dla tetrachloroetyleny (a), salicylanu metylu (b) i heksafluorobenzenu (c).

- Rys. 44. Zależności kalibracyjne dla związków organicznych dla układu LC-MS w skali liniowej (a) i w skali podwójnie logarytmicznej (b).
- Rys. 45. Zależność intensywności sygnału jonu tlenowego od stężenia tlenu w gazie nośnym.
- Rys. 46. Zależności kalibracyjne dla 1-bromopentanu dla różnych stężeń tlenu w gazie nośnym w temperaturze 90 °C (a) i 60 °C (b); zależność intensywności sygnału dla stężenia 200 ppb 1-bromopentanu w temperaturze 60 °C (c).
- Rys. 47. Widma czasów dryftu chlorku benzylu dla różnych stężeń pary wodnej w gazie nośnym dla powietrza (a) i azotu (c) jako gazu nośnego; zależności kalibracyjne dla chlorku benzylu dla różnych stężeń pary wodnej w powietrzu (b) i azocie (d).
- Rys. 48. Widmo czasów dryftu dla chlorku benzylu wprowadzanym do gazu dryftowego (a), logarytmiczna zależność prądu jonowego od czasu dla ciągłego fragmentu widma (b), widma czasów dryftu dla chlorku benzylu wprowadzanego z gazem nośnym (c).
- Rys. 49. Wynik pomiaru przekroju czynnego na wychwytywanie elektronów uzyskany z użyciem metody BEAM dla chlorku benzylu.
- Rys. 50. Praca DT IMS w trybie nieselektywnym. Charakterystyki prądowo-napięciowe (a), krzywe kalibracyjne wyznaczone na podstawie prądu detektora mierzonego przy otwartej siatce (b), krzywe kalibracyjne zmierzone w trybie selektywnym w oparciu o ładunek jonów chlorkowych (c) oraz krzywe kalibracyjne wyznaczone na podstawie ładunku pików elektronowego (d).
- Rys. 51. Krzywe kalibracyjne dla tlenu zmierzone za pomocą ECD i DT IMS w temperaturach 60°C (a) i 90°C (b). Krzywa kalibracyjna zmierzona za pomocą DMS (c) [160].
- Rys. 52. Krzywe kalibracyjne dla analitów organicznych zmierzone za pomocą różnych detektorów [160].
- Rys. 53. Zależność stałej szybkości przyłączania elektronów od średniej energii elektronów dla tetrachlorometanu i trichlorometanu [160].

## SPIS TABEL

- Tabela 1. Powinowactwo protonowe (PA) dla wybranych związków [48].
- Tabela 2. Wartości powinowactwa elektronowego dla wybranych związków chemicznych.
- Tabela 3. Stopień uwodnienia jonów obliczony dla ciśnienia cząstkowego wody równego 15 ppm [103].
- Tabela 4. Właściwości fizykochemiczne analizowanych substancji.
- Tabela 5. Parametry techniczne DT IMS i współpracujących układów elektronicznych.
- Tabela 6. Parametry techniczne detektora ECD typu DNW 600.
- Tabela 7. Parametry techniczne detektora DMS.
- Tabela 8. Porównanie parametrów obszarów reakcyjnych detektorów DT IMS, ECD i DMS.
- Tabela 9. Wybrane parametry źródła jonów w układzie Agilent 6460 Triple Quadrupole LC/MS.
- Tabela 10. Parametry techniczne aparatu BEAM (UPH w Siedlcach).
- Tabela 11. Czulości detekcji otrzymane dla badanych związków organicznych wyznaczone w oparciu o intensywność sygnału jonów chlorkowych lub bromkowych.
- Tabela 12. Czulości detekcji wybranych związków organicznych wyznaczone na podstawie sumy pików pochodzących od jonów molekularnych lub/i fragmentarycznych produktów jonowych.
- Tabela 13. Wartości czulości dla wybranych związków organicznych.
- Tabela 14. Czulości detektorów ECD, DMS i DT IMS dla analitów organicznych.

## DOROBEK NAUKOWY

- (1) **E. Budzyńska**, S. Sielemann, J. Puton, A. L. R. M. Surminski, *Analysis of e-liquids for electronic cigarettes using GC-IMS/MS with headspace sampling*, *Talanta* 209 (2020).
- (2) **E. Budzyńska**, M. Grabka, J. Kopyra, M. Maziejuk, Z. Safaei, B. Fliszkiewicz, M. Wiśnik, J. Puton, *Ion mobility spectrometers and electron capture detector – a comparison of detection capabilities*, *Talanta*, 194 (2019) 259 – 256.
- (3) O. Anttalainen, J. Puton, K. Peräkorpä, **E. Budzyńska**, G. Eiceman, M. Sillanpää, *Differential mobility spectrometers with tuneable separation voltage – Theoretical models and experimental findings*, *TrAC*, 105 (2018) 413 – 423.
- (4) M. Wiśnik-Sawka, **E. Budzyńska**, J. Puton, *Application of ion mobility spectrometry for permeability studies of organic substances through polymeric materials*, *Molecules* 25 (2020) 2983.
- (5) Z. Witkiewicz, U. Gaik, **E. Budzyńska**, M. Maziejuk, J. Puton, *Ion Mobility Spectrometers as Chromatographic Detectors*, *LCGC Europe (supplement)*, 15 (2017) 23 – 29.
- (6) **E. Budzyńska**, Z. Witkiewicz, J. Puton, *Spektrometry ruchliwości jonów jako detektory chromatograficzne*, *Analityka. Nauka i praktyka*, 2 (2016) 10-16.
- (7) **E. Budzyńska**, M. Grabka, Z. Witkiewicz, J. Puton, K. Jasek, *Mobilne przyrządy GC-MS, ABiD*, 2 (2017) 118 – 124.
- (8) M. Grabka, **E. Budzyńska**, Z. Witkiewicz, J. Puton, K. Jasek, *Mobilne chromatografy gazowe łączone ze spektrometrami ruchliwości jonów do zastosowań w analizie zanieczyszczeń środowiska, ABiD*, 2 (2017) 108 – 116.

## STRESZCZENIE

Rozprawa doktorska dotyczy wpływu mechanizmów jonizacji analitów na czułość detekcji w trybie ujemnym spektrometrii ruchliwości jonów. Celem pracy było prowadzenie badań nad wyjaśnieniem procesów prowadzących do tworzenia jonów ujemnych w IMS, a także nad optymalizacją parametrów detektorów pracujących w tym trybie.

Główną część pracy stanowią badania przeprowadzone za pomocą DT IMS w trybie ujemnym dla różnych analitów. Badania wykonano z użyciem dwóch gazów nośnych: powietrza i azotu. Umożliwiło to porównanie jonizacji analitów w trybie reakcji jonowo-cząsteczkowych oraz poprzez wychwyty elektronów. Identyfikację niektórych produktów jonowych obserwowanych w widmach czasów dryftu zmierzonych za pomocą DT IMS przeprowadzono z wykorzystaniem układu LC-MS ze źródłem jonizacji chemicznej. W badaniach prowadzonych za pomocą DT IMS określono wpływ domieszek tlenu i wody na efektywność detekcji.

Część pracy dotyczy zagadnień aparaturowych związanych z trybem ujemnym IMS. Przeprowadzone badania wykazały, że DT IMS współpracujący z typowymi układami elektronicznymi może spełniać rolę detektora wychwyty elektronów. Dokonano również porównania efektywności jonizacji wybranych związków organicznych z użyciem różnych detektorów (DT IMS, DMS i ECD), pracujących w trybie wychwyty elektronów. Określono w ten sposób jaki wpływ na przebieg jonizacji ma budowa reaktora jonowego i wartość występującego w nim pola elektrycznego. Bardzo interesujące wyniki uzyskano podczas pomiarów, w których detektor DT IMS wykorzystano do wyznaczenia parametrów kinetycznych wychwyty elektronów w eksperymencie prowadzonym metodą SWARM. Wykazano, że w prosty sposób można uzyskać istotne dane o efektywności procesu wychwyty elektronów.



## ABSTRACT

The doctoral dissertation concerns the impact of ionization mechanisms of analytes on detection sensitivity in negative mode of ion mobility spectrometry. The goal of this work was to investigate the processes leading to the formation of negative ions in IMS, as well as to optimize the parameters of detectors operating in negative mode. As part of the work, three main experimental tasks were performed.

The main part of the work is research conducted for selected analytes using DT IMS in negative mode of operation. The tests were carried out using two carrier gases: air and nitrogen. This allowed to compare the ionization of analytes in the ion-molecule reactions mode with ionization in electron capture mode. The identification of product ions, observed in drift time spectra measured with DT IMS, was made using LC-MS system with chemical ionization source. In studies performed using DT IMS, the effect of oxygen and water admixtures on the detection efficiency was determined.

Part of the work concerns apparatus issues related to the negative mode of IMS. Performed tests showed that DT IMS cooperating with typical electronic systems can work as an electron capture detector. The ionization efficiency of selected organic compounds was compared using different detectors (DT IMS, DMS and ECD) operating in electron capture mode. This allowed to determine the influence of the ion reactor structure and the value of the electric field on the ionization process. Very interesting results were obtained during measurements in which the DT IMS detector was used to calculate the kinetic parameters of electron capture in the SWARM experiment. It has been shown that important data on the efficiency of the electron capture process can be obtained in a simple way.