

**WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA
im. Jarosława Dąbrowskiego**



ROZPRAWA DOKTORSKA

**Wykorzystanie spektrometrów ruchliwości jonów
do badania procesów jonizacji chemicznej**

mgr Izabela Paulina WOLAŃSKA

Promotor: **dr hab. inż. Jarosław PUTON, prof. WAT**

Promotor pomocniczy: **dr inż. Edyta BUDZYŃSKA**

Warszawa 2025

PODZIĘKOWANIA

Chciałabym serdecznie podziękować **dr hab. inż. Jarosławowi Putonowi, prof. WAT** za ogrom przekazanej wiedzy i doświadczenia. Jestem wdzięczna za możliwość rozwoju naukowego oraz za okazaną cierpliwość i nieustające wsparcie podczas przygotowywania pracy doktorskiej.

Wyrazy wdzięczności kieruję także do **dr inż. Edyty Budzyńskiej** za okazane wsparcie podczas realizacji pracy doktorskiej, udzielanie cennych rad i wskazówek oraz za codzienną wspólną pracę w laboratorium.

Dziękuję moim **Rodzicom** za wiarę w moje możliwości, motywowanie mnie w dążeniu do realizacji naukowych celów oraz nieocenioną pomoc. To właśnie Wam pragnę zadedykować tę pracę.

Szczególne podziękowania kieruję również do wszystkich **Pracowników Zakładu Radiometrii i Monitoringu Skazań WAT**, za życzliwą atmosferę i wsparcie w codziennej pracy. Dziękuję **pani mgr Annie Ciastoń** za przekazaną wiedzę oraz zaangażowanie. Bardzo dziękuję **dr Karolowi Synoradzkiemu, dr Kamilowi Ciesielskiemu, dr Patrykowi Obstarczykowi** oraz **dr Michałowi Michalskiemu** za wsparcie, wszelką pomoc oraz życzliwość na każdym etapie mojej naukowej drogi.

SPIS TREŚCI

SPIS SYMBOLI	7
SPIS AKRONIMÓW	11
WPROWADZENIE.....	13
1. CZĘŚĆ LITERATUROWA	19
1.1. Podstawy spektrometrii ruchliwości jonów	19
1.1.1. Podstawowe definicje i pojęcia	19
1.1.2. Elementy teorii ruchliwości	21
1.1.3. Metody analityczne oparte na pomiarach ruchliwości	24
1.2. Procesy jonizacji chemicznej zachodzącej w IMS	30
1.2.1. Jonizacja chemiczna w trybie dodatnim	31
1.2.1.1. Reakcja przeniesienia protonu	31
1.2.1.2. Reakcja asocjacji	33
1.2.1.3. Reakcja substytucji	34
1.2.1.4. Reakcja wymiany ładunku	35
1.2.1.5. Reakcja autoprotanowania	37
1.2.2. Jonizacja chemiczna w trybie ujemnym	40
1.2.2.1. Reakcja przeniesienia ładunku	40
1.2.2.2. Reakcja przeniesienia protonu w trybie ujemnym.....	42
1.2.2.3. Reakcja zlepkiwania	43
1.2.2.4. Wychwyt elektronów	44
1.2.3. Kinetyka reakcji jonowo-cząsteczkowych	46
1.2.3.1. Rozważania ogólne	46
1.2.3.2. Teorie kinetyki reakcji jonowo-cząsteczkowych	47
1.2.3.3. Specyfika wychwytu elektronów	54
1.2.3.4. Klasyczne metody wyznaczania stałej szybkości reakcji	56
1.2.4. Termodynamika reakcji jonowo-cząsteczkowych	60
1.2.4.1. Rozważania ogólne	60
1.2.4.2. Parametry termodynamiczne procesów jonizacji chemicznej	63
1.2.4.3. Przewidywanie przebiegu tworzenia jonów na podstawie rozważań termodynamicznych.....	68

1.2.4.4. Metody pomiaru termodynamicznych parametrów reakcji	71
1.2.5. Badania procesów jonizacji z wykorzystaniem spektrometrów ruchliwości jonów.....	73
2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	79
2.1. Cel i zakres pracy	79
2.2. Materiały i aparatura pomiarowa	80
2.2.1. Detektor stosowany w badaniach	80
2.2.2. Układ do wytwarzania mieszanin gazowych	84
2.2.3. Gazy i odczynniki	88
2.2.4. Wzorce emisyjne	90
2.2.5. Bilans przepływów oraz metoda wyznaczania stężeń	93
2.3. Badania procesów jonizacji w trybie dodatnim	96
2.3.1. Metodyka badań	96
2.3.2. Wyniki badań i dyskusja	98
2.4. Badania procesów tworzenia i rozpadu zlepków jonowych	106
2.4.1. Analiza procesów tworzenia zlepków zawierających jon chlorkowy	106
2.4.1.1. Metodyka badań	106
2.4.1.2. Wyniki badań i dyskusja	109
2.4.2. Termodynamika procesów tworzenia i rozpadu jonów uwodnionych	114
2.4.2.1. Metodyka badań	115
2.4.2.2. Wyniki badań i dyskusja	115
2.5. Badania procesów wychwytu elektronów	128
2.5.1. Metodyka badań	129
2.5.2. Wyniki badań i dyskusja	130
3. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	137
WYKAZ LITERATURY	141
SPIS RYSUNKÓW	154
SPIS TABEL	157
DOROBK NAUKOWY	158
STRESZCZENIE	159
ABSTRACT	161

SPIS SYMBOLI

μ	masa zredukowana
μ^*	indukowany moment dipolowy
μ_D	moment dipolowy
A	macierz abundancji
<i>Ac</i>	aceton
A_{DTIMS}	stała spektrometru ruchliwości jonów
A_{el}	powierzchnia elektrody zbiorczej
A_i	abundancje i-tego jonu
A_n	wartość abundancji jonów o stopniu uwodnienia n
AX	cząsteczka związku halogenoorganicznego
A_{zd}	czynnik częstościowy
B	parametr w modelu średniej orientacji dipola
b	parametr zderzenia
b_c	krytyczna wartość parametru zderzenia
C	stężenie
C_0	stężenie początkowe
C_{CXGD}	stężenie badanej substancji w gazie nośnym
C_{CXGN}	stężenie badanej substancji w gazie dryftowym
C_{S-B}	stała wprowadzona przez Su i Bowersa
CV_{range}	zakres możliwych wartości napięcia kompensacyjnego dla maksimum intensywności pików
D	dopant
e	ładunek elementarny
E	natężenie pola elektrycznego
E_a	energia aktywacji
E_b	energia wiązania elektronu
E_j	natężenie pola elektrycznego wytwarzanego przez jon
E_k	energia kinetyczna
E_r	bariera centrobieżna
$f(v)$	funkcja rozkładu prędkości
GN	gaz nośny
$G(x)$	czynnik korekcyjny
$h\nu$	energia kwantu promieniowania elektromagnetycznego
HT	wysokie napięcie
$I(t)$	sygnał (prąd) zależny od czasu
I_0	amplituda sygnału
I_{SD}	prąd jonów powstałych w sekcji dryftowej
$I_{SIFT-MS}$	intensywność sygnału rejestrowanego w SIFT-MS

$I_{SIFT-MS,0}$	sygnał pochodzący od jonów reakcyjnych przy zerowym stężeniu próbki w SIFT-MS
I_{SR}	prąd jonów powstałych w sekcji reakcyjnej
I_{tla}	sygnał pochodzący od tła
k	stała szybkości reakcji zachodzącej w fazie gazowej
k_+	stała szybkości reakcji tworzenia protonowanego dimeru
k_-	stała szybkości reakcji rozpadu protonowanego dimeru
K	współczynnik ruchliwości
K_0	współczynnik ruchliwości zredukowanej
$\mathbf{K}_0$	wektor ruchliwości zredukowanej
$K_{0,eff}$	efektywna ruchliwość zredukowana
$\mathbf{K}_{0,eff}$	wektor efektywnej ruchliwości zredukowanej
K_{0i}	wartości ruchliwości zredukowanej i-tych jonów
K_{0ref}	referencyjne wartości ruchliwości zredukowanej
k_{AADO}	stała szybkości reakcji w modelu AADO
k_{ADO}	stała szybkości reakcji w modelu ADO
k_B	stała Boltzmanna
k_c	stała szybkości reakcji klasteryzacji
k_d	stała szybkości reakcji deklasteryzacji
k_{EC}	stała szybkości reakcji wychwytu elektronów
K_{eq}	stała równowagi
K_i	współczynnik ruchliwości i-tych jonów
K_j	współczynnik ruchliwości j-tych jonów
k_L	stała szybkości reakcji w teorii Langevina
k_{LD}	stała szybkości reakcji w modelu zablokowanego dipola
k_{PT}	stała szybkości reakcji przeniesienia protonu
l	odległość pomiędzy wlotem próbki a wejściem do MS
L	moment pędu
l_d	droga dryftu
l_r	odcinek drogi na której zachodzi reakcja
m	masa jonu
M	masa cząsteczki gazu dryftowego
MBq	megabekerel, jednostka
N	gęstość numeryczna gazu
n	ilość przyłączonych cząsteczek wody
n_M	stężenie próbki
n_0	liczba cząsteczek gazu dryftowego w jednostce objętości
$n_{e-}(0)$	początkowe stężenie elektronów
n_{av}	średnie wartości stopnia uwodnienia

p	ciśnienie
p_0	ciśnienie w warunkach normalnych
q	przepływ gazu
q_{out}	przepływ gazu wyjściowego
Q_i	ładunek elektryczny odpowiadający pikowi i-tego jonu
r	odległość między jonem a dipolem indukowanym
R	stała gazowa ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
R_{IMS}	zdolność rozdzielcza
R_x	współczynnik rozcieńczenia ($x = 1, 2, \dots$)
s	czułość
S_{ai}	sygnał odpowiadający ilości jonów i-tego rodzaju
$S_{ar,0}$	sygnał jonów reakcyjnych przy stężeniu próbki równym 0
$S_{ar,x}$	sygnał przy określonym stężeniu próbki
t	czas
T	temperatura
T_0	temperatura w warunkach normalnych
t_d	czas dryftu
Td	Townsend, jednostka
$t_{d,eff}$	efektywny czas dryftu
T_{eff}	temperatura efektywna
t_g	czas trwania impulsu dozującego
t_r	czas przelotu przez odcinek drogi
Tr	Torr, jednostka
$U(r)$	potencjał oddziaływania pomiędzy ładunkiem punktowym a indukowanym dipolem
v	prędkość
v_d	prędkość dryftu
v_e	prędkość dryftu elektronów w warunkach pomiaru
v_{e0}	prędkość dryftu elektronów
V_{eff}	potencjał efektywny
v_g	prędkość gazu
v_i	prędkość liniowa gazu w rurze przepływowej
v_{Cl^-}	prędkość jonów chlorkowych
V_L	potencjał Langevina
$V_{LD}(r)$	potencjał oddziaływania jon-cząsteczka w modelu zablokowanego dipola
$V_{rot}(r)$	potencjał oddziaływania między jonem a cząsteczką składnika
$W_{1/2}$	szerokość pików w połowie wysokości
x	odległość przebyta przez chmurę elektronów

ze	ładunek jonu
α	polaryzowalność cząsteczki
α_{DMS}	współczynnik zależny od stosunku pola elektrycznego od ilości molekuł znajdujących się w jednostce objętości gazu
β^-	promieniowanie beta
ΔCV_h	szerokość pików w połowie maksymalnej wysokości
ΔG^0	entalpia swobodna Gibbsa
$\Delta G_{k,0}^0$	entalpia swobodna Gibbsa uwodnionego jonu badanej substancji
$\Delta G_{n,0}^0$	entalpia swobodna Gibbsa uwodnionego jonu hydroniowego
ΔH	entalpia reakcji
ΔH^0	standardowa entalpia reakcji
ΔH_{IE}^0	standardowa entalpia reakcji jonizacji
ΔH_{PA}^0	standardowa entalpia reakcji przeniesienia protonu
ΔS	entropia reakcji
ΔS^0	standardowa entropia reakcji
ΔS_{ar}	różnica powierzchni pików
ε	emisja źródła par próbki
ε_A	współczynnik korekcyjny
θ	kąt pomiędzy dipolem a linią oddziaływania z jonem
σ/Ω	przekrój czynny na zderzenia
σ_L	przekrój czynny na wychwyt w teorii Langevina
τ	czas życia jonów
κ	parametr określający stosunek stałych kinetycznych k_c do k_d

SPIS AKRONIMÓW

ADO	model średniej orientacji dipola	Averaged Dipole Orientation
AADO	model ADO polegający na uwzględnieniu zachowania momentu pędu w zderzeniach	Angular Momentum Conserved Average Dipol Orientation
AIMS	aspiracyjna spektrometria ruchliwości jonów	Aspiration Ion Mobility Spectrometry
APCI	jonizacja chemiczna pod ciśnieniem atmosferycznym	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
API	jonizacja pod ciśnieniem atmosferycznym	Atmospheric Pressure Ionization
BST	bojowe środki trujące	Chemical Warfare Agents
BnCl	chlorek benzylu	Benzyl chloride
CAM [®]	detektor BST oparty na technologii IMS	Chemical Agent Monitor
CCS	przekrój czynny na zderzenia	Collision Cross-Section
CI	jonizacja chemiczna	Chemical Ionization
DFT	teoria funkcyjności gęstości	Density Functional Theory
DPM	eter metylowy glikolu dipropylenowego	Di(propylene glycol) methyl ether
DSC	różnicowa kalorymetria skaningowa	Differential Scanning Calorimetry
DMMP	dimetylometylofosfonian	Dimethyl methylphosphonate
DMS	różnicowa spektrometria ruchliwości jonów	Differential Mobility Spectrometry
DT IMS	spektrometr ruchliwości jonów z komorą dryftową	Drift Tube Ion Mobility Spectrometer
EA	powinowactwo elektronowe	Electron Affinity
ECD	detektor wychwytu elektronów	Electron Capture Detector
ESI	jonizacja poprzez elektrorozpylanie	Electrospray Ionization
FAIMS	spektrometria ruchliwości jonów z asymetrycznym polem elektrycznym	Field-Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry
FID	detektor płomieniowo-jonizacyjny	Flame Ionization Detector
GC-IMS	chromatografia gazowa połączona ze spektrometrią ruchliwości jonów	Gas Chromatography–Ion Mobility Spectrometry
IE	energia jonizacji	Ionization Energy
IR	podczerwień	Infrared
ICR-MS	spektrometria mas z rezonansem cyklotronowym jonów	Ion Cyclotron Resonance-Mass Spectrometry

ITC	izotermiczne miareczkowanie kalorymetryczne	Isothermal Titration Calorimetry
IMS	spektrometria ruchliwości jonów	Ion Mobility Spectrometry
IMS-MS	spektrometria ruchliwości jonów połączona ze spektrometrią mas	Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry
ISIMS	Międzynarodowe Towarzystwo Spektrometrii Ruchliwości Jonów	International Society for Ion Mobility Spectrometry
LCD	Kompaktowy identyfikator CWA i detektor TIC (Smiths Detection)	Lightweight Chemical Detector (Smiths Detection)
MD	dynamika molekularna	Molecular Dynamics
MeS	salicylan metylu	Methyl 2-hydroxybenzoate
MS	spektrometria mas	Mass Spectrometry
MTT	teoria przekazania pędu	Momentum Transfer Theory
NG	triazotan propano-1,2,3-triolu	Propane-1,2,3-triyl trinitrate
PA	powinowactwo protonowe	Proton Affinity
PES	spektroskopia fotoelektronowa	Photoelectron Spectroscopy
PETN	perazotan pentaerytrytolu	Pentaerythritol tetranitrate
PPB	liczba części na miliard	parts per billion
PPM	liczba części na milion	parts per million
PPT	liczba części na bilion	parts per trillion
PTR-MS	spektrometria mas z jonizacją poprzez przeniesienie protonu	Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry
RDX	1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksan	1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinane
RE	energia rekombinacji	Recombination Energy
SIFT	reakcyjna komora przepływowa	Selected Ion Flow Tube
SIFT-MS	spektrometria mas ze strumieniem wybranych jonów	Selected Ion Flow Tube-Mass Spectrometry
TIMS	spektrometria ruchliwości jonów z pułapkowaniem jonów	Trapped Ion Mobility Spectrometry
TNT	2-metylo-1,3,5-trinitrobenzen	2-Methyl-1,3,5-trinitrobenzene
TSP	toksyczne substancje przemysłowe	Toxic Industrial Substances
TWIMS	spektrometria ruchliwości jonów z biegnącą falą	Traveling Wave Ion Mobility Spectrometry
UV	ultrafiolet	Ultraviolet
VOCs	lotne związki organiczne	Volatile Organic Compounds
ZMS	Zakład Radiometrii i Monitoringu Skazeń	Department of Radiometry and Contamination Monitoring

WPROWADZENIE

Już od ponad 50 lat spektrometria ruchliwości jonów (ang. *Ion Mobility Spectrometry*, IMS) zajmuje ważne miejsce w analityce. Zainteresowanie tą techniką wynika przede wszystkim z jej bardzo wysokiej czułości, dobrej selektywności oraz przydatności do zastosowań w pomiarach *in-situ*. IMS jest przedmiotem badań naukowców z całego świata. Na jej temat opublikowano kilka monografii [1-4] oraz liczne artykuły naukowe, które nadal ukazują się w prestiżowych czasopismach z dziedzin chemii analitycznej, chemii fizycznej, medycyny, fizyki i badań środowiskowych. W 1996 roku powstało Międzynarodowe Towarzystwo Spektrometrii Ruchliwości Jonów (ang. *International Society for Ion Mobility Spectrometry*, ISIMS), które gromadzi specjalistów ze środowiska akademickiego, wytwórców i użytkowników sprzętu analitycznego. Zainteresowanie techniką IMS, które utrzymuje się od wielu lat, można tłumaczyć dwiema przyczynami. Pierwszą z nich jest możliwość efektywnego wykrywania wielu różnych materiałów niebezpiecznych. Spektrometria ruchliwości jonów są stosowane do detekcji materiałów wybuchowych, toksycznych substancji przemysłowych (TSP), narkotyków i bojowych środków trujących (BST). Drugim powodem, dla którego prowadzone są prace nad IMS jest możliwość skutecznego połączenia jej z innymi technikami rozdzielania składników próbki. Jest to w szczególności istotne w analizie próbek biologicznych, których cząsteczki charakteryzują się stosunkowo dużymi masami. Obecnie prowadzone są wielokierunkowe badania dotyczące IMS. Obok prac aplikacyjnych związanych z określeniem możliwości analitycznych spektrometrów, rozwijane są również opracowania nowych konstrukcji i badania zjawisk zachodzących w detektorach. Aby zrozumieć rolę spektrometrii ruchliwości jonów we współczesnej analityce, dobrze jest spojrzeć na historię rozwoju tej techniki oraz prześledzić osiągnięcia naukowe, które wniosły istotny wkład do badań procesów jonizacji związków chemicznych i transportu jonów w gazach.

Historia prac nad jonizacją sięga odkrycia Wilhelma Konrada Roentgena, które miało miejsce w 1895 roku w Instytucie Fizyki w Wuerzburgu [5]. Niemiecki fizyk podczas eksperymentu z lampą katodową odkrył promieniowanie X. Wkrótce po odkryciu Roentgena, Joseph John Thomson i Ernst Rutherford zauważyli, że promieniowanie rentgenowskie powoduje, iż gazy stają się przewodnikami elektrycznymi [6]. W 1896 roku

wykazali, że przewodnictwo to było wynikiem ruchu małych naładowanych cząstek w gazie. Rok później Rutherford opublikował pierwszą tabelę zawierającą ruchliwości jonów. Te wartości zostały zastąpione bardziej precyzyjnymi danymi, które John Zeleny przedstawił w 1898 roku. Zeleny jednoznacznie stwierdził, że nośniki ładunku w zjonizowanym gazie poruszają się z różnymi prędkościami, czyli mają różne ruchliwości, które definiowane są jako stosunek prędkości jonu do natężenia pola elektrycznego [7,8].

Badania zależności ruchliwości od ciśnienia gazu rozpoczęte w 1898 roku przez Rutherforda, były kontynuowane w kolejnych pracach Paula Langevina. W 1903 roku na podstawie jego badań stwierdzono, że ruchliwości jonów dodatnich są odwrotnie proporcjonalne do ciśnienia [9]. Odwrotna proporcjonalność między ruchliwością i ciśnieniem wynika z faktu, że zderzenia pomiędzy cząstkami determinują czas przejścia jonów przez określony obszar wypełniony gazem. W 1905 roku Langevin opublikował artykuł [10], w którym dowiódł, że jony mogą być rozdzielane na podstawie różnych prędkości jakie uzyskują podczas ruchu w obojętnym gazie pod wpływem pola elektrycznego. Przyjmuje się, że teoria ta stanowi podstawę spektrometrii ruchliwości jonów [11].

Langevin wyprowadził podstawowe równanie opisujące ruchliwość jonów w fazie gazowej jako funkcję kilku parametrów. Według zaproponowanej zależności, ruchliwość jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z masy zredukowanej pary jon–cząsteczka. Ta zależność została sprawdzona eksperymentalnie i potwierdzona w pracach Chapmana z lat 1916 i 1917, Davida Enskoga (1917 r.) oraz Ronalda Hasségo i Williama Cooka (1931 r.) [11,12]. Początkowo badania nad ruchliwością jonów w fazie gazowej były domeną laboratoriów fizycznych, wyposażonych w komory dryftowe pracujące w warunkach obniżonego ciśnienia. Eksperymenty prowadzone przez Edwarda Allena Masona i Earla Wadswortha McDanieli dotyczyły badań oddziaływania między jonami i cząsteczkami w gazach [13,14]. McDaniel skonstruował najprostsze urządzenie wyposażone w komorę dryftową pracującą przy niskim polu elektrycznym. Chociaż komora dryftowa złożona z pierścieni i pracująca pod obniżonym ciśnieniem nie nadawała się do praktycznego zastosowania w analityce, to jej projekt stał się podstawą konstrukcji współczesnych detektorów IMS.

W latach dwudziestych XX wieku rozpoczęto badania nad reakcjami jonowo-cząsteczkowymi. Podstawową aparaturą wykorzystywaną w tych eksperymentach były

spektrometry mas [15,16]. W tego rodzaju aparaturze procesy jonizacji zachodzą w warunkach znacznie obniżonego ciśnienia. Głównym impulsem do prowadzenia takich badań było rosnące wówczas zainteresowanie chemią atmosfery. W trakcie kilku eksperymentów dotyczących reakcji jonowo-cząsteczkowych wykonano pomiary ruchliwości jonów w powietrzu pod ciśnieniem atmosferycznym [17,18]. Jednakże najważniejszym osiągnięciem jakie przyniosły te prace było zrozumienie faktu, że reakcje tworzenia jonów zawierających cząsteczki próbki lub ich fragmenty mogą zachodzić z pełną wydajnością, to znaczy, że każde zderzenie jonu reakcyjnego z cząsteczką danego związku prowadzi do jej efektywnej jonizacji. W związku z tym należało spodziewać się, że jonizacja chemiczna (ang. *Chemical Ionization*, CI) będzie wykorzystywana w wielokierunkowych badaniach nad nowymi metodami detekcji.

Bardzo ważnym okresem dla rozwoju metod analitycznych opartych na jonizacji był przełom lat pięćdziesiątych i sześćdziesiątych XX wieku. W 1957 roku James Lovelock opracował detektor wychwytu elektronów (ang. *Electron Capture Detector*, ECD) [19,20]. Detektor ten był komorą jonizacyjną zawierającą dwie elektrody oraz źródło jonizacji w postaci folii radioaktywnej. W wyniku jonizacji obojętnych gazów nośnych (azotu lub argonu) wprowadzanych do detektora generowano elektrony, które następnie były wychwytywane przez składniki próbki. Efektem wychwytu elektronów przez cząsteczki próbki był spadek prądu jonowego. Badaniom poddano wiele związków chemicznych. Zauważono, że tylko niektóre substancje powodują pojawienie się znaczących zmian prądu jonowego stanowiącego sygnał analityczny. Związkami wywołującymi duże zmiany sygnału były między innymi chlorowcowane związki organiczne oraz związki z grupami nitrylowymi. Ich wspólną cechą jest duże powinowactwo elektronowe. W niektórych przypadkach w ECD występuje tzw. efekt kulometryczny. Polega on na tym, że praktycznie wszystkie cząsteczki badanej substancji wprowadzane do detektora są jonizowane, co zapewnia bardzo wysoką czułość. Dzięki temu ECD może z powodzeniem być stosowany w analizie prowadzonej na poziomie stężeń śladowych. Prace zapoczątkowane przez J. Lovelocka potwierdziły przydatność detektorów jonizacyjnych w analityce. Ich autor zyskał wielką popularność jako konstruktor aparatury analitycznej, badacz procesów chemicznych zachodzących w środowisku [21] i twórca teorii dotyczących mechanizmów regulujących ekosystem Ziemi [22].

Przyjmuje się, że rok 1958 to data skonstruowania przez Pretoriusa i McWilliamsa detektora płomieniowo-jonizacyjnego (ang. *Flame Ionization Detector*, FID) [23,24]. Przyrząd ten zrewolucjonizował chromatografię gazową. Różnice w ruchliwościach jonów nie są wykorzystywane w FID, ale badania ruchliwości wytworzonych w tym detektorze jonów pozwoliły na wyjaśnienie mechanizmów jonizacji płomieniowej. Prace nad FID prowadzone w następnych latach wpłynęły istotnie na rozwój tej techniki [25]. Między innymi opracowano FID pracujący w trybie impulsowym. Techniki analityczne oparte na metodach jonizacyjnych wykorzystujących wychwyt elektronów lub jonizację płomieniową, umożliwiały uzyskanie bardzo niskich progów detekcji. Niestety zidentyfikowanie substancji wyłącznie na podstawie sygnału z takich detektorów jest zupełnie niemożliwe. W roku 1970 nastąpił przełom w rozwoju technik analitycznych służących do wykrywania składników mieszanin gazowych. Opracowano wówczas technikę analityczną, w której mierzone są jednocześnie ruchliwości jonów tworzonych przez cząsteczki próbki oraz prądy jonowe. Dla techniki tej przyjęto początkowo nazwę chromatografii plazmowej [26]. Po pewnym czasie termin ten został zastąpiony nazwą spektrometria ruchliwości jonów. Wartość IMS jako metody analitycznej wynika nie tylko z jej wysokiej czułości, ale także z możliwości uzyskania informacji jakościowych związanych z prędkością ruchu jonów. IMS można więc traktować jako metodę rozdzielania, dostarczającą informacji zarówno o rodzajach jonów, jak i ilości badanych substancji. Możliwość wykrywania toksycznych związków chemicznych za pomocą spektrometrii ruchliwości jonów, stała się istotna w zastosowaniach wojskowych. Jako przełomową datę w rozwoju sprzętu, w którym wykorzystywana jest technologia IMS można przyjąć grudzień 1973 roku. Przedstawiono wówczas raport [27] dotyczący oceny przydatności różnych technik analitycznych do wykrywania BST i innych substancji niebezpiecznych. IMS została wytypowana jako najbardziej perspektywiczna technika pomiarowa dla tych zastosowań. Prace konstrukcyjne trwały ok. 10 lat. W tym czasie testowano różne rozwiązania techniczne i budowano wiele prototypów urządzeń [28]. Ostatecznie na początku lat 80. XX wieku pokazano gotowy do użytku detektor skażeń chemicznych o nazwie CAM® (ang. *Chemical Agent Monitor*) [29]. Przyrząd ten stanowił podstawę do dalszych prac, których efektem było opracowanie ulepszonych detektorów o bardzo zróżnicowanych konstrukcjach i przeznaczeniach [30,31]. W ostatnich latach w najważniejszych czasopismach poświęconych chemii i aparaturze

analitycznej, co roku ukazuje się ok. 40 prac dotyczących IMS*. Wśród nich największą grupę stanowią artykuły opisujące konkretne zastosowania analityczne (ok. 65%). Około 35% prac dotyczy badań podstawowych, których przedmiotem są zarówno problemy transportu jonów [32,33], jak i wyjaśnianie mechanizmów reakcji jonowo-cząsteczkowych [34,35]. Pomimo tego, że prace teoretyczne w dziedzinie IMS prowadzone są od wielu lat, ciągle brakuje wyjaśnienia i precyzyjnego opisu wielu zjawisk. Jako przykłady można tu wymienić brak teoretycznego wyjaśnienia charakterystyk analitycznych detektorów oraz niepełny opis chemii reakcji jonowo-cząsteczkowych prowadzących do wytwarzania jonów ze składników próbki. Inspiracją do podjęcia badań, które opisane zostały w niniejszej pracy była chęć uzupełnienia wiedzy dotyczącej procesów jonizacji chemicznej w IMS. W szczególności podjęte zostały próby wyznaczania parametrów kinetycznych i termodynamicznych reakcji jonowo-cząsteczkowych oraz opisanie zjawiska transportu ładunku w warunkach równowagi termodynamicznej. Najważniejsze wydarzenia w historii rozwoju spektrometrii ruchliwości jonów zostały wymienione w Tabeli 1.

Należy zdawać sobie sprawę z faktu, że niniejsza praca nie odnosi się do wszystkich problemów związanych z jonizacją chemiczną i transportem ładunku w IMS. Pomimo tego można wyrazić nadzieję, że informacje zawarte w tej rozprawie doktorskiej uzupełnią wiedzę i wniosą pewien wkład w rozwój techniki IMS.

*Oszacowanie na podstawie przeglądu artykułów opublikowanych w *Analyst*, *Analytica Chimica Acta*, *Analytical Chemistry*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *International Journal of Mass Spectrometry*, *Journal of Chromatography A/B*, *Review of Scientific Instruments*, *Sensors and Actuators A/B*, *Talanta*, *TrAC-Trends in Analytical Chemistry* w latach 2021-2023.

Tabela 1. Kamienie milowe w spektrometrii ruchliwości jonów.

1869	Badania przewodnictwa elektrycznego w gazach, J. Thomson, E. Rutherford
1895	Odkrycie promieniowania X, W. Roentgen
1898	Opublikowanie danych dotyczących ruchliwości jonów, J. Zeleny
1905	Opracowanie teorii ruchliwości jonów, P. Langevin
1957	Zbudowanie detektora wychwyty elektronów, J. Lovelock
1958	Skonstruowanie detektora płomieniowo-jonizacyjnego, V. Pretorius, I. McWilliam
1964	Skonstruowanie pierwszego urządzenia wyposażonego w komorę dryftową, E. McDaniel
1970	Opracowanie nowej techniki analitycznej-chromatografii plazmowej, M. Cohen, F. Karasek
1973	Publikacja raportu Comparative Evaluation of Trace Gas Technology, RTI
1983	Skonstruowanie detektora skażeń chemicznych CAM®, Graseby Dynamics
1988	Rozwój teorii reakcji jonowo-cząsteczkowych, P. Kebarle, G. Nicol
1993	Opracowanie różnicowego spektrometru ruchliwości jonów, I. Buryakov
2008	Opracowanie FAIMS oraz TWIMS, A. Shvartsburg, R. Smith
2015	Szerokie zastosowanie DT IMS i DMS w badaniach biomedycznych, J. Campbell, J. Le Blanc
2021	Zastosowanie IMS-MS do analizy próbek surowicy krwi pacjentów z COVID-19, N. Coufal

1. CZĘŚĆ LITERATUROWA

1.1. Podstawy spektrometrii ruchliwości jonów

Spektrometria ruchliwości jonów jest techniką analityczną, a także metodą badania zjawisk zachodzących w zjonizowanych gazach. Podstawą IMS jest badanie ruchu jonów w fazie gazowej pod wpływem pola elektrycznego. Oczywistym wnioskiem wynikającym z takiej definicji jest to, że w spektrometrach ruchliwości jonów występują zjawiska, które można podzielić na dwie grupy. Do pierwszej z nich należy zaliczyć procesy związane z transportem jonów będące podstawą identyfikacji składników próbki. W niniejszym rozdziale omówiono różne aspekty transportu jonów począwszy od prostych definicji i teorii ruchliwości, a skończywszy na opisie podstawowych technik instrumentalnych. Druga grupa zjawisk to procesy tworzenia jonów. Ich opis, który stanowi ważną część dysertacji, zawarto w rozdziale 1.2.

1.1.1. Podstawowe definicje i pojęcia

Spektrometria ruchliwości jonów jest techniką analityczną, w której identyfikacja substancji odbywa się na podstawie szybkości ruchu jonów wytworzonych z ich cząsteczek. Do określenia przyrządów pomiarowych opierających się na tej technice używa się nazw spektrometr ruchliwości jonów lub detektor IMS. Niezależnie od konstrukcji, w każdym detektorze IMS można wyróżnić dwie części. Pierwszą z nich jest obszar reakcyjny nazywany również reaktorem jonowym, w którym następuje jonizacja próbki. Jony wytworzone w sekcji reakcyjnej wprowadzane są do obszaru dryftu, gdzie następuje ich rozdzielenie w oparciu o różnice w prędkości ruchu. Traktując detektor IMS jako sensor chemiczny można uznać, że reaktor jonowy jest receptorem, a obszar dryftu częścią przetwornikową przyrządu. Jony utworzone z cząsteczek próbki po przejściu z reaktora jonowego do obszaru dryftu, poruszają się w gazie pod wpływem pola elektrycznego z różnymi prędkościami v_d .

$$v_d = KE \tag{1}$$

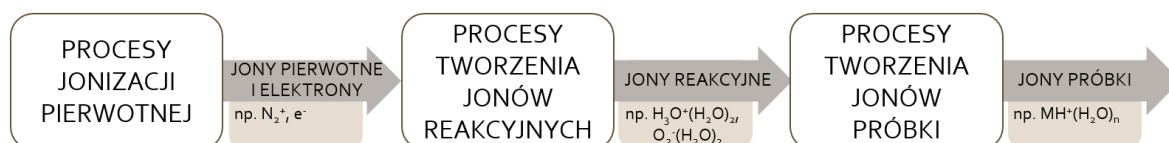
Zgodnie z równaniem (1) prędkość dryftu jest wprost proporcjonalna do natężenia pola elektrycznego E . Stwierdzenie to jest prawdziwe dla stosunkowo niskich natężeń pola. Współczynnik proporcjonalności K występujący w zależności (1) nosi nazwę ruchliwości. Powszechnie przyjętą jednostką ruchliwości jest $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Wartości ruchliwości jonów występujących w powietrzu, w warunkach normalnych mieszczą się w przedziale 0,8 - 3,5 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Typowe wartości natężenia pola elektrycznego stosowanego w klasycznych detektorach IMS (patrz p. 2.2.1) wynoszą 200 - 500 Vcm^{-1} . Stąd też prędkości ruchu jonów mieszczą się w przedziale 160 - 1750 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Jeżeli jon porusza się w stałym polu elektrycznym i mierzony jest czas jego przelotu t_d przez odcinek drogi l_d , zwany drogą dryftu, to ruchliwość można wyliczyć na podstawie wzoru:

$$K = \frac{l_d}{t_d E} \quad (2)$$

Typowa wartość czasu, w którym jony pokonują drogę dryftu jest rzędu 10 milisekund. Jest to minimalny czas jaki niezbędny jest do uzyskania informacji analitycznej. Czas dryftu zależy od rodzaju jonu, a także od parametrów spektrometru i dlatego za wielkość referencyjną charakteryzującą analizowane substancje uważa się ruchliwość. Ten parametr odnosi się do ruchu danego jonu w określonym gazie dryftowym i jego doświadczalna wartość zależy od warunków pomiaru. W szczególności wpływ na mierzoną wartość ruchliwości mają zmiany stężenia poszczególnych składników gazu dryftowego, np. pary wodnej. Obecność tych domieszek może sprawiać, że przenoszeniu ładunku przez obszar dryftowy towarzyszy wielokrotna zmiana właściwości nośnika, np. zmiana stopnia uwodnienia jonu.

Proces formowania jonów próbki w IMS jest zazwyczaj traktowany jako jonizacja chemiczna pod ciśnieniem atmosferycznym (ang. *Atmospheric Pressure Chemical Ionization*, APCI). Bardzo rzadko stosuje się bezpośrednią jonizację próbki. Zazwyczaj tworzenie jonów próbki jest procesem wieloetapowym, rozpoczynającym się od jonizacji pierwotnej (rysunek 1). Energia potrzebna do utworzenia pierwotnych nośników ładunku pochodzi ze źródła izotopowego, z wyładowania koronowego lub ze źródła UV. W kolejnym etapie tworzone są jony reakcyjne, które stanowią rezerwuar ładunku elektrycznego. Ostatecznie produkty jonowe tworzone są w wyniku oddziaływania jonów reakcyjnych

z cząsteczkami składników próbki. W IMS badania prowadzone są zarówno dla jonów dodatnich jak i ujemnych. Te dwa rodzaje pracy detektorów określane są jako tryb dodatni i tryb ujemny IMS. Podstawowe informacje dotyczące reakcji jonowo-cząsteczkowych prowadzących do utworzenia jonów reakcyjnych i jonów próbki zawarto w rozdziale 1.2.



Rys. 1. Etapy jonizacji próbki w detektorach IMS. Symbol M oznacza cząsteczkę o wysokim powinowactwie protonowym.

Sygnałem analitycznym otrzymywanym z detektorów IMS jest, niezależnie od ich konstrukcji, prąd jonowy. Zmiana tego prądu wywołana wprowadzeniem próbki o określonym stężeniu jest miarą czułości detektora. W zależności od rodzaju analizowanej substancji, konstrukcji reaktora jonowego, składu gazu nośnego, warunków pracy detektora osiągane są bardzo różne wartości czułości. Istnieje bardzo duża grupa substancji chemicznych dla których praktycznie każde zderzenie jonu z cząsteczką próbki prowadzi do efektywnej jonizacji. Dla takich przypadków obserwuje się bardzo wysoką czułość i niskie progi detekcji. Istnieją doniesienia literaturowe, które wskazują, że można efektywnie mierzyć stężenia na poziomie niższym niż 0,1 ppb [36,37].

1.1.2. Elementy teorii ruchliwości

Z punktu widzenia analityki podstawowe znaczenie ma zależność ruchliwości od parametrów charakteryzujących dany jon. Zależność taka wyprowadzona została w latach 50. XX wieku na podstawie teorii przekazania pędu (ang. *Momentum Transfer Theory*, MTT). Teoria ta opiera się na bilansie energii kinetycznej i pędu dla zderzeń jonu z cząsteczkami gazu dryftowego. Część pędu uzyskiwana przez jon w czasie między zderzeniami w polu elektrycznym jest przekazywana neutralnej cząsteczce. W rozważaniach uwzględniana jest również statystyka prędkości cząsteczek gazu dryftowego w danej

temperaturze. Autorstwo przedstawionego dalej ostatecznego wzoru pozwalającego obliczyć wartość ruchliwości przypisywane jest wielu badaczom, ale najszerzej jest on znany pod nazwą wzoru Masona i Schampa [38]. We współczesnej notacji wzór ten ma postać:

$$K = \frac{3}{16} \frac{ze}{N} \sqrt{\frac{2\pi}{k_B T_{eff}}} \frac{1}{\Omega \sqrt{\mu}} \quad (3)$$

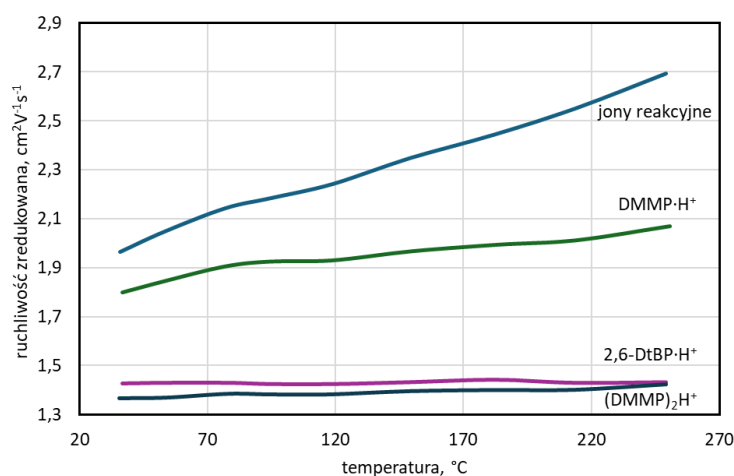
gdzie ze jest ładunkiem jonu, N gęstością numeryczną gazu (ilość cząsteczek w jednostce objętości), k_B stałą Boltzmanna, T_{eff} temperaturą efektywną, μ masą zredukowaną, a Ω średnim przekrojem czynnym na zderzenia. Masa zredukowana definiowana jest jako iloczyn mas jonu m i cząsteczki gazu dryftowego M podzielony przez sumę tych mas: $\mu = mM/(m+M)$. Zakładając, że masa cząsteczek gazu dryftowego jest niewielka (np. 28 amu dla N_2), μ słabo zależy od masy jonu. Dla przykładowych jonów o masach odpowiednio $m_1 = 50$ amu oraz $m_2 = 300$ amu, masy zredukowane są równe $\mu_1 = 18$, $\mu_2 = 26$, a pierwiastek z masy zredukowanej zmienia się jedynie o ok. 20% ($\mu_1^{1/2} = 4,2$ a $\mu_2^{1/2} = 5,1$). Wynika stąd, że współczynnik K słabo zależy od masy jonu. Zmiany przekroju czynnego na zderzenia (ang. *Collision Cross-Section*, CCS) związane z rozmiarami i kształtem jonów są o wiele wyraźniejsze. Dla określonej masy jonu CCS dla różnych związków może istotnie się różnić. To właśnie pozwala na lepszą identyfikację próbki i jest przyczyną, dla której spektrometry ruchliwości jonów włączane są do zestawów aparatury analitycznej w której, w oparciu o wzór (3), można wyznaczyć przekrój czynny na podstawie pomiaru ruchliwości. Temperatura efektywna występująca we wzorze Masona-Schampa jest miarą energii kinetycznej jonu. Dla niskich wartości pola elektrycznego T_{eff} jest równa temperaturze termodynamicznej T . Przy niskich wartościach E , stosunek pola elektrycznego do gęstości liczbowej gazu jest niski. W takich warunkach wartość K jest również niezależna od natężenia pola elektrycznego. W silnych polach elektrycznych współczynnik ruchliwości jonów K jest funkcją natężenia pola i obserwuje się zarówno jego wzrost jak i spadek wraz ze wzrostem wartości pola. Ponadto, przy wzroście pola elektrycznego energia kinetyczna uzyskiwana przez jony na drodze między kolejnymi zderzeniami z cząsteczkami gazu dryftowego wpływa na wartość T_{eff} . W przypadku, gdy jony w detektorze ulegają

fragmentacji, identyfikację substancji można oprzeć na temperaturze efektywnej odpowiadającej temu procesowi [39].

We wzorze Masona-Schampa (3) występuje gęstość numeryczna gazu. Jest ona wprost proporcjonalna do ciśnienia p i odwrotnie proporcjonalna do temperatury. Dlatego w praktyce bardzo często wykorzystuje się znormalizowaną wartość ruchliwości (ruchliwość zredukowaną):

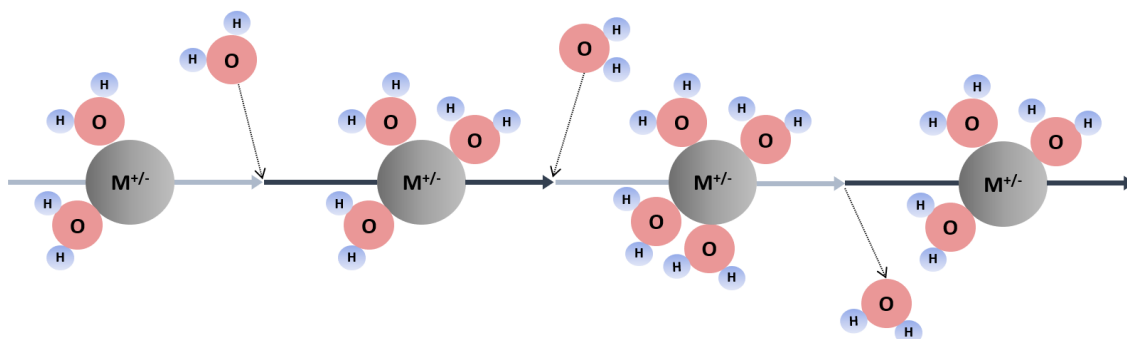
$$K_0 = K \left(\frac{p}{p_0} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) \quad (4)$$

Wartość ta odnosi się do warunków normalnych, czyli temperatury $T_0 = 273,15$ K i ciśnienia $p_0 = 760$ Tor. W ogólnym przypadku ruchliwość zredukowana K_0 jest parametrem który zmienia się wraz z ciśnieniem i temperaturą. Zmiany te są różne dla różnych jonów. Ilustruje to wykres pokazany na rysunku 2. Łatwo można zauważyć, że dla niektórych jonów ruchliwość zredukowana jest praktycznie niezależna od temperatury, a dla innych widoczny jest znaczący wzrost wartości tego parametru wraz z rosnącą temperaturą. Przyczyną, dla której obserwuje się silną zależność ruchliwości zredukowanej od temperatury jest uwodnienie jonów. Stopień uwodnienia, którego wartość średnia jest zależna od temperatury wpływa na masę jonu i przekrój czynny na zderzenia, a więc również na ruchliwość zredukowaną.



Rys. 2. Zależność współczynnika ruchliwości zredukowanej od temperatury (na podstawie [40]).

Badania wpływu wilgotności na ruchliwość prowadzone były już w latach 70. XX wieku [41]. Zauważono, że zarówno ruchliwość, jak i ruchliwość zredukowana maleją wraz ze wzrostem wilgotności, która prowadzi do zwiększenia średniego stopnia uwodnienia jonów. Przyjmuje się, że jony poruszające się w gazie znajdują się w stanie równowagi termodynamicznej z parą wodną. Oznacza to, że zmiana stopnia uwodnienia musi zachodzić stosunkowo szybko, a ilość cząsteczek wody przyłączonych do rdzenia danego jonu (n) zmienia się w czasie dryftu (rysunek 3).



Rys. 3. Mechanizm transportu ładunku w gazie. Proces tworzenia oraz rozpadu zlepków jonowych.

Wartości ruchliwości efektywnych można obliczyć teoretycznie znając ruchliwości dla form jonowych o poszczególnych stopniach uwodnienia i czas w jakim ładunek jest niesiony przez ten rodzaj jonów. Wyznaczenie ruchliwości efektywnych bezpośrednio ze wzoru Masona-Schampa stanowiącego podstawę teorii ruchliwości jonów jest niemożliwe, ponieważ zmienia się przekrój czynny na zderzenia i masa zredukowana jonu.

1.1.3. Metody analityczne oparte na pomiarach ruchliwości

Podstawowym kryterium klasyfikacji metod pozwalających na identyfikację jonów w IMS, jest sposób ich separacji w części przetwornikowej detektorów. Możliwe jest wykorzystanie pomiarów, w których badane są zależności prądu jonowego od czasu lub prowadzenie badań opartych na zmianach kształtu trajektorii jonów. Powszechnie znany sposób rozdzielania jonów w domenie czasu wykorzystywany jest

w spektrometrach ruchliwości jonów z komorą dryftową (ang. *Drift Tube Ion Mobility Spectrometer*, DT IMS). Ruch jonów w tym detektorze odbywa się w polu elektrycznym i strumieniu przepływającego gazu, przy czym prędkość dryftu jest znacznie większa niż liniowa prędkość gazu. Identyfikacja jonów odbywa się na podstawie pomiaru czasu dryftu, który zależy od długości drogi dryftu, natężenia pola elektrycznego i ruchliwości jonów. Sygnałem wyjściowym w DT IMS jest widmo czasów dryftu. Na podstawie uzyskanych widm można przeprowadzić identyfikację jonów lub wyznaczyć ilości jonów charakteryzujących się daną wartością ruchliwości. Znaną od wielu lat metodą identyfikowania jonów na podstawie ich ruchliwości jest aspiracyjna spektrometria ruchliwości jonów (ang. *Aspiration Ion Mobility Spectrometry*, AIMS). W tej technice jony poruszają się w polu elektrycznym prostopadłym do kierunku przepływu gazu [4]. Detektor AIMS składa się z reaktora jonowego oraz komory dryftowej z wieloma elektrodami umieszczonymi na jej ściankach. Jony rozdzielane są na podstawie ich kształtu, wielkości i ruchliwości [3]. W AIMS pole elektryczne zakrzywia kierunek ruchu jonów w gazie, które zamiast przemieszczać się wzdłuż komory dryftowej, kierowane są na elektrody reprezentujące poszczególne kanały [42]. Elektrody znajdujące się na początku komory, wychwytyują jony o wysokiej ruchliwości. Rozdzielanie jonów na podstawie ruchliwości następuje po dotarciu jonów do poszczególnych elektrod. W latach 90. XX wieku pojawiła się technika analityczna zwana różnicową spektrometrią ruchliwości jonów (ang. *Differential Mobility Spectrometry*, DMS) [43]. Niektóre grupy naukowców stosują dla tej techniki nazwę spektrometria ruchliwości jonów z asymetrycznym polem elektrycznym (ang. *Field-Asymmetric Ion Mobility Spectrometry*, FAIMS) [44]. DMS nie daje możliwości bezpośredniego wyznaczenia ruchliwości, natomiast pozwala określić w jaki sposób ruchliwość zależy od natężenia pola elektrycznego. Charakterystyczną cechą tej techniki jest to, że ruch odbywa się w zmiennym polu elektrycznym przy jednoczesnym przepływie gazu. Sygnałem wyjściowym z detektora DMS jest zależność prądu od tzw. napięcia kompensacyjnego, nazywana różnicowym widmem ruchliwości. Wyniki pomiarów z DMS przedstawia się również w postaci wykresów rozproszenia, czyli dwuwymiarowych zależności prądu jonowego od napięcia kompensacyjnego i separującego [45]. Poza wymienionymi technikami, do rozdzielania jonów

wykorzystuje się również spektrometrię z biegnącą falą (ang. *Traveling Wave Ion Mobility Spectrometry*, TWIMS) [46] lub z pułapkowaniem jonów (ang. *Trapped Ion Mobility Spectrometry*, TIMS) [47]. Te dwie techniki nadają się do rozdzielania związków o znacznych masach cząsteczkowych. Ich charakterystyczną cechą jest zmniejszone ciśnienie gazu w obszarze dryftu. Metody TWIMS i TIMS stosowane są wyłącznie w systemach, w których spektrometria ruchliwości jonów połączona jest ze spektrometrią mas (ang. *Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry*, IMS-MS). Przeznaczone są one do dodatkowej separacji jonów. W spektrometrze wykorzystującym technikę TWIMS jony są rozdzielane zgodnie z ich ruchliwością pod wpływem „biegnącej fali” pola elektrycznego w obecności obojętnego gazu, natomiast TIMS umożliwia selektywne uwalnianie jonów o określonych ruchliwościach z pułapki jonowej. Spektrometry ruchliwości jonów typu DT IMS i DMS nadają się również do sprzęgania ze spektrometrami mas. Dzięki takim połączeniom można zwiększyć liczbę zmiennych charakteryzujących substancję, a tym samym poprawić pewność identyfikacji próbki. Spektrometry różnicowe sprzężone ze spektrometrami mas spełniają często funkcję filtrów jonowych. Cechy charakterystyczne wybranych technik rozdzielania jonów w gazie podsumowano w Tabeli 2.

Tabela 2. Porównanie technik spektrometrii ruchliwości jonów.

	DT IMS	DMS	AIMS	TWIMS	TIMS
zasada rozdzielania jonów	rozdzielanie w domenie czasu	rozdzielanie w przestrzeni	rozdzielanie w przestrzeni	rozdzielanie w domenie czasu	pułapkowanie i selektywne uwalnianie jonów
parametr umożliwiający identyfikację jonów	ruchliwość lub przekrój czynny na zderzenia	współczynnik α w zależności $K = K_0(1 + \alpha(E/N))$	ruchliwość	ruchliwość lub przekrój czynny na zderzenia	ruchliwość lub przekrój czynny na zderzenia
wektory pola elektrycznego i prędkości gazu	$E: \rightarrow \quad v_g: \leftarrow$	$E: \uparrow \downarrow \quad v_g: \rightarrow$	$E: \downarrow \quad v_g: \rightarrow$	$E: \rightarrow \quad v_g: \leftarrow$	$E: \leftarrow \quad v_g: \rightarrow$
typowa wartość natężenia pola elektrycznego	$E < 2 \text{ Td}^*$	$20 < E < 120 \text{ Td}$	$E < 2 \text{ Td}$	$E < 2 \text{ Td}$	$E < 2 \text{ Td}$
typowe ciśnienie w obszarze dryftu	1 bar	1 bar	1 bar	1 mbar	1 mbar
typowa liniowa prędkość gazu	$2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$1\,000 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	---	---	---

* townsend (Td) – jednostka zredukowanego natężenia pola elektrycznego, czyli stosunku natężenia pola do gęstości numerycznej gazu (E/N); $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$

W zależności od konstrukcji detektorów IMS oraz od ich parametrów pracy, jakość otrzymanego sygnału może się różnić. Parametry te mogą być optymalizowane w taki sposób, aby uzyskać wysoką czułość i dobrą selektywność pomiarów. Do oceny selektywności spektrometru stosuje się tzw. zdolność rozdzielczą (ang. *Resolving Power*, R_{IMS}). Podobnie jak w spektrometrii mas (ang. *Mass Spectrometry*, MS) definiowana jest ona jako stosunek charakterystycznej wartości zmiennej (w IMS czasu dryftu) do szerokości piksu w połowie wysokości $W_{1/2}$.

$$R_{IMS} = \frac{t_d}{W_{1/2}} \quad (5)$$

Dla DT IMS wartości zdolności rozdzielczej mieszczą się zazwyczaj w przedziale od 10 do 50. Dla TWIMS, definicja R_{IMS} jest taka sama. Jednakże, dla FAIMS i DMS:

$$R_{IMS} = CV_{range}/\Delta CV_h \quad (6)$$

gdzie CV_{range} to zakres możliwych wartości napięcia kompensacyjnego dla jonów występujących w badaniach danego typu, natomiast ΔCV_h to szerokość pików w połowie wysokości.

Spektrometry ruchliwości jonów sprawdziły się w rozwiązywaniu wielu problemów analitycznych. Wydaje się jednak, że podstawowym obszarem zastosowań jest wykorzystanie detektorów IMS w przyrządach wojskowych do wykrywania skażeń chemicznych. Istnieje wiele typów analizatorów do zastosowań wojskowych opartych na technologii IMS. Różnią się one między sobą przeznaczeniem, a także czułością i selektywnością. Spełniają rolę zarówno urządzeń przenośnych, jak i pokładowych. Pierwszym urządzeniem działającym w oparciu o technikę IMS szeroko wprowadzonym na wyposażenie wojska był detektor skażeń chemicznych o nazwie CAM[®] [29]. Jest to przenośne urządzenie, które posiada dwa tryby pracy. Tryb dodatni służy do wykrywania związków paralityczno-drgawkowych, natomiast tryb ujemny przeznaczony jest do wykrywania związków parzących. CAM[®] oparty jest na technologii DT IMS. Różne rozwiązania stosowane są w detektorach skażeń chemicznych LCD 3.3 i LCD 4 (*Smiths Detection*), ChemProX (*Bertin Environics*), RAID-M100Plus (*Bruker*), Tafios (*Centrum Naukowo-Produkcyjne Elektroniki Profesjonalnej RADWAR SA*) oraz PRS-1 (*WB Electronics*). Bardzo szeroko stosowanym obecnie urządzeniem jest analizator LCD 3.3 (ang. *Light Chemical Detector*), a także jego nowa wersja LCD 4.0. Nowe możliwości LCD 4.0 z przystawką XID, to wykrywanie śladowych ilości materiałów wybuchowych, narkotyków oraz pozostałości toksycznych związków chemicznych [48]. Urządzenie wyposażone jest w źródło jonizacji z wyładowaniem koronowym [49]. Detektory środków chemicznych serii RAID-M do wykrywania bojowych środków chemicznych oraz toksycznych środków przemysłowych, zostały zaprojektowane przez firmę Bruker. Wersja RAID-M100Plus wyposażona jest w źródło promieniotwórcze ⁶³Ni. Najważniejszą cechą przyrządu jest możliwość zmiany polaryzacji oraz przechowywanie 30 widm do późniejszej

analizy [50]. Urządzeniem służącym do jednoczesnego wykrywania BST parzących, paralityczno-drgawkowych oraz niektórych TSP jest GID-3 [51]. Może być wykorzystany jako detektor przenośny lub pokładowy. Wyposażony jest w dwie niezależne komory dryftowe. GID-3 produkowany był przez firmę Smiths Detection i aktualnie jego sprzedaż została wstrzymana. Technologia AIMS jest również wykorzystywana w zastosowaniach wojskowych. Rozwijana była głównie przez firmę Environics z Finlandii. Obecnie dostępny jest przyrząd o nazwie ChemProX. Wyposażony jest w komorę dryftową z otwartym obiegiem oraz sensory półprzewodnikowe [52].

Prace nad analizatorami wyposażonymi w detektory IMS prowadzone były przez ponad 20 lat w Polsce. W wyniku tych prac powstały takie przyrządy jak Tafios i PRS-1. W technologii PRS-1 wykorzystano różnicową spektrometrię ruchliwości jonów [53]. Tafios i PRS-1 były przeznaczone do wykrywania i identyfikacji par bojowych środków trujących oraz toksycznych substancji przemysłowych. Przyrządy te nie weszły jednak na wyposażenie armii.

Od lat 70. technologia IMS jest wykorzystywana do wykrywania materiałów wybuchowych. Pierwsze badania TNT (2-metylo-1,3,5-trinitrobenzen) zostały przeprowadzone w 1974 roku przez Karaska [54]. Zastosowania technologii IMS w celu wykrywania śladowych ilości materiałów wybuchowych są bardzo szerokie. Obecnie przyrządy IMS rutynowo wykorzystuje się do wykrywania materiałów wybuchowych, również w połączeniu z innymi technikami analitycznymi. W 2002 roku McGann, Heigh i Neves opublikowali pracę, w której scharakteryzowali wykorzystanie IMS w połączeniu ze spektrometrem mas do wykrywania i identyfikacji materiałów wybuchowych [55]. W 2006 roku wykorzystano chromatografię gazową połączoną ze spektrometrią ruchliwości jonów (ang. *Gas Chromatography–Ion Mobility Spectrometry*, GC-IMS) do analizy heksogenu (RDX), nitrogliceryny (NG) i pentrytu (PETN) [56]. Do wykrywania materiałów wybuchowych wykorzystywane są również przyrządy komercyjne, w tym Ionscan 600 (*Smiths Detection*), TR1000DB-A (*Nuctech*) oraz DE-tector flex (*Bruker*) [48,57,52]. Niektóre z tych przyrządów wykrywają również narkotyki. Opis wykorzystania IMS do detekcji materiałów wybuchowych zawarty został w pracy [58].

1.2. Procesy jonizacji chemicznej zachodzącej w IMS

Efektywne wykorzystanie spektrometrów ruchliwości jonów w analityce wymaga zrozumienia procesów jonizacji składników próbki, która poddawana jest analizie. Aby odpowiednio zinterpretować zarejestrowane widmo czasów dryftu należy spełnić przynajmniej dwa warunki. Pierwszym z nich jest znajomość procesów bilansu i transportu jonów. Po drugie, należy zidentyfikować reakcje prowadzące do powstania jonów próbki.

Analiza próbki za pomocą detektorów IMS rozpoczyna się od wprowadzenia próbki w fazie gazowej do sekcji reakcyjnej spektrometru ruchliwości jonów. W reaktorze jonowym, cząsteczki próbki ulegają jonizacji w wyniku reakcji jonowo-cząsteczkowych lub, stosunkowo rzadko, procesu wychwytu elektronów prowadzących do utworzenia jonów ujemnych. Wysokie prawdopodobieństwo zajścia procesu jonizacji chemicznej, wynika z bardzo dużej ilości zderzeń, które zachodzą pomiędzy jonami reakcyjnymi/elektronami i cząsteczkami obojętnymi w sekcji reakcyjnej IMS [1].

Przebieg procesów tworzenia jonów w sekcji reakcyjnej detektora IMS jest bardzo istotny, ponieważ warunkuje on efektywność jonizacji, a tym samym czułość detekcji. Podstawowym założeniem konstrukcyjnym dla detektorów IMS jest oddzielenie obszaru jonizacji próbki od przestrzeni, w której separowane są jony, czyli od sekcji dryftowej. W praktyce pewne, najczęściej niepożądane, procesy powodujące zmianę składu nośników ładunku zachodzą także w obszarze dryftu. Niezależnie od miejsca występowania, wszystkie procesy zmiany składu jonów, które zachodzą przed dotarciem poszczególnych indywiduów do kolektora jonów mają wpływ na końcowe widmo uzyskane w trakcie pomiaru. Do ostatecznej interpretacji procesów jonizacji chemicznej zachodzących w trybie dodatnim i ujemnym IMS, konieczna jest znajomość rodzajów reakcji chemicznych, które zachodzą w trakcie oddziaływania jonów z cząsteczkami badanej substancji i domieszek. W większości przypadków można stwierdzić, że wytwarzanie jonów próbki w IMS odbywa się na drodze jonizacji chemicznej pod ciśnieniem atmosferycznym. Ten sposób tworzenia jonów znany jest dobrze ze spektrometrii mas. Należy jednak zauważyć, że warunki dla APCI w IMS, są znacząco różne od tych, występujących w MS. W obu technikach pomiarowych stosowane są różne gazy nośne i znacznie różniące się od siebie reaktory jonowe. W tym rozdziale opisane zostały najważniejsze z punktu IMS procesy jonizacji. Ich

omówienie zawarto w podrozdziałach poświęconych jonizacji chemicznej w trybie dodatnim (1.2.1.) oraz w trybie ujemnym (1.2.2.).

1.2.1. Jonizacja chemiczna w trybie dodatnim

W spektrometrii ruchliwości jonów energie przekazywane w procesie APCI są mniejsze niż w przypadku bezpośredniej jonizacji elektronami w MS. W IMS bardzo duże znaczenie ma sposób wytwarzania jonów pierwotnych. Energia potrzebna do utworzenia tych jonów pochodzi najczęściej ze źródła izotopowego lub źródła z wyładowaniem koronowym. Ładunek elektryczny niesiony przez jony pierwotne przekazywany jest jonom reakcyjnym na drodze reakcji jonowo-cząsteczkowych. W rezultacie całkowity ładunek jonów reakcyjnych, który może być wykorzystany do jonizacji próbki, zależy od intensywności jonizacji. Istnieje kilka różnych mechanizmów reakcji z udziałem jonów dodatnich, które są istotne dla procesów jonizacji zachodzących w detektorach IMS. Przebieg tych reakcji zależy przede wszystkim od rodzaju jonów reakcyjnych stanowiących rezerwuuar ładunku elektrycznego, który może być przekazany cząsteczkom analizowanej substancji. W trybie dodatnim najczęściej występują hydroniowe jony reakcyjne. W niektórych przypadkach wykorzystuje się także pewne szczególne rodzaje jonów reakcyjnych do selektywnej jonizacji składników próbki. Pochodzą one od domieszek celowo wprowadzanych do gazu nośnego [59].

1.2.1.1. Reakcja przeniesienia protonu

Proces przeniesienia protonu polega na przeniesieniu jonu wodorowego z jonu reakcyjnego BH^+ do obojętnej cząsteczki badanej substancji A . Reakcja ta może zostać zapisana jako:



Reakcja przeniesienia protonu jest najczęściej obserwowaną reakcją w IMS, dla jonu reakcyjnego $H^+(H_2O)_n$ [1]. Przebieg reakcji przeniesienia protonu zależy od wartości powinowactwa protonowego (ang. *Proton Affinity*, PA) substratów. Jon H^+ przenoszony jest

z indywiduum o niskim do cząsteczki o wysokim powinowactwie protonowym. Przeprowadzono wiele badań i pomiarów powinowactwa protonowego cząsteczek w fazie gazowej. W 1979 roku wartości *PA* zostały stabelaryzowane przez Aue i Bowersa [60]. Obszerne dane można znaleźć również w tablicach Huntera i Liasa [61]. Aktualnie, najwięcej danych jest dostępnych w bazie NIST [62].

Proces przeniesienia protonu można rozważać jako prostą reakcję kwasowo-zasadową. Według teorii Brønsteda kwasem jest substancja mogąca odłączać ze swojej cząsteczki jon wodorowy H^+ , natomiast zasadą jest substancja, która go przyłącza:



Kwas po odłączeniu protonu staje się sprzężoną zasadą H_2O , natomiast zasada przyłączając proton staje się sprzężonym kwasem AH^+ [1]. Oprócz tego, że reakcje przeniesienia protonu są podstawą w tworzeniu jonów dodatnich w IMS, są równie istotne w badaniach makrocząsteczek o znaczeniu biologicznym. W przeciwieństwie do małych cząsteczek badanych za pomocą IMS, które zwykle mają jedno miejsce do przyłączenia jonu H^+ , makromolekuły mają ich więcej, ponieważ zawierają różne grupy funkcyjne, które mogą przyjmować protony, takie jak grupy aminowe ($-NH_2$), karboksylowe ($-COOH$), lub hydroksylowe ($-OH$). Będą więc spełniać rolę akceptora większej liczby jonów wodorowych [3].

Związki o dużym powinowactwie protonowym stanowią najważniejszą grupę substancji efektywnie wykrywanych przy użyciu detektorów IMS. W wyniku jonizacji tych związków powstają przeważnie stabilne jony, a sam proces jonizacji zachodzi z dużą efektywnością w dość szerokim zakresie temperatur i wilgotności gazu nośnego. Substancje o wysokim *PA* często są związkami istotnymi z punktu widzenia zagrożenia dla życia i zdrowia człowieka. Powszechnie znanym przykładem są związki fosforoorganiczne, w tym bojowe środki trujące należące do tzw. grupy G, czyli związków oddziałujących na układ nerwowy.

Niekiedy do gazu nośnego celowo wprowadzane są domieszki o średnich wartościach powinowactwa protonowego, które tworzą tzw. alternatywne jony reakcyjne. Mogą one przekazywać proton wyłącznie cząsteczkom związków o wyższym *PA*. W ten sposób eliminowane jest generowanie sygnału analitycznego przez niektóre interferenty, co

powoduje poprawę selektywności detekcji. Najbardziej znanym przykładem domieszki spełniającej taką funkcję jest aceton [63], którego użycie eliminuje problem interferencji ze strony substancji o niskim PA , np. alkoholi lub węglowodorów.

1.2.1.2. Reakcja asocjacji

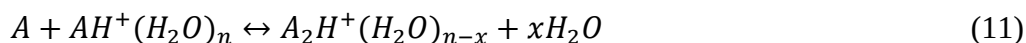
W reakcji asocjacji zderzenie jonu B^+ z cząsteczką A , powoduje utworzenie kompleksu. Reakcje tworzenia produktów jonowych w wyniku tego mechanizmu reakcji mogą być opisane ogólnym równaniem:



BA^+ jest dodatnio naładowanym produktem reakcji asocjacji. W przypadku, kiedy rozpad produktu jonowego BA^+ prowadzi do powstania innych związków niż substraty reakcji (9), taki proces nazywa się reakcją kondensacji. W IMS ważnym przykładem procesu asocjacji w trybie dodatnim jest reakcja między jonami monomerowymi (tzw. protonowanymi cząsteczkami) BH^+ i cząsteczkami próbki A :



W reakcji asocjacji zderzenie protonowanej molekuly z cząsteczką obojętną powoduje utworzenie kompleksu BHA^+ . Przykładem związków, które mogą ulegać reakcji asocjacji są: 2-propanol z 1-pentanołem, cykloheksanon z 4-heptanonem oraz aceton z 2-butanonem [64]. W IMS szczególnym przypadkiem procesu asocjacji w trybie dodatnim jest tworzenie dimerów, czyli reakcja, między jonami monomerowymi $AH^+(H_2O)_n$ i cząsteczkami tej samej substancji A :



Produktem takiej reakcji jest dimer $A_2H^+(H_2O)_{n-x}$. W widmie czasów dryftu substancji o dość wysokim PA możemy obserwować 3 typy jonów: jony reakcyjne, jony monomerowe

oraz jony dimerowe. W miarę wzrostu stężenia próbki najpierw pojawia się sygnał pochodzący od monomeru, a następnie pik dimeru, którego wzrost odbywa się kosztem sygnału od jonów reakcyjnych i jonów monomeru. Przy spadku stężenia próbki najpierw maleje pik dimeru, zwiększa się intensywność sygnału pochodzącego od monomeru, który następnie maleje z jednoczesnym wzrostem piku jonów reakcyjnych.

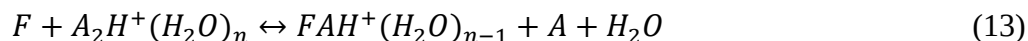
W gazach nośnych stosowanych w spektrometrach ruchliwości jonów praktycznie zawsze występuje para wodna. Obecność wody w sekcji reakcyjnej wpływa na wydajność procesów jonizacji związków chemicznych, co wynika z termodynamiki reakcji jonowo-cząsteczkowych (patrz rozdział 1.2.4.) [65]. Większość produktów jonowych, które obserwowane są w widmach czasów dryftu, stanowią zlepki jonowe zawierające cząsteczki wody, które powstają w reakcji asocjacji:



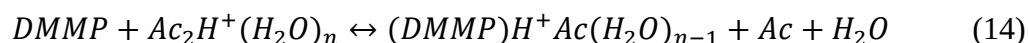
Jony o wysokim stopniu uwodnienia są z reguły mniej reaktywne. Wysokie stężenie pary wodnej prowadzi do obniżenia czułości detekcji lub całkowitego uniemożliwienia pomiarów.

1.2.1.3. Reakcja substytucji

Reakcja wymiany polega na zastąpieniu jednego indywiduum A w jonie dimerowym $A_2H^+(H_2O)_n$, obojętną cząsteczką substancji F . Równanie tej reakcji może zostać zapisane w postaci:



W IMS reakcje substytucji, zachodzące zgodnie z mechanizmem (13) dotyczą często związków o bardzo wysokim PA , np. związków fosforoorganicznych. Przykładem takiej reakcji jest wypieranie cząsteczki acetonu Ac z jonu dimerowego $Ac_2H^+(H_2O)_n$ przez cząsteczkę metylofosfonianu dimetylu ($DMMP$):



Jony dimerowe $Ac_2H^+(H_2O)_n$ są dominującymi alternatywnymi jonami reakcyjnymi przy dużym stężeniu acetonu w strefie reakcyjnej detektora IMS [66].

1.2.1.4. Reakcja wymiany ładunku

Reakcja wymiany ładunku zachodzi między dodatnio naładowanym jonem reakcyjnym B^+ a cząsteczką substancji A i prowadzi do powstania zjonizowanego produktu A^+ [67]:



Entalpię (ΔH) procesu wymiany ładunku można oszacować, korzystając ze wzoru:

$$\Delta H = IE(A) - RE(B^+) \quad (16)$$

gdzie ΔH jest różnicą między energią jonizacji (ang. *Ionization Energy*, IE) obojętnej cząsteczki badanej substancji i energią rekombinacji (ang. *Recombination Energy*, RE) jonu reakcyjnego. W tym przypadku rekombinacja rozumiana jest jako proces połączenia jonu dodatniego z elektronem:



Ujemna entalpia takiego procesu jest równa energii rekombinacji:

$$-\Delta H = RE(B^+) \quad (18)$$

W konsekwencji, jeśli IE substancji chemicznej, jest mniejsza niż RE jonu, reakcja wymiany ładunku będzie miała charakter egzotermiczny, a jej przebieg będzie szybki. Przykładem procesu wymiany ładunku zachodzącego w detektorze IMS, wyposażonym w źródło jonizacji z wyładowaniem koronowym jest reakcja tlenku azotu (II) z produktami jonizacji powietrza:



Tlenki azotu biorące udział w tej reakcji, wytwarzane są w obszarze między elektrodami źródła z wyładowaniem koronowym [68]. W samym gazie nośnym (azocie lub powietrzu) występują tylko śladowe ilości tlenku azotu. W związku z tym w widmie czasów dryftu otrzymywanych z detektorów IMS ze źródłem ^{63}Ni , pik odpowiadający jonom NO^+ jest niewielki. Jeśli potencjał jonizacji cząsteczki próbki jest niższy niż potencjał jonizacji cząsteczki NO (9,26 eV [69]), to możliwa jest reakcja:



Badaną substancją w takiej reakcji może być wiele związków organicznych, w tym większość związków aromatycznych. Reakcja wymiany ładunku ma miejsce również w detektorach IMS wykorzystujących promieniowanie UV. Przykładem substancji, używanych jako dopanty w badaniach wykorzystujących ten sposób jonizacji są m.in. 2-butanon, naftalen oraz toluen, natomiast analizowaną substancją może być wybrany związek organiczny z grupy fenoli, np. propofol. Proces jonizacji tego związku przez zjonizowane cząsteczki toluenu można zapisać jako proces dwuetapowy:



Kluczowe znaczenie w tym procesie jonizacji ma dopant (toluen), wprowadzany z próbką do gazu nośnego. W pierwszym etapie (22) toluen jest jonizowany pod wpływem promieniowania UV. Jego stężenie musi być na tyle duże, aby wytworzona została wystarczająca ilość jonów reakcyjnych, czyli zjonizowanych cząsteczek toluenu. W etapie drugim (23) w wyniku reakcji wymiany ładunku ze składnikami próbki, zachodzi jonizacja analizowanego związku (np. propofolu). Wydajność jonizacji bezpośredniej propofolu przy małym stężeniu substancji, jest niewielka, ponieważ prawdopodobieństwo, że kwant

padającego promieniowania będzie bezpośrednio jonizował cząsteczkę próbki jest bardzo małe. Ten i inne przykłady takiego mechanizmu jonizacji zostały dokładnie opisane w pracach [70-72]. Problem braku możliwości efektywnego jonizowania związków aromatycznych poprzez reakcje przekazania protonu, może być rozwiązany przez generowanie jonów dodatnich próbki na drodze reakcji przekazania ładunku.

1.2.1.5. Reakcja autoprotonowania

Reakcja autoprotonowania, to reakcja, która zachodzi bez konieczności stosowania gazu nośnego jako donora protonów. W tym procesie jon wodorowy przenoszony jest z dodatnio naładowanego jonu badanej substancji A^+ , na obojętny atom tej samej substancji A . Reakcję autoprotonowania można opisać następującym równaniem:

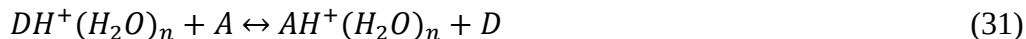
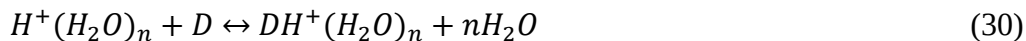
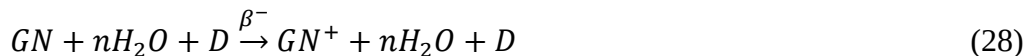


Jest to powszechna reakcja dla cząsteczek substancji, które mają dużą tendencję do oddawania protonu kolejnej cząsteczce tego samego rodzaju oraz gdy badana substancja występuje w stosunkowo dużych stężeniach, ponieważ zwiększa to prawdopodobieństwo napotkania cząsteczki tego samego rodzaju. Przykładem substancji ulegającej reakcji autoprotonowania jest amoniak, który po przyłączeniu protonu jest w stanie jonizować następne cząsteczki NH_3 , wykorzystując ten mechanizm reakcji [73]. Proces autoprotonowania zachodzi przy dużym prawdopodobieństwie wystąpienia jonizacji pierwotnej substancji organicznej lub w warunkach obniżonego ciśnienia i dużego stężenia analizowanej substancji w próbce. W spektrometrii ruchliwości jonów bardzo mało prawdopodobna jest reakcja autoprotonowania w procesie tworzenia jonów próbki, natomiast jest ona istotna w reakcjach prowadzących do wytworzenia jonów reakcyjnych:

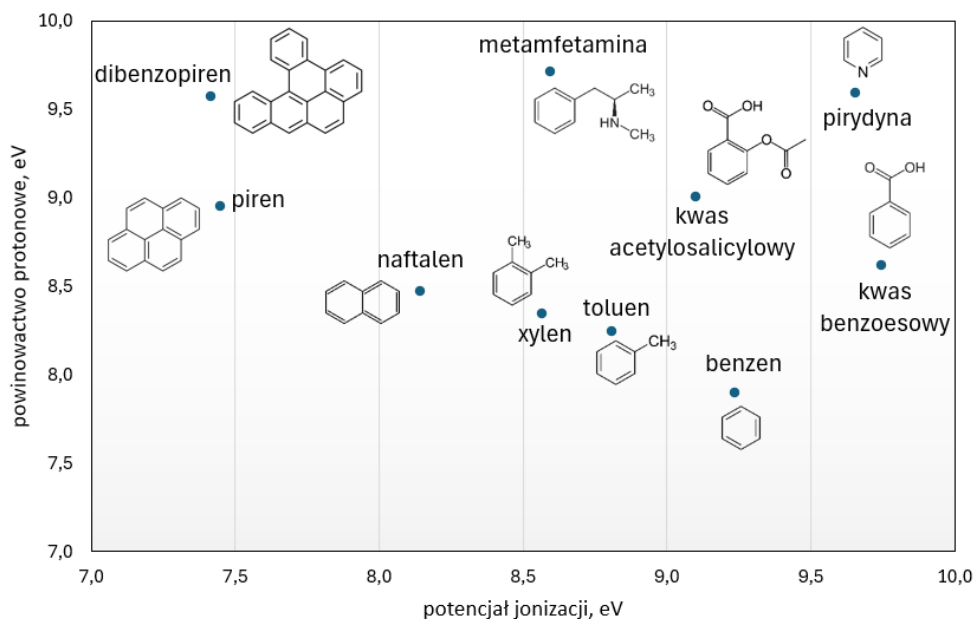


Procesy te są bardzo ważne w badaniach atmosfery ziemskiej. Reakcje (25-27) badano w latach 70-tych za pomocą spektrometrów mas ze źródłami z wyładowaniem koronowym [74].

Niektóre z opisanych metod jonizacji próbki mogą być wykorzystane w celu zwiększenia możliwości identyfikacji wybranych związków chemicznych. Opracowany przez Kunza dwukanałowy model detektora IMS oparty był na dwóch oddzielnych sekcjach reakcyjnych, z których każda wykorzystywała inny mechanizm jonizacji [75]. W pierwszej z nich, do jonizacji gazu nośnego użyto źródła izotopowego. Jonizacja oparta była na reakcji przeniesienia protonu za pośrednictwem dopanta-aminy. Sekwencję reakcji prowadzących do utworzenia jonów próbki można symbolicznie przedstawić następująco:



W jonizacji pierwotnej (równanie (28)) powstają jony gazu nośnego GN^+ , które następnie przekazują ładunek cząsteczkom wody (29), w wyniku czego tworzone są hydroniowe jony reakcyjne $H^+(H_2O)_n$. Stężenie dopanta D jest znacznie wyższe od stężenia próbki A i dlatego reakcja przekazania protonu z jonów hydroniowych cząsteczce dopanta (30) jest znacznie bardziej prawdopodobna niż reakcja między $H^+(H_2O)_n$ i cząsteczką próbki. Ostatecznie, po odpowiednio długim czasie, dochodzi do oddziaływania pomiędzy protonowaną cząsteczką dopanta i badaną substancją (31), co prowadzi do uzyskania produktu końcowego, czyli jonu próbki. Jonizacja przebiegająca zgodnie z przedstawionymi powyżej etapami jest możliwa, dla cząsteczek próbki wykazujących większe PA od domieszki. Opisana metoda może być wykorzystana do wykrywania polieterów oraz amin cyklicznych, takich jak pirydyna.



Rys. 4. Graficzne porównanie wartości powinowactwa protonowego i potencjału jonizacji dla wybranych związków chemicznych (na podstawie [75]).

W drugiej sekcji reakcyjnej wykorzystany został proces jonizacji wielofotonowej z następującą po niej wymianą ładunku między wytworzonym rodnikiem dopanta i cząsteczką próbki. Opisywany proces może być zapisany jako:



Warunkiem zajścia takiej reakcji jest wyższy potencjał jonizacji badanej substancji niż zastosowanej domieszki. Metoda ta może być wykorzystana do wykrywania policyklicznych związków aromatycznych, takich jak piren. W zaproponowanym rozwiązaniu, wykorzystano dwa mechanizmy jonizacji, których efektywność zależy od różnych właściwości termodynamicznych: powinowactwa protonowego i potencjału jonizacji (rysunek 4). Zapewniło to ortogonalność tych technik, dzięki czemu możliwe jest zwiększenie selektywności wykrywania wybranych substancji organicznych.

1.2.2. Jonizacja chemiczna w trybie ujemnym

Procesy jonizacji chemicznej w trybie ujemnym IMS są rzadziej wykorzystywane i mniej zbadane niż reakcje prowadzące do utworzenia dodatnich jonów próbki. Z punktu widzenia zastosowań analitycznych najważniejsze są możliwości wykrywania w trybie ujemnym większości materiałów wybuchowych oraz BST z grupy H (do szeregu H zaliczane są substancje parzące). Jonizacja w trybie ujemnym IMS zachodzi z wykorzystaniem różnych gazów nośnych – powietrza lub azotu. Kiedy gazem nośnym jest powietrze, cząsteczki próbki jonizowane są poprzez oddziaływania z jonami reakcyjnymi (reakcje jonowo-cząsteczkowe). Jeśli gazem nośnym jest azot, to jonizacja zachodzi poprzez wychwyt elektronów o energii bliskiej energii termicznej. Chociaż interakcje elektron-cząsteczka wykraczają poza definicję reakcji jonowo-cząsteczkowych, oddziaływania tego typu są również ważnym elementem procesów jonizacji zachodzących w spektrometrach ruchliwości jonów. Dlatego w tym rozdziale omówione zostaną zarówno reakcje jonowo-cząsteczkowe jak i procesy wychwyty elektronów.

1.2.2.1. Reakcja przeniesienia ładunku

Termin „przeniesienie ładunku” może być stosowany w opisie wielu zjawisk, takich jak reakcje redoks, przewodnictwo jonowe, a także procesy biochemiczne. W procesach tych dochodzi do przemieszczenia ładunku pomiędzy dwiema różnymi cząstkami. W jonizacji chemicznej reakcje przeniesienia ładunku definiuje się najczęściej jako proces przeniesienia związanego elektronu z jonu B^- do obojętnej cząsteczki substancji A :



Zdolność atomu (lub cząsteczki) do jonizacji według mechanizmu przeniesienia ładunku zależy od wartości powinowactwa elektronowego badanej substancji. W 1979 roku Janousek i Brauman jako pierwsi opublikowali tabele z uporządkowanymi wartościami powinowactwa elektronowego [76]. Powinowactwo elektronowe (ang. *Electron Affinity*, EA) w fazie gazowej jest energią jaka się uwalnia, gdy elektron łączy się z atomem [77]. Standardowa entalpia przyłączenia elektronu ΔH^0 w danej temperaturze jest powiązana z EA zależnością:

$$\Delta H^0(T) = -EA - \frac{5}{2}RT \quad (35)$$

gdzie R oznacza stałą gazową. Ponadto entalpia przyłączenia elektronu do cząsteczki A jest równa ujemnej wartości entalpii jonizacji ujemnego jonu A^- :

$$\Delta H^0(A) = -IE(A^-) \quad (36)$$

Ponieważ często łatwiej zmierzyć energię jonizacji, zależność ta może być wykorzystywana do wyznaczenia wartości powinowactwa elektronowego. Reakcja przeniesienia ładunku może mieć charakter niedysocjacyjny lub dysocjacyjny.

Reakcja przeniesienia ładunku w trybie ujemnym IMS zachodzi, gdy gazem nośnym i dryftowym jest powietrze. Przykładem jonu reakcyjnego, który bierze udział w tej reakcji jest $(H_2O)_nO_2^-$. Badanymi substancjami w reakcji przeniesienia ładunku są niektóre związki organiczne, takie jak salicylan metylu (MeS) oraz heksafluorobenzen. Ulegają one reakcji niedysocjacyjnego przeniesienia ładunku z jonami reakcyjnymi, które posiadają niską wartość EA , np. O_2^- :



W tym procesie powstaje zjonizowana cząsteczka próbki AX^- . Innym przykładem procesu przeniesienia ładunku jest reakcja między jonem tlenowym a tlenkiem azotu opisana przez Spanglera [78]:



Głównym produktem jest jon N_2O^- . Powyższa reakcja zachodzi bez dysocjacji wiązań w jonizowanej cząsteczce.

Reakcja przekazania ładunku może mieć również charakter dysocjacyjny:



Tworzący się w tym procesie produkt *A* może być cząstką obojętną lub rodnikiem. Duża grupa substancji organicznych jonizowana jest poprzez dysocjacyjne przekazanie ładunku, gdy DT IMS pracuje w trybie ujemnym z użyciem powietrza jako gazu nośnego. Przykładem takiego procesu jest reakcja jonu tlenowego z cząsteczką związku halogenoorganicznego. Jonem *X* w takiej reakcji jest Cl⁻, Br⁻ lub inny jon halogenowy. Substancjami, które mogą ulegać takiej reakcji są między innymi: chlorek benzylu, tetrachlorometan, 1-bromobutan, 1-bromopentan, 1-bromoheksan i tetrachloroetylen.

W badaniach reakcji dysocjacyjnego przeniesienia ładunku wykorzystywane są także związki nitrowe, ze względu na wysokie powinowactwo elektronowe grupy NO₂. Badania mechanizmów tych reakcji były przeprowadzone dla nitrotoluenów [79]. Autorzy artykułu wykazali, że związki nitrowe ulegają najpierw asocjacyjnemu przekazaniu ładunku, a następnie fragmentacji z wytworzeniem jonu NO₂⁻.

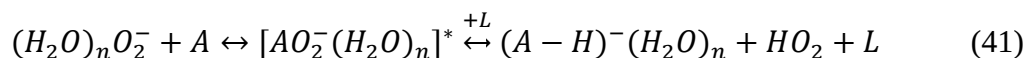
1.2.2.2. Reakcja przeniesienia protonu w trybie ujemnym

Reakcja przeniesienia protonu przebiega według następującego mechanizmu:



Mechanizm tej reakcji polega na odłączeniu protonu od cząsteczki próbki wykazującej bardziej kwasowy charakter niż jon reakcyjny. W latach 70-tych XX wieku, Kebarle, Bartmess i McIver przedstawili opracowania w których opisali skalę kwasowości związków chemicznych w fazie gazowej [80,81]. Na podstawie danych zawartych w tych artykułach, Spangler i Karasek opracowali skalę, w której związki chemiczne znajdujące się na początku skali są donorem protonu, natomiast zjonizowane substancje umieszczonej na końcu skali-akceptorami [82].

Reakcja przeniesienia protonu wspomniana była w artykule Spanglera i Lawlessa, w którym jako przykład reakcji zachodzącej według tego mechanizmu wskazano reakcję jonizacji TNT w powietrzu [79]. W IMS reakcja przeniesienia protonu zachodzi w powietrzu, pomiędzy obojętną cząsteczką *A*, np. o właściwościach wybuchowych, tak jak TNT oraz jonem reakcyjnym:



W przedstawionej reakcji powstaje jon przejściowy. L oznacza cząsteczkę biorącą udział w procesie stabilizacji przez zderzenie. Mechanizm reakcji pomiędzy $(H_2O)_nO_2^-$ i A oraz jej przebieg jest silnie zależny od stężenia substancji, temperatury i wilgotności gazu w komorze detektora IMS. Inne produkty, które mogą powstać w takiej reakcji zostały wspomniane w pracy [83].

1.2.2.3. Reakcja zlepkania

Niektóre związki chemiczne w reakcjach zachodzących w fazie gazowej, mają tendencje do tworzenia stosunkowo słabych wiązań z jonami. Tego typu procesy zachodzą najczęściej w niskich temperaturach, a ich skutkiem jest tworzenie zlepków jonowych. Reakcje zlepkania mogą zostać zapisane w postaci ogólnej:



BA^- jest ujemnie naładowanym produktem reakcji zlepkania, powstałym po zderzeniu jonu z cząsteczką. W przeciwieństwie do reakcji kondensacji, produkt BA^- dysocjuje na pierwotne składowe, nie tworząc nowych produktów reakcji. W spektrometrii ruchliwości jonów, jony halogenowe bardzo często tworzą zlepki jonowe z molekułami charakteryzującymi się dodatnim powinowactwem elektronowym. Stabilność takich zlepków nie jest zbyt duża, a w wyższych temperaturach, ulegają one dysocjacji. Proces tworzenia i rozpadu zlepków z udziałem jonu chlorkowego może być opisany za pomocą równania reakcji:



Substancje, które w wyniku dysocjacyjnego przekazania ładunku generują jony halogenowe stosowane są jako dopanty w detekcji materiałów wybuchowych [83]. Analizę tworzenia zlepków jonowych w przypadku izofluranu i enfluranu można znaleźć w pracy [84]. Dane

doświadczalne i obliczenia parametrów termodynamicznych przedstawione w tej pracy pokazują, że możliwe jest tworzenie struktur bardziej złożonych, składających się z jonu chlorkowego i dwóch cząsteczek próbki.

Ruchliwość jonów i efektywność procesu jonizacji w IMS jest silnie związana z wilgotnością gazu przepływającego przez detektor. Obserwuje się to również w przypadku pracy w trybie ujemnym. W trakcie ich ruchu w sekcji dryftowej, jony wielokrotnie zmieniają stopień uwodnienia. Wynika to m.in. z procesów tworzenia zlepków jonowych. Jony halogenowe mogą przyłączać kolejne molekuły wody, tworząc produkty jonowe w formie zlepków według równania:



Dane termodynamiczne dotyczące równowag tego typu reakcji zostały przedstawione w pracy [85], w której rozważano maksymalnie 4 cząsteczki wody dołączone do rdzenia jonowego. Najwięcej danych można znaleźć aktualnie w bazie NIST. Wpływ reakcji zlepkowania na czas dryftu jonów opisany został w rozdziale 1.2.5.

1.2.2.4. Wychwyt elektronów

Specyficznym rodzajem jonizacji związków jest wychwyt elektronów o niskich energiach (< 20 eV). Gdy gazem nośnym w detektorze IMS jest azot, jonizacja substancji w trybie ujemnym przebiega poprzez wychwyt elektronów. Czułość detekcji dla danej substancji warunkowana jest przez stałą szybkości wychwyty elektronów. W procesie dysocjacyjnego wychwyty elektronów, elektron przyłącza się do cząsteczki, która ulega jednocześnie dysocjacji:



AB oznacza cząsteczkę składającą się z rdzenia A oraz atomu lub grupy funkcyjnej B , natomiast B^- jest utworzonym w procesie wychwyty elektronu jonem. Christophorou w swojej publikacji przedstawił dysocjacyjny wychwyt elektronów jako proces przebiegający w dwóch etapach [86]. W pierwszym etapie elektrony są wychwytywane przez

obojętną cząsteczkę próbki. W ten sposób tworzy się jon przejściowy AB^* , który następnie dysocjuje na końcowe produkty A i B . W jonizacji poprzez wychwyt elektronów, większość substancji halogenopochodnych ulega jonizacji według mechanizmu dysocjacyjnego.

Jony ujemne mogą również powstawać w wyniku oddziaływania elektronu i cząsteczki według mechanizmu asocjacyjnego wychwyty elektronów (elektrony termiczne, $< 0,1$ eV). Taką reakcję można przedstawić w następujący sposób:



Proces asocjacyjnego wychwyty elektronu zachodzi, gdy powinowactwo elektronowe cząsteczki ma wartość dodatnią. Z reguły dodatkowa energia jaką zyskuje cząsteczka po przyłączeniu elektronu zostaje utracona na skutek kolejnych zderzeń z cząsteczkami w gazie. Na podstawie przeglądu artykułów naukowych można stwierdzić, że liczba substancji, które ulegają procesowi asocjacyjnego wychwyty elektronu jest niewielka. Przykładami są heksafluorek siarki [87], heksafluorobenzen [88], tlen [4] oraz tetrachlorek etanu [89].

Dla względnie wysokich energii elektronów, które nie występują w detektorach IMS, ujemnie naładowane produkty jonowe mogą również powstać w wyniku nierezonansowego wychwyty elektronów:



Proces ten polega na wytworzeniu pary jonów o przeciwnych znakach. Podczas tworzenia pary jonów, elektron dostarcza energię niezbędną do wzbudzenia cząsteczki, która następnie dysocjuje, dając jon dodatni i ujemny. Aby proces nierezonansowego wychwyty elektronów był możliwy, energia elektronów swobodnych wychwytywanych przez cząsteczkę obojętną musi mieć wartość wyższą niż 20 eV, natomiast średnia energia elektronów występujących w strefie reakcyjnej detektora IMS wynosi do 0,6 eV.

1.2.3. Kinetyka reakcji jonowo-cząsteczkowych

1.2.3.1. Rozważania ogólne

Kinetyka reakcji jonowo-cząsteczkowych stanowi jedną z podstaw teoretycznego opisu spektrometrii ruchliwości jonów. Stała szybkości reakcji k zachodzącej między jonami reakcyjnymi a cząsteczkami próbki w fazie gazowej jest w spektrometrii ruchliwości jonów bardzo ważnym parametrem z punktu widzenia czułości detekcji. Rozpatrzmy przykład reakcji, w której dodatni lub ujemny jon reakcyjny $R^{+/-}$ oddziałuje z obojętną cząsteczką próbki A . W wyniku tego oddziaływania powstają zjonizowane $B_1^{+/-}$ i obojętne $B_2, \dots$ produkty reakcji:



Niezależnie od rodzaju jonów i mechanizmu reakcji, warunkiem jej zajścia jest kontakt/zderzenie jonu $R^{+/-}$ z obojętną cząsteczką A . W pierwszym przybliżeniu, oszacowanie częstości zderzeń pomiędzy substratami reakcji, może być przeprowadzone w oparciu o klasyczną kinetyczną teorię gazów. W tej teorii wykorzystuje się wzory na zależność czasu między kolejnymi zderzeniami od różnych parametrów, między innymi od średnic obiektów ulegających tym zderzeniom. Poniżej przedstawione jest proste oszacowanie wynikające z kinetycznej teorii gazu. Podstawą rozważań jest częstość zderzeń, która może być obliczona za pomocą prostego kalkulatora dostępnego online [90].

W temperaturze 90°C cząsteczki o średnicach 0,5 nm, zderzają się z częstością $9 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. W warunkach niskiego natężenia pola elektrycznego to samo dotyczy w przybliżeniu zderzeń jonów z neutralnymi cząsteczkami. Można przyjąć, że typowy czas przebywania jonu w strefie reakcyjnej spektrometru ruchliwości jonów wynosi 8 milisekund. Wynika stąd, że ulega on $8 \cdot 10^{-3} \cdot 9 \cdot 10^9 = 7,2 \cdot 10^7$ zderzeniom. Zakładając, że stężenie substancji w gazie wynosi 1 ppb, a każde zderzenie jego cząsteczki z jonem reakcyjnym prowadzi do przekazania ładunku, ilość efektywnych jonizacji wyniesie $7,2 \cdot 10^7 \cdot 10^{-9} = 0,072$ na każdy jon reakcyjny przenoszony przez reaktor jonowy. Oznacza to, że w przybliżeniu co czternasty jon reakcyjny przereaguje z cząsteczką próbki. W praktyce obserwuje się znacznie większe prawdopodobieństwo wystąpienia jonizacji. Według moich obserwacji dla substancji

o wysokim powinowactwie protonowym stężenie badanej substancji na poziomie 1 ppb może powodować spadek ładunku jonów reakcyjnych o ok. 40 %. Ta wartość jest sześciokrotnie większa niż oszacowanie wynikające z częstości zderzeń jonu z cząsteczką. Można więc stwierdzić, że przybliżenie oparte na kinetycznej teorii gazu jest niezbyt dokładne. Przyczyną tego jest inny charakter oddziaływań, które występują między neutralnymi cząsteczkami oraz jonami i cząsteczkami. Oczywiście, w tym drugim przypadku efektywny promień oddziaływania jest znacząco większy. Rozważania oparte na teorii zderzeń dają możliwość wyliczenia stałej szybkości reakcji. Okazuje się, że dla dużej grupy związków wartość tej stałej wynosi w przybliżeniu $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Stała szybkości reakcji zależy od średniego przekroju czynnego na zderzenia.

1.2.3.2. Teorie kinetyki reakcji jonowo-cząsteczkowych

Podstawową zależnością opisującą wpływ temperatury na szybkość przebiegu reakcji chemicznych jest równanie Arrheniusa. Według jego teorii reakcje zachodzą na skutek krótkotrwałych oddziaływań (zderzeń) między substratami. Warunkiem zajścia reakcji jest przekroczenie w trakcie zderzenia pewnej energii progowej, zwanej energią aktywacji E_a . Stała szybkości reakcji związana jest z temperaturą zależnością wykładniczą:

$$k = A_{zd} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (49)$$

Stała A_{zd} we wzorze (49) nazywana jest czynnikiem częstościowym i odpowiada ilości zderzeń między substratami reakcji w jednostce czasu przy ich jednostkowych stężeniach. Dla wielu różnych reakcji chemicznych równanie Arrheniusa dość dobrze opisuje zależność stałej szybkości od temperatury. W szczególności dotyczy to reakcji zachodzących w fazie ciekłej dla wąskich zakresów zmian temperatury. W przypadku reakcji przebiegających w fazie gazowej stała szybkości reakcji związana jest z kinetyką ruchu cząsteczek w gazie. Zgodnie z kinetyczną teorią gazu częstość zderzeń zmienia się z temperaturą, co powoduje, że czynnik częstościowy A_{zd} we wzorze (49) nie może być traktowany jako stała.

Jonizacja chemiczna zachodząca w IMS zaliczana jest do grupy reakcji jonowo-cząsteczkowych w fazie gazowej. Specyfiką procesów jonizacji chemicznej jest to, że

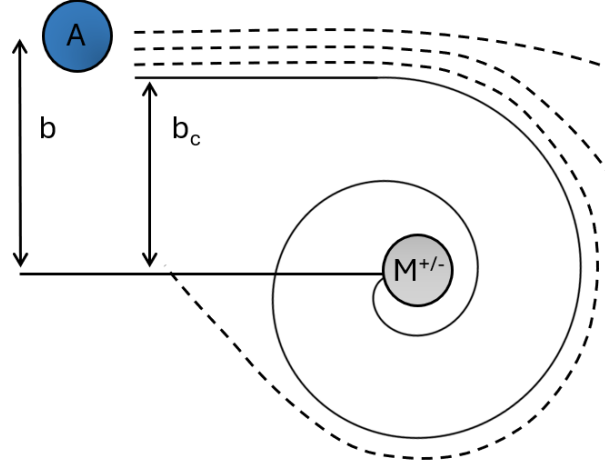
oddziaływanie między substratami reakcji ma charakter elektryczny. Jon i neutralna molekula przyciągają się. Wynika to z faktu, że każdą cząsteczkę można traktować jako zbiór ładunków elektrycznych – dodatnich i ujemnych. Gdy cząsteczka znajduje się w polu elektrycznym jonu, np. kationu, następuje rozsunięcie ładunków i zmiana ich położenia w obrębie cząsteczki. Pojawia się wówczas indukowany elektryczny moment dipolowy. Schematyczne przedstawienie procesu indukowania dipola elektrycznego pokazano na rysunku 7a. Niezależnie od tego, cząsteczka może posiadać trwały moment dipolowy. Rozważania nad oddziaływaniem jonu z indukowanym dipolem stanowią podstawę modelu kinetyki reakcji opracowanego przez Langevina [10]. Jon traktowany jest jako obiekt punktowy generujący pole elektryczne, polaryzujące cząsteczkę. Wielkość indukowanego momentu dipolowego μ^* jest proporcjonalna do natężenia pola elektrycznego:

$$\mu^* = \alpha E \quad (50)$$

Polaryzowalność cząsteczki α wyraża zdolność przemieszczania się elektronów względem dodatnio naładowanych jąder atomów wchodzących w skład cząsteczki pod wpływem pola elektrycznego. Potencjał oddziaływania pomiędzy ładunkiem punktowym a indukowanym dipolem $U(r)$, jest odwrotnie proporcjonalny do czwartej potęgi odległości [91]:

$$U(r) = -\frac{\alpha e^2}{2r^4} \quad (51)$$

Wartość potencjału $U(r)$ szybko spada wraz z odległością. Jeżeli więc odległość w jakiej mijają się jon i cząsteczka jest zbyt duża, to nie dojdzie do zderzenia jonu z cząsteczką (wychwytu). Efektywność wychwytu zależy od parametru zderzenia b (rysunek 5).



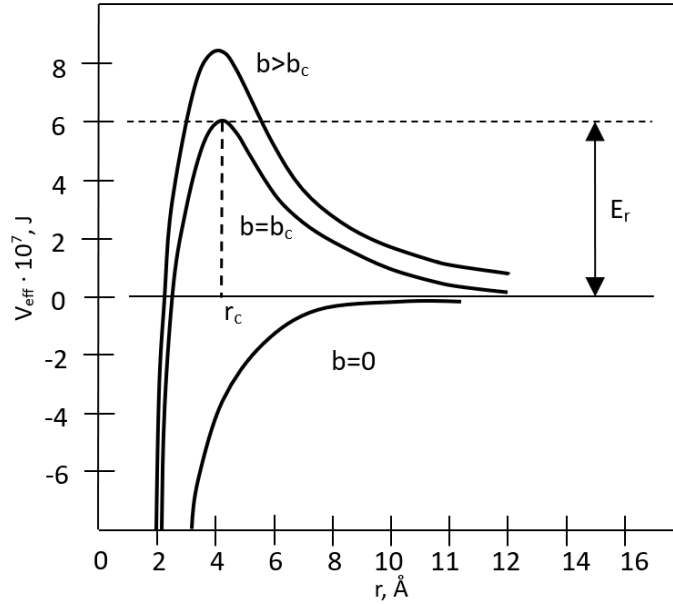
Rys. 5. Ilustracja przedstawiająca wpływ parametru b na zderzenie jonu z molekułą. Gdy $b < b_c$, dochodzi do zderzenia $M^{+/-}$ z A (na podstawie [92]).

Jeżeli parametr zderzenia jest większy od wartości krytycznej b_c , to jon porusza się po trajektorii omijającej cząsteczkę. Jeśli parametr zderzenia ma wartość krytyczną, jon wchodzi na orbitę wokół wspólnego środka masy. Jeżeli parametr zderzenia jest mniejszy niż krytyczny, to następuje wychwyt. Oczywiście krytyczny parametr zderzenia zależy od prędkości jonu i cząsteczki w ruchu względnym. Dla małych prędkości względnych efektywny wychwyt zachodzi dla większych wartości parametru zderzenia. Poszukiwanie zależności między prędkością a krytycznym parametrem zderzenia jest podstawowym elementem teorii kinetyki reakcji jonowo-cząsteczkowych w fazie gazowej. Langevin jako pierwszy przedstawił rozwiązanie tego problemu opierając swoje rozważania na uwzględnieniu w potencjale oddziaływania między jonem a cząsteczką składnika $V_{rot}(r)$ związanego z istnieniem siły odśrodkowej [10]. Ostateczna forma matematyczna potencjału Langevina ma postać:

$$V_L = V_{eff}(r) = U(r) + V_{rot}(r) = -\frac{\alpha e^2}{2r^4} + \frac{L^2}{2\mu r^2} = -\frac{\alpha e^2}{2r^4} + \frac{\mu v^2}{2} \cdot \frac{b^2}{r^2} \quad (52)$$

Wzór zawiera składnik odpowiadający oddziaływaniu między dipolem i jonem $U(r)$ oraz część związaną z momentem pędu $V_{rot}(r)$. Odległość między ładunkiem punktowym

a indukowanym dipolem oznaczona została jako r , ładunek elementarny jako e . L oraz μ to odpowiednio moment pędu w układzie środka masy oraz masa zredukowana układu jon-cząsteczka. Prędkość w ruchu względnym oznaczona została jako v . Energia kinetyczna w ruchu obrotowym E_r nazywana jest barierą centrobieżną. Zależność pomiędzy potencjałem efektywnym V_{eff} a odległością została przedstawiona na rysunku 6.



Rys. 6. Zależność efektywnego potencjału od odległości między ładunkiem punktowym a indukowanym dipolem (na podstawie [91]).

Analizując kształt zależności efektywnego potencjału od odległości, a zwłaszcza położenie jej maksimum, można obliczyć odpowiadający wychytowi krytyczny parametr zderzenia b_c :

$$b_c = \left(\frac{2\alpha e^2}{E_r} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (53)$$

Wartości krytycznego parametru zderzenia wynikającej z rozważań Langevina odpowiada przekrój czynny na wychyt σ_L :

$$\sigma_L = \pi b_c^2 \quad (54)$$

Stała szybkości k_L jest równa uśrednionemu iloczynowi przekroju czynnego na wychwyt i prędkości substratów reakcji w ruchu względnym:

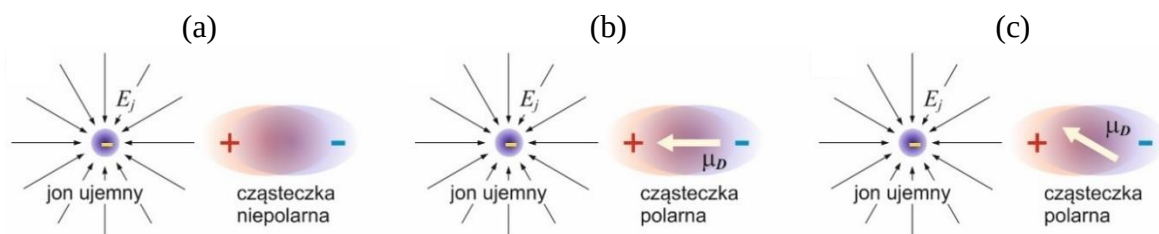
$$k_L = \int f(v) \sigma_L(v) v dv \quad (55)$$

gdzie $f(v)$ jest funkcją rozkładu prędkości. Ze względu na fakt, że przekrój czynny σ_L jest odwrotnie proporcjonalny do prędkości, ostateczny wzór na stałą szybkości reakcji w przybliżeniu Langevina ma bardzo prostą postać, w której brak jest zależności od temperatury:

$$k_L = 2\pi e \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} \quad (56)$$

Model Langevina dość dobrze przewiduje maksymalne wartości stałych szybkości w przypadku reakcji, w których biorą udział cząsteczki niepolarne. W ogólnym przypadku jest jednak niewystarczający, ponieważ nie bierze pod uwagę cząsteczek mających trwałe momenty dipolowe [93]. Obliczanie stałych szybkości większości reakcji jonowo-cząsteczkowych z udziałem cząsteczek polarnych za pomocą tej teorii jest w rezultacie niedokładne.

Zmodyfikowany model wychwytu opracowali Gioumousis i Stevenson oraz Theard i Hamill [93,94]. Uwzględnia on oddziaływanie pomiędzy jonem i trwałym dipolem elektrycznym cząsteczki. W rozważaniach tych, które noszą nazwę modelu zablokowanego dipola, przyjmuje się, że dipol ustawiony jest równoległe do kierunku pola generowanego przez jon E_j (rysunek 7b).



Rys. 7. Elektrostatyczne oddziaływanie jonu z cząsteczką: model Langevina (a), model zablokowanego dipola (b), modele ADO oraz AADO (c).

Potencjał oddziaływania jon-cząsteczka w modelu zablokowanego dipola $V_{LD}(r)$ zawiera dodatkowy składnik związany z oddziaływaniem jon-trwały dipol:

$$V_{LD}(r) = V_L - \frac{e\mu_D}{r^2} = -\frac{\alpha e^2}{2r^4} + \frac{L^2}{2\mu r^2} - \frac{e\mu_D}{r^2} \quad (57)$$

gdzie μ_D jest wartością trwałego momentu dipolowego. Stała szybkości k_{LD} jest równa sumie stałej szybkości Langevina oraz części opisującej oddziaływanie zablokowanego dipola i jonu:

$$k_{LD} = k_L + 2\pi e \frac{\sqrt{2}\mu_D}{\sqrt{\mu\pi k_B T}} \quad (58)$$

W odróżnieniu od poprzedniego przypadku, występuje tu zależność stałej szybkości od temperatury.

W modelu średniej orientacji dipola (ang. *Averaged Dipole Orientation*, ADO) opracowanym przez Su i Bowersa [95] zakłada się, że w obecności jonu, dipole cząsteczek polarnych dążą do orientacji w określony sposób względem jonu (rysunek 7c), a średnia orientacja ma wpływ na potencjał oddziaływania. Funkcja opisująca potencjał dla modelu ADO w niewielkim tylko stopniu różni się od potencjału dla modelu zablokowanego dipola:

$$V_{LD}(r) = V_L - \frac{e\mu_D \cos(\bar{\Theta}(r))}{r^2} \quad (59)$$

Średnia wartość kąta między dipolem a polem elektrycznym $\bar{\Theta}(r)$ oszacowana została na podstawie rozważań nad energią oddziaływania jon-dipol przy uwzględnieniu rozkładu Maxwella-Boltzmann dla opisu prędkości cząsteczek [96]. Ostatecznie wyrażenie na stałą szybkości reakcji przyjmuje postać:

$$k_{ADO} = k_L + 2\pi e \frac{C_{S-B}\sqrt{2}\mu_D}{\sqrt{\mu\pi k_B T}} \quad (60)$$

Stała C_{S-B} , wprowadzona przez Su i Bowersa, jest funkcją parametru $B = \mu_D/\alpha^{1/2}$. Dla $B > 1$ wartość stałej C_{S-B} wynosi ok. 0,26. Poniżej tego progu stała C_{S-B} jest w przybliżeniu liniową funkcją parametru B .

Su i Chesnavich przedstawili modyfikację modelu ADO polegającą na uwzględnieniu zachowania momentu pędu w zderzeniach (ang. *Angular Momentum Conserved Average Dipol Orientation*, AADO) [97]. W odróżnieniu od poprzedniej teorii, model AADO uwzględnia dodatkowo dynamikę ruchu cząsteczek. Pod względem matematycznym stała szybkości reakcji w model AADO jest iloczynem stałej szybkości według modelu Langevina i czynnika korekcyjnego $G(x)$ zależnego od polaryzowalności i trwałego momentu dipolowego:

$$k_{AADO} = k_L G(x) \quad (61)$$

Czynnik $G(x)$ otrzymano poprzez parametryzację wyników obliczeń numerycznych. Obliczenia tego czynnika można prowadzić na podstawie wzorów:

$$G(x) = \frac{(x+0,509)^2}{10,526} + 0,9754 \quad x < 2 \quad (62)$$

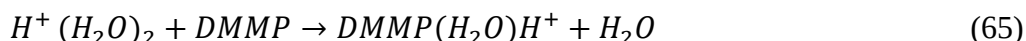
$$G(x) = (x + 0,509)^2 + 0,9754 \quad x \geq 2 \quad (63)$$

$$x = \frac{\mu_D}{\sqrt{2\alpha k_B T}} \quad (64)$$

Stałe szybkości reakcji uzyskane z obliczeń według modelu AADO są z reguły większe niż te, uzyskane z modelu średniej orientacji dipola [98].

Wartość stałej szybkości reakcji zasadniczo wpływa na efektywność jonizacji i wynikającą stąd czułość detektorów. Należy jednak pamiętać, że przedstawione powyżej rozważania dotyczą tylko procesu wychwytu. Powstający kompleks wcale nie musi być stabilny. Jeśli entalpia asocjacji między jonem a cząsteczką wynosi tylko kilka $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, powstały produkt jonowy może mieć bardzo krótki czas życia. Takim przykładem jest reakcja asocjacji cząsteczki N_2 z protonowanym benzenem, w którym ładunek jest zdelokalizowany na większej części pierścienia.

Interesujące jest porównanie pomiędzy stałymi szybkości reakcji zachodzących między cząsteczkami a wartościami k dla reakcji jonowo-cząsteczkowych, w fazie gazowej. W reakcjach dwucząsteczkowych wartości stałych szybkości mieszczą się w zakresie od 10^{-17} do 10^{-10} cm^3s^{-1} [99], natomiast w reakcjach jonowo-cząsteczkowych zakres tych stałych jest bardziej ograniczony i wynosi od 10^{-10} cm^3s^{-1} do 10^{-8} cm^3s^{-1} . Eksperymenty prowadzone przez Midey'a umożliwiły wyznaczenie stałych szybkości dla wielu różnych par jon-cząsteczka, w tym dla reakcji między jonami $H^+(H_2O)_2$ i *DMMP* w gazie [100].



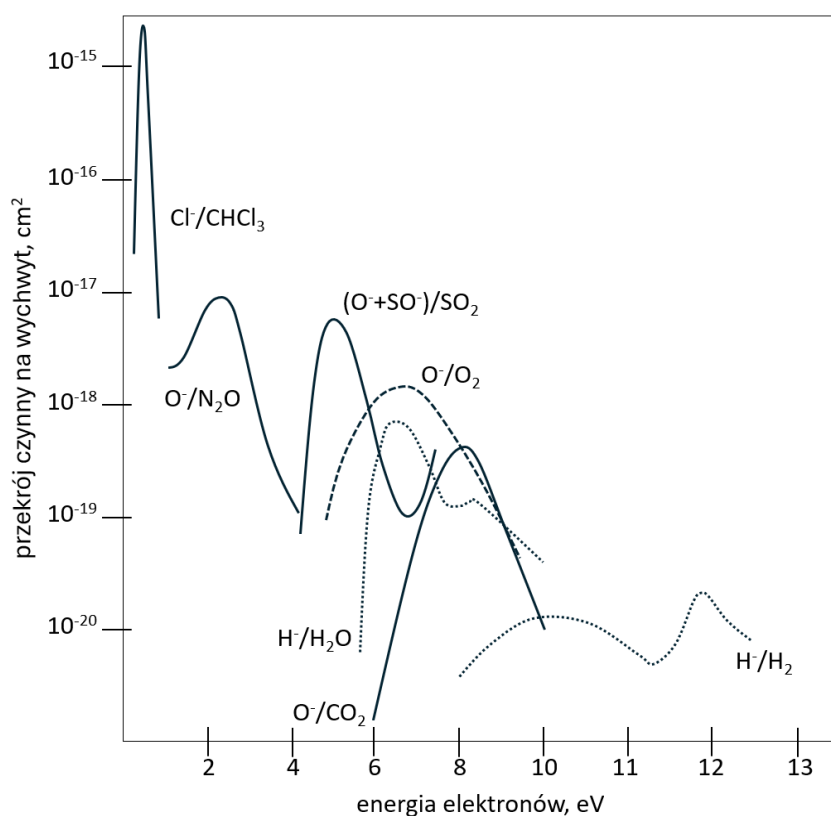
Dla tej reakcji zmierzona za pomocą SIFT (ang. *Selected Ion Flow Tube*, reakcyjna komora przepływowa), (patrz 1.2.3.4) wartość stałej szybkości wynosiła $3,60 \cdot 10^{-9}$ cm^3s^{-1} [100]. Wykorzystując wzory (60) oraz (61), obliczona stała k dla takiej reakcji wynosi odpowiednio $k_{ADO} = 2,38 \cdot 10^{-9}$ cm^3s^{-1} oraz $k_{AADO} = 3,26 \cdot 10^{-9}$ cm^3s^{-1} w 298,15 K. Różnice w uzyskanych wartościach stałej szybkości reakcji mogą wynikać z wielu przyczyn, w tym warunków eksperymentalnych lub uproszczeń zawartych w przyjętych modelach kinetycznych.

1.2.3.3. Specyfika wychwytu elektronów

Powstawanie jonów próbki może zachodzić nie tylko w wyniku oddziaływania jonów reakcyjnych z cząsteczkami próbki. Możliwa jest również jonizacja substancji w wyniku zderzeń z niskoenergetycznymi elektronami, które są nośnikami ujemnego ładunku elektrycznego, gdy gazem nośnym w spektrometrze ruchliwości jonów jest azot. Proces przyłączania elektronów przez neutralne cząsteczki nazywany jest wychwytem. Jony ujemne w IMS mogą powstawać w wyniku dysocjacyjnego lub asocjacyjnego wychwytu elektronów. Przebieg tych procesów został opisany w rozdziale 1.2.2.4.

Wychwyt elektronów różni się istotnie od wychwytu jonu przez cząsteczkę, występującego w przypadku reakcji jonowo-cząsteczkowych. Odmienność tych zjawisk polega na różnej zależności prawdopodobieństwa wychwytu od energii. Aby doszło do wychwytu jonu przemieszczającego się w pewnej odległości od cząsteczki, prędkość w ruchu względnym musi być odpowiednio mała. Jeśli warunek ten nie jest spełniony, to nie dojdzie do wychwytu. Gdy rozpatruje się oddziaływanie pomiędzy elektronem a cząsteczką obojętną

sytuacja jest zupełnie inna. Wychwyt elektronów praktycznie zawsze ma charakter rezonansowy. To znaczy, że istnieje optymalna energia elektronów, dla której prawdopodobieństwo wychwytu jest maksymalne. Zwykle największe wartości przekroju czynnego na wychwyt występują dla elektronów termicznych. Wyniki badań rezonansowych przekrojów czynnych dla substancji chloroorganicznych oraz N_2O i SO_2 zostały zebrane i przeanalizowane przez Christophorou [86]. Przebieg zależności przekrojów czynnych na wychwyt od energii elektronów (rysunek 8) wskazuje, że prawdopodobieństwo zajścia procesu dla różnych substancji różni się o wiele rzędów wielkości i bardzo silnie zależy od energii.



Rys. 8. Zależność przekroju czynnego na wychwyt od energii elektronów dla wybranych indywidualów chemicznych (na podstawie [86]).

Należy zauważyć, że średnia energia elektronów wyraźnie zależy od natężenia pola elektrycznego. Wynika to z faktu, że masa elektronu jest co najmniej dziesiątki tysięcy razy mniejsza od masy cząsteczki gazu nośnego. Podczas zderzeń sprężystych z tymi cząsteczkami, elektron praktycznie nie zmienia swojej energii kinetycznej. Energia elektronu

pobierana od pola elektrycznego „akumulowana” jest w wielu przedziałach czasu między zderzeniami. Proces przekazywania energii pola elektrycznego jest bardzo skomplikowany, gdyż występują również zderzenia niesprężyste. Dane literaturowe na temat zależności energii elektronów od natężenia pola elektrycznego [101] wskazują, że dla natężeń pola typowych dla DT IMS (200 do 500 Vcm⁻¹), średnia energia elektronów w azocie mieści się w zakresie od 0,2 do 0,6 eV. Są to wartości znacznie większe od energii termicznych ($\approx 0,03$ eV), typowych dla jonów dodatnich w tym samym zakresie natężeń pola.

Dla pewnych grup związków proces wychwytu elektronów pozwala uzyskać bardzo wysoką czułość detekcji. Stałe szybkości reakcji elektron-cząsteczka dla niektórych przypadków są rzędu 10⁻⁷ cm³s⁻¹, czyli są stukrotnie większe od wartości charakterystycznych dla reakcji jonowo-cząsteczkowych (10⁻⁹ cm³s⁻¹). Różnice wartości stałych szybkości reakcji wynikają z różnych mas zredukowanych substratów reakcji (patrz np. wzory (56), (58) i (60)).

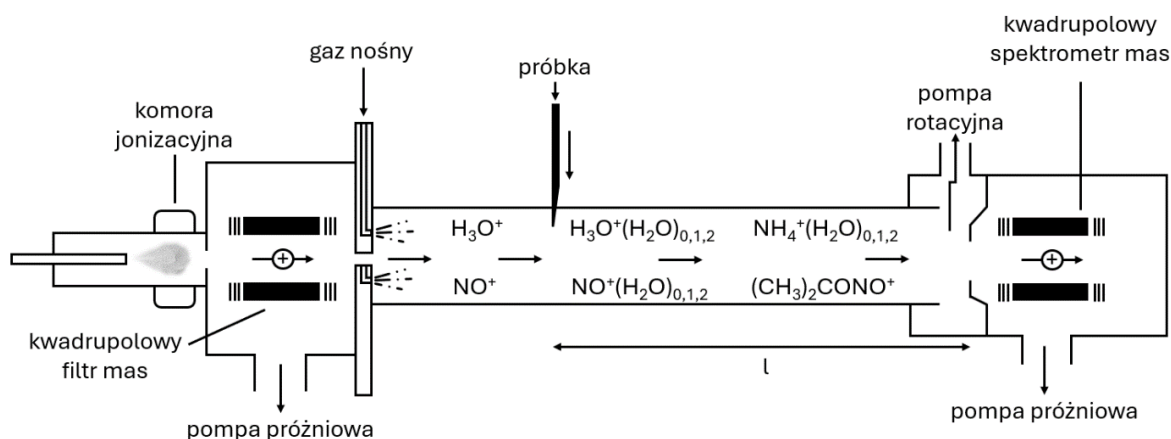
Praca detektora w trybie wychwytu elektronów jest rzadko wykorzystywana w praktyce IMS. Wynika to z powszechnego stosowania powietrza jako gazu nośnego co powoduje, że typowymi nośnikami ładunku ujemnego są jony (głównie tlenowe). Dotyczy to wszystkich przenośnych analizatorów gazu opartych na technologii IMS.

1.2.3.4. Klasyczne metody wyznaczania stałej szybkości reakcji

Spektrometry ruchliwości jonów mogą być wykorzystywane do badań reakcji jonowo-cząsteczkowych. Niewątpliwie nie jest to podstawowy sposób wykorzystania detektorów IMS, a ich konstrukcja nie jest optymalizowana do tych celów. Zasada działania aparatury umożliwiającej wykonywanie precyzyjnych badań szybkości reakcji opiera się na klasycznych metodach. Pierwsze eksperymenty, które pozwoliły określić stałe szybkości reakcji jonowo-cząsteczkowych były prowadzone w komorach dryftowych [102]. Zazwyczaj składały się one ze źródła jonizacji, zestawu elektrod oraz kolektora mierzącego prąd. Komora działała w trybie impulsowym, a widmo czasów dryftu mierzone było elektronicznie. Dużą zaletą tej metody była możliwość wyznaczania parametrów nie tylko dla jonów o energiach termicznych, ale także dla jonów o energiach rzędu kilku elektronowoltów. Tego typu badania prowadzone były tylko dla prostych jonów.

Jako podstawową stosowaną obecnie metodę badania szybkości reakcji jonowo-cząsteczkowych zachodzących w gazach należy uznać spektrometrię mas ze strumieniem

wybranych jonów (ang. *Selected Ion Flow Tube-Mass Spectrometry*, SIFT-MS). Technika SIFT została opracowana prawie 30 lat temu [103] i od tego czasu jest najważniejszym źródłem danych kinetycznych [104 - 106]. Zasadę działania techniki SIFT można wyjaśnić na podstawie rysunku 9. Jony reakcyjne (przeważnie dodatnie) tworzone są w źródle jonów. Z mieszaniny jonów wytworzonych w źródle uzyskuje się prąd jonowy, który wprowadzany jest do kwadрупolowego analizatora mas spełniającego rolę filtra mas umożliwiającą wybór konkretnego rodzaju jonu reakcyjnego.



Rys. 9. Schemat i zasada działania spektrometru mas z jonizacją w strumieniu wybranych jonów (SIFT-MS).

Jony wprowadzane są do gazu nośnego i przenoszone wewnątrz rury przepływowej, gdzie następuje proces jonizacji próbki wprowadzanej poprzez oddzielny wlot. Natężenie przepływu gazu nośnego, którym jest zazwyczaj czysty hel pod obniżonym ciśnieniem (~ 1 Tr), jest dokładnie kontrolowane. Następnie jony będące produktami reakcji kierowane są do kwadрупolowego spektrometru mas wyposażonego w detektor, gdzie następuje ich analiza.

Wartość stałej szybkości reakcji można wyznaczyć z zależności intensywności sygnału $I_{SIFT-MS}$ rejestrowanego dla jonów reakcyjnych w obecności produktów jonowych o stężeniu $[A]$, od czasu t :

$$I_{SIFT-MS} = I_{SIFT-MS,0} \exp(-k[A]t) = I_{SIFT-MS,0} \exp\left(-k[A] \frac{l + \varepsilon_A}{v_i}\right) \quad (66)$$

W tym wyrażeniu $I_{SIFT-MS,0}$ jest sygnałem pochodzącym od jonów reakcyjnych przy zerowym stężeniu próbki, ϵ_A jest współczynnikiem korekcyjnym, l długością pomiędzy wlotem próbki a wejściem do MS (rysunek 9). Średnia prędkość liniowa gazu w rurze przepływowej, v_i , określa czas reakcji, w którym jony reakcyjne mogą reagować z jonami próbki. W taki sposób badano kinetykę reakcji dla wielu różnych związków chemicznych i jonów reakcyjnych [100, 107]. Przykładowe wyniki pomiarów stałych szybkości przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wartości stałej szybkości reakcji wybranych jonów dodatnich z DMMP ($\text{H}_3\text{CP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$) w temperaturze 298 K zmierzone za pomocą SIFT-MS [100].

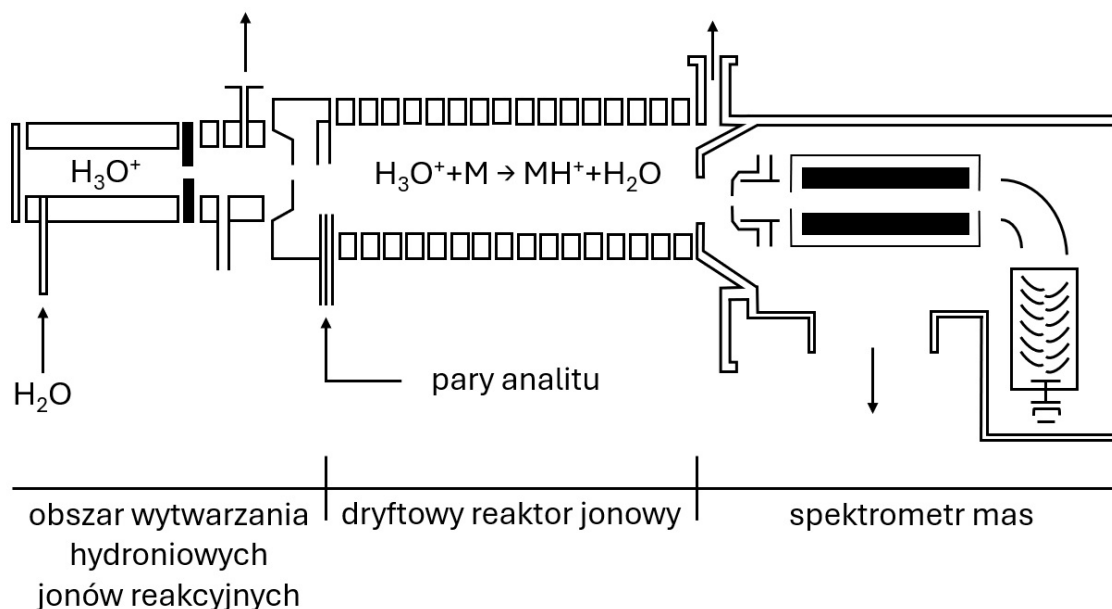
jon	produkty	k, $10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$
H_3O^+	$[\text{H}_3\text{CP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2]\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	4,8
$\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$	$[\text{H}_3\text{CP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2]\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	3,6
$\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$	$[\text{H}_3\text{CP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2]\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	3,6
NH_4^+	$[\text{H}_3\text{CP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2]\text{H}^+ + \text{NH}_3$	4,4
NO^+	$[\text{H}_3\text{CP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{NO}]^+$	2,8
O_2^+	$\text{OP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2^+ + (\text{CH}_3\text{O})$	4,7
	$\text{H}_3\text{CP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2^+ + \text{O}_2$	4,7
O^+	$\text{OP}(\text{O})(\text{OCH}_3)^+ + \text{CH}_3$	4,2

Spektrometry mas z jonizacją w strumieniu wybranych jonów stosowane są w rozwiązywaniu wielu problemów analitycznych. Wykorzystywane są przede wszystkim do oznaczania śladowych ilości lotnych związków organicznych. W ciągu ostatniej dekady zainteresowanie SIFT-MS wzrosło, a przyrządy takie wykorzystuje się w badaniach związanych między innymi z analizą oddechu ludzkiego [108] oraz produktów termicznego rozpadu tworzyw sztucznych [109].

Techniką pomiarową, która dobrze nadaje się do wyznaczania stałej szybkości reakcji jest spektrometria mas z jonizacją poprzez przeniesienie protonu (ang. *Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry*, PTR-MS). Aparatura stosowana w PTR-MS składa się ze źródła jonów bezpośrednio połączonego z dryftowym reaktorem jonowym oraz kwadrupolowego

analyzera mas lub spektrometru mas z czasem przelotu (rysunek 10). W przeciwieństwie do SIFT-MS, nie wykorzystuje się w nim filtru mas.

Jonizacja w PTR-MS zachodzi poprzez reakcję przeniesienia protonu z jonów hydroniowych do cząsteczki próbki. Na początku jony pierwotne generowane są w wyniku wyładowania koronowego. Para wodna kierowana jest do obszaru jonizacji, gdzie na skutek szeregu reakcji elektronów z cząsteczkami wody, generowane są jony pierwotne, m.in. H_2O^+ , H_2^+ , H^+ , O^+ . Następnie w wyniku reakcji powstałych jonów z cząsteczkami wody, tworzone są jony H_3O^+ , zdolne do jonizacji cząsteczek próbki. Analizowane związki powinny charakteryzować się wyższym powinowactwem protonowym od wody ($691 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [62]), aby mogła zajść reakcja przeniesienia [110].



Rys. 10. Schemat i zasada działania spektrometru mas z jonizacją poprzez przeniesienie protonu (na podstawie [111]).

Pary analizowanej substancji wprowadzane są na wlocie do komory dryftowej, gdzie następuje ich jonizacja. Jony powstałe wskutek przyłączenia protonu, kierowane są dalej do analizatora, gdzie dochodzi do ich rozdziału ze względu na ich wartość m/z .

Metoda PTR-MS może być stosowana do wyznaczania stałych szybkości reakcji np. jonów reakcyjnych z wybranym lotnym związkiem organicznym. Stężenie jonów hydroniowych [H_3O^+] w sekcji dryftowej jest bardzo duże, dlatego tylko niewielka ilość jonów H_3O^+

przereaguje z obojętnymi cząsteczkami próbki. Z tego powodu, wartość $[H_3O^+]$ przyjmuje się jako stałą. Zatem proces jonizacji chemicznej jest traktowany jako reakcja pseudopierwszego rzędu. Przybliżona wartość stężenia zjonizowanych cząsteczek próbki $[AH^+]$ określona jest wzorem:

$$[AH^+] \approx [H_3O^+][A]kt \quad (67)$$

Do obliczenia stałej szybkości reakcji przeniesienia protonu konieczna jest znajomość stężenia próbki $[A]$ oraz czasu. Szczegółowy opis pomiaru stężenia jonów H_3O^+ i AH^+ za pomocą PTR-MS oraz procedur obliczania stałych szybkości można znaleźć w pracy [112]. Przykładem zastosowania PTR-MS do wyznaczania stałych szybkości reakcji są badania przeprowadzone dla jonów hydroniowych i wybranych związków terpenowych [113]. Uzyskane wartości stałych wynosiły $2,2 - 2,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$.

Podstawowym obszarem zastosowań PTR-MS jest wykrywanie lotnych związków organicznych (ang. *Volatile Organic Compounds*, VOCs). Metoda ta umożliwia ilościowe oznaczanie tych substancji w fazie gazowej, na bardzo niskich poziomach stężeń rzędu ppt (ang. *parts per trillion*, 10^{-12}) [114]. PTR-MS daje ogromne możliwości również w ocenie jakości powietrza oraz w wykrywaniu obecności śladowych ilości materiałów wybuchowych czy bojowych środków trujących [115,116].

1.2.4. Termodynamika reakcji jonowo-cząsteczkowych

1.2.4.1. Rozważania ogólne

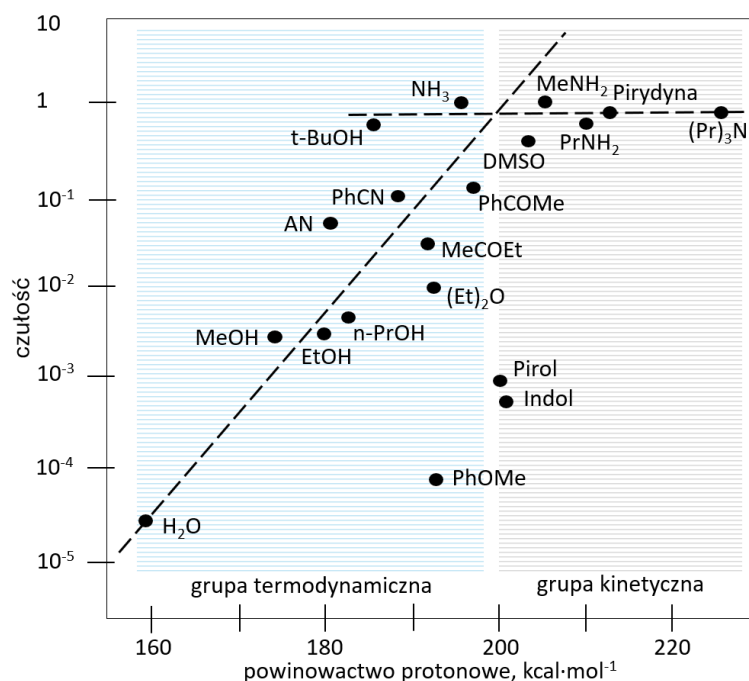
Rolę równowag termodynamicznych związanych z procesami jonizacji występującymi w IMS można wyjaśnić na podstawie reakcji przeniesienia protonu, która jest najczęściej występującym sposobem tworzenia jonów próbki w detektorach IMS. Wynikiem przeniesienia protonu z jonu reakcyjnego (np. hydroniowego) do cząsteczki składnika próbki jest utworzenie produktu jonowego w stanie wzbudzonym. Stone nazywa ten produkt kompleksem asocjacyjnym [65]. Procesy tworzenia produktów reakcji przeniesienia protonu mają zawsze charakter egzoenergetyczny. Czasy życia kompleksów asocjacyjnych mogą być bardzo różne. Kompleks może rozpaść się w krótkim czasie po utworzeniu lub ulec

stabilizacji na drodze zderzeń z cząsteczkami otaczającego gazu. W tym drugim przypadku powstaje protonowana cząsteczka, która jest oczekiwanym produktem reakcji przeniesienia protonu. Stabilizacji kompleksu asocjacyjnego często towarzyszy odłączanie obojętnych fragmentów, np. cząsteczek wody.

W przypadku związków o stosunkowo wysokiej wartości powinowactwa protonowego, np.: amoniaku, amin i związków fosforoorganicznych [117-119], 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. Jej wartości są rzędu $10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ i nie różnią się bardzo dla różnych par jon-cząsteczka.

Wydawać by się mogło, że wartości czułości dla różnych związków chemicznych są w przybliżeniu jednakowe. Wyniki obserwacji pokazują jednak, że tak nie jest. Istnieją substancje dla których czułości są znacznie mniejsze niż wynikałoby to z wartości zderzeniowej stałej szybkości reakcji. Wyjaśnieniem tej obserwacji może być zmienny skład jonów reakcyjnych, który zależy od temperatury i wilgotności. W spektrometrii ruchliwości jonów efektywność procesu jonizacji jest silnie związana z wilgotnością gazu przepływającego przez detektor. Prawie zawsze obserwuje się spadek sygnału analitycznego wraz ze wzrostem wilgotności [120]. Wynika to z faktu, że jony reakcyjne o różnym stopniu uwodnienia mają różną reaktywność. Efekt ten zależy również od rodzaju związku chemicznego. Dla substancji chemicznych, które mają wysokie powinowactwo protonowe, jak na przykład związki fosforoorganiczne, wpływ wilgotności na czułość detekcji jest niewielki, natomiast dla związków o niskim powinowactwie protonowym, np. alkoholi, spadek sygnału występuje już dla niewielkich wartości wilgotności. Na tej podstawie można stwierdzić, że proces tworzenia produktów jonowych jest procesem o charakterze termodynamicznym.

Klasycznymi pracami na temat roli kinetyki i termodynamiki procesów jonizacji są artykuły Sunnera i współpracowników [121]. Ich prace opierały się na badaniach doświadczalnych w których analizowano efektywność jonizacji różnych substancji w źródle API (ang. *Atmospheric Pressure Ionization*, jonizacja pod ciśnieniem atmosferycznym).



Rys. 11. Zależność czułości od wartości powinowactwa protonowego dla wybranych związków chemicznych (na podstawie [122]).

Stwierdzono, że istnieje grupa związków, która w dodatnim trybie pracy jonizowana jest ze zderzeniowymi szybkościami reakcji, gdzie praktycznie każde zderzenie pomiędzy jonem a cząsteczką prowadzi do efektywnej jonizacji. W wyniku takiego zderzenia powstaje stabilny produkt. Ta grupa nazwana została grupą kinetyczną (rysunek 11). Dla tej grupy związków, obserwuje się najwyższe czułości. Substancjami w tej grupie są głównie zasady azotowe. Stwierdzono również, że istnieją związki o znacznie mniejszej efektywności reakcji, gdzie czułość wzrasta wraz z większymi wartościami *PA*. Zaliczamy je do grupy termodynamicznej. Są to głównie zasady zawierające w swojej strukturze atom tlenu.

Fakt, że dla niektórych substancji obserwowane czułości są znacznie mniejsze niż wynikałoby to z wartości zderzeniowej stałej szybkości reakcji, wiąże się z termodynamiką procesów jonizacji. Należy jednak zauważyć, że w pracach Sunnera [121-123] założono, że wszystkie procesy zachodziły w warunkach równowagi termodynamicznej, które znacznie odbiegały od tych, panujących w spektrometrach ruchliwości jonów. Jednakże do dzisiaj nie

ukazały się prace opisujące szeroko i wyczerpująco termodynamikę reakcji jonowo-cząsteczkowych zachodzących w IMS.

1.2.4.2. Parametry termodynamiczne procesów jonizacji chemicznej

Do pełnego opisu reakcji jonowo-cząsteczkowych, niezbędne jest uwzględnienie podstawowych parametrów termodynamicznych, które determinują ich przebieg. Najważniejszymi pojęciami wykorzystywanymi podczas rozważań procesów zachodzących w gazach są entalpia ΔH^0 , entropia ΔS^0 oraz energia swobodna Gibbsa ΔG^0 . Parametry te są miarą siły napędowej zachodzących reakcji i są niezbędne do wyznaczania wartości energii aktywacji, stałej równowagi reakcji K_{eq} , a także powinowactwa protonowego, powinowactwa elektronowego i energii jonizacji. W niniejszym rozdziale zdefiniowane i opisane zostaną najważniejsze z punktu widzenia pracy parametry termodynamiczne oraz przedstawiona zostanie ich rola w obliczeniach termodynamicznych dla reakcji jonowo-cząsteczkowych.

Podstawowym potencjałem termodynamicznym za pomocą którego można precyzyjnie opisać stan danego układu i przebieg zachodzących w nim procesów jest energia swobodna Gibbsa. Parametr ten, znany jest również jako entalpia swobodna i określa maksymalną pracę, jaką układ może wykonać w sposób odwracalny, przy stałej temperaturze i ciśnieniu. Jego wartość jest zwykle wyrażana w kilodżulach na mol ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Parametr ΔG^0 można obliczyć, posługując się wartościami standardowej entalpii reakcji oraz zmiany entropii:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (68)$$

Entalpia swobodna definiuje równowagę pomiędzy entalpią, która uwzględnia energię wewnętrzną i pracę, a entropią reprezentującą stopień nieuporządkowania układu. W termodynamice, dla pierwiastków w ich standardowych stanach przyjęto wartość entalpii swobodnej równą zero, co stanowi punkt odniesienia dla obliczeń termodynamicznych. Znając entalpie swobodne produktów i substratów, można obliczyć zmianę energii swobodnej Gibbsa reakcji, która równa jest różnicy między sumą ΔG^0 produktów oraz sumą ΔG^0 reagentów. Ponadto, w obliczeniach termodynamicznych często wykorzystuje się wartości standardowej entropii molowej ΔS^0 , która jest entropią jednego mola gazu

w standardowych warunkach. Gazy o bardziej złożonej strukturze molekularnej zazwyczaj mają wyższe standardowe entropie.

Entalpia swobodna ma również bezpośrednie powiązanie ze stałą równowagi reakcji.

W stanie równowagi chemicznej, ΔG^0 może zostać zdefiniowana jako:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad (69)$$

Na podstawie powyższego równania można stwierdzić, że jeśli stała równowagi reakcji chemicznej jest większa niż 1, dla ujemnej wartości ΔG^0 , proces jest samorzutny. Im mniejsza jest wartość ΔG^0 , tym bardziej reakcja przesunięta jest w stronę tworzenia produktów. Natomiast gdy $K_{eq} < 1$, ΔG^0 jest dodatnia, reakcja nie jest samorzutna w standardowych warunkach. Określenie wartości entalpii swobodnej pozwala nie tylko przewidzieć, czy dana reakcja zajdzie samorzutnie, ale również wyznaczyć wartość stałej równowagi reakcji chemicznej oraz jej zależność od parametrów termodynamicznych.

Stała równowagi reakcji określana jest jako stosunek stężeń produktów do substratów w stanie równowagi. Związek między entropią i entalpią, a stałą równowagi jest oparty na pojęciu energii swobodnej Gibbsa. Stałą K_{eq} można wyrazić za pomocą równań (68) i (69). Po odpowiednich przekształceniach tych dwóch zależności otrzymuje się prosty wzór na logarytm naturalny ze stałej K_{eq} :

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (70)$$

Z równania (70) wynika, że stała równowagi jest bezpośrednio związana z entropią i entalpią reakcji. Wzrost entalpii powoduje, że wartość stałej równowagi maleje, co oznacza, że reakcja staje się mniej korzystna termodynamicznie. Z kolei wzrost entropii powoduje wzrost wartości stałej równowagi, co oznacza, że reakcja przesuwana jest w stronę tworzenia produktów.

Ważnym parametrem, który związany jest ze stałą równowagi reakcji i który należy uwzględnić przy opisie reakcji chemicznych jest energia aktywacji. Niezależnie od tego, czy dany proces zachodzi w fazie gazowej, ciekłej, czy stałej, E_a określa wartość minimalnej ilości energii, niezbędnej do rozpoczęcia reakcji chemicznej. Parametr ten wyraża się

w kilodżulach na mol ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Energię aktywacji można oszacować na podstawie zależności wartości stałej równowagi od temperatury:

$$\ln K_{eq} = \frac{E_a}{RT} + \text{const} \quad (71)$$

Energia aktywacji jest związana ze standardową entalpią reakcji:

$$-\Delta H^0 = E_a + RT \quad (72)$$

W oparciu o wzory (71) i (72) można obliczyć entalpię niektórych procesów tworzenia lub rozpadu jonów. Energia aktywacji jest również ściśle związana z szybkością przebiegu reakcji. Większa energia aktywacji oznacza, że stała szybkości reakcji silniej zależy od temperatury. Zależność pomiędzy tymi dwoma parametrami została omówiona w podrozdziale 1.2.3.2.

Dla procesów zachodzących w fazie gazowej, bardzo istotne są takie parametry termodynamiczne jak powinowactwo protonowe, energia jonizacji czy powinowactwo elektronowe. W odpowiednich warunkach, m.in. ciśnienia i temperatury, mogą być one wyrażone jako różnica entalpii między stanem początkowym a końcowym danego procesu. Reakcje zachodzące w fazie gazowej, prowadzą do wytworzenia różnych produktów jonowych. Jednym z przykładów jest jonizacja cząsteczek, której efektem jest wytworzenie jonów dodatnich A^+ . Proces ten polega na oderwaniu elektronu od obojętnej cząsteczki A , co opisuje równanie:



Energia jonizacji jest definiowana jako najmniejsza energia potrzebna do oderwania elektronu od cząsteczki lub atomu, będącego w stanie podstawowym.

Wartość energii jonizacji jest dodatnia dla obojętnych cząsteczek, co oznacza, że jonizacja jest procesem endotermicznym. Im bliżej jądra atomowego znajdują się elektrony walencyjne, tym wyższa jest IE . Parametr ten zwykle wyrażany jest w elektronowoltach lub dżulach. Często określa się go jako energię potrzebną do zjonizowania 1 mola atomów lub

cząsteczek, czyli w kilodżulach na mol ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) lub kilokaloriach na mol ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). W rozważaniach termodynamicznych IE często wykorzystywana jest do obliczenia standardowej entalpii jonizacji. Wzór na ΔH^0_{IE} ma postać:

$$\Delta H^0_{IE}(T) = IE + \frac{5}{2}RT \quad (74)$$

W temperaturze 298,15 K różnica pomiędzy entalpią jonizacji i odpowiadającą jej energią jonizacji wynosi $6,20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [62].

Przeniesienie protonu jest jednym z najczęściej obserwowanych mechanizmów jonizacji, w których powstają jony dodatnie. Przebieg reakcji przeniesienia protonu zależy od wartości PA substratów. Powinowactwo protonowe i związaną z nim wielkość-zasadowość fazy gazowej, definiuje się jako tendencję obojętnego atomu lub cząsteczki do przyłączenia protonu w fazie gazowej, lub odwrotnie, tendencji kationu do oddania protonu. To znaczy, że powinowactwo protonowe i zasadowość w fazie gazowej, stanowią ilościowe miary właściwości kwasowo-zasadowych jonów dodatnich i odpowiadających im obojętnych zasad. PA równe jest ujemnej wartości zmiany entalpii w reakcji między danym indywiduum chemicznym oraz protonem w fazie gazowej:

$$PA = -\Delta H^0_{PA}(T) \quad (75)$$

Wysoka wartość PA oznacza, że reakcja przeniesienia protonu ma charakter egzotermiczny, czyli przebiega z uwolnieniem energii. Entalpia reakcji dla takiego procesu ΔH^0_{PA} jest silnie ujemna. Wartości powinowactwa protonowego mogą być zatem wykorzystane do oceny reaktywności związków chemicznych.

W trybie dodatnim IMS, powinowactwo protonowe jonizowanych cząsteczek próbki determinuje osiąganą efektywność jonizacji. Wyniki badań Safaei pokazały, że dla dużej grupy związków o niskim PA , do której należą alkohole oraz związki aromatyczne, na spadek sygnału może mieć wpływ nawet niewielki wzrost wilgotności w gazie [120]. W przypadku związków o stosunkowo niskiej wartości PA , proces tworzenia produktów jonowych jest kontrolowany termodynamicznie (rysunek 11).

Jonizacja cząsteczek w fazie gazowej może również zachodzić z wytworzeniem jonów ujemnych A^- a sam proces polega na przyłączeniu do obojętnej cząsteczki A elektronu, czyli wychwyt elektronu:



Parametrem wpływającym na efektywność jonizacji jest powinowactwo elektronowe, które określa ilość energii, jaka zostaje uwolniona podczas przyłączenia elektronu do obojętnego atomu lub cząsteczki w fazie gazowej.

Powinowactwo elektronowe jest dodatnie, gdy przyłączenie elektronu do atomu lub cząsteczki powoduje uwolnienie energii. Problemy związane z wychwytem elektronów omówione zostały w rozdziale 1.2.3.3.

Wartości EA dla różnych substancji można znaleźć w wielu publikacjach naukowych. Jednym ze sposobów wyznaczenia wartości EA jest wykorzystanie do tego celu detektora wychwyty elektronów. Za pomocą ECD wyznaczono powinowactwo elektronowe dla SF_6 , a także dla chlorowanych związków organicznych, które charakteryzują się dużym powinowactwem elektronowym w porównaniu do np. tlenu lub benzenu. Przykładowe wartości EA zmierzone dla wybranych związków zostały zestawione w tabeli 4.

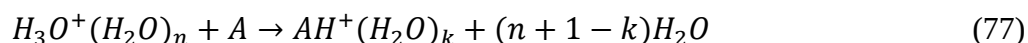
Tabela 4. Powinowactwo elektronowe dla wybranych związków [62].

cząsteczka	powinowactwo elektronowe, eV
benzen (C_6H_6)	-0,700
brom (Br_2)	2,420
chlor (Cl_2)	2,330
chlorek benzylu (C_7H_7Cl)	9,100
chlorobenzen (C_6H_5Cl)	9,070
fluorek siarki(VI) (SF_6)	15,32
jod (I_2)	2,520
tetrachlorometan (CCl_4)	2,000
tlen (O_2)	0,045
tlenek azotu(II) (NO)	0,030
tlenek azotu(IV) (NO_2)	2,270

1.2.4.3. Przewidywanie przebiegu tworzenia jonów na podstawie rozważań termodynamicznych

Opierając się na rozważaniach termodynamicznych możliwe jest przeprowadzenie analizy przebiegu procesów tworzenia i zmiany składu jonów występujących w sekcjach reakcyjnych spektrometrów ruchliwości jonów. Poniżej przedstawiono proste rozważania dotyczące dwóch charakterystycznych dla IMS procesów: reakcji protonowania (przekazania protonu) i zmiany stopnia uwodnienia jonów reakcyjnych.

W detektorze IMS pracującym w trybie dodatnim, przeniesienie protonu jest najczęściej obserwowaną reakcją prowadzącą do jonizacji cząsteczki próbki. Przebieg tej reakcji może być opisany równaniem:



W reakcji przeniesienia protonu uwodniony jon reakcyjny $H_3O^+(H_2O)_n$ jest donorem protonu natomiast cząsteczka próbki A jest jego akceptorem. W typowych warunkach pracy detektorów IMS hydroniowe jony reakcyjne i protonowane cząsteczki próbki A są uwodnione, przy czym stopień uwodnienia tych indywiduów jest z reguły różny. Powoduje to, że przebieg reakcji i jej opis są złożone. Produktami reakcji są solwatowane jony próbki oraz cząsteczki wody.

Do obliczenia stałej równowagi dla reakcji (77), konieczne jest wyznaczenie energii swobodnej Gibbsa. Do tego celu można posłużyć się zależnością, opartą na wartościach powinowactw protonowych oraz wartościach ΔG^0 uwodnionych jonów:

$$\Delta G^0 = PA(H_2O) - PA(A) + \Delta G_{n,0}^0(H_3O^+) - \Delta G_{k,0}^0(AH^+) \quad (78)$$

gdzie $PA(H_2O)$ jest powinowactwem protonowym wody, $PA(A)$ powinowactwem protonowym cząsteczki próbki, $\Delta G_{n,0}^0(H_3O^+)$ jest entalpią swobodną uwodnionego jonu hydroniowego, a $\Delta G_{k,0}^0(AH^+)$ to entalpia swobodna uwodnionego jonu próbki [121]. Do obliczeń przyjęto, że substancją A jest metanol. Wykorzystana w obliczeniach wartość zasadowości wody w fazie gazowej jest równa $159 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, a dla metanolu

174 kcal·mol⁻¹ [121]. Wartości $\Delta G_{n,0}^{\circ}(H_3O^+)$ i $\Delta G_{k,0}^{\circ}(AH^+)$ zależą od liczby cząsteczek wody przyłączonych do jonu (odpowiednio n oraz k). Zakładając, że $n = 1$ i $k = 1$, entalpia swobodna reakcji dla jonu hydroniowego wynosi -24,2 kcal·mol⁻¹, a dla protonowanej molekuly metanolu równa jest -18,4 kcal·mol⁻¹. Podstawiając wymienione wartości do wzoru (78) obliczona wartość energii swobodnej Gibbsa dla reakcji (77) wynosi -9,2 kcal·mol⁻¹ (-38,5 kJ·mol⁻¹). Korzystając z równania (69) i wyliczonej wartości entalpii swobodnej, można wyznaczyć stałą równowagi reakcji, której wartość dla omawianego przypadku w temperaturze 298 K wynosi $5,32 \cdot 10^6$. Duża wartość stałej równowagi sugeruje, że reakcja ta jest bardzo korzystna termodynamicznie w kierunku tworzenia produktów.

Na podstawie rozważań termodynamicznych możliwe jest również przeprowadzenie analizy dla procesu przyłączania cząsteczki H_2O do uwodnionego jonu reakcyjnego lub zjonizowanego składnika próbki. Proces solwatacji tego indywiduum można zapisać za pomocą ogólnego równania reakcji:



Jeśli jonem X^+ w tej reakcji jest jon hydroniowy, do którego przyłączone są dwie cząsteczki wody ($n = 2$), to po reakcji jon ten będzie 3-krotnie uwodniony. Standardowe wartości entropii oraz entalpii reakcji wynoszą dla tego procesu odpowiednio -71 kJ·mol⁻¹ oraz -0,118 kJ·mol⁻¹·K⁻¹ [62]. Wyznaczona w oparciu o równanie (68) energia swobodna Gibbsa dla temperatury 298 K wynosi -36 kJ·mol⁻¹, a stała równowagi reakcji obliczona w oparciu o wzór (69) jest równa $2,04 \cdot 10^6$. Stała równowagi odpowiada proporcji stężeń równowagowych dla dwu- i trzykrotnie uwodnionych jonów hydroniowych [65]:

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+(H_2O)_3]}{[H_3O^+(H_2O)_2][H_2O]} \quad (80)$$

gdzie: $[H_3O^+(H_2O)_3]$ oznacza stężenie trzykrotnie uwodnionych jonów hydroniowych, $[H_3O^+(H_2O)_2]$ stężenie dwukrotnie uwodnionych jonów hydroniowych, natomiast $[H_2O]$ jest stężeniem molowym pary wodnej. Łatwo można zauważyć, że stosunek stężeń jonów trzykrotnie i dwukrotnie uwodnionych jest wprost proporcjonalny do stężenia pary wodnej. Oznacza to, że w warunkach laboratoryjnych, kiedy pracujemy z gazem o stężeniu pary

wodnej równym 5 ppm, stężenie równowagowe jonów 3-krotnie uwodnionych będzie około 10 razy większe od stężenia jonów 2-krotnie uwodnionych. Natomiast w przypadku powietrza atmosferycznego o średniej wilgotności 3000 ppm (293 K), proporcja między tymi stężeniami będzie wynosić około 6000:1.

Stosunkowo często występuje sytuacja, w której możliwe jest współistnienie w warunkach równowagi trzech lub więcej form hydratowanych jonów. W takim przypadku możliwe jest obliczenie względnych stężeń poszczególnych form A_n zdefiniowanych jako stosunek stężenia jonu n -krotnie uwodnionego do sumy stężeń wszystkich form jonowych występujących w układzie:

$$A_n = \frac{[X^+(H_2O)_n]}{\sum_i [X^+(H_2O)_i]} \quad (81)$$

Wielkości A_n można określić jako względną populację jonu n -krotnie uwodnionego, ale najczęściej stosowana jest nazwa „abundancja”. Rozważania dotyczące sposobu obliczania abundancji opierają się na uwzględnieniu równowag między kolejnymi, różniącymi się o 1 stopniami uwodnienia [124]. Wyrażenie na stężenie jonów o stopniu uwodnienia $n + 1$ ma postać:

$$[X^+(H_2O)_{n+1}] = K_{eq,n} [X^+(H_2O)_n] [H_2O] \quad (82)$$

Na podstawie równań (81) i (82) można wyprowadzić wzór na abundancję n -krotnie uwodnionego jonu:

$$A_n = \frac{p_w^n \prod_{i=0}^{n-1} K_{eq,i}}{\sum_{j=0}^{\infty} p_w^j \prod_{i=0}^{j-1} K_{eq,i}} \quad (83)$$

Dla $n = 0$ (nieuwodnionego jonu) wzór (83) upraszcza się do:

$$A_0 = \frac{1}{\sum_{j=0}^{\infty} p_w^j \prod_{i=0}^{j-1} K_{eq,i}} \quad (84)$$

Obliczenie A_n wymaga znajomości wartości stałych równowagi, które można wyznaczyć w oparciu o standardowe entropie i entalpie dla każdej zmiany stopnia uwodnienia.

1.2.4.4. Metody pomiaru termodynamicznych parametrów reakcji

Parametry termodynamiczne mogą być wyznaczone na podstawie teoretycznych obliczeń wykonywanych za pomocą różnych metod modelowania molekularnego. Jedną z takich metod jest dynamika molekularna (ang. *Molecular Dynamics*, MD). Jest to metoda pozwalająca na określanie zmian zachodzących w układzie oddziałujących ze sobą cząsteczek lub innych indywiduów, takich jak atomy lub jony. MD jest metodą obliczeniową używaną do śledzenia pozycji i prędkości oddziałujących ze sobą cząstek przez integrację ich równań ruchu [125]. W celu wyznaczenia parametrów termodynamicznych można również skorzystać z metod chemii kwantowej. Metody te wykorzystują teorię funkcjonału gęstości (ang. *Density Functional Theory*, DFT), która pozwala na wyznaczenie parametrów termodynamicznych na podstawie równań Schrödingera. Metody chemii kwantowej są szczególnie użyteczne przy modelowaniu złożonych cząsteczek i reakcji chemicznych. Każda z tych metod ma swoje zalety i wady, a wybór odpowiedniego podejścia zależy od rodzaju układu, dostępnych danych, oraz wymaganej dokładności. W praktyce często stosuje się kombinację kilku metod, aby uzyskać jak najbardziej wiarygodne wyniki.

Oprócz metod teoretycznych, do wyznaczenia termodynamicznych parametrów reakcji można również zastosować precyzyjne metody eksperymentalne. Standardową techniką do wyznaczania entalpii i entropii ΔS przemian fazowych jest różnicowa kalorymetria skaningowa (ang. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC). DSC jest techniką, w której mierzy się moc cieplną, a dokładniej zmiany różnicy strumienia cieplnego powstającego między próbką badaną i referencyjną w trakcie trwania programu temperaturowego [126]. Entalpia przemiany jest wyznaczana na podstawie powierzchni piku, który pojawia się na krzywej DSC. Wielkość tego piku odpowiada ilości ciepła wymaganego do przeprowadzenia przemiany fazowej. Dla reakcji zachodzących w fazie ciekłej, do wyznaczenia termodynamicznych parametrów reakcji wykorzystywane jest również izotermiczne miareczkowanie kalorymetryczne (ang. *Isothermal Titration Calorimetry*, ITC). W ITC, małe objętości reagenta są stopniowo dodawane do roztworu badanej substancji umieszczonej w komorze pomiarowej kalorymetru [127]. Przy każdym dodaniu reagenta

mierzy się ilość ciepła wydzielanego lub pochłanianego w wyniku reakcji chemicznej zachodzącej w komorze. Kalorymetr rejestruje zmiany strumienia ciepła, co pozwala na analizę parametrów termodynamicznych reakcji. Po przeprowadzeniu pełnego miareczkowania można wyznaczyć stałą K_{eq} , co pozwala na zrozumienie siły interakcji między składnikami reakcji.

Do wyznaczania stałej równowagi reakcji w fazie gazowej wykorzystywana jest spektroskopia w podczerwieni (ang. *Infrared*, IR). Wyznaczenie stałej równowagi za pomocą tej metody polega na monitorowaniu zmian intensywności pasm absorpcyjnych, aż do osiągnięcia stanu równowagi [128]. Na podstawie intensywności pasm absorpcyjnych reagentów i produktów, można wyznaczyć stężenia tych związków, które następnie mogą posłużyć do wyznaczenia stałej równowagi. Spektroskopia IR jest szczególnie użyteczna w wyznaczaniu stałej K_{eq} dla reakcji, w których zachodzą wyraźne zmiany w wiązaniach chemicznych, co skutkuje pojawieniem się charakterystycznych pasm absorpcyjnych lub zmianą ich intensywności.

Bardziej zaawansowaną techniką analityczną która może zostać wykorzystana do wyznaczenia parametrów opisujących właściwości jonów, w tym powinowactwa protonowego, jest spektrometria mas z rezonansem cyklotronowym jonów (ang. *Ion Cyclotron Resonance-Mass Spectrometry*, ICR-MS). W ICR-MS wykorzystuje się silne pole magnetyczne do analizy jonów w fazie gazowej [129]. Do wytworzenia jonów wykorzystuje się jonizację poprzez elektrorozpylanie (ang. *Electrospray Ionization*, ESI) [130]. Jony wprowadzane są do cyklotronu, gdzie w obecności pola magnetycznego, poruszają się po spiralnych trajektoriach. Mierzona jest częstotliwość ruchu cyklotronowego jonów, która jest proporcjonalna do stosunku ich masy do ładunku. W przypadku wyznaczania powinowactwa protonowego, obiektem badań są reakcje przeniesienia protonu między jonami badanego związku a substancją, będącą standardem, którego powinowactwo protonowe jest znane. Następnie analizuje się zmiany intensywności otrzymywanych sygnałów. Dzięki temu można dokładnie określić energię związaną z przyłączeniem protonu do cząsteczki, co pozwala na wyznaczenie jej powinowactwa protonowego.

Jedną z najsukuteczniejszych metod służących do wyznaczania powinowactwa elektronowego jest spektroskopia fotoelektronowa (ang. *Photoelectron Spectroscopy*, PES) [131]. Technika ta pozwala na bezpośrednie pomiary energii wiązania elektronów, co jest kluczowe dla

określenia wartości EA . Podczas eksperymentu PES, badany atom lub cząsteczka są naświetlane promieniowaniem UV lub rentgenowskim. Promieniowanie wywołuje emisję elektronów z danego indywiduum chemicznego. Elektrony wyemitowane w procesie jonizacji mają pewną energię kinetyczną, która jest mierzona za pomocą analizatora elektronów. Energia ta jest kluczowa do wyznaczenia energii wiązania elektronów, co jest bezpośrednio związane z wartością EA . Energia wiązania elektronu E_b może zostać obliczona za pomocą równania:

$$E_b = h\nu - E_k \quad (85)$$

gdzie $h\nu$ to energia fotonu użytego do jonizacji, a E_k to zmierzona energia kinetyczna elektronu. Energia wiązania odpowiada różnicy między energią fotonu a energią kinetyczną wyemitowanego elektronu. Znajomość energii wiązania elektronu z atomu neutralnego i anionu tego samego pierwiastka lub cząsteczki umożliwia wyznaczenie EA . Powinowactwo elektronowe to różnica między energią wiązania elektronu z anionu i atomu neutralnego. EA jest zwykle dodatnia, co oznacza, że energia jest uwalniana, gdy atom przyjmuje elektron. PES jest bardzo dokładną metodą, ponieważ umożliwia bezpośredni pomiar energii kinetycznej elektronów, a co za tym idzie, energii wiązań. To pozwala na precyzyjne wyznaczenie EA , szczególnie w przypadku cząsteczek, które mogą tworzyć stabilne aniony.

1.2.5. Badania procesów jonizacji z wykorzystaniem spektrometrów ruchliwości jonów

Metody badawcze i aparatura pomiarowa stosowane w spektrometrii ruchliwości jonów umożliwiają prowadzenie badań podstawowych w dziedzinie procesów jonizacji zachodzących w fazie gazowej. Analiza zależności sygnału od stężenia, a także charakterystyczne efekty obserwowane w widmach czasów dryftu pozwalają na wyznaczenie parametrów termodynamicznych i stałych kinetycznych dla procesów tworzenia i rozpadu jonów. Poniższy rozdział zawiera przegląd najważniejszych prac dotyczących badań podstawowych nad procesami jonizacji prowadzonych za pomocą spektrometrów ruchliwości jonów.

Termodynamiczne aspekty procesów jonizacji w fazie gazowej były przedmiotem pracy Ewinga w której przeanalizowano procesy powstawania i rozpadu protonowanych dimerów [64]:



Podstawą rozważań była zależność stałej równowagi reakcji od parametrów termodynamicznych, pozwalająca na wyznaczenie stałej szybkości reakcji rozpadu (dysocjacji jonu ABH^+) k_- :

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = e^{-\Delta H^0/RT} e^{-\Delta S^0/R} = (k_+/k_-)p^0 \quad (87)$$

Zmiany entalpii, niezbędne do wyznaczenia stałej równowagi, zostały obliczone na podstawie wartości powinowactw protonowych dla poszczególnych substancji, przy czym ΔH różniła się w zależności od indywiduów biorących udział w tworzeniu wiązania. Założono stałą wartość zmiany entropii i korzystając z rozważań Su [132], obliczono stałą szybkości reakcji tworzenia protonowanego dimeru k_+ . Posiadając powyższe dane, na podstawie zależności (87) wyznaczono k_- . Na podstawie tych rozważań stwierdzono, że przy stosunkowo dużych wartościach stałej szybkości reakcji dysocjacji, rzędu $10^1 - 10^2 \text{ s}^{-1}$, co odpowiada krótkim średnim czasom życia protonowanych dimerów, nie zaobserwowano ich w widmach czasów dryftu. Przyczyną tego był ich natychmiastowy rozpad.

Badania stabilności jonów dimerowych były przedmiotem badań, w których analizie poddane zostały procesy rozpadu zachodzące w czasie przemieszczania się jonów w sekcji dryftowej [133]. Analizując kształt widma czasów dryftu wyznaczono stałe szybkości dysocjacji, a następnie energie aktywacji dla tych procesów. Pozwoliło to na oszacowanie zmian entalpii dla dysocjacji, a na jej podstawie stałych równowagi i stałych szybkości tworzenia dimerów. Bardzo ważną obserwacją dokonaną w trakcie analizy uzyskanych wyników było spostrzeżenie, że energie aktywacji i zmiany entalpii w niektórych przypadkach silnie zależą od wilgotności gazu.

Obszerne badania dotyczące termodynamiki tworzenia protonowanych dimerów zostały również przeprowadzone przez zespół Tabrizchiego [134]. W badaniach uwzględniono

wpływ uwodnienia jonów na równowagę reakcji. Przeprowadzone pomiary pozwoliły na wyznaczenie stałych równowagi reakcji. Następnie, korzystając z wykresów van't Hoffa, dla badanych procesów obliczono zmiany entalpii. Parametr ten wyznaczono również teoretycznie, w oparciu o metody modelowania molekularnego. Obliczenia teoretyczne umożliwiły analizę wpływu stopnia uwodnienia na przebieg reakcji. Eksperymentalnie wyznaczone wartości ΔH dla tworzenia dimerów związanych protonami wynosiły od -26 do $-34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ i silnie zależały od temperatury oraz stopnia uwodnienia jonów. Uzyskane wartości były mniejsze (co do wartości bezwzględnej) od tych uzyskanych teoretycznie, które wynosiły od -50 do $-60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Według autorów, różnica między wartościami eksperymentalnymi a teoretycznymi wynikała z obecności uwodnionych form jonowych obserwowanych w IMS.

Pomiary względnych wartości powinowactwa protonowego dla różnych substancji mogą być oparte na badaniach ilościowych reakcji przekazania protonu [135]:



gdzie M_1 oraz M_2 są związkami o różnych powinowactwach protonowych. Autorzy tych badań obserwowali widma czasów dryftu, w których obecne były piki odpowiadające obydwu rodzajom jonów. Utrzymywano przy tym stały stosunek stężeń $[M_1]/[M_2]$ obu substancji tworzących protonowane cząsteczki. Założono, że powierzchnie pików obu rodzajów jonów są proporcjonalne do ich stężeń równowagowych. Nachylenie zależności $\ln([M_1H^+]/[M_2H^+])$ od odwrotności temperatury pozwoliło wyznaczyć zmianę entalpii reakcji (88). PA równe było ujemnej wartości zmiany entalpii (patrz rozdział 1.2.4.2). Aby zminimalizować wpływ zjawiska tworzenia zlepeków z wodą, pomiary przeprowadzono w wysokich temperaturach ($403 - 453 \text{ K}$). Wyznaczone eksperymentalnie wartości, uzyskane za pomocą IMS były zgodne z wartościami literaturowymi. Maksymalna różnica wynosiła mniej niż $\pm 3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, co świadczy o wysokiej dokładności tej metody.

W wielu pracach dotyczących zastosowania IMS w pomiarach fizykochemicznych obiektem badań są reakcje tworzenia kompleksów w fazie gazowej [136]. W badaniach przeprowadzonych przez Alizadeh analizowano wpływ rozmiaru pierścienia eteru koronowego oraz struktury amin alkilowych na termodynamikę reakcji wymiany jonów

amonowych/alkiloamoniowych. Do pomiarów wykorzystano m.in. eter 12-korona-4, który ma postać 12-członowego pierścienia zawierającego 4 atomy tlenu oraz n-propyloaminę. Badania wykazały, że reakcje kompleksowania miały charakter egzotermiczny. Oznacza to, że oddziaływanie pomiędzy eterem a aminą było korzystne energetycznie. Na podstawie wykresów van't Hoffa, autorzy obliczyli wartości zmiany entalpii dla różnych układów i wykazali, że stabilność kompleksów zmniejszała się wraz ze wzrostem temperatury. Wielkość pierścienia eterów koronowych oraz struktura amin znacząco wpływała na termodynamikę reakcji kompleksowania. Autorzy pracy stwierdzili, że stabilność kompleksów zmniejszała się wraz ze wzrostem rozmiaru pierścienia eteru koronowego, natomiast aminy o prostych łańcuchach alkilowych, tworzyły stabilniejsze kompleksy niż ich rozgałęzione odpowiedniki.

Standardowe spektrometry ruchliwości jonów mogą być wykorzystane również w badaniach, które pozwalają oszacować stałe szybkości reakcji. W badaniach kinetyki procesów jonizacji często wykorzystuje się obszar dryftowy DT IMS. Wynika to z faktu, że w tym obszarze występuje jednorodne pole elektryczne, dzięki czemu czas oddziaływań między jonami a cząsteczkami neutralnymi jest ściśle określony. Wykorzystując obszar dryftowy można badać zarówno procesy tworzenia jak i rozpadu jonów. W artykule Jazana [137] opisano przykład badań, podczas których wprowadzano próbki do obszaru dryftowego wraz z gazem dryftowym. Uzyskano dzięki temu widma czasów dryftu, które zawierały piki odpowiadające określonym rodzajom jonów oraz odcinki ciągłe. Analiza zależności prądu jonowego od czasu prowadzona dla tych odcinków pozwoliła wyznaczyć stałe szybkości reakcji. Pomiary przeprowadzono dla metyloizobutyloketonu, 2,4-dimetylopirydyny oraz dimetylofosfonianu metylu. Otrzymane stałe szybkości mieściły się w zakresie od $0,25 \cdot 10^{-9}$ do $0,86 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$. W porównaniu ze stałymi obliczonymi teoretycznie lub zmierzonymi za pomocą układu SIFT (patrz 1.2.3.4), są to stosunkowo niskie wartości. Należy jednak zauważyć, że wykorzystane dane pomiarowe dotyczą jonizacji pod ciśnieniem atmosferycznym przy zastosowaniu gazów z określoną zawartością pary wodnej. Z tego powodu uzyskane stałe szybkości reakcji pozwalają dokładniej określić możliwą do osiągnięcia praktyczną czułość detekcji dla danej substancji. Porównanie teoretycznych i doświadczalnych wartości stałych szybkości reakcji przekazania protonu zawarto również w pracy Valadbeigiego [138]. Badania doświadczalne obejmowały reakcje przeniesienia

protonu z jonów hydroniowych, protonowanego acetonu i protonowanej trimetyloaminy, na 2,4-dimetylopirydynę. Dane doświadczalne porównano z wynikami obliczeń prowadzonych w oparciu o model średniej orientacji dipola (patrz 1.2.3.2), dla którego przyjęto wartości polaryzowalności i momentu dipolowego oszacowane metodami modelowania molekularnego. Wyniki doświadczalne wyraźnie różniły się od przewidywań teoretycznych. Obszerą analizę termodynamiczną kinetyki tworzenia dimerów zawarto w pracy [139]. Wykazano, że zwiększenie stopnia uwodnienia jonów reakcyjnych znacząco wpływa na zwiększenie energii aktywacji. Autorzy artykułu sugerują, że jest to powodem otrzymywania w doświadczeniach niższych stałych szybkości reakcji w porównaniu z wartościami teoretycznymi. Badania, z uwagi na uwzględniony wpływ wilgotności gazu, pozwoliły lepiej wyjaśnić różnice pomiędzy wynikami eksperymentalnymi i teoretycznymi oraz podkreśliły znaczenie hydratacji w reakcjach jonowo-cząsteczkowych zachodzących w warunkach normalnych. Praktycznie obserwowana stała szybkości reakcji jest „uśrednionym” wynikiem reakcji zachodzących dla jonów o różnym stopniu uwodnienia. Autorzy pracy [139] wprowadzili dla tego parametru nazwę „całkowita stała szybkości reakcji” (ang. *overall reaction rate constant*). W dalszej części rozprawy przyjęto termin „efektywna stała szybkości reakcji”. Wydaje się, że odpowiada on skomplikowanemu charakterowi procesów jonizacji zachodzących w gazie.

Łatwo można zauważyć, że dominującą rolę w badaniach nad zastosowaniem detektorów IMS do wyznaczania parametrów termodynamicznych i stałych kinetycznych ma grupa badaczy związanych z prof. Mahmoudem Tabrizchim. Wartość ich prac polega przede wszystkim na wyjaśnieniu skomplikowanych zależności ilościowych obserwowanych w badaniach kalibracyjnych.

Rozważania dotyczące kinetyki reakcji wychwytu elektronów przedstawione zostały w pracy [140]. Badania widm czasów dryftu prowadzone były za pomocą DT IMS przy wprowadzaniu próbki do gazu dryftowego, co pozwoliło autorom określić parametry kinetyczne dla procesów jonizacji próbki. W czasie pomiarów wprowadzano próbkę chloroformu lub czterochlorometanu do gazu dryftowego, gdzie elektrony poruszające się w przeciwnym kierunku do strumienia tego gazu, oddziaływały z molekułami próbki, tworząc aniony. Czulość detekcji dla badanych substancji określona była stałą szybkości wychwytu elektronów. Jej wartości dla CHCl_3 oraz CCl_4 mieściły się w zakresie od $0,79 \cdot 10^{-8}$

do $5,02 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Badania dotyczące kinetyki reakcji wychwytu elektronów przedstawione zostały również w pracy [141], gdzie autorzy do swoich eksperymentów wykorzystali mieszaninę tlenu i azotu. Wyniki ich eksperymentów wykazały, że wartości stałej szybkości reakcji są zależne od stosunku pola elektrycznego i gęstości gazu oraz od stężenia tlenu w gazie. Wyznaczone stałe szybkości dla procesu trójciałowego w temperaturze pokojowej wynosiły od $2,3 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$ dla niskich stężeń do $4,5 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$ przy wyższych stężeniach tlenu. Takie wyniki mają istotne znaczenie w badaniach zjawisk atmosferycznych, gdzie proces wychwytu elektronów odgrywa kluczową rolę w neutralizowaniu ładunków.

Interesującym zagadnieniem z punktu widzenia teorii reakcji jonowo-cząsteczkowych jest domieszkowanie gazów w IMS. Badania dotyczące procesów jonizacji próbki w mieszaninach wieloskładnikowych prowadzonych dla trzech różnych par dopant/badana substancja, przedstawiono w pracy [142]. Dokładne badania ilościowe pokazały, że w wielu wypadkach wielkość sygnału analitycznego zależy od obecności i stężenia dopanta. Na przykład, jeśli detekcja eteru metyloowo-tert-butyloвого prowadzona była w obecności domieszki acetonowej, to wzrost stężenia dopanta powodował obniżenie wartości sygnału generowanego przez cząsteczki badanej substancji. W wielu przypadkach obserwuje się efekt niezależności wielkości pików jonów dimerowych od obecności domieszki. Autorzy pracy [143] przeprowadzili pomiary dla wybranych par substancja/dopant. Zaobserwowali, że stosowanie wyższych ketonów jako domieszek nie wpływa na sygnał jonów dimerowych. Wyjaśnienie tego zjawiska może zostać przeprowadzone w oparciu o rozważania kinetyki reakcji. Analiza bilansu reakcji pokazała, że obserwowane stałe kinetyczne dla reakcji protonowania są proporcjonalne do ruchliwości jonów powodujących jonizację.

Wyniki badań uzyskane za pomocą spektrometrów ruchliwości jonów mają istotne znaczenie w zrozumieniu mechanizmów reakcji jonizacji zachodzących w fazie gazowej. Znajomość parametrów kinetycznych i termodynamicznych umożliwia lepszą kontrolę nad procesami jonizacji zachodzącymi w spektrometrach ruchliwości jonów. Konieczne jest również prowadzenie odpowiednio przemyślanych badań doświadczalnych. Badania z zakresu kinetyki i termodynamiki procesów tworzenia i rozpadu jonów stanowią przedmiot części doświadczalnej niniejszej pracy.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Cel i zakres pracy

Głównym celem niniejszej pracy doktorskiej było zbadanie procesów jonizacji chemicznej zachodzących w gazach za pomocą spektrometru ruchliwości jonów z komorą dryftową, w tym określenie parametrów kinetycznych i termodynamicznych. Dysertacja zawiera zarówno eksperymentalną, jak i teoretyczną analizę procesów jonizacji chemicznej w IMS.

Zakres pracy obejmuje:

- badanie wpływu wilgotności na efektywność procesów jonizacji wybranych substancji organicznych,
- wyznaczenie stałych szybkości reakcji przeniesienia protonu dla wybranych substancji chemicznych,
- analizę procesów tworzenia i rozpadu zlepków jonowych, ze szczególnym uwzględnieniem jonów chlorkowych oraz jonów uwodnionych,
- oszacowanie wartości stałych równowagi i entalpii procesu tworzenia zlepków jonowych zawierających jon chlorkowy,
- wyznaczenie wartości ruchliwości zredukowanej małych jonów o różnym stopniu uwodnienia i opracowanie modelu pozwalającego na estymację wilgotności na podstawie zmierzonych wartości ruchliwości,
- eksperymentalną analizę procesów wychwytu elektronów, ze szczególnym naciskiem na wyznaczenie stałych szybkości wychwytu dla wybranych substancji halogenopochodnych.

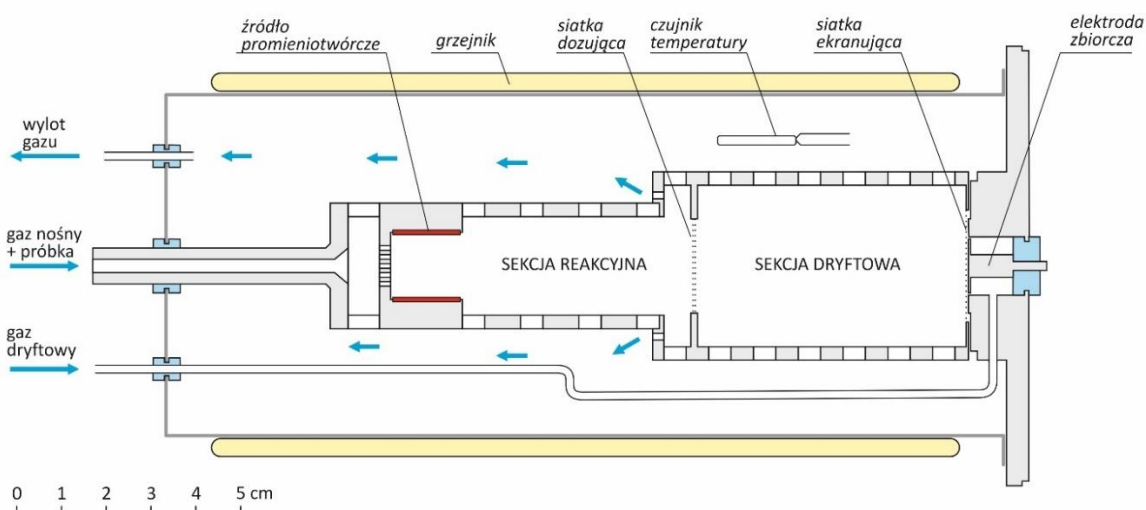
Część doświadczalna dysertacji posiada klasyczny układ przyjęty dla opisu badań w chemii analitycznej. Część rozdziału dotyczącego materiałów i aparatury pomiarowej zawiera opis detektora stosowanego w badaniach oraz układu do wytwarzania mieszanin gazowych. Ponadto w tej części pracy znalazły się informacje na temat wykorzystanych gazów, odczynników i wzorców emisyjnych. W rozdziale opisano również metodę wyznaczania stężeń oraz bilans przepływów. Z uwagi na duży poziom złożoności opisu wyników badań,

każdy z podrozdziałów w części eksperymentalnej został dodatkowo podzielony na metodykę badań oraz omówienie wyników wraz z dyskusją.

2.2. Materiały i aparatura pomiarowa

2.2.1. Detektor stosowany w badaniach

W badaniach prowadzonych w ramach realizacji pracy doktorskiej wykorzystano klasyczny spektrometr ruchliwości jonów z komorą dryftową (rysunek 12). Zasada działania tego typu detektora została opisana w rozdziale 1.1. Przyrząd został skonstruowany w Wojskowej Akademii Technicznej w 1989 r. i istotnie zmodyfikowany w roku 2018.



Rys. 12. Schemat detektora DT IMS stosowanego w badaniach [144].

Detektor zbudowany jest z zestawu pierścieni wykonanych ze stali nierdzewnej, rozdzielanych izolatorami szklanymi. Długość sekcji reakcyjnej wynosi 5,7 cm, a sekcji dryftowej 6,1 cm. Średnice tych sekcji wynoszą odpowiednio 2,2 cm i 3,6 cm. Średnica elektrody zbiorczej wynosi 1,2 cm. Detektor wyposażony jest w źródło promieniotwórcze ^{63}Ni o aktywności 300 MBq. Jony wstrzykiwane są do sekcji dryftowej za pomocą siatki dozującej typu Bradbury-Nielsena, której elektrody wykonane są z folii molibdenowej o grubości 20 μm . Elektrody siatki rozdzielone są płytką mikową o grubości 100 μm .

Odległość między środkami elektrod siatki wynosi 1 mm. Gaz nośny wraz z badaną substancją wprowadzany jest do obszaru źródła jonizacji, natomiast gaz dryftowy wpływa do detektora od strony elektrody zbiorczej. W trakcie prowadzenia badań typowe wartości natężenia przepływu gazu nośnego i dryftowego były jednakowe i wynosiły $0,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Temperatura pracy DT IMS mieści się w zakresie od 308 do 378 K, natomiast wygrzewanie prowadzone jest przeważnie w temperaturze 398 K. Moc elementu grzejnego stosowanego do podgrzewania detektora wynosi 190 W. Detektor pracuje pod ciśnieniem atmosferycznym. Typowa wartość natężenia pola elektrycznego w sekcji dryftowej wynosi $250 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. Detektor IMS może pracować w trybie dodatnim oraz ujemnym. Wartość rozdzielcza spektrometru wynosi ok. 50.

Detektor IMS współpracuje z zestawem urządzeń elektronicznych, w tym wzmacniaczem elektrometrycznym, generatorem impulsów dozujących oraz regulatorem temperatury typu PID. Wzmocnienie elektrometru wynosi $1 - 20 \text{ V} \cdot \text{nA}^{-1}$, a jego stała czasowa jest rzędu $10 \mu\text{s}$. Czas powtarzania impulsów dozujących o amplitudzie $10 - 50 \text{ V}$ wynosi 25 ms , a czas ich trwania mieści się w zakresie od $0,050$ do $1,000 \text{ ms}$. Widma czasów dryftu rejestrowano za pomocą cyfrowego oscyloskopu XDS3062A OWON, podłączonego do komputera. Typowe uśrednianie sygnału wynosiło 64 lub 128. Wysokie napięcie do elektrod detektora dostarczane było z zasilacza Kiethley 2290E-5.

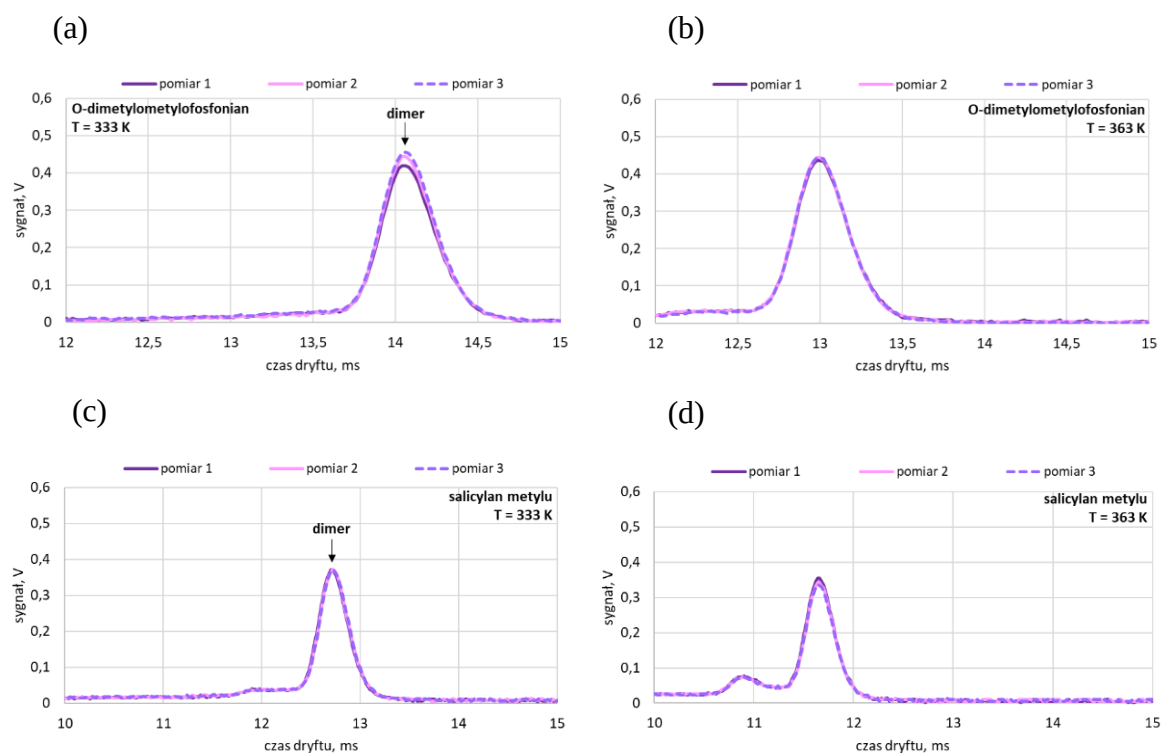
Identyfikacja produktów jonowych, a także precyzyjne badania ruchliwości wymagają przeprowadzenia kalibracji detektora. Procedura ta polega na wyznaczeniu stałej spektrometru A_{DTIMS} w wyrażeniu opisującym zależność między czasem dryftu t_d , a ruchliwością zredukowaną K_0 :

$$K_0 = A_{DTIMS} \frac{273.15 p}{1013.25 T} \frac{1}{(t_d - 0,50 t_g) HT} \quad (89)$$

gdzie t_g oznacza czas otwarcia siatki dozującej (czas dozowania), a HT wysokie napięcie. Stała spektrometru jest wartością charakterystyczną dla danego detektora. Jej wartość zależy od długości drogi dryftu oraz parametrów dzielnika napięcia określającego rozkład potencjału na elektrodach detektora.

Spektrometr ruchliwości jonów wykorzystywany w badaniach kalibrowany był wielokrotnie. Ostatnie kalibracja (styczeń 2021 r.) przeprowadzona została z użyciem dwóch substancji

wzorcowych (kalibrantów), tj. metylofosfonianu dimetylu (DMMP) dla trybu dodatniego i salicylanu metylu dla trybu ujemnego. Referencyjne wartości ruchliwości zredukowanych tych substancji K_{0ref} wynoszą $1,40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ dla DMMP i $1,56 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ dla MS [145,146]. Pomiary kalibracyjne przeprowadzono dla suchego powietrza ($C_{H_2O} < 5 \text{ ppm}$) przy ciśnieniu 992,5 hPa i przepływie gazu dryftowego $0,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. Zmierzone widma czasów dryftu dla substancji wzorcowych przedstawiono na rysunku 13, a wartości czasów dryftu i wyznaczonych stałych spektrometru zebrano w tabeli 5.



Rys. 13. Widma czasów dryftu zmierzone dla dimetylofosfonianu (DMMP) w temperaturze 333 K (a), 363 K (b) oraz salicylanu metylu w temperaturze 333 K (c) i 363 K (d).

Tabela 5. Zbiór danych do wyznaczenia stałej spektrometru A_{DTIMS} .

substancja	T, K	numer pomiaru	t_d , ms	A, cm^2
DMMP $K_{0\text{ref}} = 1,40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	333	1	14,05	73,12
		2	14,06	
		3	14,06	
	363	1	12,99	73,64
		2	12,99	
		3	12,99	
MeS $K_{0\text{ref}} = 1,56 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	333	1	12,72	73,69
		2	12,72	
		3	12,72	
	363	1	11,65	73,50
		2	11,65	
		3	11,64	

Wykorzystując powyższe dane oraz zależność opisaną wzorem (89) obliczono stałą spektrometru. Przykładowo w temperaturze 363 K i ciśnieniu 992,5 hPa, czas dryftu dla salicylanu metylu wynosi 11,65 ms. Wzorcowa wartość ruchliwości zredukowanej równa jest $1,56 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [146]. Stała spektrometru A_{DTIMS} obliczona dla wartości napięcia wynoszącej 3000 V i czasu dozowania 0,15 ms jest równa $73,50 \text{ cm}^2$. Wszystkie pomiary zostały wykonane dla typowego natężenia przepływu gazu dryftowego wynoszącego $0,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. W sekcji dryftowej detektora, kierunek przepływu gazu wprowadzanego od strony elektrody zbiorczej jest przeciwny do kierunku ruchu jonów. Ważne jest precyzyjne utrzymywanie wartości przepływu. Przy zmianie tego parametru o $0,1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ wartość A_{DTIMS} zmienia się o około 0,15%. W badaniach procesów wychwytu elektronów przyjęto, że obliczenia prowadzone będą dla stałej spektrometru równej $73,00 \text{ cm}^2$ (przed kalibracją), natomiast w pozostałych eksperymentach dla A_{DTIMS} równej $73,49 \text{ cm}^2$ (wartość średnia wyników pomiarów zamieszczonych w tabeli 5).

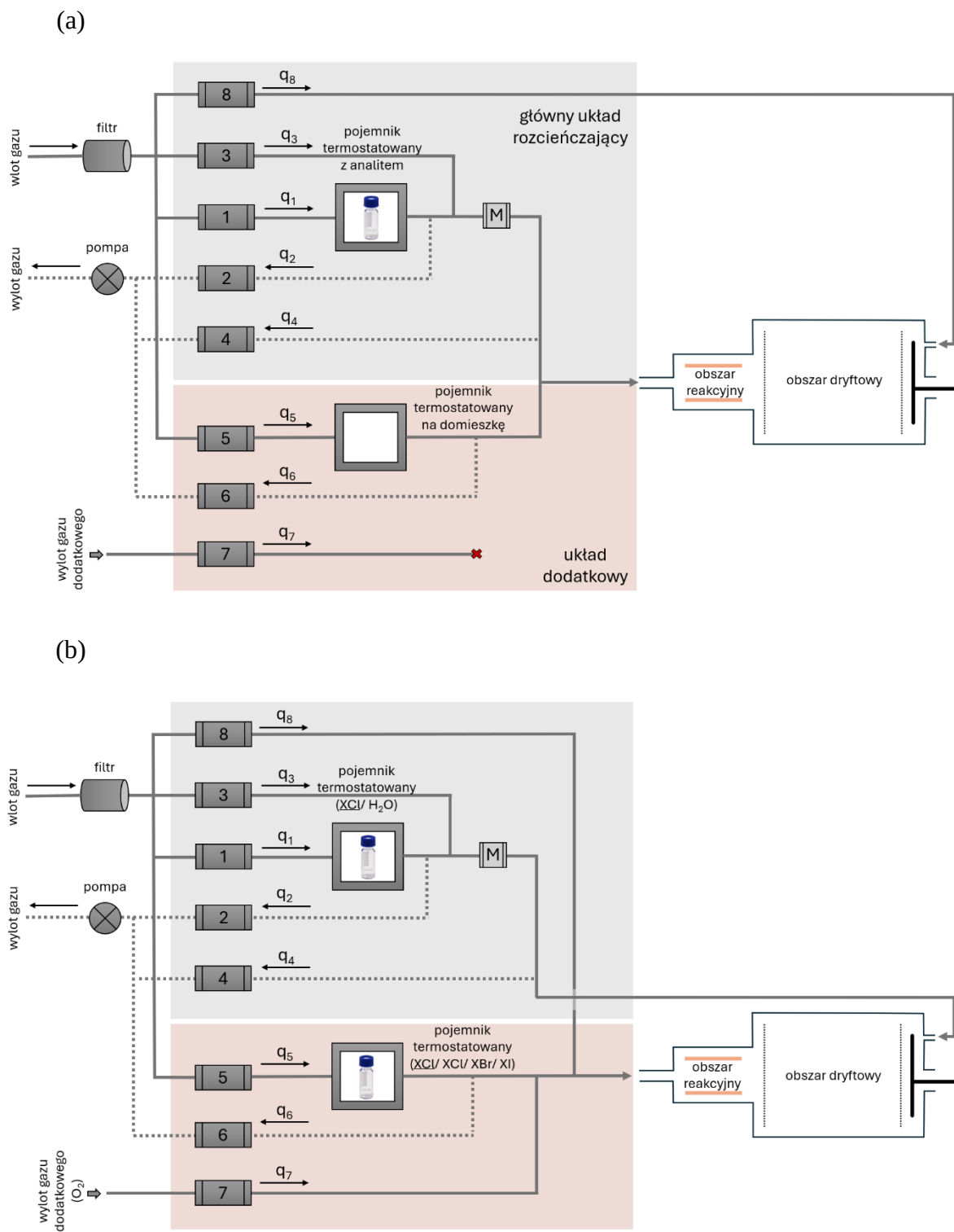
2.2.2. Układ do wytwarzania mieszanin gazowych

W realizacji badań doświadczalnych wykorzystano układ do wytwarzania mieszanin gazowych, który został skonstruowany w Zakładzie Radiometrii i Monitoringu Skażeń (ZMS) WAT (rysunek 14). Za pomocą tego układu możliwe było wytwarzanie mieszanin gazowych o precyzyjnie określonym składzie oraz wprowadzanie ich do detektora.



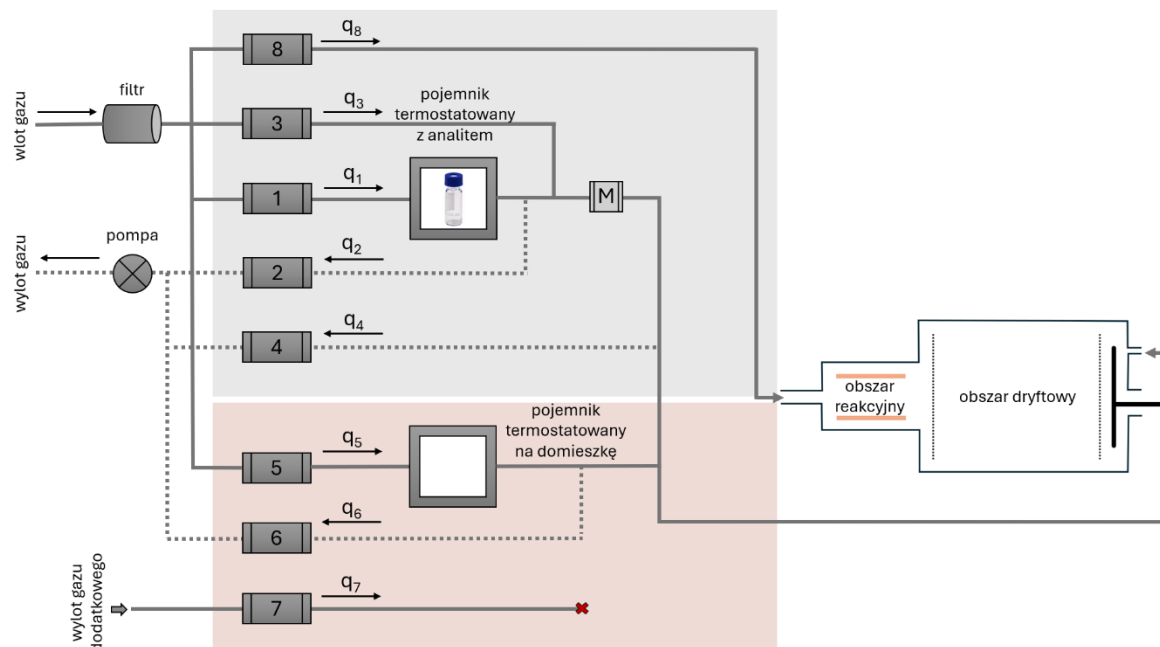
Rys. 14. Układ do wytwarzania mieszanin gazowych.

Typowe pomiary wykonywane przy użyciu układu do wytwarzania mieszanin gazowych polegały na generowaniu mieszaniny gazowej zawierającej jeden aktywny składnik o kontrolowanym stężeniu. Ponadto, możliwe było wykorzystanie układu do pomiarów polegających na dodawaniu par kolejnej substancji lub dodatkowego gazu. Schematy połączeń gazowych dla poszczególnych eksperymentów przedstawiono na rysunku 15 (a-c).



Rys. 15. Schemat układu do wytwarzania mieszanin gazowych. Podstawowa konfiguracja układu (a) i układ do badań wpływu procesu tworzenia zlepków jonowych na ruchliwość jonów (b).

(c)



Rys. 15 cd. Schemat układu do wytwarzania mieszanin gazowych. Układ do badania procesu wychwytu elektronów (c).

Schemat połączeń gazowych dla podstawowej konfiguracji generatora mieszanin gazowych przedstawiono na rys 15a. Generator składa się z głównego układu rozcieńczającego i układu dodatkowego. Obie części zawierają termostatowane pojemniki, w których umieszcza się odpowiednio źródła par badanej substancji i domieszki. W skład głównego układu rozcieńczającego wchodzi pięć regulatorów przepływu masowego typu Brooks (SLA5850 oraz GFA40) z modułami kontrolnymi typu 0254. Regulatory oznaczone numerami od 1 do 4 tworzą układ pojedynczego rozcieńczania, natomiast regulator 8 służy do wprowadzania gazu dryftowego do detektora IMS. W części prowadzonych eksperymentów wykorzystywano jedynie główny układ rozcieńczający, m.in. do wykonania prostych pomiarów ruchliwości. W skład układu dodatkowego będącego częścią podstawowej konfiguracji generatora mieszanin gazowych wchodzi 3 regulatory typu Brooks (SLA5850 oraz GFA40). Dwa z nich (5 i 6) odpowiadają za wprowadzanie do gazu nośnego par domieszki o ściśle określonym stężeniu. W ten sposób do układu wprowadzana była np. para wodna. Trzeci regulator, oznaczony numerem 7, służył do wprowadzenia do IMS innego,

dotatkowego gazu z butli. Układ w konfiguracji podstawowej (rysunek 15a) wykorzystywany był do badań kinetyki procesu jonizacji i wpływu wilgotności na jego efektywność.

Poza układem w konfiguracji podstawowej w badaniach stosowano modyfikacje generatora mieszanin gazowych przystosowane do prowadzenia określonych pomiarów. Schematy zmodyfikowanych połączeń gazowych przedstawiono na rysunkach 15b i 15c. Informacje o przeznaczeniu poszczególnych układów zestawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Rodzaje wykonywanych badań i odpowiadające im wersje struktury generatora mieszanin gazowych.

rodzaj badań	badania procesów jonizacji w modzie dodatnim	analiza procesów tworzenia zlepków zawierających jon chlorkowy	termodynamika procesów tworzenia i rozpadu jonów uwodnionych	badania procesów wychwytu elektronów
opis badań	p. 3.3	p. 3.4.1	p. 3.4.2	p. 3.5
wersja układu generatora	rys. 15a	rys. 15b	rys. 15b	rys. 15c
wprowadzanie próbki	z gazem nośnym	z gazem nośnym oraz dryftowym	z gazem nośnym	z gazem dryftowym
wprowadzanie domieszki	H ₂ O z gazem nośnym	nie dotyczy	H ₂ O z gazem nośnym	nie dotyczy
gaz nośny	powietrze	azot	azot/powietrze	azot
gaz dryftowy	powietrze	azot	azot/powietrze	azot

Schemat połączeń gazowych wykorzystywanych w badaniach procesów tworzenia zlepków zawierających jon Cl⁻ przedstawiono na rysunku 15b. W obu termostatowanych pojemnikach umieszczano źródła par chlorku benzylu lub chlorobenzenu. Dla tych eksperymentów wykorzystywano dwa układy rozcieńczające, główny oraz dodatkowy. Układ w konfiguracji 15b stosowano również do badań termodynamiki procesów tworzenia i rozpadu jonów uwodnionych. W przypadku badań wykonywanych dla jonów hydroniowych i amoniowych gaz nośny nie zawierał żadnych domieszek. Tlen niezbędny do wytworzenia jonów tlenowych wprowadzano za pomocą regulatora oznaczonego numerem 7. Jony halogenkowe

generowane były z wykorzystaniem odpowiednich halogenopochodnych. Substancje stosowane do tego celu (chlorek benzylu, 1-bromoheksan i 1-jodobutan), były wprowadzane do gazu ze wzorców permeacyjnych umieszczonych w termostatowanym naczyniu, będącym częścią układu dodatkowego. Źródłem pary wodnej było otwarta fiolka lub naczynko wagowe zawierające destylowaną wodę. Stężenie pary wodnej regulowano za pomocą głównego układu rozcieńczającego.

Badania procesów wychwytu elektronów przeprowadzono za pomocą układu zilustrowanego na rys 15c. Wykorzystano jeden termostatowany pojemnik z głównego układu rozcieńczającego. Umieszczano w nim źródła par chlorku benzylu, chlorobenzenu lub chlorku benzalu. Regulator 8 służył do wprowadzania gazu nośnego do detektora IMS.

W układzie generatora zastosowano aż 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 przepływów. W praktyce ustawienia poszczególnych przepływów odbywają się na podstawie obliczeń wykonywanych za pomocą specjalnego programu komputerowego. Metody obliczania stężeń i opis sposobu sterowania układem generatora mieszanin gazowych zamieszczono w p. 2.2.5.

2.2.3. Gazy i odczynniki

W badaniach wykonanych podczas realizacji pracy doktorskiej wykorzystano substancje chemiczne, które zostały wytypowane na podstawie przeglądu literatury, dotyczącej badań jonizacji chemicznej za pomocą spektrometrów ruchliwości jonów oraz podobnych technik wykorzystujących proces jonizacji w fazie gazowej. Warunkiem koniecznym do zastosowania substancji w badaniach, była zdolność cząsteczek tego związku do jonizacji w trybie dodatnim i/lub ujemnym. Właściwości fizykochemiczne wszystkich wybranych substancji zostały zestawione w tabeli 7.

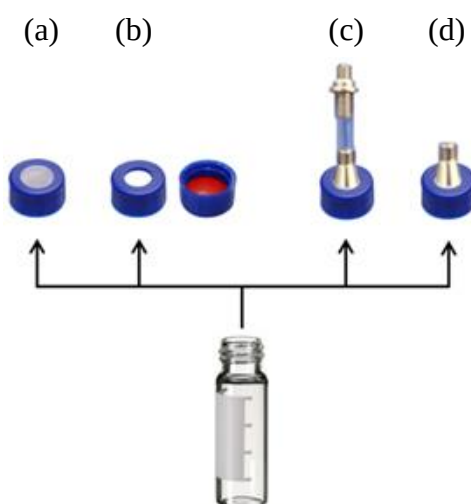
Tabela 7. Właściwości fizykochemiczne wszystkich analizowanych substancji [62].

związek chemiczny	wzór sumaryczny	masa molowa, g·mol ⁻¹	temperatura wrzenia, K	numer CAS
chlorek benzylu	C ₇ H ₇ Cl	126,58	452,15	100-44-7
chlorek benzalu	C ₇ H ₆ Cl ₂	161,03	450,30	98-87-3
1-bromoheksan	C ₆ H ₁₃ Br	165,07	428,50	111-25-1
1-jodobutan	C ₄ H ₉ I	184,02	403,70	542-69-8
metrylofosfonian dimetylu	C ₃ H ₉ O ₃ P	124,08	454,15	756-79-6
salicylan metylu	C ₈ H ₈ O ₃	152,15	495,20	119-36-8
eter metylowy glikolu dipropylenowego	C ₇ H ₁₆ O ₃	148,20	463,15	34590-94-8
chlorobenzen	C ₆ H ₅ Cl	112,50	404,90	108-90-7
p-ksylen	C ₈ H ₁₀	106,17	411,15	106-42-3
toluen	C ₇ H ₈	92,140	383,80	108-88-3
2-pentanon	C ₅ H ₁₀ O	86,130	375,20	107-87-9

W zależności od celu pomiarów, stosowano dwa gazy nośne: powietrze lub azot. Powietrze było doprowadzane do układu za pomocą sprężarki (AGA Labor/Jun-Air). Podczas badań używano również sprężonego azotu z butli (czystość 99,999% obj., MULTAX s.c.) o zawartości pary wodnej równej 0,9 ppm lub z generatora (Claind, NiGen HF-1). Tlen niezbędny do wytworzenia jonów tlenowych, dodawano z butli (czystość 99,999% obj., MULTAX s.c.). W celu oczyszczenia i wyeliminowania resztkowej zawartości pary wodnej w gazach stosowano sita molekularne o średnicy porów 1,0 nm (Merck) umieszczone w hermetycznych pojemnikach o pojemności 2000 cm³. Stężenie pary wodnej w gazie wprowadzanym do spektrometru ruchliwości jonów było kontrolowane za pomocą jednokanałowego higrometru dew. IQ (Baker Hughes, GE) wyposażonego w cienkowarstwowy czujnik z tlenku glinu. Przyrząd umożliwił kontrolę warunków pracy panujących w detektorze IMS.

2.2.4. Wzorce emisyjne

Do generowania par badanych substancji wykorzystano wzorce permeacyjne. Były to szklane fiołki zamykane korkiem. Każda fiołka wypełniona była niewielką ilością (około 1 cm³) badanej substancji. Gdy emisja substancji była zbyt mała i nie pozwalała na przeprowadzenie pomiarów w dynamicznym zakresie detektora, stosowano otwarte fiołki lub zwiększano ich ilość w termostatowanym pojemniku. Stosowano trzy rodzaje wzorców permeacyjnych (rysunek 16). Dwa z nich różniły się membraną, natomiast jeden zawierał rurkę permeacyjną. Wykorzystano również inny rodzaj wzorca z końcówką dyfuzyjną.



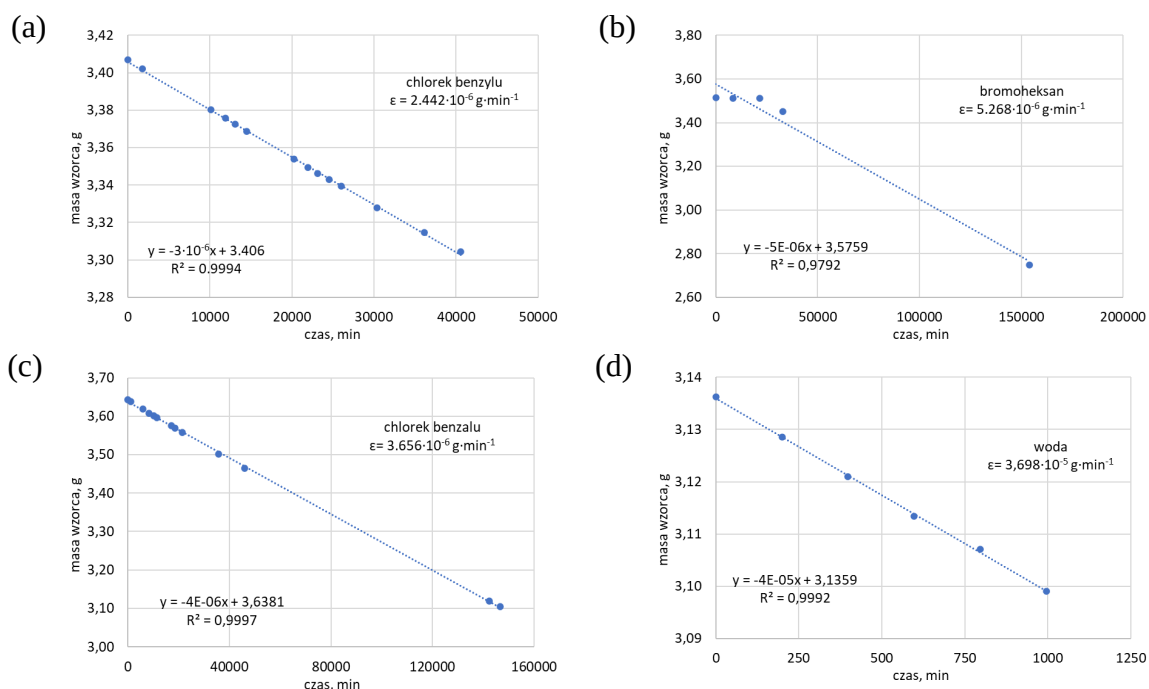
Rys. 16. Wzorce permeacyjne (a-c) oraz wzorzec dyfuzyjny (d).

Wzorce (a) oraz (b) składały się z fiołki zamkniętej korkiem z membraną odpowiednio z kauczuku silikonowego oraz silikonowo-teflonową. Membrany tego typu są trwałe i charakteryzują się niską reaktywnością. Wybrany związek chemiczny przenika przez septę lub rurkę (wzorzec (c)) ze stałą szybkością, charakterystyczną dla danej temperatury [147]. Wzorzec (d) został wykonany tak, aby umożliwić proces dyfuzji par badanej substancji przez metalową końcówkę dyfuzyjną. W całym okresie badań wzorce (a-d) umieszczone były w cieplarni DH3600BII (Adverti) w temperaturze 35°C. Zapewniło to stabilną emisję. Z reguły taka sama temperatura była utrzymywana w termostatowanym pojemniku podczas pomiarów.

Przed użyciem wzorca permeacyjnego w pomiarach, przeprowadzano ich kalibrację. Proces kalibracji wzorców polegał na systematycznym dokonywaniu pomiarów masy wzorca z substancją za pomocą wagi analitycznej, notując datę i godzinę pomiaru. Emisję obliczano według wzoru:

$$\varepsilon = \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad (90)$$

Na podstawie różnicy masy Δm oraz czasu, który upłynął pomiędzy kolejnymi pomiarami Δt , wyznaczano emisję dla poszczególnych wzorców substancji. Dla każdej substancji sporządzano co najmniej 3 wzorce przed serią badań eksperymentalnych. Czas przez jaki kalibrowano wzorec zależał od rodzaju substancji oraz użytej membrany i wynosił nie mniej niż 3 dni. Do badań ilościowych używano tylko tych wzorców, których emisja była stabilna w czasie. Para wodna była wytwarzana przez odparowanie niewielkich ilości wody z otwartych fiolek lub z naczynek wagowych, zawierających 1 do 3 cm³ wody destylowanej. Wzorce te wykazywały stabilną emisję po kilku godzinach. Przykładowe zależności ubytku masy w czasie przedstawiono na rysunku 17.



Rys. 17. Zależności ubytku masy w czasie dla źródeł permeacyjnych chlorku benzylu (a), bromoheksanu (b), chlorku benzalu (c) oraz wody (d).

Przykładowe wyniki emisji substancji ze wzorców o różnej budowie pokazano w tabeli 8. Wybrano do tego celu trzy związki: dimetoksypropanol, salicylan metylu oraz chlorek benzylu (BnCl). Największe wartości emisji otrzymano dla otwartych fiolek. Emisja z innych wzorców mieściła się w zakresie od $2,429 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ do $3,937 \cdot 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$. Największą wartość emisji otrzymano dla otwartej fiolki z BnCl, natomiast najmniejszą – dla wzorca salicylanu metylu z membraną silikonowo-teflonową (tabela 8).

Główną wadą metod permeacyjnych jest ograniczony zbiór substancji, które mają tendencję do dyfundowania w taki sposób, aby można było je mierzyć w zakresie dynamicznym detektora IMS. Wartość emisji zależy przede wszystkim od prężności pary i współczynnika dyfuzji danej substancji w membranie.

Tabela 8. Wyniki emisji par substancji ze wzorców o różnej budowie dla dimetoksypropanolu (DPM), salicylanu metylu (MeS) oraz chlorku benzylu (BnCl).

związek chemiczny	nazwa wzorca	opis wzorca	emisja par substancji, $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$
DPM	DPM10	wzorec z membraną silikonowo-teflonową	$3,412 \cdot 10^{-7}$
	DPM11	wzorec z rurką permeacyjną o długości 7 mm	$5,857 \cdot 10^{-7}$
	DPM12	wzorec z membraną z kauczuku silikonowego	$2,414 \cdot 10^{-6}$
	DPM13	wzorec z membraną z kauczuku silikonowego	$2,429 \cdot 10^{-6}$
	DPM14	otwarta fiolka	$6,019 \cdot 10^{-6}$
	DPM15	otwarta fiolka	$5,805 \cdot 10^{-6}$
	DPM16	wzorec z rurką permeacyjną o długości 5 mm	$3,543 \cdot 10^{-7}$
	DPM17	wzorec z końcówką dyfuzyjną	$9,279 \cdot 10^{-7}$
	DPM18	wzorec z rurką permeacyjną o długości 3 mm	$4,800 \cdot 10^{-7}$
MeS	MS20	wzorec z membraną silikonowo-teflonową	$3,937 \cdot 10^{-8}$
	MS21	wzorec z rurką permeacyjną o długości 7 mm	$5,317 \cdot 10^{-7}$
	MS22	wzorec z membraną z kauczuku silikonowego	$1,333 \cdot 10^{-6}$
	MS23	wzorec z membraną z kauczuku silikonowego	$1,361 \cdot 10^{-6}$
	MS24	otwarta fiolka	$2,739 \cdot 10^{-6}$
	MS25	otwarta fiolka	$2,842 \cdot 10^{-6}$
	MS26	wzorec z końcówką dyfuzyjną	$5,271 \cdot 10^{-7}$
BnCl	BnCl1	wzorec z membraną silikonowo-teflonową	$1,241 \cdot 10^{-7}$
	BnCl2	wzorec z membraną z kauczuku silikonowego	$1,337 \cdot 10^{-6}$
	BnCl3	otwarta fiolka	$1,207 \cdot 10^{-6}$

2.2.5. Bilans przepływów oraz metoda wyznaczania stężeń

Schematy wykorzystanych w badaniach eksperymentalnych układów do wytwarzania mieszanin gazowych przedstawiono w rozdziale 2.2.2 na rysunkach 15a, 15b i 15c wraz z krótkimi opisami zasady działania. Gaz doprowadzany do układu rozdziela się na cztery strumienie. Pierwszy z nich q_1 , kierowany jest do pojemnika termostatowanego z badaną substancją. Zastosowane wzorce permeacyjne umożliwiają wytworzenie par substancji chemicznej o stałej dla danych warunków emisji, w wyniku czego możliwe jest określenie stężenia początkowego próbki C_0 :

$$C_0 = \frac{\varepsilon_1}{q_1} \quad (91)$$

Część strumienia o natężeniu q_1 jest wyprowadzana za pomocą pompy próżniowej z układu strumieniem o natężeniu przepływu q_2 . Pozostała część kierowana jest do mieszalnika (komory mieszania). Kolejny strumień q_3 omija pojemnik termostatowany i wpływa bezpośrednio do komory mieszania, rozcieńczając strumień gazu zawierający pary badanej substancji. Po wyjściu z komory mieszania część strumienia gazu jest wyprowadzana z układu strumieniem q_4 , natomiast reszta płynie dalej, w kierunku detektora. Wartości stałe lub zakresy przepływów dla regulatorów oznaczonych na schemacie 15a liczbami od 1 do 7 wynosiły odpowiednio: 190 cm³·min⁻¹ (regulator przepływu masowego nr 1), 10 - 200 cm³·min⁻¹ (regulator 2), 300 - 2000 cm³·min⁻¹ (regulator 3), 100 - 1900 cm³·min⁻¹ (regulator 4), 700 - 1400 cm³·min⁻¹ (regulator 5), 300 - 1300 cm³·min⁻¹ (regulator 6), 5 - 100 cm³·min⁻¹ (regulator 7). Zakres wartości dla regulatora oznaczonego na rysunku 15a symbolem 8 wynosił od 0 do 500 cm³·min⁻¹.

Obliczanie natężenia przepływu wyjściowego q_{out} oraz stężenia próbki na wyjściu układu C_{1out} można przeprowadzić na podstawie wzorów:

$$q_{out} = q_1 - q_2 + q_3 - q_4 \quad (92)$$

$$C_{1out} = C_0 \frac{q_1 - q_2}{q_1 - q_2 + q_3} \frac{q_1 - q_2 + q_3 - q_4}{q_{out}} = R_1 C_0 \quad (93)$$

Współczynnik rozcieńczenia R_I jest równy stosunkowi stężenia próbki na wyjściu z głównego układu rozcieńczającego do stężenia początkowego tej substancji. Przepływ gazu i stężenie próbki wprowadzane do detektora w przypadku, gdy natężenia przepływu q_5 , q_6 i q_7 (rysunek 15a) są równe zero określone są poprzez zależności (92) i (93). Jeśli wykorzystywany jest układ dodatkowy to w bilansie strumieni gazu należy uwzględnić przepływy q_5 , q_6 i q_7 . Wówczas wyrażenia na przepływ wyjściowy i stężenie próbki przyjmą postać:

$$q_{out} = q_1 - q_2 + q_3 - q_4 + q_5 - q_6 + q_7 \quad (94)$$

$$C_{1out} = C_0 \frac{q_1 - q_2}{q_1 - q_2 + q_3} \frac{q_1 - q_2 + q_3 - q_4}{q_1 - q_2 + q_3 - q_4 + q_5 - q_6 + q_7} \quad (95)$$

Jeżeli w termostatowanym pojemniku wchodzącym w skład układu dodatkowego znajduje się wzorzec o emisji ε_2 , to z bilansu przepływów wynika, że stężenie tego składnika jest równe:

$$C_{2out} = \frac{\varepsilon_2}{q_5} \frac{q_5 - q_6}{q_1 - q_2 + q_3 - q_4 + q_5 - q_6 + q_7} \quad (96)$$

Podstawą do obliczeń w badaniach, gdzie wprowadzano gaz dodatkowy był bilans przepływów gazu nośnego w układzie. Stężenie gazu wprowadzanego strumieniem q_7 do układu obliczano na podstawie równania:

$$C_{4out} = C_{04} \frac{q_7}{q_1 - q_2 + q_3 - q_4 + q_5 - q_6 + q_7} \quad (97)$$

Gdzie C_{04} jest stężeniem gazu dodatkowego w butli. Regulator przepływu oznaczony na schemacie 15a numerem 8, odpowiadał za regulację przepływu gazu dryftowego.

W badaniach procesów tworzenia i rozpadu zlepeków jonowych, próbka wprowadzana była jednocześnie z gazem nośnym i dryftowym. Stężenia początkowe badanej substancji zawarte w gazie nośnym i dryftowym wprowadzanej do detektora z układu odpowiednio dodatkowego i głównego, wyznaczone były w oparciu o wartości emisji ich par ε oraz odpowiednie przepływy. Podstawą do obliczeń były dwa wzory:

$$C_{01} = \frac{\varepsilon}{q_5} \quad (98)$$

$$C_{02} = \frac{\varepsilon}{q_1} \quad (99)$$

Wartość przepływu gazu nośnego q_{GN} na wyjściu z dodatkowego układu rozcieńczającego obliczano na podstawie równania:

$$q_{GN} = q_5 - q_6 + q_8 \quad (100)$$

Wartość przepływu gazu dryftowego q_{GD} na wyjściu z głównego układu rozcieńczającego obliczano na podstawie równania:

$$q_{GD} = q_1 - q_2 + q_3 - q_5 \quad (101)$$

Stężenia próbki wykorzystywane były do analizy danych w badaniach ilościowych.

W układzie dodatkowym oraz głównym, stężenie próbki obliczano za pomocą wzorów:

$$C_{CXGN} = C_{01} \left(\frac{q_5 - q_6}{q_5 - q_6 + q_8} \right) \quad (102)$$

$$C_{CXGD} = C_{02} \left(\frac{q_1 - q_2}{q_1 - q_2 + q_3} \right) \quad (103)$$

Gdzie C_{CXGN} oraz C_{CXGD} jest odpowiednio stężeniem badanej substancji w gazie nośnym i dryftowym. W celu uzyskania odpowiedniego stężenia próbki w gazie dryftowym, niezbędne było wykorzystanie jednocześnie dwóch wzorców permeacyjnych. Całkowita emisja była sumą poszczególnych wartości emisji każdego z użytych jednocześnie źródeł.

2.3. Badania procesów jonizacji w trybie dodatnim

Celem badań opisanych w niniejszym rozdziale było poszerzenie wiedzy na temat przebiegu jonizacji wybranych związków organicznych oraz określenie wpływu różnych parametrów, takich jak temperatura i wilgotność na efektywność tych procesów. Przedstawiono analizę procesów jonizacji dla trzech związków chemicznych: toluenu, p-ksylenu oraz 2-pentanonu, opartą na wynikach pomiarów wykonanych przy użyciu spektrometru ruchliwości jonów z komorą dryftową. Podstawowym zadaniem pomiarowym było zarejestrowanie krzywych kalibracyjnych, czyli zależności sygnału analitycznego od stężenia wymienionych substancji chemicznych w różnych warunkach. W tej części pracy przedstawiono również metodę oszacowania stałych szybkości dla reakcji przeniesienia protonu.

2.3.1. Metodyka badań

W badaniach wykorzystano trzy substancje chemiczne: toluen (Poch Basic, 99,5%), p-ksylen (Fluka Analytical, >99%) oraz 2-pentanon (Fluka Analytical, >99%). Substancje różniły się między sobą wartością powinowactwa protonowego. Wartości tego parametru przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Wartości powinowactwa protonowego dla toluenu, p-ksylenu oraz 2-pentanonu.

związek chemiczny	powinowactwo protonowe, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [61]
toluen	784
p-ksylen	794
2-pentanon	833

Wartości emisji tych substancji ze wzorców permeacyjnych, wynosiły odpowiednio $5,91\cdot 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ dla toluenu, $1,69\cdot 10^{-7} \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ dla p-ksylenu oraz $8,81\cdot 10^{-8} \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ dla 2-pentanonu. Jako gaz nośny oraz dryftowy zastosowano powietrze. Schemat połączeń gazowych oraz istotne dane dotyczące prowadzenia badań procesów jonizacji w trybie dodatnim, przedstawiono na rysunkach 15a oraz w tabeli 6.

Podstawowymi danymi pomiarowymi wykorzystywanymi w badaniach były widma czasów dryftu. Zawierały one piki jonów reakcyjnych oraz produktów jonizacji próbki. Miarą

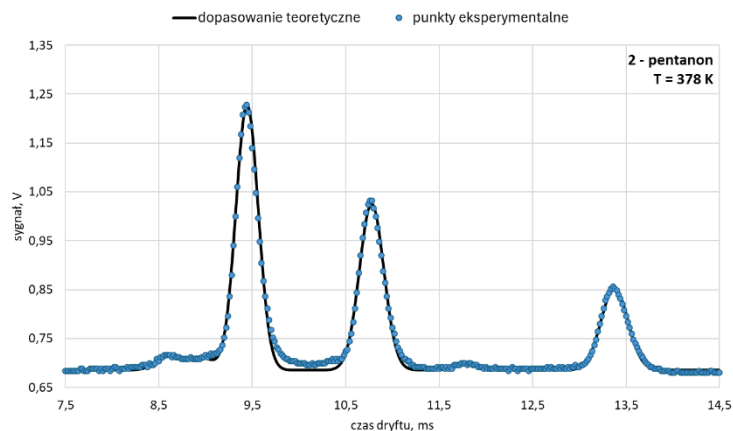
sygnału detektora IMS wykorzystywaną w badaniach ilościowych była powierzchnia pików, która odpowiada ładunkowi elektrycznemu przenoszonemu przez poszczególne rodzaje jonów. Wyznaczanie tej powierzchni odbywało się na dwa sposoby. W większości przypadków wykorzystano całkowanie numeryczne przy użyciu specjalnie opracowanego programu w arkuszu Excel. Każdemu pikowi przypisywano określony zakres czasów dryftu. Ładunek elektryczny Q_i odpowiadający danemu pikowi obliczano jako iloczyn sumy wartości prądu mierzonych w kolejnych próbkowaniach sygnału i okresu próbkowania. W niektórych przypadkach (patrz rysunek 19a), w widmach czasów dryftu obserwowano pokrywanie się pików. Do obliczenia ładunku wykorzystano wówczas metodę dekonwolucji [148], dla której założono, że kształt sygnału generowanego przez poszczególne rodzaje jonów, może być opisany krzywą Gaussa:

$$I(t) = I_0 e^{-B(t-t_d)^2} + I_{t\bar{t}a} \quad (104)$$

We wzorze (104), $I(t)$ oznacza zależny od czasu sygnał (prąd) generowany przez dany rodzaj jonów, I_0 – jest amplitudą sygnału, a t_d czasem dryftu odpowiadającym maksimum pików. $I_{t\bar{t}a}$ oznacza wartość sygnału pochodzącego od tła. Dla określonych przedziałów czasów dryftu, optymalizowano parametry krzywych doświadczalnych, tak aby otrzymać jak najlepsze dopasowanie do widma otrzymanego z eksperymentu. W ten sposób, dla każdego rodzaju jonów wyznaczono wartości parametrów I_0 , t_d , B i $I_{t\bar{t}a}$. Na rysunku 18 przedstawiono wynik przykładowej dekonwolucji. Ładunek przenoszony przez jony i-tego rodzaju można obliczyć ze wzoru wynikającego z właściwości rozkładu normalnego:

$$Q_i = I_{0i} \sqrt{\frac{\pi}{B_i}} = S_{ai} \quad (105)$$

Ładunek ten jest sygnałem analitycznym S_{ai} odpowiadającym ilości jonów i-tego rodzaju. Wartości uzyskane tą metodą wykorzystano do sporządzenia krzywych kalibracyjnych.



Rys. 18. Przykładowe widmo 2-pentanonu po dekonwolucji.

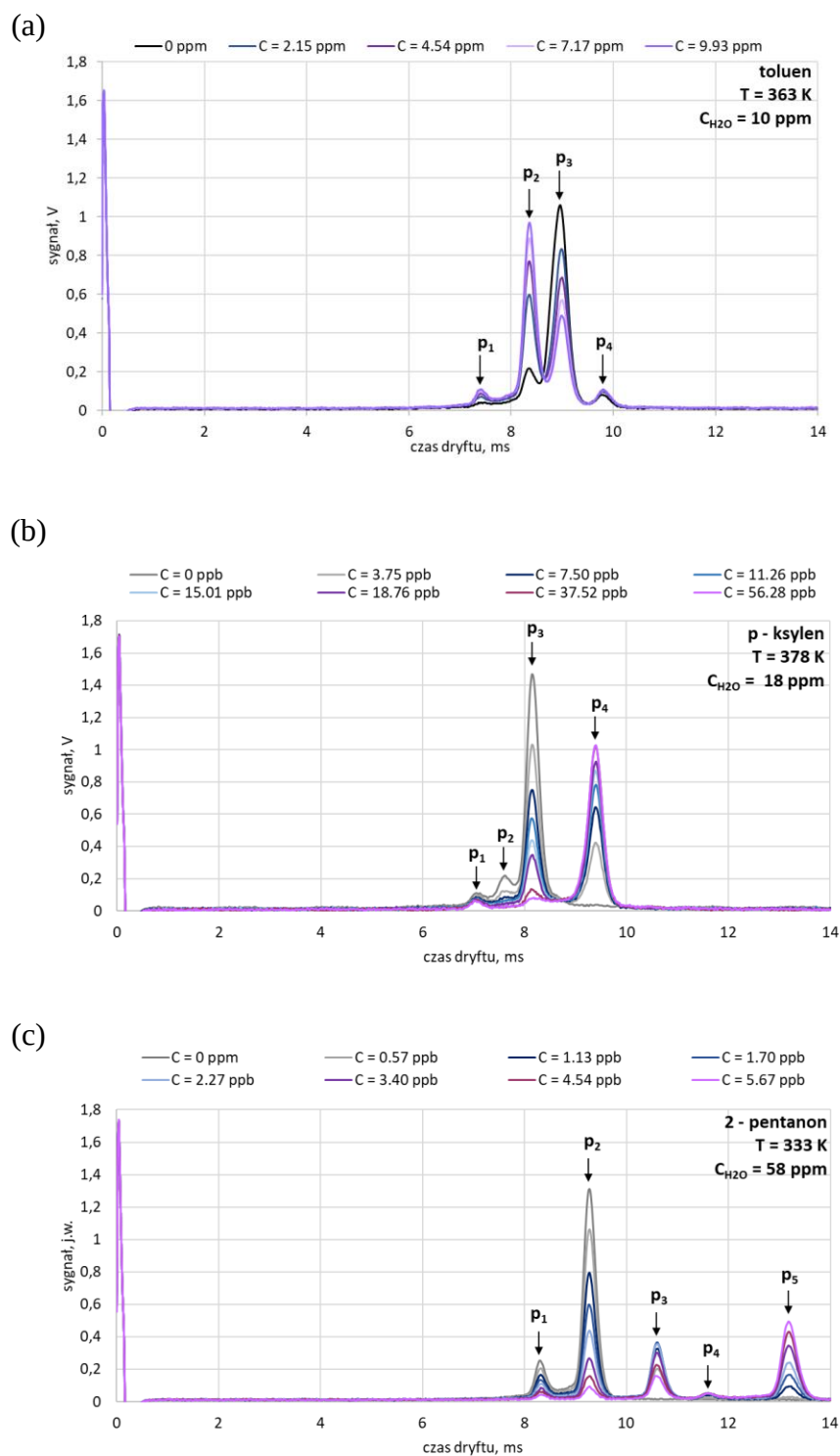
Uzyskane wartości sygnału dla jonów reakcyjnych, zostały użyte do obliczenia czułości s . W tym celu posłużono się wzorem:

$$s = \frac{\Delta S_{ar}}{S_{ar,0} \cdot \Delta C} \cdot 100\% \quad (106)$$

gdzie ΔS_{ar} to różnica powierzchni pików, $S_{ar,0}$ sygnał jonów reakcyjnych przy stężeniu próbek równym 0, natomiast ΔC oznacza przyrost stężenia.

2.3.2. Wyniki badań i dyskusja

Badania przeprowadzono dla trzech substancji chemicznych w dodatnim trybie pracy IMS z użyciem powietrza jako gazu nośnego i dryftowego. Badania wykonano w pięciu temperaturach: 318, 333, 348, 363 oraz 378 K. Zakres stężeń dla toluenu wynosił od 0 do 372 ppb, dla p-ksylenu od 0 do 57 ppb, natomiast dla 2-pentanonu od 0 do ok. 6 ppb. W oparciu o wyniki przeprowadzonych badań stwierdzono, że wszystkie substancje ulegają procesowi jonizacji, na skutek którego powstają protonowane cząsteczki (jony monomerowe). W przypadku 2-pentanonu obserwowane są także jony dimerowe. Przykładowe widma czasów dryftu zmierzone dla analizowanych substancji przedstawiono na rysunku 19. Charakterystyczne czasy dryftu dla jonów podsumowano w tabeli 10.



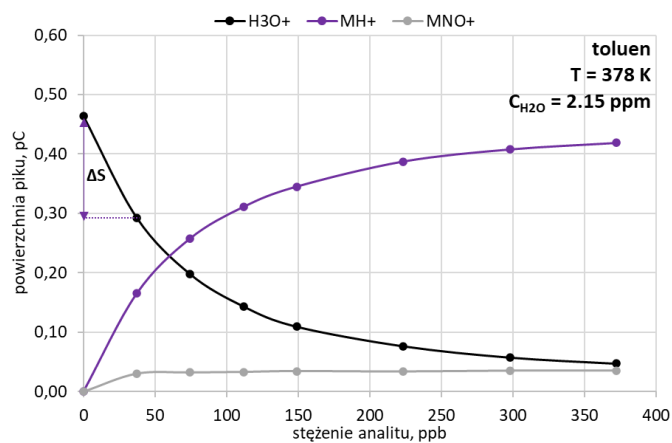
Rys. 19. Widma czasów dryftu zmierzone dla toluenu w temperaturze 363 K (a), dla p-ksylenu w temperaturze 378 K (b) oraz dla 2-pentanonu w temperaturze 333 K (c).

Tabela 10. Identyfikacja jonów w widmach czasów dryftu toluenu, p-ksylenu oraz 2-pentanonu.

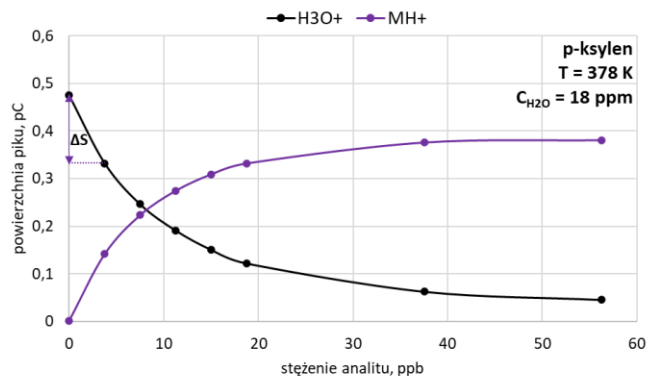
substancja chemiczna	numer pik	czas dryftu, ms	jon
toluen, rys. 19 (a)	p ₁	7,40	NH ₄ ⁺
	p ₂	8,36	H ₃ O ⁺
	p ₃	8,96	MH ⁺
	p ₄	9,80	MNO ⁺
p-ksylen, rys. 19 (b)	p ₁	7,04	NH ₄ ⁺
	p ₂	7,68	NO ⁺
	p ₃	8,14	H ₃ O ⁺
	p ₄	9,40	MH ⁺
2-pentanon, rys. 19 (c)	p ₁	8,30	NH ₄ ⁺
	p ₂	9,26	H ₃ O ⁺
	p ₃	10,6	MH ⁺
	p ₄	11,6	MNH ₄ ⁺
	p ₅	13,2	M ₂ H ⁺

W widmach zmierzonych dla toluenu można zaobserwować 4 charakterystyczne piki. Pierwszy z nich odpowiada jonom amoniowym. Drugi i trzeci pik pochodzi odpowiednio od jonów reakcyjnych oraz protonowanego toluenu. Ostatni sygnał jest zlepkiem cząsteczki toluenu z jonem NO⁺. W widmach zmierzonych dla p-ksylenu widoczne są cztery piki. Pierwszym z nich jest bardzo mało intensywny pik jonów amoniowych. Drugi to pik od jonów NO⁺. Trzeci sygnał odpowiada jonom reakcyjnym, natomiast ostatnim jest pik od protonowanej cząsteczki p-ksylenu. W widmach zmierzonych dla 2-pentanonu widocznych jest pięć charakterystycznych pików. Pierwszym i drugim z nich jest odpowiednio pik jonów amoniowych oraz hydroniowych. Kolejnym jest pik od protonowanego monomeru 2-pentanonu. Przedostatni sygnał pochodzi od zlepka 2-pentanonu z NH₄⁺, natomiast ostatni pik od dimeru 2-pentanonu. Wydajność procesów jonizacji decyduje o kształcie krzywych kalibracyjnych. Na rysunku 20 przedstawiono wybrane zależności dla badanych substancji.

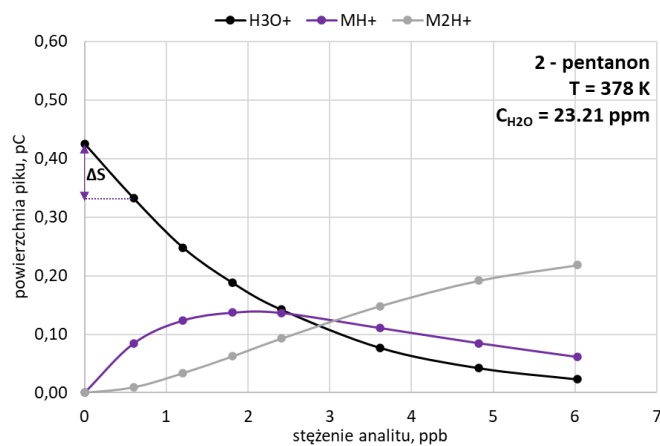
(a)



(b)



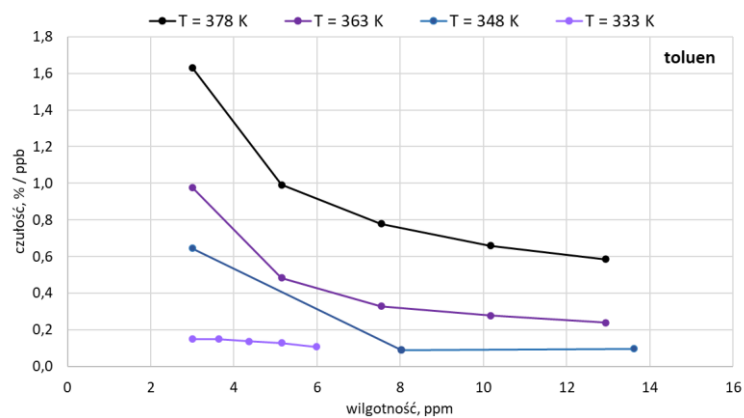
(c)



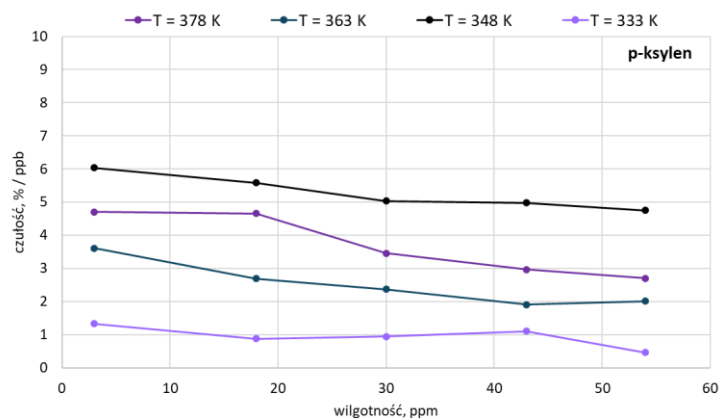
Rys. 20. Krzywe kalibracyjne dla toluenu (a), p-ksylenu (b) oraz 2-pentanonu (c) w temperaturze 378 K.

Krzywe kalibracyjne dla toluenu zostały wyznaczone na podstawie sygnału pochodzącego od jonów reakcyjnych, protonowanej cząsteczki toluenu oraz jonu zlepkowego toluenu z tlenkiem azotu. Dla p-ksylenu analizowano sygnały pochodzące od jonów H_3O^+ oraz MH^+ , zaś dla 2-pentanonu sygnały dla jonów reakcyjnych, protonowanej molekuly oraz dimeru. Analizując wykresy kalibracyjne dla toluenu, p-ksylenu oraz 2-pentanonu można stwierdzić, iż kształt otrzymanych krzywych dla jonów reakcyjnych jest podobny. Jednak określony poziom sygnału osiągany jest dla różnych stężeń. Sygnały protonowanych cząsteczek we wszystkich przypadkach początkowo rosną wraz ze wzrostem stężenia próbki, natomiast dalszy ich przebieg różni się między badanymi związkami. Dla toluenu oraz p-ksylenu przebieg krzywej kalibracyjnej dla MH^+ jest monotonicznie rosnący w badanym zakresie stężeń. Oznacza to, że produkty jonowe zawierające większą ilość cząsteczek próbki nie powstają lub są bardzo niestabilne. W przypadku 2-pentanonu sygnał generowany przez jony MH^+ osiąga maksimum, a następnie maleje, ponieważ jony monomerowe ulegają przemianie w jony dimerowe. Ponadto, dla toluenu obserwuje się jon zlepkowy MNO^+ , którego sygnał w badanych warunkach utrzymuje się na stałym poziomie, gdyż przy względnie niskich stężeniach toluenu wyczerpane zostaje źródło substratu (NO^+) konieczne do generowania tych jonów. W przypadku p-ksylenu sygnały pochodzące od dimerów lub zlepków nie zostały zarejestrowane. Podobne zależności kalibracyjne zmierzono dla wielu temperatur i różnej zawartości pary wodnej. Pozwoliło to na zbadanie zależności czułości (patrz wzór 106) od stężenia pary wodnej. Wykresy ilustrujące tę zależność przedstawiono na rysunku 21.

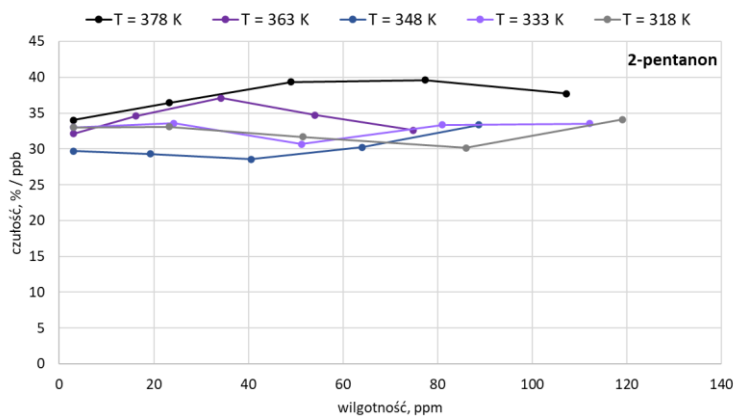
(a)



(b)



(c)



Rys. 21. Zależność czułości od wilgotności dla toluenu (a), p-ksylenu (b) oraz 2-pentanonu (c) w wybranych temperaturach i wilgotnościach.

Analizując wyniki badań wpływu wilgotności na czułość należy zwrócić uwagę na fakt, że zakresy stężeń pary wodnej pokazane na wykresach dla poszczególnych substancji (rysunek 21) są różne. Dla toluenu obserwuje się bardzo wyraźny spadek czułości już przy niewielkich stężeniach pary wodnej. Wartości czułości rosną wraz z temperaturą, ale nawet dla 378 K już przy stężeniu pary wodnej rzędu 15 ppm czułość maleje 2-krotnie w stosunku do warunków, gdzie stężenie wody było minimalne (ok. 3 ppm). Dla ksylenu zakres zmian wilgotności jest ok. 5 razy większy. Pomimo to obserwuje się znacznie mniejszy wpływ stężenia pary wodnej na czułość niż dla toluenu. Dla 2-pentanonu brak jest wyraźnej zależności czułości od stężenia pary wodnej w zakresie od 0 do 100 ppm.

Zakres prowadzonych badań nie był zbyt szeroki. Pomiary wykonano tylko dla trzech związków. Widoczne jest, że w badanych przypadkach wpływ wilgotności na czułość jest tym większy, im niższe jest powinowactwo protonowe badanej substancji.

Oczywiste jest, że różne czułości związane muszą być ze stałymi szybkości reakcji. Budowa spektrometru ruchliwości jonów nie pozwala na dokładne określenie tych stałych. Możliwe jest ich oszacowanie na podstawie rozważań kinetycznych. Dla reakcji przeniesienia protonu do molekuly próbki M proces jonizacji można opisać za pomocą równania reakcji, równania kinetycznego i jego rozwiązania:



$$\frac{d[MH^+]}{dt} = k_{PT}[RH^+][M] = -\frac{d[RH^+]}{dt} \quad (108)$$

$$[RH^+] = [RH^+]_0 \cdot e^{-k_{PT} \cdot [M] \cdot t_r} \quad (109)$$

Gdzie k_{PT} oznacza stałą szybkości reakcji przeniesienia protonu, t_r jest czasem przelotu jonu reakcyjnego przez odcinek drogi l_r na której zachodzi reakcja (107). Jonem RH^+ w tej reakcji jest jon hydroniowy. Przyjęto, że długość sekcji reakcyjnej w której zachodzi efektywna jonizacja wynosi 5,5 cm. Ruchliwość zredukowana jonów hydroniowych wynosi około $2,25 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Obliczone na podstawie wzorów (4) oraz (2) wartości ruchliwości i czasu przelotu, są równe odpowiednio ok. $3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ oraz 0,007 s. Obliczenia przeprowadzono dla temperatury 378 K i natężenia pola elektrycznego równego $250 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. Wyrażenie na sygnał względny można wyznaczyć w oparciu o zależności:

$$\frac{[RH^+]}{[RH^+]_0} = \frac{S_{ar,x}}{S_{ar,0}} = \frac{S_{ar,0} - \Delta S_{ar}}{S_{ar,0}} = e^{-k_{PT} \cdot [M] \cdot t_r} \quad (110)$$

$$\text{sygnał względny} = \frac{\Delta S_{ar}}{S_{ar,0}} = 1 - e^{-k_{PT} \cdot [M] \cdot t_r} \approx k_{PT} [M] t_r \quad (111)$$

gdzie $S_{ar,0}$ jest wartością sygnału od jonów reakcyjnych przy braku próbki, natomiast $S_{ar,x}$ sygnałem przy określonym stężeniu próbki.

Tabela 11. Zbiór danych do wyznaczenia stałej szybkości reakcji.

substancja	C, ppb	$\Delta S_{ar,0}$	$S_{ar,0}$	$\Delta S_{ar,0} / S_{ar,0}$	s, %·ppb ⁻¹	k, cm²s⁻¹
toluen	37	0,18	0,47	0,38	0,013	7,52·10⁻¹¹
p-ksylen	4,0	0,14	0,47	0,30	0,074	5,49·10⁻¹⁰
2-pentanon	0,6	0,09	0,42	0,21	0,360	2,56·10⁻⁹

Do wyznaczenia stałych szybkości reakcji (patrz rozdział 1.2.5) dla toluenu, p-ksylenu oraz 2-pentanonu, wykorzystano zależność (111) oraz dane zawarte w tabeli 11. Oczywiste jest, że wzrostowi czułości odpowiada wzrost wyznaczonych wartości stałej szybkości reakcji przekazania protonu. Stała szybkości dla 2-pentanonu jest ok. 30 razy większa niż dla toluenu. Widoczne tu jest znaczenie wartości powinowactwa protonowego. Dla związków o wyższym powinowactwie protonowym możliwa jest jonizacja cząsteczki próbki przez jony hydroniowe o wyższym stopniu uwodnienia, stąd też efektywna stała szybkości (*ang. overall reaction constant*) jest większa.

Stała szybkości reakcji protonowania 2-pentanonu jest porównywalna z wartościami literaturowymi. Przykładami są eter dietylowy lub pirydyna, dla których stałe szybkości reakcji protonowania wynoszą odpowiednio 2,4·10⁻⁹cm²s⁻¹ oraz 1,7·10⁻⁹cm²s⁻¹ [149, 121]. Przedstawione w rozdziale obliczenia należy traktować jako oszacowanie. Główną przyczyną możliwych niedokładności jest trudny do precyzyjnego określenia czas trwania reakcji t_r .

2.4. Badania procesów tworzenia i rozpadu zlepków jonowych

Badania procesów tworzenia i rozpadu zlepków jonowych z użyciem detektora DT IMS wykonano dla substancji chloroorganicznych solwatujących jon chlorkowy oraz dla zlepków z przyłączonymi molekułami wody. Eksperymenty przeprowadzono z użyciem azotu lub powietrza jako gazu nośnego i dryftowego. Badania wykonano w szerokim zakresie temperatur. Dzięki tym pomiarom uzyskano interesujące wyniki, które pozwoliły na oszacowanie wartości stałej równowagi i entalpii procesu tworzenia zlepków jonowych zawierających jon chlorkowy. Ponadto, w oparciu o dane uzyskane z rozważań termodynamicznych i pomiarów widm czasów dryftu, wyznaczono ruchliwości zredukowane małych jonów o określonym stopniu uwodnienia.

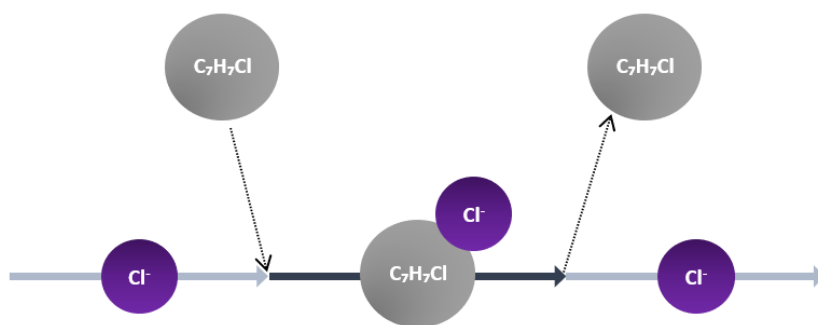
2.4.1. Analiza procesów tworzenia zlepków zawierających jon chlorkowy

Przedmiotem badań opisywanych w tym podrozdziale są procesy tworzenia zlepków zawierających jon chlorkowy, zachodzące w trakcie ruchu jonów w sekcji dryftowej. Założono, że wszystkie opisywane reakcje zachodzą w warunkach równowagi termodynamicznej. Podstawową metodą eksperymentalną wykorzystaną w tych doświadczeniach było wprowadzanie próbki z gazem nośnym oraz dryftowym. Większość rozważań w tej części pracy została poświęcona opisowi metody oszacowania wartości stałej wychwytu elektronów oraz stałej równowagi procesu tworzenia zlepków jonowych.

2.4.1.1. Metodyka badań

Do przeprowadzenia badań wykorzystano obszar dryftowy detektora DT IMS, pracującego w trybie ujemnym. Zaletą prowadzenia badań z wykorzystaniem komory dryftowej jest fakt, że w tym obszarze występuje jednorodne pole elektryczne, dzięki czemu czas oddziaływań między jonami a cząsteczkami neutralnymi jest ściśle określony. Wszystkie pomiary wykonano dla czasu otwarcia siatki równego 0,15 ms, przy natężeniu pola elektrycznego w sekcji dryftowej wynoszącym $251 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. Zakres temperatur, w których wykonane zostały pomiary wynosił od 318 do 363 K. Jako substancje analizowane wybrano chlorek benzylu (Sigma Aldrich, 99%) oraz chlorobenzen (Acros Organics, 99,8%).

Pary analizowanej substancji wprowadzane były zarówno z gazem nośnym jak i dryftowym (rysunek 15b). Jony chlorkowe wytwarzane były w wyniku dysocyjacyjnego wychwyty elektronów zachodzącego w sekcji reakcyjnej. Stężenie próbki w gazie nośnym było stałe i na tyle wysokie, aby wszystkie elektrony w sekcji reakcyjnej wzięły udział w wychwycie dysocyjacyjnym prowadzącym do utworzenia jonów chlorkowych. W sekcji dryftowej jony chlorkowe tworzyły zlepkki z cząsteczkami badanej substancji. Jej stężenie w gazie wprowadzanym do sekcji dryftowej było zmienne. Badana substancja spełniała więc dwie role. Była wykorzystywana do produkcji jonów chlorkowych i stanowiła część zlepka jonowego.



Rys. 22. Ilustracja mechanizmu transportu ładunku w gazie z uwzględnieniem procesów tworzenia oraz rozpadu zlepków jonów chlorkowych z cząsteczkami chlorku benzylu.

W prowadzonych badaniach nośnikami ładunku w sekcji dryftowej były jony chlorkowe i zlepkki jonowe tworzone i rozpadające się według mechanizmu pokazanego na rys 22. Przeważnie stabilność zlepków nie jest zbyt wysoka i, zwłaszcza w wyższych temperaturach, ulegają one dysocjacji. Proces tworzenia i rozpadu zlepków w warunkach równowagi, może być opisany za pomocą równania reakcji:



Gdzie k_c jest stałą szybkości reakcji tworzenia zlepków XCl^- , a k_d stałą dysocjacji. Stosunek stałych kinetycznych k_c do k_d oznaczony jest dalej symbolem κ . Niekiedy możliwe jest

tworzenie struktur bardziej złożonych, składających się z jonu chlorkowego i dwóch cząsteczek badanej substancji.

Analiza procesu powstawania i rozpadu zlepków oparta jest na zależnościach między stałymi szybkości rozpadu i tworzenia jonów zlepkowych, a średnimi czasami życia jonów zlepkowych i chlorkowych. Rozpad jonów zlepkowych można opisać zależnością:

$$\frac{dn_{XCl^-}}{dt} = -k_d n_{XCl^-} \quad (113)$$

Stała rozpadu jest odwrotnością średniego czasu życia zlepka τ_{XCl^-} :

$$\tau_{XCl^-} = \frac{1}{k_d} \quad (114)$$

W podobny sposób można opisać proces zaniku jonów chlorkowych:

$$\frac{dn_{Cl^-}}{dt} = -k_c n_X n_{Cl^-} \quad (115)$$

Czas życia jonów chlorkowych τ_{Cl^-} równy jest odwrotności iloczynu stałej szybkości dla procesu tworzenia zlepków i stężenia badanej substancji.

$$\tau_{Cl^-} = \frac{1}{k_c n_X} \quad (116)$$

Położeniu pików w widmach odpowiada efektywny czas dryftu $t_{d,eff}$. Znajomość tego parametru oraz czasów dryftu dla jonów chlorkowych t_{d,Cl^-} i zlepków jonowych t_{d,XCl^-} pozwala wyznaczyć stałe równowagi K_{eq} korzystając z zależności:

$$t_{d,eff} = \frac{(\tau_{XCl^-} + \tau_{Cl^-}) t_{d,Cl^-} t_{d,XCl^-}}{\tau_{XCl^-} t_{d,Cl^-} + \tau_{Cl^-} t_{d,XCl^-}} = \frac{(\kappa n_X + 1) t_{d,Cl^-} t_{d,XCl^-}}{\kappa n_X t_{d,Cl^-} + t_{d,XCl^-}} \quad (117)$$

$$K_{eq} = \frac{k_c n_0}{k_d} = \kappa n_0 = \frac{n_0}{n_X} \frac{t_{d,eff}/t_{d,Cl^-} - 1}{1 - t_{d,eff}/t_{d,XCl^-}} \quad (118)$$

Gdzie n_0 jest liczbą cząsteczek gazu dryftowego w jednostce objętości. Stała równowagi jest związana ze zmianą standardowej energii swobodnej ΔG^0 zależnością [65]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_{eq} \quad (119)$$

Standardowa entalpia dla rozpadu zlepków zależy od energii aktywacji i temperatury:

$$-\Delta H^0 = E_a + RT \quad (120)$$

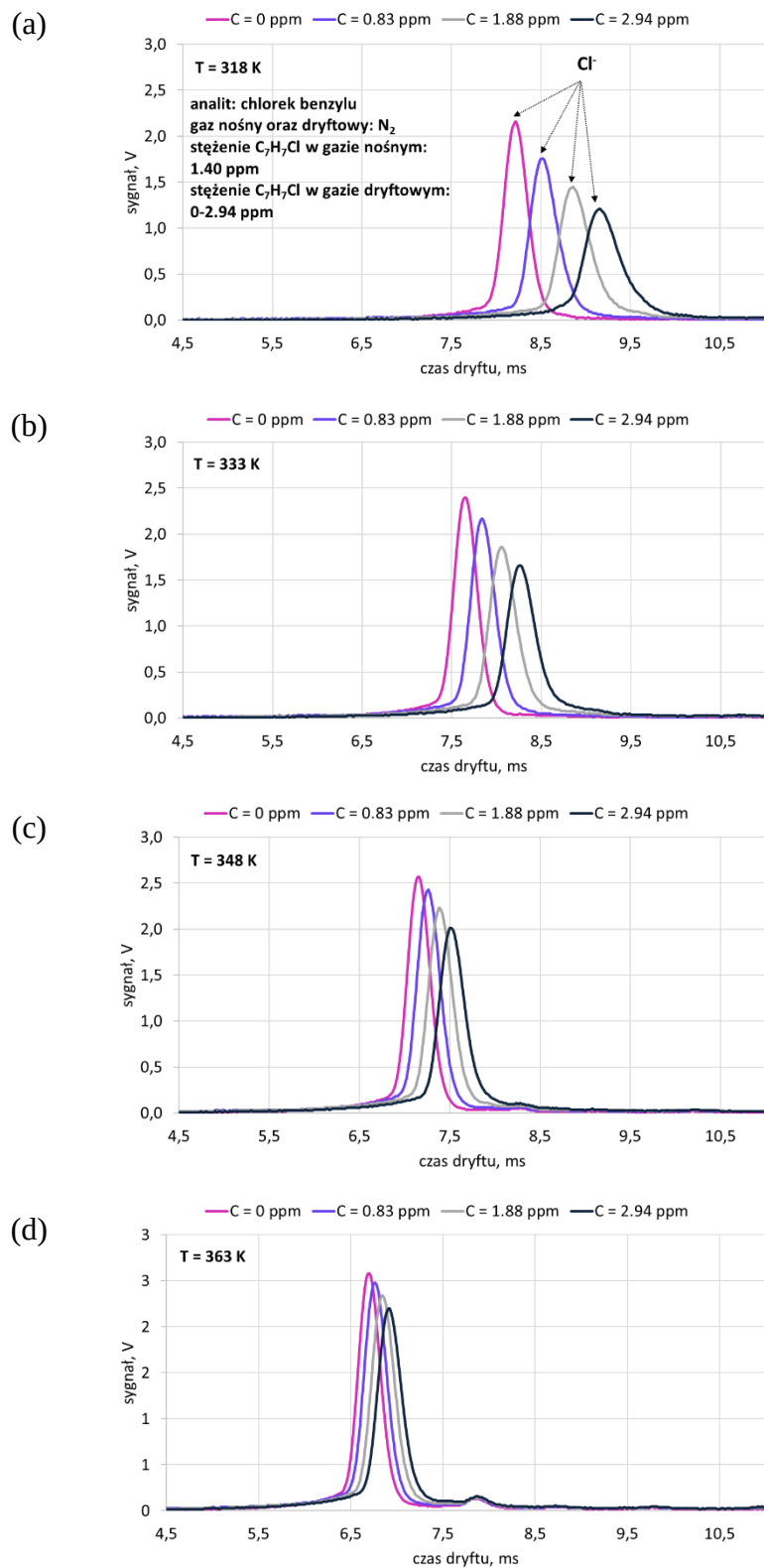
Z równań (119) i (120) wynika zależność logarytmu stałej równowagi od odwrotności temperatury:

$$\ln K_{eq} = \frac{E_a}{RT} + const \quad (121)$$

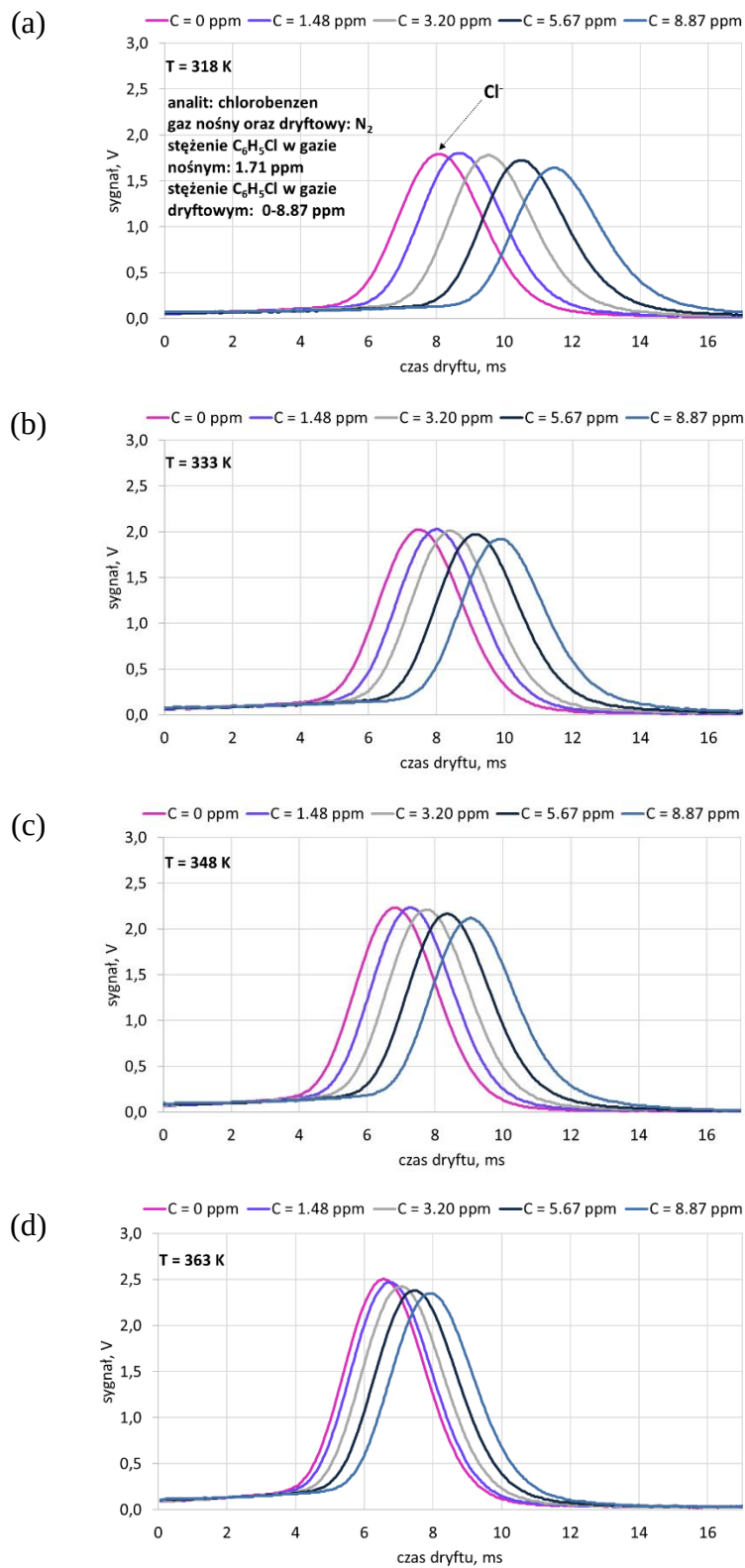
Zależność ta pozwala na wyznaczenie energii aktywacji. Przykłady wyznaczania wielkości termodynamicznych w oparciu o widma czasów dryftu uzyskane dla przypadku wprowadzania badanej substancji do sekcji dryftowej opisane zostały w podrozdziale 2.4.1.2.

2.4.1.2. Wyniki badań i dyskusja

Widma czasów dryftu zmierzone przy wprowadzaniu badanej substancji wraz z gazami, nośnym i dryftowym przedstawiono na rysunku 15b. Wszystkie pomiary wykonano przy stężeniu chlorku benzylu w gazie nośnym wynoszącym 1,40 ppm. Stężenia chlorku benzylu w gazie dryftowym wynosiły 0, 0,83, 1,88 oraz 2,94 ppm. Stężenie chlorobenzenu w gazie nośnym wynosiło 1,71 ppm, natomiast stężenia w gazie dryftowym wynosiły odpowiednio 0, 1,48, 3,20, 5,67 oraz 8,87 ppm. Wartości emisji źródeł chlorku benzylu użytych do badań wynosiły odpowiednio $5,18 \cdot 10^{-6}$, $1,04 \cdot 10^{-5}$ oraz $9,89 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$. Dla pomiarów chlorobenzenu wykorzystano cztery źródła o emisjach równych odpowiednio $2,41 \cdot 10^{-5}$, $3,64 \cdot 10^{-5}$, $7,20 \cdot 10^{-5}$ oraz $7,30 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$. Widma czasów dryftu dla chlorku benzylu przedstawiono kolejno na rysunku 23, natomiast dla chlorobenzenu na rysunku 24. Każdy z wykresów zamieszczonych na tych rysunkach odpowiada różnej temperaturze.



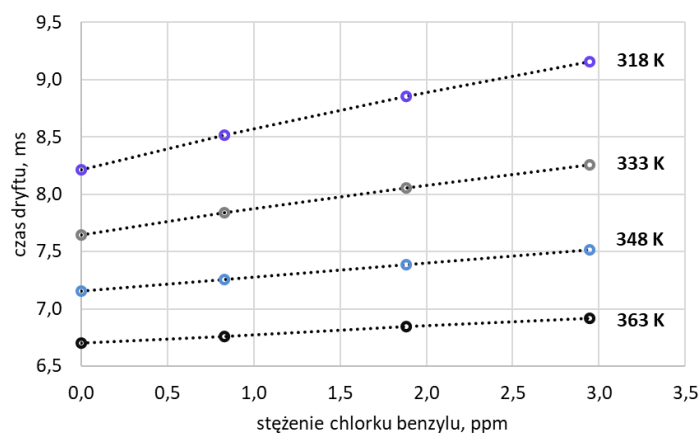
Rys. 23. Efekt przesuwania piku przy wprowadzaniu próbki chlorku benzylu do gazu dryftowego w temperaturze 318 K (a), 333 K (b), 348 K (c) oraz 363 K (d).



Rys. 24. Efekt przesuwania piku przy wprowadzaniu próbki chlorobenzenu do gazu dryftowego w temperaturze 318 K (a), 333 K (b), 348 K (c) oraz 363 K (d).

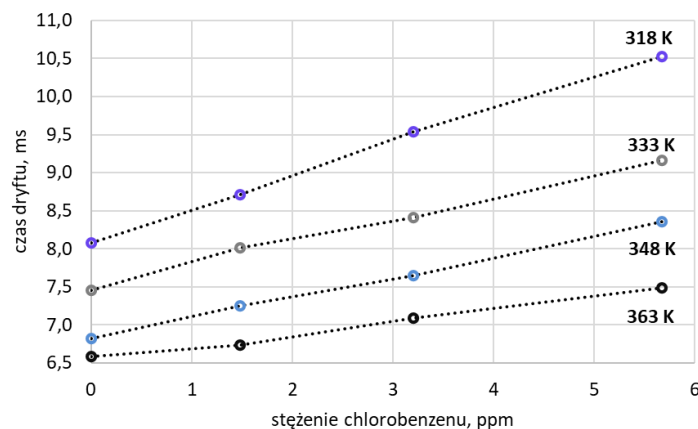
W przypadku chlorku benzylu oraz chlorobenzenu na wszystkich widmach czasów dryftu zarejestrowano pik pochodzący od jonu chlorkowego. Wraz ze zwiększaniem stężenia chlorku benzylu lub chlorobenzenu w gazie dryftowym można zaobserwować wyraźne przesuwanie się pików w kierunku większych czasów dryftu. Efekt ten jest szczególnie widoczny dla niższych temperatur. Zmiany położenia pików zależne od stężenia próbki wprowadzanej do gazu dryftowego można zarejestrować w przypadku, gdy czas życia produktów jonowych (zlepków) powstających w wyniku reakcji zachodzących w sekcji dryftowej jest znacznie krótszy od charakterystycznego czasu dryftu. Widoczne na rysunku przesunięcia pików związane są z tym, że przenoszeniu ładunku wzdłuż sekcji dryftowej towarzyszą wielokrotne zmiany rodzaju nośnika ładunku. Nośnikami tymi są jony chlorkowe i zlepki jonowe.

Położeniu pików jonów chlorkowych w widmach odpowiada efektywny czas dryftu. Jego zależność od stężenia chlorku benzylu w gazie dryftowym można przedstawić w postaci zależności pokazanej na rysunku 25.



Rys. 25. Zależność czasu dryftu jonów chlorkowych od stężenia przy wprowadzaniu chlorku benzylu do gazu dryftowego.

Zależność czasu dryftu od stężenia chlorku benzylu w sekcji dryftowej jest w przybliżeniu liniowa. Podobną sytuację można zaobserwować dla chlorobenzenu (rysunek 26).



Rys. 26. Zależność czasu dryftu od stężenia przy wprowadzaniu chlorobenzenu do gazu dryftowego.

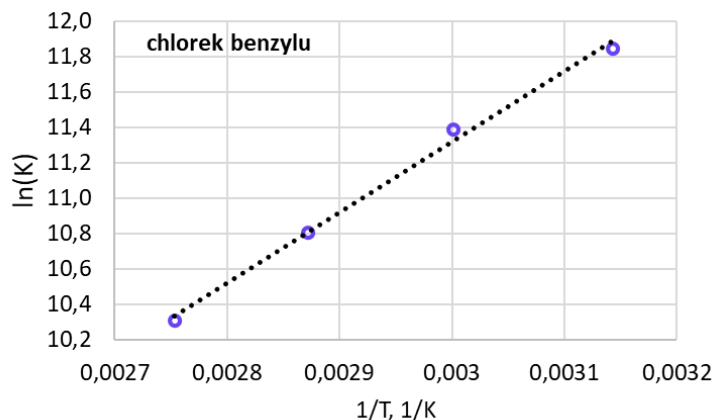
Znając wartości efektywnych czasów dryftu oraz czasy dryftu dla jonów chlorkowych i zlepków jonowych, można wyznaczyć stałe równowagi. Obliczenia te były możliwe jedynie dla chlorku benzylu, ponieważ w widmach czasów dryftu zarejestrowanych dla chlorobenzenu wyznaczenie t_d zlepków jonowych jest niemożliwe. Do obliczeń wartości stałych równowagi posłużono się wzorami zamieszczonymi w opisie metodyki badań (rozdział 2.4.1.1). Wyniki zestawiono w tabeli 12.

Tabela 12. Stałe równowagi dla reakcji, obliczone dla różnych stężeń chlorku benzylu w gazie dryftowym w czterech temperaturach.

temperatura, K	K_{eq}		
	$C_{\text{chlork benzylu}} = 0,83$ ppm	$C_{\text{chlork benzylu}} = 1,88$ ppm	$C_{\text{chlork benzylu}} = 2,94$ ppm
318	13 630	13 930	14 300
333	8 780	8 790	8 880
348	4 880	4 930	5 020
363	3 000	3 030	2 950

Poprawność rozumowania, stanowiącego podstawę zaproponowanej metody wyznaczania stałej równowagi potwierdza fakt, że wartości tej stałej praktycznie nie zależą od stężenia badanej substancji. Największe wartości stałych równowagi uzyskano dla najniższej temperatury. Wartości stałych równowagi otrzymanych dla różnych temperatur pozwoliły na

sporządzenie wykresu Arrheniusa (rysunek 27), który umożliwił określenie energii aktywacji.



Rys. 27. Wykres zależności logarytmu stałej równowagi od odwrotności temperatury dla chlorku benzylu.

Energia aktywacji obliczona na podstawie wzoru (121) wynosi $33,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Wyznaczono również entalpię rozpadu zlepków jonowych (równanie 120). Jej wartość wynosi $35,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Jest to wartość zbliżona m.in. do entalpii reakcji dysocjacji dimeru 2,4-dimetylopirydyny, równej $34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [133].

2.4.2. Termodynamika procesów tworzenia i rozpadu jonów uwodnionych

W przypadku wielu rodzajów jonów w trakcie ich ruchu w sekcji dryftowej IMS, jony wielokrotnie zmieniają stopień uwodnienia. Zmiany stopnia uwodnienia mają charakter statystyczny, a ilość przyłączonych cząsteczek wody wynika z termodynamiki procesów tworzenia i rozpadu zlepków jonowych. Uniemożliwia to jednoznaczne przypisanie danemu jonowi masy zredukowanej i przekroju czynnego na zderzenia. Z tego powodu wszelki opis ruchu jonów, wykorzystujący podstawowy wzór Masona-Schampa (równanie (3)) nie znajduje zastosowania w tej sytuacji. Aby przeanalizować ten problem, zdecydowano się na przeprowadzenie badań procesów tworzenia i deklasteryzacji uwodnionych zlepków jonowych i wpływu tych procesów na ruch jonów. Podstawowym rodzajem wykonywanych

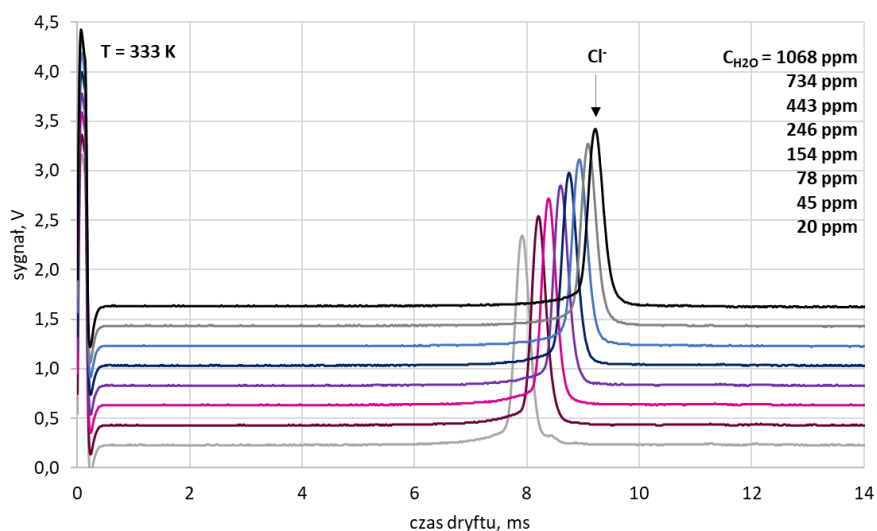
badan były pomiary efektywnych ruchliwości zredukowanych dla różnych temperatur i wilgotności dla sześciu rodzajów lekkich jonów: H_3O^+ , NH_4^+ , O_2^- , Cl^- , Br^- , I^- . Celem rozważań teoretycznych było poszukiwanie związku między wartościami ruchliwości, a równowagowymi proporcjami występowania jonów o różnym stopniu uwodnienia. Poszukiwano również metody matematycznej pozwalającej na wyznaczenie ruchliwości jonów o określonym stopniu uwodnienia.

2.4.2.1. Metodyka badań

Obiektem opisanych niżej badań były jony hydroniowe, amoniowe, tlenowe, chlorkowe, bromkowe oraz jodkowe. Badano czasy dryftu tych jonów w różnych temperaturach i przy różnych wilgotnościach. Wszystkie pomiary wykonano dla czasu otwarcia siatki równego 0,15 ms, przy natężeniu pola elektrycznego w sekcji dryftowej wynoszącym $251 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$. Przepływy gazu nośnego i dryftowego wynosiły $0,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. Temperatura DT IMS wynosiła od 318 do 378 K. W badaniach prowadzonych dla jonów hydroniowych i amoniowych spektrometr pracował w trybie dodatnim. Dla pozostałych rodzajów jonów pomiary wykonywano w trybie ujemnym. Schemat układu połączeń gazowych wykorzystywanego w badaniach pokazano na rysunku 15b. Jony halogenowe generowane były w wyniku dysocjacyjnego wychwytu elektronów. Stężenie stosowanych w tym celu halogenopochodnych w gazie nośnym wynosiło 0,9 ppm dla chlorku benzylu (Sigma Aldrich, 99%), 7 ppm dla 1-bromoheksanu (Sigma Aldrich, 98%) oraz 0,8 ppm dla 1-jodobutanu (Fluka Analytical, >98%). Stężenie tlenu niezbędne do wytworzenia jonów O_2^- w gazie nośnym wynosiło ok. 2 % obj. Stężenie pary wodnej regulowano za pomocą układu rozcieńczającego i obliczano na podstawie ubytku masy źródła wody.

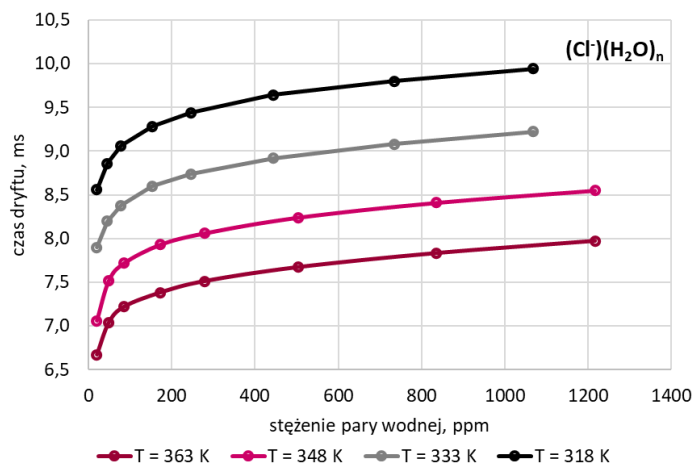
2.4.2.2. Wyniki badań i dyskusja

W układzie pomiarowym, którego schemat przedstawiono w rozdziale 2.2.2. (rysunek 15b) rejestrowano widma czasów dryftu zmierzone przy wybranych temperaturach i wilgotnościach dla jonów hydroniowych, amoniowych, tlenowych, chlorkowych, bromkowych i jodkowych. Przykładowe widma, otrzymane dla jonów Cl^- pokazano na rysunku 28.

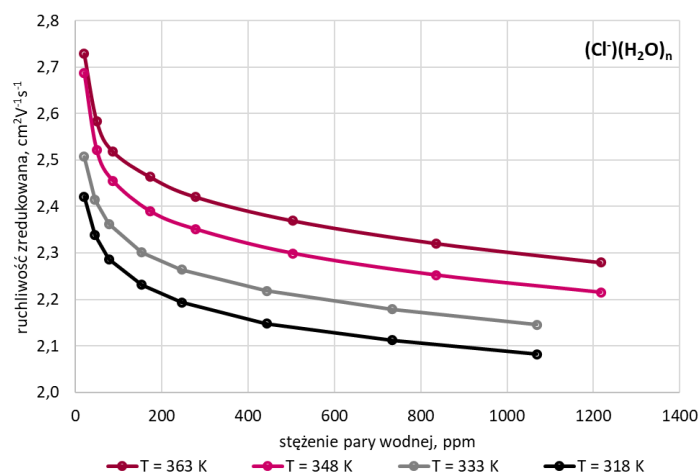


Rys. 28. Widma czasów dryftu zmierzone dla jonów chlorkowych przy różnych stężeniach pary wodnej w gazie.

Najmniejsze stężenie odpowiadało typowej zawartości pary wodnej wprowadzanej z osuszonym gazem nośnym i dryftowym do spektrometrów ruchliwości jonów stosowanych w badaniach laboratoryjnych. W komercyjnych detektorach IMS stosowanych do analizy *on-site* stężenie pary wodnej jest z reguły znacznie wyższe. Dlatego przyjęto, że badania zostaną przeprowadzone dla stężenia pary wodnej zmienianego w zakresie od zawartości resztkowej do ponad 1000 ppm. Widma czasów dryftu jonów chlorkowych zamieszczone na rysunku 28 zmierzono w trybie ujemnym. Widma te zawierają tylko jeden pik. Jego położenie wyraźnie przesuwają się w kierunku większych czasów dryftu wraz ze zwiększającym się stężeniem pary wodnej w gazie. Dla każdego ze zmierzonych widm określono czas dryftu jonów, a następnie obliczono ruchliwość oraz ruchliwość zredukowaną. Zależność czasu dryftu od wilgotności dla jonów chlorkowych przedstawiono na rysunku 29, a wpływ wilgotności na wartości ruchliwości zredukowanej został zilustrowany wykresami zamieszczonymi na rysunku 30.

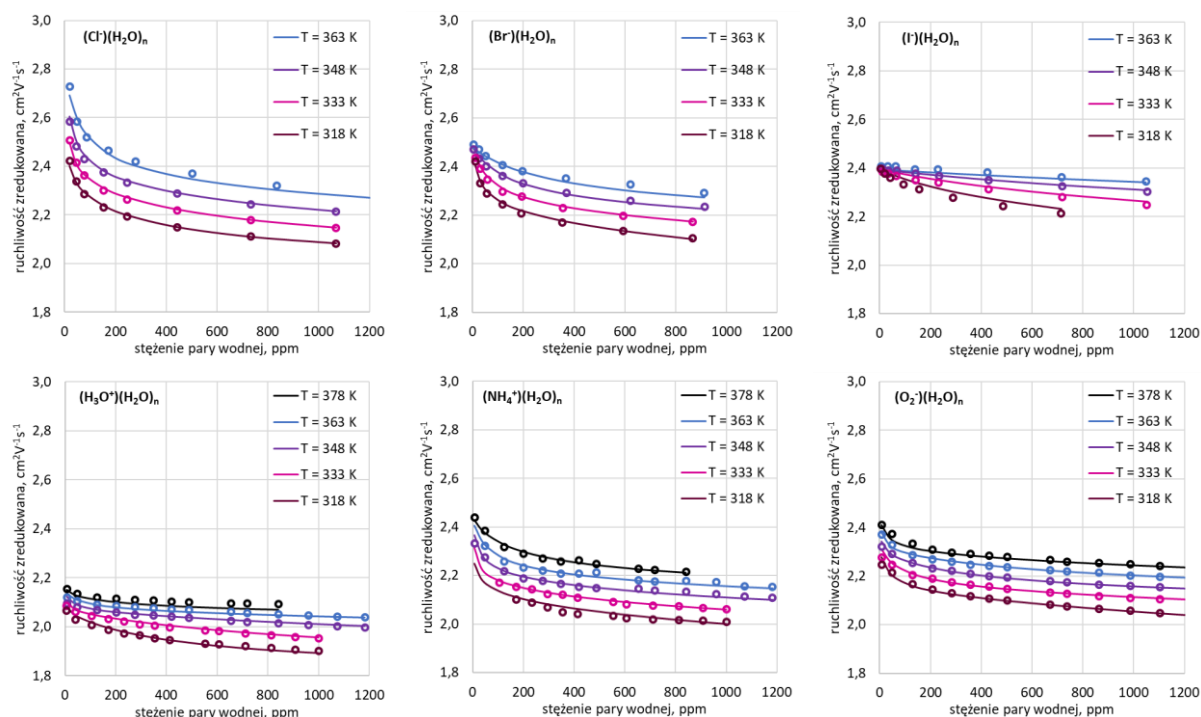


Rys. 29. Zależność zmierzonych czasów dryftu dla uwodnionych jonów chlorkowych $(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ od stężenia H_2O w zakresie temperatur $T = 318 - 363 \text{ K}$.



Rys. 30. Zależność zmierzonych ruchliwości zredukowanych dla uwodnionych jonów chlorkowych $(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ od stężenia H_2O w zakresie temperatur $T = 318 - 363 \text{ K}$.

Dla wybranych do badań substancji, temperatur oraz stężeń pary wodnej wykonano około 300 pomiarów widm czasów dryftu. Wyniki tych badań zestawiono na rysunku 31 oraz w tabelach 13 oraz 14.



Rys. 31. Zależności pomiędzy wilgotnością a ruchliwością zredukowaną dla sześciu rodzajów małych jonów. Punkty reprezentują dane pomiarowe, a linie ciągłe to wartości obliczone na podstawie ruchliwości jonów przy określonym stężeniu pary wodnej.

Tabela 13. Wyznaczone wartości ruchliwości zredukowanych dla $(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{Br}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ oraz $(\text{I}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ dla minimalnej oraz maksymalnej temperatury. Stężenie $C_{\text{H}_2\text{O}}$ wyrażono w ppm, natomiast ruchliwość zredukowaną $K_{0,\text{exp}}$ w $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

$(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$				$(\text{Br}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$				$(\text{I}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$			
318 K		378 K		318 K		378 K		318 K		378 K	
$C_{\text{H}_2\text{O}}$	$K_{0,\text{exp}}$	$C_{\text{H}_2\text{O}}$	$K_{0,\text{exp}}$	$C_{\text{H}_2\text{O}}$	$K_{0,\text{exp}}$	$C_{\text{H}_2\text{O}}$	$K_{0,\text{exp}}$	$C_{\text{H}_2\text{O}}$	$K_{0,\text{exp}}$	$C_{\text{H}_2\text{O}}$	$K_{0,\text{exp}}$
17	2,42	17	2,73	11	2,42	4	2,49	6	2,40	7	2,41
42	2,34	46	2,58	30	2,33	25	2,47	30	2,38	31	2,41
75	2,29	83	2,52	56	2,29	52	2,44	63	2,36	63	2,41
151	2,23	170	2,46	118	2,25	118	2,41	139	2,33	138	2,39
243	2,19	275	2,42	193	2,21	198	2,38	233	2,31	229	2,39
440	2,15	500	2,37	354	2,17	368	2,35	433	2,28	425	2,38
731	2,11	832	2,32	593	2,14	622	2,33	730	2,24	716	2,36
1065	2,08	1214	2,28	866	2,11	912	2,29	1071	2,21	1049	2,34

Tabela 14. Wyznaczone wartości ruchliwości zredukowanych dla $(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{NH}_4^+)(\text{H}_2\text{O})_n$ oraz $(\text{O}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ dla minimalnej oraz maksymalnej temperatury. Stężenie $C_{\text{H}_2\text{O}}$ wyrażono w ppm, natomiast ruchliwość zredukowaną $K_{0,\text{exp}}$ w $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

$(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_n$				$(\text{NH}_4^+)(\text{H}_2\text{O})_n$				$(\text{O}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_n$			
318 K		378 K		318 K		378 K		318 K		378 K	
$C_{\text{H}_2\text{O}}$	$K_{0,\text{exp}}$	$C_{\text{H}_2\text{O}}$	$K_{0,\text{exp}}$	$C_{\text{H}_2\text{O}}$	$K_{0,\text{exp}}$	$C_{\text{H}_2\text{O}}$	$K_{0,\text{exp}}$	$C_{\text{H}_2\text{O}}$	$K_{0,\text{exp}}$	$C_{\text{H}_2\text{O}}$	$K_{0,\text{exp}}$
7	2,07	8	2,15	7	-	8	2,44	12	2,25	12	2,41
41	2,03	48	2,13	41	-	48	2,38	53	2,21	53	2,37
107	2,01	126	2,12	107	-	126	2,32	133	2,17	133	2,33
171	1,99	202	2,11	171	2,10	202	2,29	211	2,14	211	2,31
234	1,97	276	2,11	234	2,09	276	2,27	287	2,13	287	2,30
295	1,96	348	2,11	295	2,07	348	2,26	362	2,12	362	2,29
355	1,95	419	2,10	355	2,05	419	2,26	435	2,11	435	2,28
413	1,95	488	2,10	413	2,04	488	2,25	506	2,10	506	2,28
554	1,93	654	2,10	554	2,03	654	2,23	676	2,08	676	2,27
608	1,93	718	2,09	608	2,02	718	2,22	742	2,07	742	2,26
712	1,92	842	2,09	712	2,02	842	2,22	869	2,07	869	2,25
812	1,91	-	-	812	2,02	-	-	990	2,06	990	2,25
908	1,91	-	-	908	2,01	-	-	1107	2,05	1107	2,24
1000	1,90	-	-	1000	2,01	-	-	1218	2,04	1218	2,24

Analiza uzyskanych wyników badań ma przede wszystkim na celu uzasadnienie przebiegu przedstawionych na rysunku 31 zależności ruchliwości zredukowanej od wilgotności i temperatury. Podstawowym założeniem, które przyjęto w tych rozważaniach jest to, że przemieszczaniu się jonu w sekcji dryftowej spektrometru towarzyszy wielokrotna zmiana stopnia uwodnienia. Pewien odcinek drogi dryftu pokonywany jest przez jon o danym stopniu uwodnienia (i cząsteczek wody związanych z rdzeniem jonu). Ruch jonu w tym odcinku opisany jest współczynnikiem ruchliwości K_i . W kolejnym zderzeniu następuje odłączenie lub przyłączenie do jonu cząsteczki wody i następny odcinek drogi dryftu pokonywany jest przez jon o stopniu uwodnienia j ze współczynnikiem ruchliwości K_j . Można przyjąć, że zredukowany efektywny współczynnik ruchliwości $K_{0,\text{eff}}$ jest kombinacją liniową zredukowanych współczynników ruchliwości form jonowych o określonym stopniu uwodnienia K_{0i} . Współczynnikami wagowymi w tej zależności są abundancje poszczególnych form jonowych A_i :

$$K_{0,eff} = \sum_i A_i K_{0i} \quad (122)$$

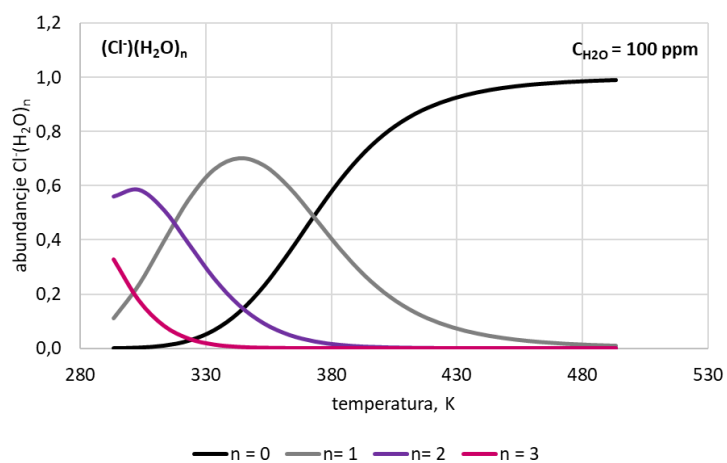
Abundancje A_i występujące w zależności (122) mogą być wyznaczone na podstawie rozważań termodynamicznych. Konieczna jest w tym celu znajomość stałych równowagi reakcji przyłączania kolejnej cząsteczki wody do wybranego jonu o stopniu uwodnienia n . Przy znanych wartościach zmian entalpii i entropii stałe równowagi można obliczyć posługując się wzorem (119). Wartości entalpii i entropii, zaczerpnięte z ogólnie dostępnej bazy danych [62] zestawiono w tabeli 15.

Tabela 15. Parametry termodynamiczne wykorzystane w obliczeniach [62].

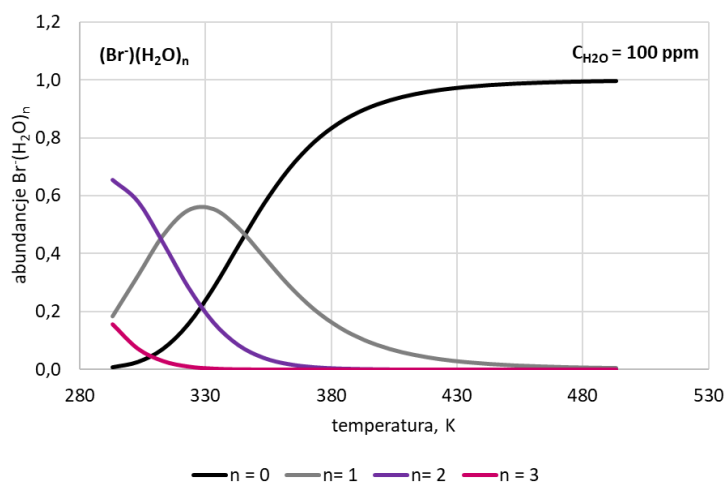
rdzeń jonowy	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	H ₃ O ⁺	NH ₄ ⁺	O ₂ ⁻
entalpia reakcji, $-\Delta H^0$, kJ·mol ⁻¹						
n: 0↔1	59,5	52,0	43,3	151	86,2	77,0
1↔2	52,0	50,6	40,6	93,3	72,8	72,0
2↔3	49,9	48,0	38,3	71,1	57,3	64,4
3↔4	-	-	-	64,0	45,2	54,0
4↔5	-	-	-	54,4	-	-
5↔6	-	-	-	49,0	-	-
entropia reakcji, $-\Delta S^0$, J·(mol·K) ⁻¹						
n: 0↔1	83,0	73,8	71,0	139	103	84,0
1↔2	87,4	85,6	79,3	121	120	105
2↔3	94,7	99,0	86,7	118	104	118
3↔4	-	-	-	136	96,0	124
4↔5	-	-	-	127	-	-
5↔6	-	-	-	124	-	-

Obliczenia abundancji wykonano dla wszystkich rodzajów jonów i warunków pomiaru (temperatury i wilgotności). Obliczenia oparto na wartościach stałej równowagi (wzór 119) i zależnościach zamieszczonych w p. 1.2.4.3. (wzór 83). Wyniki obliczeń abundancji można przedstawić w różny sposób. Na rysunkach 32 oraz 33 pokazano zależności rozpowszechnienia jonów chlorkowych, bromkowych, jodkowych, hydroniowych, amoniowych oraz tlenowych w funkcji temperatury dla wilgotności równej 100 ppm.

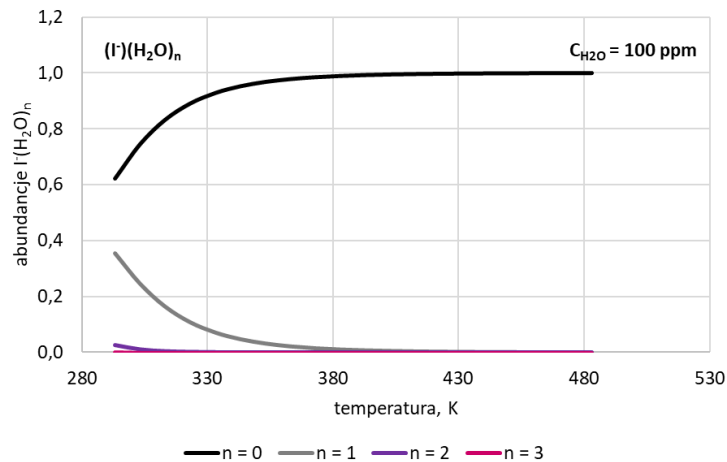
(a)



(b)

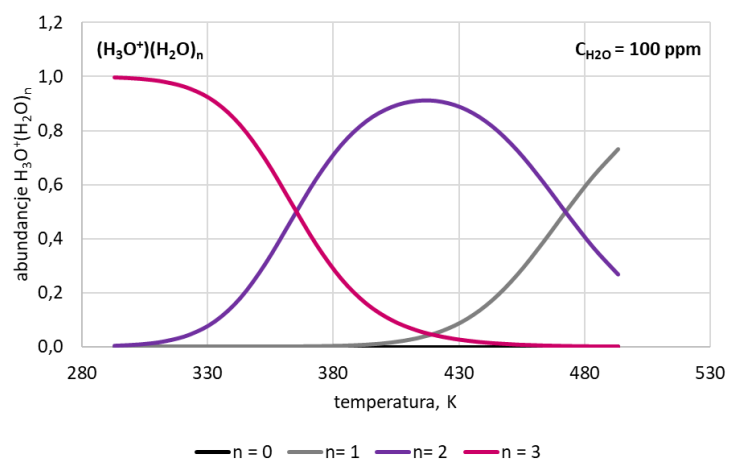


(c)

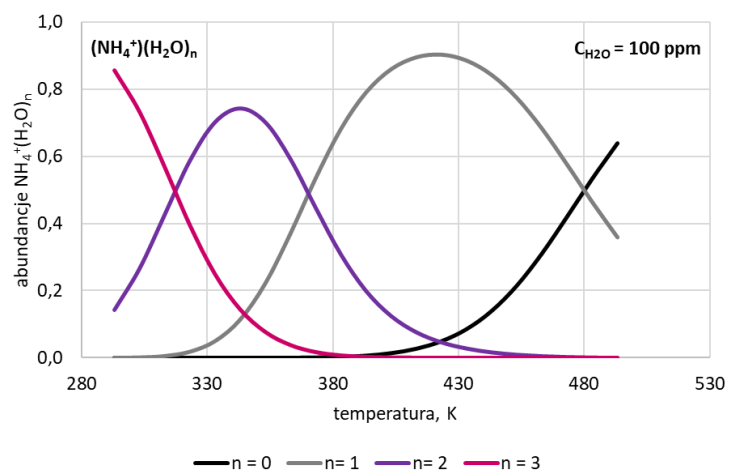


Rys. 32. Zależności abundancji dla uwodnionych jonów chlorkowych (a), bromkowych (b) oraz jodkowych (c) od temperatury dla 100 ppm.

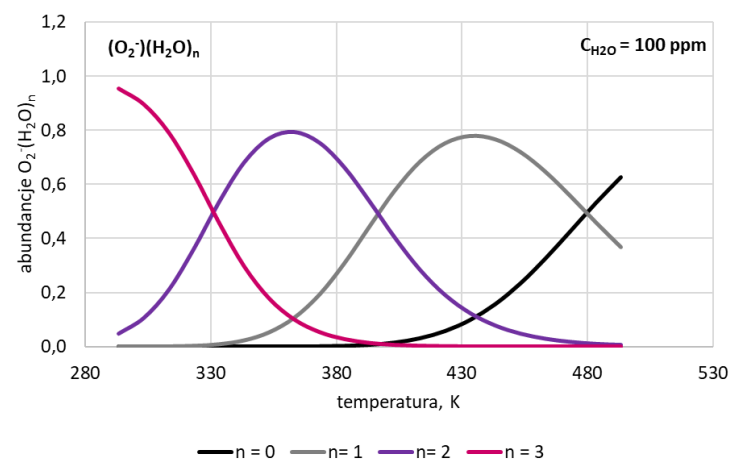
(a)



(b)



(c)

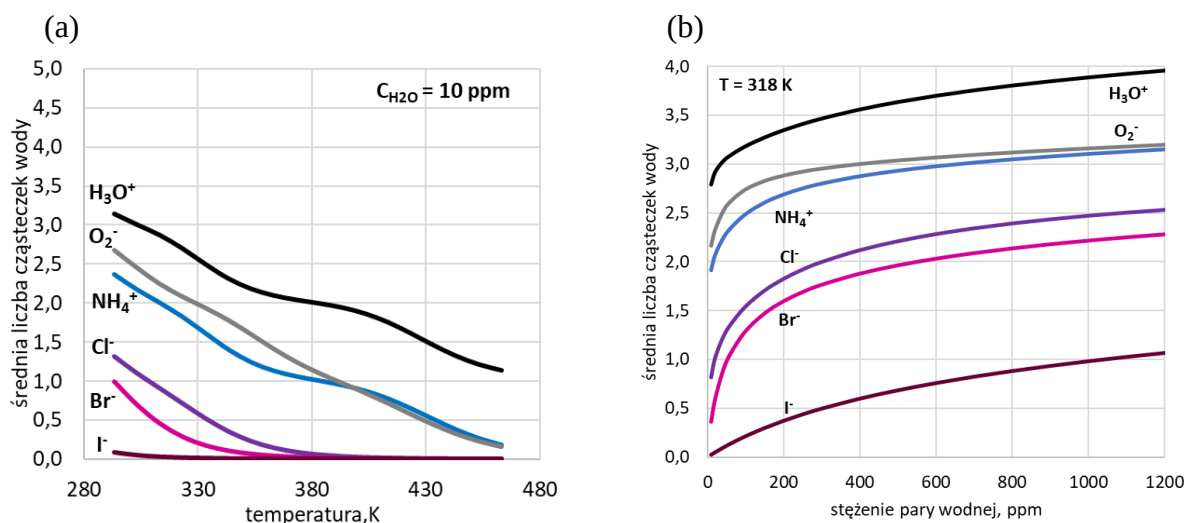


Rys. 33. Zależności abundancji dla uwodnionych jonów hydroniowych (a), amoniowych (b) oraz tlenowych (c) od temperatury dla 100 ppm.

Przy stałej wilgotności stopień uwodnienia zależy od temperatury i rodzaju rdzenia jonowego. Dla typowej temperatury pracy detektora laboratoryjnego (360 K), przy zawartości pary wodnej 100 ppm najbardziej „rozpowszechnionymi” jonami dla Cl^- są $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})$. W identycznych warunkach, dla pozostałych jonów halogenkowych, najwięcej jest niewodnionych jonów Br^- oraz I^- . W przypadku uwodnionych jonów hydroniowych najwięcej jest tych o $n = 2$, choć niewiele mniej jest jonów o przyłączonych trzech molekułach wody. Przy zawartości pary wodnej 100 ppm oraz gdy rdzeniem jonowym jest NH_4^+ , najwięcej jest jonów dwu- i trzykrotnie uwodnionych. Opierając się na zależnościach abundancji dla uwodnionych jonów O_2^- łatwo można zauważyć, że $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_2$ są najbardziej rozpowszechnionymi jonami dla typowych warunków pracy detektora laboratoryjnego IMS. Na podstawie obliczonych wartości abundancji, można wyznaczyć również średnie wartości stopnia uwodnienia n_{av} korzystając ze wzoru:

$$n_{av} = \sum_0^{n_{max}} n A_n \quad (123)$$

Wartości te są funkcją temperatury i stężenia wody w gazie. Obliczenia n_{av} wykonano dla wszystkich rodzajów lekkich jonów i sporządzono bardzo ciekawe wykresy (rysunek 34).



Rys. 34. Zależności abundancji dla uwodnionych jonów od temperatury (a) oraz stężenia pary wodnej w gazie (b).

Na podstawie tych rysunków można stwierdzić, że średnia ilość cząsteczek wody w zlepku zależy od rodzaju rdzenia jonowego. Widoczna jest wyraźna zależność n_{av} od stężenia pary wodnej przy czym dla wszystkich jonów największe zmiany występują dla stosunkowo niskich wilgotności (do 100 ppm). Średnia ilość cząsteczek wody dla 10 ppm nie przekracza wartości 3,5. Obliczone wartości n_{av} w dwóch wybranych temperaturach zestawiono w tabeli 16.

Tabela 16. Średnia ilość cząsteczek wody w zlepku jonowym $X(H_2O)_n$ dla jonu hydroniowego, amoniowego, tlenowego, chlorkowego, bromkowego, jodkowego.

średnia ilość cząsteczek wody w zlepku jonowym $X(H_2O)_n$						
	Cl^-	Br^-	I^-	H_3O^+	NH_4^+	O_2^-
318 K, 10 ppm	0,81	0,36	0,02	2,79	1,91	2,16
318K, 1000 ppm	2,48	2,22	0,98	3,88	3,10	3,16
363 K, 10 ppm	0,15	0,04	0,00	2,10	1,13	1,41
363K, 1000 ppm	1,49	1,25	0,27	3,04	2,36	2,56

W opisany wyżej sposób obliczono abundancje dla jonów o określonych rdzeniach i wszystkich wariantów parametrów (wilgotność i temperatura), przy których prowadzone były pomiary.

Równanie (122) można zapisać w formie wektorowej:

$$\mathbf{K}_{0,eff} = \mathbf{A} \times \mathbf{K}_0 \quad (124)$$

$\mathbf{K}_{0,eff}$ jest wektorem efektywnych ruchliwości zredukowanych dla danego rdzenia jonu przy różnych wilgotnościach (lub/i temperaturach). $\mathbf{A}$ jest macierzą zawierającą abundancje dla różnych form jonowych określone dla warunków, w których prowadzono pomiary, a $\mathbf{K}_0$ wektorem ruchliwości zredukowanych poszczególnych form jonowych. Graficzna ilustracja równania wektorowego (124) przedstawiona jest na rysunku 35. Do sporządzenia tego rysunku wykorzystano dane pomiarowe uzyskane dla jonów Br^- w temperaturze 363 K. Mając do dyspozycji wektor $\mathbf{K}_{0,eff}$ (z pomiarów) i macierz $\mathbf{A}$ (z obliczeń) można określić składowe wektora $\mathbf{K}_0$ w ten sposób, żeby wartości $\mathbf{K}_{0,eff}$ obliczone według wzoru (125) były jak najbardziej zbliżone do wartości doświadczalnych. W tym celu stosuje się metodę regresji

wielowymiarowej dobrze znaną z algebry liniowej [150]. Do obliczeń wykorzystuje się zależność:

$$\mathbf{K}_0 = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{K}_{0,\text{eff}} \quad (125)$$

$C_{\text{H}_2\text{O}}$	$\mathbf{A}$				$\mathbf{K}_0$	$\mathbf{K}_{0,\text{eff}}$
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$		
3,8000	0,9843	0,0157	3,9E-05	7,9E-09	x	2,4773
24,6699	0,9049	0,0935	0,0015	1,9E-06		2,4614
52,4688	0,8147	0,1791	0,0061	1,7E-05		2,4431
117,7128	0,6530	0,3221	0,0247	0,0002		2,4091
197,7158	0,5164	0,4279	0,0552	0,0006		2,3790
368,1403	0,3424	0,5283	0,1268	0,0025	=	2,3369
621,7012	0,2129	0,5547	0,2249	0,0075		2,2999
912,4084	0,1387	0,5303	0,3156	0,0154		2,2732

Rys. 35. Graficzna ilustracja równania (124).

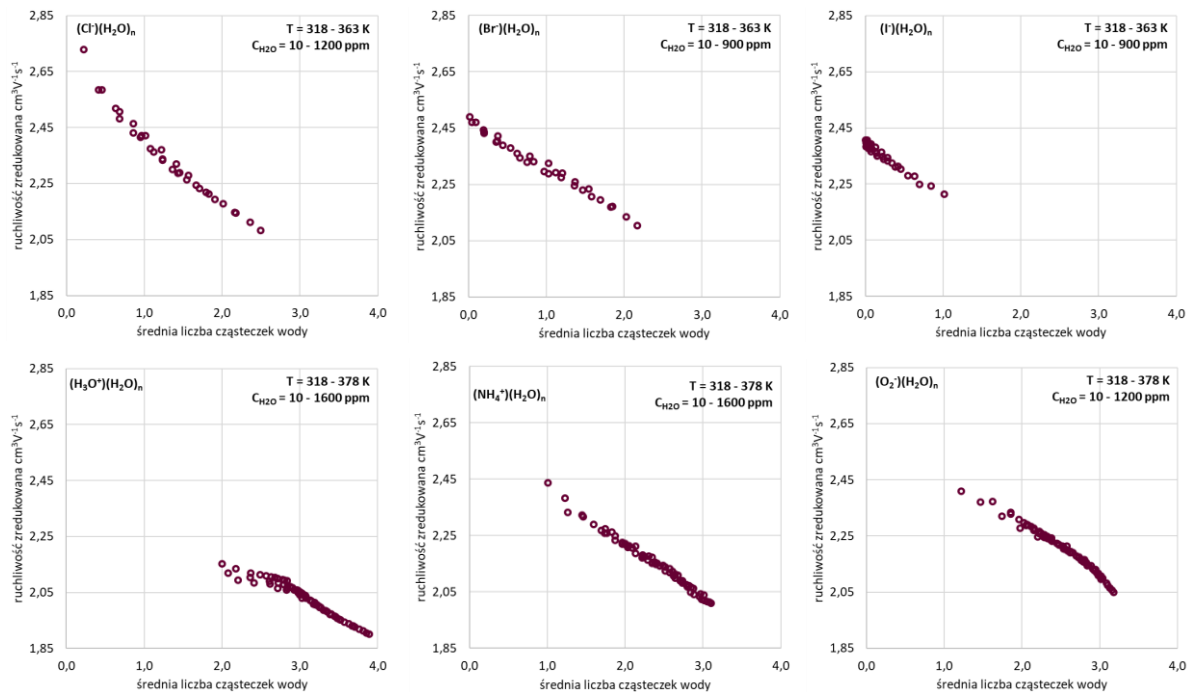
Wartości ruchliwości zredukowanych różnych form jonowych obliczone za pomocą wzoru (125) zestawiono w tabeli 17.

Tabela 17. Wartości ruchliwości zredukowanych dla zlepeków z n molekułami wody przyłączonymi do rdzenia jonowego.

ruchliwość zredukowana dla $X(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$						
	Cl^-	Br^-	I^-	H_3O^+	NH_4^+	O_2^-
$n = 0$	2,78	2,48	2,39	-	-	-
$n = 1$	2,36	2,28	2,20	2,55	2,42	2,44
$n = 2$	2,19	2,19	2,07	2,13	2,21	2,30
$n = 3$	1,98	1,83	-	2,06	2,06	2,13
$n = 4$	-	-	-	1,80	1,69	1,70

Obliczone wartości ruchliwości zredukowanych zamieszczone w tabeli 17 wykorzystano do obliczania efektywnych ruchliwości zredukowanych za pomocą wzoru (124). Wyniki tych obliczeń, w postaci linii ciągłych, są zamieszczone na rysunku 31. Łatwo można zauważyć, że zgodność krzywych teoretycznych z wynikami pomiarów jest bardzo dobra.

Model zastosowany do obliczania efektywnych wartości ruchliwości zredukowanej daje dobre przybliżenie danych uzyskiwanych doświadczalnie, zakładając warunki równowagi termodynamicznej. Do chwili obecnej opublikowanych jest tylko kilka prac w których rozważano proces transportu jonów w gazie. Na ich podstawie przyjęto w modelu kluczowe założenie, iż efektywna ruchliwość zredukowana jest liniową kombinacją ruchliwości jonów o określonym stopniu uwodnienia i było to punktem wyjścia do dalszych rozważań. Wyznaczenie ruchliwości form jonowych o poszczególnych stopniach uwodnienia wymagało zmierzenia $K_{0,eff}$ za pomocą laboratoryjnego spektrometru ruchliwości jonów. Należy zauważyć, że badania te mogą być poparte szeregiem eksperymentów przy użyciu spektrometrów o wyższej rozdzielczości lub bardziej precyzyjnej kontroli warunków pomiaru, lecz takie badania wykraczają poza zakres możliwości bazy laboratoryjnej z której korzystano. Wątpliwości dotyczące modelu mogą również dotyczyć obliczeń termodynamicznych. Wartości zmian entalpii i entropii zdecydowano się wykorzystać z najpowszechniej stosowanej bazy NIST, mimo iż niektóre dane pochodzą z prac opublikowanych kilkadziesiąt lat temu. Jednak nie podważa to skuteczności modelu. Uzyskując doświadczalne wartości efektywnej ruchliwości zredukowanej jonów, można wykorzystując wartości ΔH oraz ΔS , obliczyć stałą równowagi reakcji i wyznaczyć wartości abundancji. W kolejnym kroku umożliwia to wyznaczenie średniej liczby cząsteczek wody w zlepku n_{av} . Interesująca jest zależność ruchliwości zredukowanych od tej wielkości. Wartości średnich stopni uwodnienia wyznaczano za pomocą wzoru (123). Wyniki tych obliczeń pokazano na rysunku 36.



Rys. 36. Zależności pomiędzy ruchliwością zredukowaną a średnim stopniem uwodnienia dla sześciu rodzajów małych jonów.

Średni stopień uwodnienia jonów jest czynnikiem determinującym wartość ruchliwości zredukowanej, a wpływ ten jest podobny dla różnych rodzajów jonów. We wszystkich przypadkach widoczny jest spadek ruchliwości zredukowanej jonów wraz ze wzrostem średniej liczby cząsteczek wody. Oznacza to, że większa hydratacja prowadzi do zmniejszenia ruchliwości jonu. Podobne nachylenie linii wzdłuż której układają się punkty na rysunku 36 oznacza, że wpływ procesów tworzenia uwodnionych zlepków jonowych na ruchliwość jest porównywalny niezależnie od rodzaju jonu. Wskazuje to na uniwersalny charakter tego zjawiska.

Obecność wody w gazach przepływających przez detektory IMS ma znaczący wpływ na jakościowe i ilościowe aspekty wykorzystania tych przyrządów w analityce. Dla wielu rodzajów jonów obserwuje się przesuwanie pików w widmie czasów dryftu pod wpływem zmieniającego się stężenia pary wodnej. Zmiany ruchliwości dla różnych rodzajów jonów są różne. Zawsze jednak największe zmiany względne obserwuje się dla stosunkowo niskich

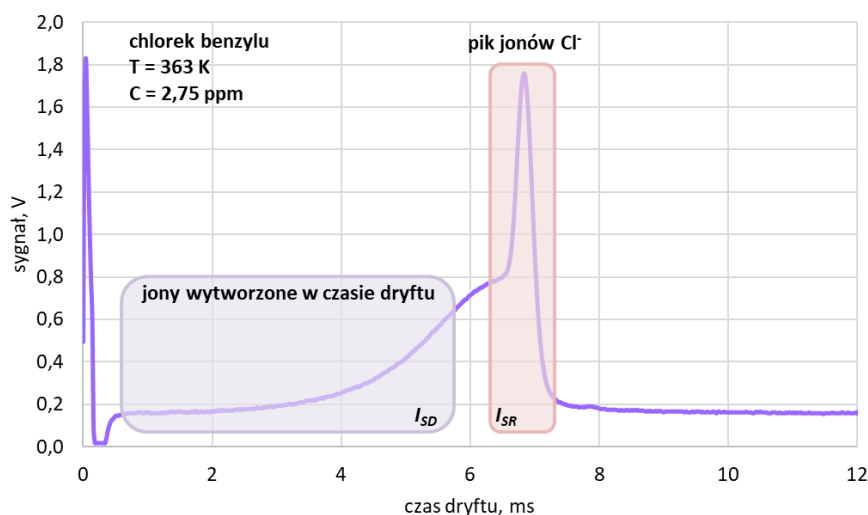
zawartości pary wodnej (5 - 100 ppm). Ten zakres wilgotności odpowiada warunkom jakie występują w detektorach stosowanych w badaniach laboratoryjnych. Wyznaczone teoretycznie wartości ruchliwości efektywnej są zbliżone do danych uzyskanych doświadczalnie. Oznacza to, że przy znanych wartościach temperatury, ciśnienia i wilgotności można dość dokładnie przewidzieć wartości ruchliwości zredukowanych. Możliwe jest także podejście odwrotne, tzn. oszacowanie wilgotności na podstawie ruchliwości jonów. Informacja uzyskana w ten sposób może mieć znaczenie dla badań ilościowych, gdyż bardzo często obecność wody istotnie wpływa na czułość detekcji. Znajomość wartości wilgotności umożliwi wprowadzenie odpowiednich poprawek do algorytmów pozwalających na wyznaczanie stężenia na podstawie sygnału analitycznego generowanego w detektorze IMS.

2.5. Badania procesów wychwytu elektronów

Badania procesów wychwytu elektronów z wykorzystaniem spektrometru ruchliwości jonów z komorą dryftową opierają się na analizie procesów jonizacji zachodzących w sekcji dryftowej detektora. Jonizacja w procesie wychwytu elektronów zachodzi w DT IMS w przypadku, gdy detektor pracuje w trybie ujemnym, a gazem nośnym jest azot. Głównym celem badań było oszacowanie wartości stałej wychwytu elektronów dla substancji halogenopochodnych, których jonizacja zachodzi według mechanizmu dysocjacyjnego wychwytu elektronów. Wartości stałej wychwytu różnią się znacznie dla różnych związków. Do badań wybrano trzy substancje testowe: chlorek benzylu (Sigma Aldrich, 99%), chlorobenzen (Acros Organics, 99,8%) oraz chlorek benzalu (Sigma Aldrich, 99%). W wyniku oddziaływania termicznych elektronów z cząsteczkami związków chloroorganicznych, powstają jony chlorkowe, dlatego zasadnicze badania poprzedzono pomiarami wstępnymi, które miały na celu określenie ruchliwości tych jonów. Pomiary te wykonano w „klasycznym” trybie pracy spektrometru, w którym próbka wprowadzana jest do detektora razem z gazem nośnym.

2.5.1. Metodyka badań

Obiektem opisanych niżej badań były substancje, które w wyniku dysocjacyjnego wychwytu elektronów tworzą jony chlorkowe. Wszystkie pomiary wykonano dla czasu otwarcia siatki równego 0,15 ms, przy natężeniu pola elektrycznego w sekcji dryftowej wynoszącym 251 V·cm⁻¹. Temperatura DT IMS wynosiła od 318 do 363 K. W prowadzonych badaniach jako gaz nośny i dryftowy stosowano azot, a spektrometr pracował w trybie ujemnym. Schemat układu połączeń gazowych wykorzystywanego w badaniach przedstawiono na rysunku 15c. Stężenie halogenopochodnych w gazie nośnym było precyzyjnie kontrolowane. Przeprowadzono dwa rodzaje pomiarów, które różniły się sposobem wprowadzania próbki do detektora. Pomiary widm czasów dryftu jonów, które posłużyły do wyznaczania ruchliwości jonów chlorkowych wykonano przy wprowadzaniu próbki od strony wlotu gazu nośnego. W celu wyznaczenia stałych szybkości wychwytu elektronów mierzono prąd jonowy, który był generowany w spektrometrze ruchliwości jonów przy wprowadzaniu próbki wraz z gazem dryftowym. Stężenie próbki w gazie wprowadzanym do sekcji dryftowej było zmienne. Przykładowe widmo dla chlorku benzylu zostało pokazane na rysunku 37.

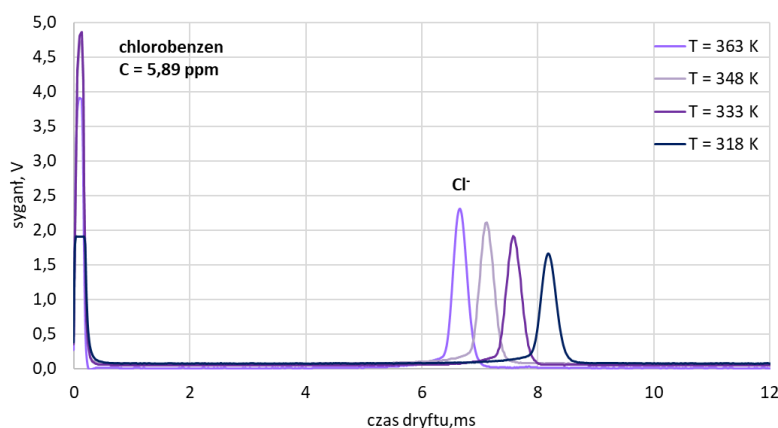


Rys. 37. Widmo czasów dryftu dla chlorku benzylu, zawierające pik jonów chlorkowych (I_{SR}) oraz odcinek ciągły, odpowiadające jonom wytworzonym we wnętrzu sekcji dryftowej (I_{SD}).

W widmie czasów dryftu widać dwa charakterystyczne obszary. Wyraźny pik obserwowany dla czasu dryftu równego ok. 6,8 ms pochodzi od jonów chlorkowych, które powstały w sekcji reakcyjnej (I_{SR}) i zostały wprowadzone wraz z elektronami do obszaru dryftu, w czasie trwania impulsu dozującego. Odcinek ciągły w widmie odpowiada jonom wytworzonym we wnętrzu sekcji dryftowej (I_{SD}). Jony chlorkowe w porównaniu do elektronów nie poruszają się zbyt szybko, więc porcja elektronów wstrzyknięta impulsem dozującym do sekcji dryftowej bardzo szybko wytwarza jony ujemne, które są generowane wzdłuż całej drogi dryftu. Następnie jony chlorkowe przesuwane są w kierunku elektrody zbiorczej z prędkością v_{Cl^-} wynikającą z natężenia pola elektrycznego i ruchliwości.

2.5.2. Wyniki badań i dyskusja

Wstępne badania, mające na celu wyznaczenie ruchliwości jonów chlorkowych generowanych w wyniku dysocjacyjnego wychwytu elektronów, przeprowadzono przy użyciu m.in. chlorobenzenu wprowadzanego wraz z gazem nośnym. Stężenie chlorobenzenu wynosiło 5,89 ppm. Badania wykonano w zakresie temperatur od 318 do 363 K. Widma czasów dryftu dla chlorobenzenu przedstawiono na rysunku 38.



Rys. 38. Widma czasów dryftu zmierzone dla jonów chlorkowych w zakresie temperatur $T = 318 - 363$ K.

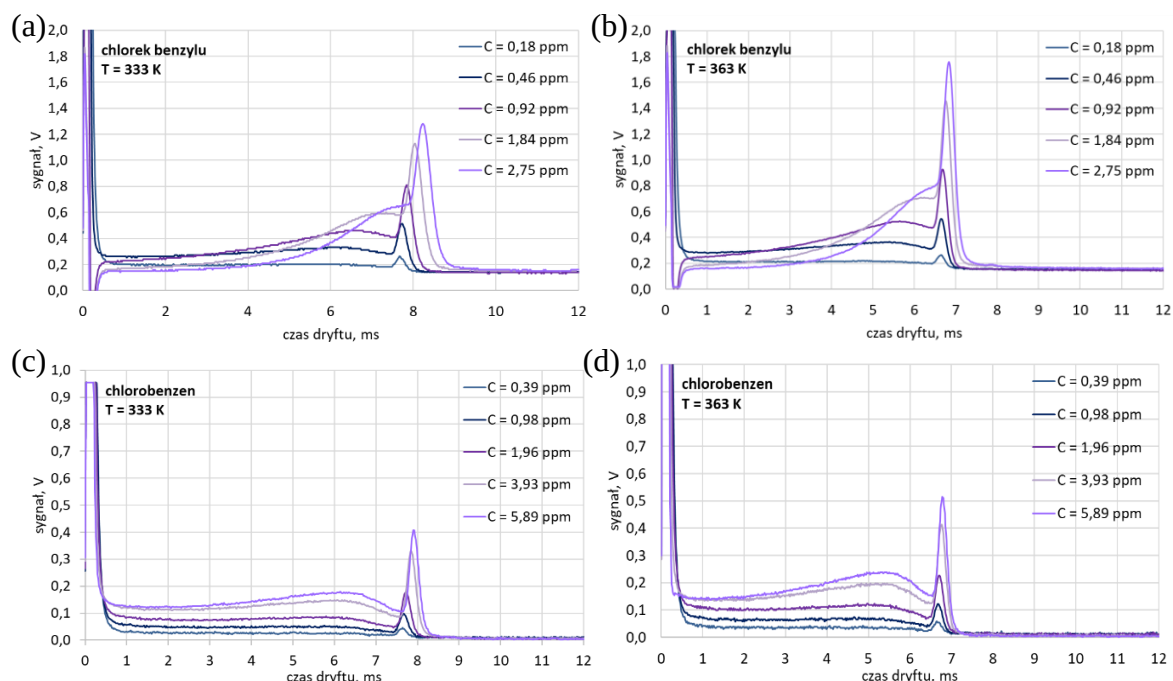
Położenie piku jonów chlorkowych wyraźnie przesuwają się w kierunku mniejszych czasów dryftu przy wzroście temperatury. Ruchliwości zredukowane wyznaczone na podstawie

widm czasów dryftu zestawiono w tabeli 18. Wartość K_0 rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Przyczyną, dla których obserwuje się zależność ruchliwości zredukowanej od temperatury jest zmienny średni stopień uwodnienia. Zjawisko to zostało omówione dokładnie w podrozdziałach 1.1.2 i 2.4.2.

Tabela 18. Zredukowane ruchliwości jonów chlorkowych dla różnych temperatur.

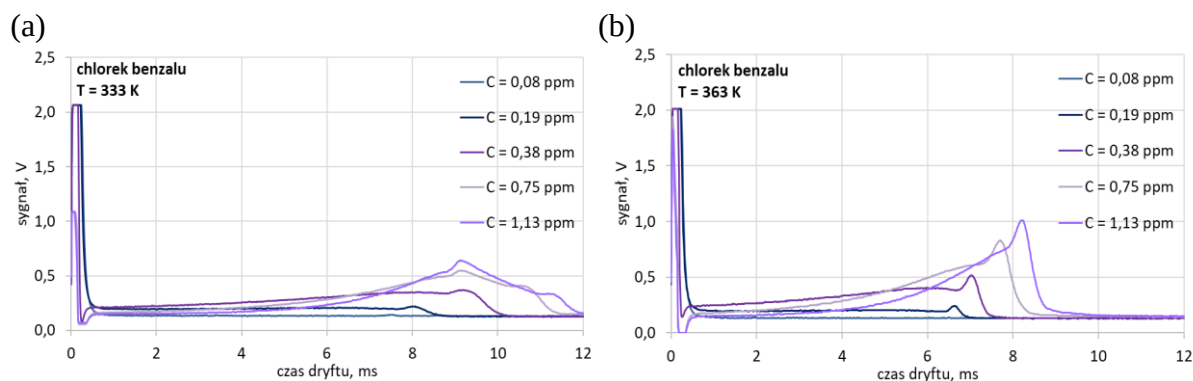
temperatura, K	ruchliwość zredukowana Cl^- , $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
318	2,41
333	2,48
348	2,59
363	2,68

Pomiary mające na celu wyznaczenie stałych wychwytu elektronów przeprowadzono przy wprowadzaniu par substancji do detektora wraz z gazem dryftowym. Pomiary dla chlorku benzylu wykonano przy stężeniu od 0 do 2,75 ppm. Zakresy stężeń dla chlorobenzenu oraz chlorku benzalu wynosiły odpowiednio od 0 do 5,89 ppm oraz od 0 do 1,13 ppm. Widma czasów dryftu zmierzone dla chlorku benzylu oraz chlorobenzenu w wybranych temperaturach przedstawiono na rysunku 39.



Rys. 39. Widma czasów dryftu zmierzone przy wprowadzaniu próbki wraz z gazem dryftowym dla chlorku benzylu (a, b) oraz chlorobenzenu (c, d), w T = 333 oraz 363 K.

W widmach czasów dryftu uzyskanych dla chlorku benzylu oraz chlorobenzenu widać dwa charakterystyczne obszary, omówione w podrozdziale 2.5.1. Widać wyraźnie, że piki w widmach zamieszczonych na rysunku 39 przesuwają się w kierunku większych czasów dryftu wraz ze wzrostem stężenia próbki. Wynika to z faktu zmiany nośnika (jon chlorkowy lub zlepek) przy przenoszeniu ładunku w sekcji dryftowej, a wielkość tego efektu jest zależna od temperatury.



Rys. 40. Widma czasów dryftu zmierzone przy wprowadzaniu próbki wraz z gazem dryftowym dla chlorku benzylu w $T = 333$ oraz 363 K.

Analizując widma czasów dryftu dla chlorku benzylu, pokazane na rysunku 40 można stwierdzić, iż kształt otrzymanych krzywych dla wyższej temperatury (363 K) jest podobny do tych, otrzymanych dla chlorku benzylu (rysunek 39 a-b). Dla niższych temperatur widać wyraźne przesuwanie się sygnału w kierunku wyższych czasów dryftu. Położenie pików ustala się dla czasów dryftu ok. $9,2$ ms. Wyjaśnieniem tej obserwacji może być fakt, iż zlepki MCl^+ tworzone przez chlorek benzylu są dość stabilne.

Dla bardzo wysokich stężeń chlorku benzylu ($0,75$ oraz $1,13$ ppm) pojawia się kolejny pik. Można przypuszczać, że jest to jon dimerowy M_2Cl^+ . Dla stężenia $1,13$ ppm czas dryftu tych jonów wynosi ok. $11,4$ ms. Tworzenie jonów dimerowych tego rodzaju jest ciekawym zjawiskiem. W dostępnej literaturze brakuje wzmianek na temat tworzenia dimerów w trybie ujemnym.

Obliczanie stałych szybkości wychwytu elektronów oparto na rozważaniach Tabrizchiego [134, 135, 151]. Prąd mierzony na elektrodzie zawiera dwie składowe: I_{SD} oraz I_{SR} . Pierwsza

z nich odpowiada jonom Cl^- wytworzonym w sekcji dryftowej, a druga jonom chlorkowym wstrzykniętym z obszaru reakcyjnego DT IMS:

$$I_{\text{Cl}^-}(t) = A_{el} v_{\text{Cl}^-} n_{\text{Cl}^-}(l_d, t) = I_{SD} + I_{SR} \quad (126)$$

gdzie A_{el} oraz v_{Cl^-} są odpowiednio powierzchnią elektrody zbiorczej i prędkością jonów Cl^- . Stała szybkości k_{EC} wyznaczana jest na podstawie pierwszej składowej. Zależność stężenia jonów chlorkowych n_{Cl^-} od czasu opisana jest wzorem:

$$n_{\text{Cl}^-}(l_d, t) = n_{\text{Cl}^-}(l_d - v_{\text{Cl}^-} t, 0) \quad (127)$$

Zależność ta wynika z rozkładu przestrzennego stężenia jonów chlorkowych bezpośrednio po zakończeniu impulsu dozującego. Ten rozkład przestrzenny opiera się na rozważaniach kinetyki procesu wychwytu elektronów [140, 141], a jego kształt opisany jest wzorem:

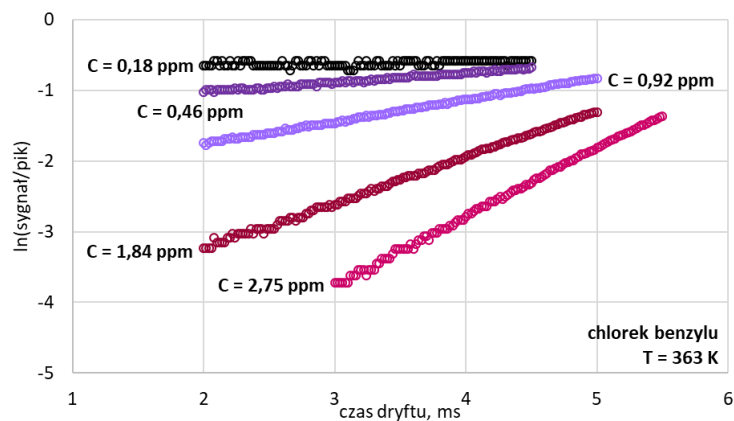
$$n_{\text{Cl}^-}(l_d, t) = n_{e-}(0) k_{EC} n_M t_g \exp\left(-\frac{k_{EC} n_M x}{v_e}\right) \quad (128)$$

gdzie $n_{e-}(0)$ oraz n_M są odpowiednio początkowym stężeniem elektronów oraz stężeniem próbki, t_g czasem trwania impulsu dozującego, v_e prędkością dryftu elektronów. Na podstawie równań (126)-(128) można wyprowadzić wzór pozwalający obliczyć stałą szybkości wychwytu elektronów:

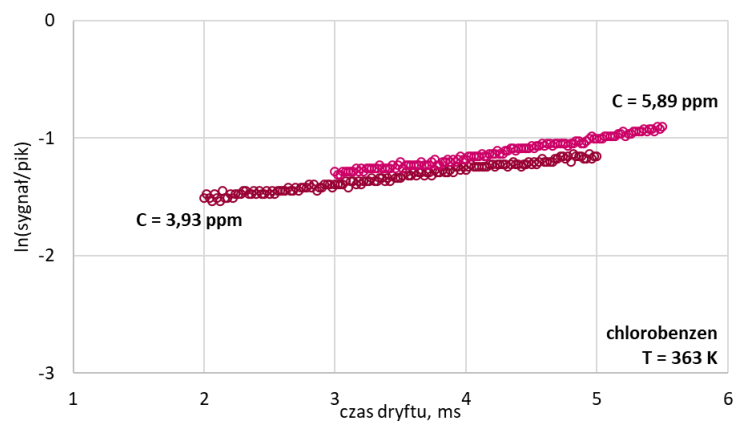
$$\ln(I_{SD}(t)) = \text{const} + \frac{k_{EC} n_{\text{Cl}^-} v_{\text{Cl}^-} t}{v_e} \quad (129)$$

Wykresy zależności logarytmów sygnałów od czasu w ciągłym obszarze widma przedstawiono na rysunku 41.

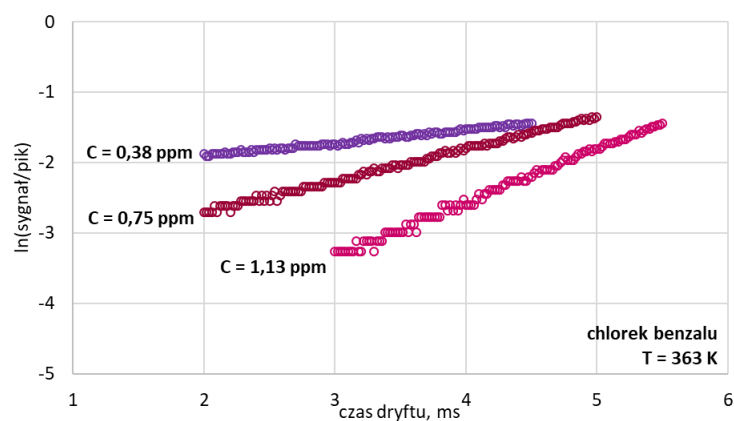
(a)



(b)



(c)



Rys. 41. Zależności logarytmu sygnału od czasu dryftu dla chlorku benzylu (a), chlorobenzenu (b) oraz chlorku benzylu (c) w temperaturze 363 K.

Zależność logarytmu prądu jonowego od czasu jest liniowa. Nachylenie linii widocznych na rysunku 41, pozwala wyznaczyć stałe szybkości wychwyty elektronów korzystając z równania (129). Konieczna jest do tego znajomość prędkości elektronów w azocie. W warunkach normalnych, w zakresie natężeń pola elektrycznego 200 - 400 V·cm⁻¹, prędkość elektronów (w ms⁻¹) może być określona za pomocą wzoru [152,153]:

$$v_{e0} = 6,78E + 2752 \quad (130)$$

Podobnie jak w przypadku ruchu jonów prędkość dryftu elektronów w warunkach pomiaru może być obliczona przy uwzględnieniu zależności gęstości numerycznej gazu od temperatury i ciśnienia:

$$v_e = v_{e0} \frac{760T}{273,2p} \quad (131)$$

Prędkości dryftu jonów chlorkowych występujące we wzorach (126), (127) oraz (129) wyznaczano korzystając ze zmierzonych w badaniach wstępnych ruchliwości (tabela 18). Wyznaczone wartości stałych szybkości wychwyty elektronów zestawiono w tabeli 19.

Tabela 19. Wyznaczone wartości stałej wychwyty elektronów.

badana substancja	stała wychwyty elektronów, cm ³ s ⁻¹			
chlorek benzylu	T, K	C = 0,92 ppm	C = 1,84 ppm	C = 2,75 ppm
	318	8,1·10 ⁻⁹	8,7·10 ⁻⁹	9,1·10 ⁻⁹
	333	8,7·10 ⁻⁹	9,5·10 ⁻⁹	1,0·10 ⁻⁸
	348	9,8·10 ⁻⁹	1,1·10 ⁻⁹	1,0·10 ⁻⁸
	363	1,1·10 ⁻⁸	1,2·10 ⁻⁹	1,2·10 ⁻⁸
chlorobenzen	T, K	C = 1,96 ppm	C = 3,93 ppm	C = 5,89 ppm
	348	-	8,3·10 ⁻¹⁰	7,3·10 ⁻¹⁰
	363	-	1,0·10 ⁻⁹	8,7·10 ⁻¹⁰
chlorek benzalu	T, K	C = 0,38 ppm	C = 0,75 ppm	C = 1,13 ppm
	363	1,7·10 ⁻⁸	2,2·10 ⁻⁸	2,6·10 ⁻⁸

Obserwuje się dwa efekty. Wzrost wartości stałej wychwytu elektronów wraz ze wzrostem temperatury oraz ze zwiększającym się stężeniem badanej substancji. Pierwsze zjawisko można wytłumaczyć wzrostem przekroju czynnego na wychwyt dla wyższych energii elektronów. Wynika to z rezonansowego charakteru tego zjawiska. W przypadku chlorku benzylu, przekrój czynny na wychwyt ma maksimum dla energii ok. 0,8 eV. Energie elektronów w polu elektrycznym o natężeniu 250 Vcm^{-1} wynoszą ok. 0,3 eV, więc podgrzanie gazu (azotu), powoduje zbliżenie się do maksimum przekroju czynnego na wychwyt. Podobny efekt obserwuje się dla chlorobenzenu [154], natomiast dla chlorku benzalu brakuje wyjaśnienia w literaturze. Ponadto, dla chlorku benzylu oraz chlorku benzalu obserwuje się znaczący wzrost współczynnika k przy zwiększaniu stężenia badanej substancji. Trudno jest w prosty sposób wskazać przyczyny tego zjawiska. Jednak w rozważaniach tego problemu, należy uwzględnić takie efekty jak wpływ substancji na wartości średniej energii elektronów oraz „zakłócenia” pomiarów dodatkowym efektem tworzenia zlepków z jonów Cl^- wytworzonych w sekcji dryftowej.

3. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wysoka czułość spektrometrów ruchliwości jonów dla związków o dużej elektroujemności lub wysokim powinowactwie protonowym, odpowiednia szybkość pomiarów oraz selektywność sprawiają, że detektory IMS są dobrze przystosowane do detekcji śladowych ilości substancji chemicznych. Wśród nich znajduje się większość dobrze znanych materiałów wybuchowych, narkotyków oraz bojowych środków trujących.

Skuteczność detekcji śladowych ilości materiałów niebezpiecznych za pomocą detektorów IMS, zależy od parametrów pracy, takich jak temperatura, wilgotność gazu, natężenie pola elektrycznego oraz metody jonizacji. Parametry te powinny być optymalizowane w taki sposób, aby uzyskać jak najlepszą czułość pomiarów, selektywność i powtarzalność wyników analizy. Skuteczność detekcji substancji zależy od przebiegu procesów jonizacji zachodzących w warunkach panujących w detektorach IMS. Wiedzę na temat charakterystyki i przebiegu tych zjawisk można uzyskać poprzez prowadzenie badań z wykorzystaniem specjalistycznej, unikalnej aparatury. Takie badania mogą być z powodzeniem prowadzone również za pomocą klasycznych detektorów IMS z komorą dryftową.

Badania przeprowadzone w ramach realizacji pracy obejmowały kilka aspektów procesów jonizacji chemicznej zachodzących w detektorach IMS. Pierwszym etapem badań była analiza procesów zachodzących w sekcji reakcyjnej detektora IMS. Celem tych badań było określenie wpływu różnych parametrów, takich jak temperatura i wilgotność na efektywność jonizacji wybranych związków organicznych oraz opracowanie metody do oszacowania stałych szybkości dla reakcji przeniesienia protonu. Następnie analizowano procesy tworzenia i rozpadu zlepków jonowych z użyciem detektora DT IMS. Analiza procesów tworzenia zlepków zawierających jon chlorkowy, pozwoliła na oszacowanie wartości stałej równowagi i entalpii tych procesów. Badaniom poddane zostały także procesy tworzenia i rozpadu jonów uwodnionych, dzięki którym wyznaczono ruchliwości zredukowane małych jonów o określonym stopniu uwodnienia. Kolejnym kierunkiem prowadzonych eksperymentów były badania procesu jonizacji elektronowej zachodzącej w sekcji dryftowej detektora. W wyniku tych badań wyznaczono wartości stałej wychwytu elektronów dla substancji halogenopochodnych.

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

- (1) Pomiary prowadzone za pomocą spektrometrów ruchliwości jonów pozwalają określić wartości czułości dla określonych związków. Wartości te mogą zostać wykorzystane do oszacowania stałych szybkości reakcji (np. przeniesienia protonu) dla wielu związków organicznych. Jest to możliwe dzięki wykorzystaniu zależności kinetycznych, a otrzymane stałe szybkości są zbliżone do danych eksperymentalnych dostępnych w literaturze. Badania wpływu wilgotności na efektywność procesów jonizacji przeprowadzono dla toluenu, p-ksylenu oraz 2-pentanonu. Jonizacja tych substancji zachodzi poprzez przeniesienie protonu z jonu reakcyjnego do cząsteczki próbki. Dla toluenu zauważono bardzo wyraźny spadek czułości już przy niewielkich stężeniach pary wodnej w gazie i jej widoczny wzrost w wyższych temperaturach. Dla ksylenu, mimo większego zakresu zmian wilgotności, zaobserwowano jej mniejszy wpływ na czułość niż dla toluenu. Dla 2-pentanonu nie zanotowano wpływu wilgotności (0 - 100 ppm) na efektywność jonizacji. W przypadku analizowanych związków, wpływ stężenia pary wodnej na czułość jest tym większy im niższe jest powinowactwo protonowe badanej substancji.
- (2) Badania procesów tworzenia oraz rozpadu zlepków jonowych mogą być prowadzone z wykorzystaniem sekcji dryftowej spektrometru ruchliwości jonów. Dzięki temu możliwe jest oszacowanie wielu stałych termodynamicznych dla reakcji chemicznych zachodzących w gazach. Badania procesów tworzenia oraz rozpadu zlepków z udziałem jonów chlorkowych przeprowadzono dla chlorku benzylu. Wynikiem badań było wyznaczenie efektywnych czasów dryftu dla jonów chlorkowych i zlepków jonowych. Na tej podstawie oszacowane zostały stałe równowagi. Poprawność zaproponowanej metody potwierdza fakt, że wartości stałej równowagi praktycznie nie zależą od stężenia badanej substancji. Na podstawie zależności tej stałej od temperatury wyznaczono energię aktywacji oraz zmianę entalpii, które wyniosły odpowiednio $33,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ oraz $35,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- (3) Za pomocą IMS można wyznaczyć efektywne ruchliwości dla różnych rodzajów jonów. Zależą one od wilgotności gazu dryftowego. Możliwe jest także podejście odwrotne, tzn. oszacowanie wilgotności na podstawie efektywnych ruchliwości

jonów. Dzięki temu, realne jest wprowadzenie poprawek do algorytmów, pozwalających na wyznaczenie stężenia na podstawie sygnału analitycznego generowanego w detektorze IMS. Dla jonów hydroniowych, amoniowych, tlenowych, chlorkowych bromkowych oraz jodkowych zmierzono widma czasów dryftu i efektywne ruchliwości w różnych temperaturach, dla zmiennych stężeń pary wodnej w gazie. Analizę wyników oparto na założeniu, że stopień uwodnienia jonu zmienia się w trakcie dryftu. Wykorzystując dane termodynamiczne obliczono abundancje jonów o poszczególnych stopniach uwodnienia, a następnie, wykorzystując metodę regresji wielowymiarowej, określono ruchliwości zredukowane dla tych jonów. Efektywna ruchliwość zredukowana jest jednoznacznie określona poprzez średni stopień uwodnienia jonów.

- (4) Sekcja dryftowa spektrometru ruchliwości jonów może zostać wykorzystana do wyznaczenia stałych szybkości procesów wychwytu elektronów dla substancji halogenopochodnych, których jonizacja zachodzi według mechanizmu dysocjacyjnego wychwytu elektronów. Wyznaczenie stałych szybkości procesów wychwytu elektronów zostało przeprowadzone dla chlorku benzylu, chlorobenzenu oraz chlorku benzalu przy różnych temperaturach oraz różnych stężeniach tych substancji. Stałe szybkości rosną wraz z temperaturą, co można uzasadnić większym przekrojem czynnym na wychwyt dla wyższych energii elektronów. Wynika to z rezonansowego charakteru tego zjawiska. W temperaturze 363 K, dla najwyższego stężenia chlorku benzylu, chlorobenzenu oraz chlorku benzalu stałe szybkości wychwytu elektronów wyniosły odpowiednio $11,50 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $8,73 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ oraz $2,62 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.
- (5) Cząsteczki wybranych do badań substancji chemicznych ulegają jonizacji, prowadząc do utworzenia jonów dodatnich lub ujemnych. Wysokie prawdopodobieństwo zajścia procesu jonizacji chemicznej, wynika z bardzo dużej ilości zderzeń, które zachodzą pomiędzy jonami reakcyjnymi/elektronami i cząsteczkami obojętnymi w sekcji reakcyjnej IMS. Dzięki temu, możliwe jest zbadanie zarówno reakcji jonowo-cząsteczkowych, jak i procesów wychwytu elektronów.

Istnieje jeszcze wiele kierunków rozwoju spektrometrii ruchliwości jonów, które powinny zostać zrealizowane i opisane w literaturze naukowej. Informacje zawarte w dostępnych publikacjach dotyczących badań podstawowych często są niewystarczające i nie wyjaśniają istoty chemii procesów jonizacji, modelowania transportu jonów w IMS, jak również teorii ruchu jonów. Realizacja niniejszej pracy pozwoliła mi na zrozumienie wielu zjawisk będących podstawą spektrometrii ruchliwości jonów. Mam nadzieję, że w kolejnych latach będę mogła realizować zaplanowane przez siebie badania, wnosząc istotną wartość w badania kinetyki i termodynamiki procesów jonizacji chemicznej.

Izabela Wolańska

Warszawa, maj 2025 r.

WYKAZ LITERATURY

- [1] Carr, T., Plasma Chromatography. *Plenum Press* **1984**, New York, The United States of America.
- [2] Eiceman, G.; Karpas Z., Ion Mobility Spectrometry 1st Edition. *CRC Press* **1991**, Boca Raton, The United States of America.
- [3] Eiceman, G.; Karpas Z., Ion Mobility Spectrometry 2nd Edition. *CRC Press* **2005**, Boca Raton, The United States of America.
- [4] Eiceman, G.; Karpas Z.; Hill H., Ion Mobility Spectrometry 3rd Edition. *CRC Press* **2013**, Boca Raton, The United States of America.
- [5] Roentgen, W., A New Form of Radiation. *Science* **1896**, 3, 72, 726-729.
- [6] Thomson, J.; Rutherford, G., Conduction of Electricity Through Gases. *Cambridge University Press* **1928**, Cambridge, United Kingdom.
- [7] Zeleny, J., The Distribution of Mobilities of Ions in Moist Air. *Physical Review* **1929**, 34, 310.
- [8] Zeleny, J., On the ratio of the velocities of the two ions produced in gases by Röntgen radiation and on some related phenomena. *Philosophical Magazine Series 5* **1898**, 46, 120-154.
- [9] Langevin, P., L'ionisation des Gaz. *Annales de Chimie et de Physique* **1903**, 28, 289–384.
- [10] Langevin, P., Une Formule Fondamentale de Théorie Cinétique. *Annales de Chimie et de Physique* **1905**, 5, 245–288.
- [11] Chapman, S.; Cowling, T.; Park D., The mathematical theory of non-uniform gases. *Cambridge University Press* **1970**, Cambridge, United Kingdom.
- [12] Hassé, H.; W.R. Cook, W., *Philosophical Magazine* **1931**, 12, 554.
- [13] Mason, E.; Schamp H., Mobility of gaseous ions in weak electric fields. *Annals of Physics* **1958**, 4, 233-270.
- [14] McDaniel, E., Collision Phenomena in Ionized Gases. *Wiley* **1964**, New York, The United States of America.
- [15] Hogness, T.; Lunn, E., The ionization of hydrogen as interpreted by positive ray analysis. *Physical Review* **1925**, 26, 44-55.
- [16] Hogness, T.; Harkness, R., The ionization of iodine interpreted by the mass spectrograph. *Physical Review* **1928**, 32, 784-790.

- [17] Harrison, A.; Tsang, C.W., The origin of mass spectra. *Biochemical Applications of Mass Spectrometry*. John Wiley & Sons **1972**, New York, The United States of America.
- [18] Ferguson, E.E.; Fehsenfeld, F.C.; Albritton, D.L., Ion chemistry of the earth's atmosphere. Chapter 2-Ion chemistry of the earth's atmosphere. *Gas Phase Ion Chemistry*, Academic Press **1979**, 45-82.
- [19] Lovelock, J.; Lipsky, S., Electron affinity spectroscopy-a new method for the identification of functional groups in chemical compounds separated by gas chromatography. *Journal of the American Chemical Society* **1960**, 82, 431-433.
- [20] Lovelock, J., Ionization methods for the analysis of gases and vapours. *Analytical chemistry* **1961**, 33, 162-178.
- [21] Charlson, J.; Lovelock, J.; Andreae, M.; Warren, S., Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature* **1987**, 326, 655-66.
- [22] Lovelock, J., Gaia as seen through the atmosphere. *Atmospheric Environment* **1972**, 6, 8, 579-580.
- [23] Harley, J.; Nel, W.; Pretorius, V., Flame Ionization Detector for Gas Chromatography. *Nature* **1958**, 181, 177-178.
- [24] McWilliam, I.; Dewar, R., Flame Ionization Detector for Gas Chromatography. *Nature* **1958**, 181, 760.
- [25] Atar, E.; Cheskis, S.; Amirav, A., Pulsed flame - a novel concept for molecular detection. *Analytical chemistry* **1991**, 63, 2061-2064.
- [26] Cohen, M.; Karasek, F., Plasma chromatography - a new dimension for gas chromatography and mass spectrometry. *Journal of Chromatographic Science* **1970**, 8, 330-337.
- [27] Raport: Comparative Evaluation of Trace Gas Technology, Research Triangle Institute (contract no DAAK02-73-C-0128), **1973** (dzięki uprzejmości Glenna E. Spanglera, Techspan, 2019).
- [28] Eiceman, A., Toward the chemical agent monitor: technologies and developments in England and the United States from 1965 to 1982. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **2020**, 23, 39-49.
- [29] Blyth, D., A vapour monitor for detection and contamination control. *Proceedings of the 2nd International Symposium on Protection Against Chemical Warfare Agents* **1983**,

65–69, Stockholm, Sweden.

- [30] Puton, J.; Namieśnik, J., Ion mobility spectrometry: Current status and application for chemical warfare agents detection. *Trends in Analytical Chemistry* **2016**, 85 (Part B), 10-20.
- [31] Carrico, J.; Davis, A.; Campbell, D.; Roehl, J.; Sima, G.; Spangler, G.; Vora, K.; White, R., Chemical detection and alarm for hazardous chemicals. *American Laboratory* **1986**, 18, 152–163.
- [32] Moravský, L.; Fateh Borkhari, A.; Adamov, A.; Sysoev, A.; Papp, P.; Matejčík, Š., Negative Atmospheric Pressure Chemical Ionization of Chlorinated Hydrocarbons Studied by Ion Mobility Spectrometry (IMS) and IMS-MS Techniques. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2022**, 33, 1569– 1576.
- [33] Erdogdu, D.; Wißdorf, W.; Allers, M.; Kirk, A. T.; Kersten, H.; Zimmermann, S.; Benter, T., Simulation of Cluster Dynamics of Proton-Bound Water Clusters in a High Kinetic Energy Ion-Mobility Spectrometer. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2021**, 32, 2436– 2450.
- [34] Wolańska, I.; Budzyńska, E.; Puton, J. Studies on the Processes of Electron Capture and Clustering of Benzyl Chloride by Ion Mobility Spectrometry. *Molecules* **2021**, 26, 4562.
- [35] Budzyńska, E.; Wolańska, I.; Puton, J., Negative-mode ion mobility spectrometry-comparison of ion-molecule reactions and electron capture processes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2022**, 414, 3719– 3728.
- [36] Lattouf, E.; Anttalainen, O.; Hecht, O.; Ungethüm, B.; Kotiaho, T.; Hakulinen, H.; Vanninen, P.; Eiceman, G., Quantitative Distributions of Product Ions and Reaction Times with a Binary Mixture of VOCs in Ambient Pressure Chemical Ionization. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2023**, 34, 8, 1768–1777.
- [37] Eiceman, G., Ion-mobility spectrometry as a fast monitor of chemical composition. *Trends in Analytical Chemistry* **2002**, 21, 4, 259-275.
- [38] McDaniel, E.; Mason, E., Transport properties of ions in gases. *Wiley* **1987**, New York, The United States of America.
- [39] Morsa, D.; Gabelica, V.; De Pauw, E., Effective Temperature of Ions in Traveling Wave Ion Mobility Spectrometry. *Analytical chemistry* **2011**, 83, 14, 5775–5782.
- [40] G.A. Eiceman, G.; Nazarov, E.; Stone, J., Chemical standards in ion mobility spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **2003**, 493, 2, 185-194.

- [41] Kim, S.; Betty K.; Karasek, F., Mobility behavior and composition of hydrated positive reactant ions in plasma chromatography with nitrogen carrier gas. *Analytical Chemistry* **1978**, 50, 14, 2006–2016.
- [42] Räsänen, R.; Nousiainen, M.; Peräkorpi, K.; Sillanpää, M.; Polari, L.; Anttalainen, O.; Utriainen, M., Determination of gas phase triacetone triperoxide with aspiration ion mobility spectrometry and gas chromatography–mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **2008**, 623, 1, 59–65.
- [43] Buryakov, I.; Krylov, E.; Nazarov, E.; Rasulev, U., A new method of separation of multi-atomic ions by mobility at atmospheric pressure using a high-frequency amplitude-asymmetric strong electric field. *International Journal of Mass Spectrometry* **1993**, 128, 143–148.
- [44] Shvartsburg, A., Differential ion mobility spectrometry: Nonlinear ion transport and fundamentals of FAIMS. *CRC Press* **2009**, Boca Raton, The United States of America.
- [45] Safaei, Z.; Eiceman, G.; Puton, J.; Stone, J.; Nasirikheirabadi, M.; Anttalainen, O.; Sillanpää, M., Differential Mobility Spectrometry of Ketones in Air at Extreme Levels of Moisture. *Scientific Reports* **2019**, 9, 5593.
- [46] Shvartsburg, A.; Smith, R., Fundamentals of Traveling Wave Ion Mobility Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2008**, 80, 24, 9689-9699.
- [47] Ridgeway, M.; Lubeck, M.; Jordens, J.; Mann, M.; Park, M., Trapped ion mobility spectrometry: A short review. *International Journal of Mass Spectrometry* **2018**, 425, 22-35.
- [48] <https://www.smithsdetection.com/> (data dostępu: 08.04.2024 r.)
- [49] Taylor, S., Development of Lightweight Chemical Detector (LCD), Proceedings of the 8th Symposium Protection Against Chemical Warfare Agents **2004**, 16, Gothenburg, Sweden.
- [50] <https://www.bruker.com/pl/products-and-solutions/cbrne-detectors/ims/raid-m-100> (data dostępu: 28.03.2025 r.)
- [51] <https://www.cbrnetechindex.com/p/3505/Smiths-Detection-Inc/GID-3> (data dostępu: 28.03.2025 r.)
- [52] <https://www.environics.fi/cbrn-products/chemprox> (data dostępu: 28.03.2025 r.)
- [53] Maziejuk, M.; Ceremuga, M.; Szyposzyńska, M.; Sikora, T.; Zalewska, A., Identification of organophosphate nerve agents by the DMS detector. *Sensors and Actuators B-chemical* **2015**, 213, 368-374.

- [54] Karasek, F., Detection of TNT in air. *Research/Development* **1974**, 25, 32–34.
- [55] McGann, W.; Haigh, P.; Neves, J., Expanding the capability of IMS explosive trace detection. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **2002**, 5, 119–122.
- [56] Thekkadath, G.; Vandrish, G.; Nguyen, D.; Huynh, P., Rapid, portable, and energy efficient detection of explosives, narcotics, and chemical agents using a cold-IMS with a novel GC interface. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **2006**, 9, 17–23.
- [57] <https://www.nuctech.com.ar/en> (data dostępu: 14.04.2024 r.)
- [58] Zhang, W.; Tang, Y.; Shi, A.; Bao, L.; Shen, Y.; Shen, R.; Ye, Y., Recent Developments in Spectroscopic Techniques for the Detection of Explosives. *Materials* **2018**, 11, 1–24.
- [59] Puton, J.; Nousiainen, M.; Sillanpää, M., Ion mobility spectrometers with doped gases. *Talanta* **2008**, 76, 978–987.
- [60] Aue, D.; Bowers, M., Gas-Phase Ion Chemistry, II, 9. *Academic Press* **1979**, New York, The United States of America.
- [61] Hunter, E.; Lias, S., Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update. *The Journal of Physical Chemistry* **1998**, 27, 3, 413–533.
- [62] <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/> (data dostępu: 27.03.2025 r.)
- [63] Eiceman, G.; Stone, J., Ion Mobility Spectrometers in National Defense. *Analytical Chemistry* **2004**, 76, 21, 390A–397A.
- [64] Ewing R.; Eiceman G.; Stone J., Proton-bound cluster ions in ion mobility spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1999**, 193, 1, 57–68.
- [65] Stone, J., The kinetics and thermodynamics of ion solvation applicable to ion mobility spectrometry. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **2002**, 5, 19–41.
- [66] Spangler, G.; Campbell, D.; Carrico, J., Acetone reactant ions for ion mobility spectrometry. *Pittsburg Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy* **1983**, Paper No. 641, Atlantic City, NJ, The United States of America.
- [67] Harrison, A., Chemical Ionization Mass Spectrometry 2nd Edition. *CRC Press* **1992**, Boca Raton, The United States of America.
- [68] Chen, J.; Wang, P., Effect of Relative Humidity on Electron Distribution and Ozone Production by DC Coronas in Air. *IEEE Transactions on Plasma Science* **2005**, 33, 808–812.
- [69] Sabo, M.; Matejcek, S., A corona discharge atmospheric pressure chemical ionization source with selective NO^+ formation and its application for monoaromatic VOC detection.

Analyst **2013**, 138, 6907–6912.

[70] Jiang, D.; Wang, X.; Chen, C.; Wang, W.; Guo, L.; Lv, Y.; Li, E.; Li, H., Dopant-assisted photoionization positive ion mobility spectrometry coupled with time-resolved purge introduction for online quantitative monitoring of intraoperative end-tidal propofol. *Analytica Chimica Acta* **2018**, 1032, 83-90.

[71] Chen, C.; Jiang, D.; Li, H., UV photoionization ion mobility spectrometry: Fundamentals and applications. *Analytica Chimica Acta* **2019**, 1077, 1-13.

[72] Li, M.; Huang, W.; Chen, H.; Dandan Jiang, D.; Weiguo, W.; Xiao, Y.; Chen, C.; Li, H., Dopant assisted photoionization ion mobility spectrometry for on-site specific and sensitive determination of atmospheric ammonia. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2021**, 330, 129365.

[73] Huntress, W.; Pinizzotto, R., Product distributions and rate constants for ion-molecule reactions in water, hydrogen sulfide, ammonia, and methane. *The Journal of Chemical Physics* **1973**, 59, 9, 4742–4756.

[74] Shahin, M., Mass-spectrometric studies of corona discharges in air at atmospheric pressures. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, 45, 7, 2600–2605.

[75] Kunz, R.; Dinatale, W.; Becotte-Haigh, P., Comparison of detection selectivity in ion mobility spectrometry: proton-attachment versus electron exchange ionization. *International Journal of Mass Spectrometry* **2003**, 226, 3, 379-395.

[76] Janousek, B.; Brauman J., Gas-Phase Ion Chemistry II, 10. *Academic Press* **1979**, New York, The United States of America.

[77] Atkins P.; De Paula, J., Chemia fizyczna. *Wydawnictwo Naukowe PWN* **2014**, Warszawa, Polska.

[78] Spangler G.; Collins, C., Reactant Ions in Negative Ion Plasma Chromatography. *Analytical Chemistry* **1975**, 47, 3, 393–402.

[79] Spangler, G.; Lawless, P., Ionization of nitrotoluene compounds in negative ion plasma chromatography. *Analytical Chemistry* **1978**, 50, 884–892.

[80] Kebarle, P., Ion Thermochemistry and Solvation from Gas Phase Ion Equilibria. *Annual Review of Physical Chemistry* **1977**, 28, 445-476.

[81] Bartmess, J.; McIver, R., The gas-phase acidity scale, in Gas Phase Ion Chemistry. *Academic Press* **1979**, New York, The United States of America.

- [82] Karasek, F.; Spangler, G., *Electron Capture: Theory and Practice in Chromatography. Elsevier* **1981**, Amsterdam, Netherlands.
- [83] Waraksa, E.; Perycz, U.; Namieśnik, J.; Sillanpää, M.; Dymerski, T.; Wójtowicz, M.; Puton, J., Dopants and gas modifiers in ion mobility spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2016**, 82, 237-249.
- [84] González-Méndez, R.; Watts, P.; Howse, D.; Procino, I.; McIntyre, H.; Mayhew, C., Ion Mobility Studies on the Negative Ion-Molecule Chemistry of Isoflurane and Enflurane. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2017**, 98, 939-946.
- [85] Arshadi, M.; Yamdagni, R.; Kebarle, P., Hydration of the halide negative ions in the gas phase. II. Comparison of hydration energies for the alkali positive and halide negative ions. *The Journal of Physical Chemistry* **1970**, 74, 7, 1475-1482.
- [86] Christophorou, L., Negative polyatomic molecules. *Environmental Health Perspectives* **1980**, 36, 3-32.
- [87] Baumbach, J.; Pilzecker, P.; Trindade, E., Monitoring of Circuit Breakers using Ion Mobility Spectrometry to detect SF₆⁻ decomposition. *IJIMS 2* **1999**, 35-39.
- [88] Oster, T.; Kuhn, A.; Illenberger, E., Gas Phase Negative Ion Chemistry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1989**, 89, 1-72.
- [89] Suess, L.; Parthasarathy, R.; Dunning, F., Nondissociative low energy electron attachment to C₂Cl₄: C₂Cl₄ ion lifetime. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, 118, 6206-6210.
- [90] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Kinetic/frecol.html> (data dostępu: 08.06.2024 r.)
- [91] Carles, S., Kinetic studies of ion-molecule reaction in gas phase: models and experiments. *Book of Abstracts: Multiscale Dynamics in Molecular Systems 25-30.08.2019*, Ecole de Physique des Houches.
- [92] Tsikritea, A.; Diprose, J.; Softley, T.; Heazlewood, B., Capture theory models: An overview of their development, experimental verification, and applications to ion-molecule reactions. *The Journal of Chemical Physics* **2022**, 157, 6.
- [93] Gioumousis, G.; Stevenson, D., Reactions of Gaseous Molecule Ions with Gaseous Molecules. V. Theory. *The Journal of Chemical Physics* **1958**, 29, 2, 294-299.
- [94] Moran, T.; Hamill, W., Cross Sections of Ion-Permanent-Dipole Reactions by Mass

- Spectrometry. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, 39, 6, 1413–1422.
- [95] Su, T.; Bowers, M., Ion-polar molecular collisions: the average quadrupole orientation theory. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **1975**, 17, 3, 309-319.
- [96] Kummerlöwe, G.; Beyer, M., Rate estimates for collisions of ionic clusters with neutral reactant molecules. *International Journal of Mass Spectrometry* **2005**, 244, 1, 84-90.
- [97] Su, T.; Chesnavich, W., Parameterization of the ion-polar molecule collision rate constant trajectory calculations. *Chemical Physics* **1982**, 76, 5183.
- [98] Crestoni, M., Fundamentals and applications of ion-molecule reactions. EU FT-ICR MS **19-23.08.2018**, Joensuu, Finland.
- [99] Sander S., Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. *JPL-NASA* **2006**, 19-5.
- [100] Midey, A.; Miller, T.; Viggiano A., Kinetics of Ion–Molecule Reactions with Dimethyl Methylphosphonate at 298 K for Chemical Ionization Mass Spectrometry Detection of GX. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 113, 17, 4982-4989.
- [101] Hunter, S.; Carter, J.; Christophorou, L., Low energy attachment to SF₆ in N₂, Ar and Xe buffer gases. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, 90, 4879-4891.
- [102] McDaniel, E.; Mason, E., The mobility and diffusion of ions in gases. *Wiley* **1973**, New York, The United States of America.
- [103] Smith, D.; Adams, N., The selected ion flow tube (SIFT): Studies of ion neutral reactions. *Advances in Atomic and Molecular Physics* **1987**, 24, 1-49.
- [104] Smith, D., The ion chemistry of interstellar clouds. *Chemical Reviews* **1992**, 92, 1473-1485.
- [105] Smith, D.; Spanel, P., Studies of interstellar ion reactions using the SIFT technique: isotope fractionation. *Accounts of Chemical Research* **1992**, 25, 414-420.
- [106] Anicich, V., An index of the literature for bimolecular gas phase cation-molecule reaction kinetics. *JPL Publication* **2003**, 03-19, Pasadena: NASA, The United States of America.
- [107] Smith, D.; Spanel, P., Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis. *Mass Spectrometry Reviews* **2005**, 24, 5, 661-700.
- [108] Spaněl, P.; Smith, D., Progress in SIFT-MS: breath analysis and other applications. *Mass Spectrometry Reviews* **2011**, 30, 2, 236-67.

- [109] Adams, N.; Smith, D., The Selected Ion Flow Tube (SIFT): A technique for studying thermal energy ion-neutral reactions. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **1976**, 21, 349-359.
- [110] Lindinger, W.; Hansel, A.; A. Jordan, A., On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1998**, 173, 3, 191-241.
- [111] Amann, A.; Schwarz, K.; Wimmer, G.; Witkovský, V., Model Based Determination of Detection Limits for Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer. *Measurement Science Review* **2010**, 10, 180-188.
- [112] Tani, A.; Hayward, S.; Hewitt, C., Measurement of monoterpenes and related compounds by proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS). *International Journal of Mass Spectrometry* **2003**, 223-224, 561-578.
- [113] Akira, T., Fragmentation and Reaction Rate Constants of Terpenoids Determined by Proton Transfer Reaction-mass Spectrometry. *Environment Control in Biology* **2013**, 51, 23-29.
- [114] Bhatia, M., A review of parametrized trajectory method-based chemical kinetics application to food and flavor analysis. *European Food Research and Technology* **2023**, 249, 1953-1968.
- [115] Wisthaler, A.; Strøm-Tejsten, P.; Fang, L.; Arnaud, T.; Hansel, A.; Mark, T.; Wyon, D., PTR-MS Assessment of Photocatalytic and Sorption-Based Purification of Recirculated Cabin Air during Simulated 7-h Flights with High Passenger Density. *Environmental Science and Technology* **2007**, 41, 1, 229-234.
- [116] Jürschik, S.; Sulzer, P.; Petersson, F., Proton transfer reaction mass spectrometry for the sensitive and rapid real-time detection of solid high explosives in air and water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2010**, 398, 2813-2820.
- [117] Bera, N.; Maeda, S.; Morokuma, K.; Viggiano, A., Theoretical proton affinity and fluoride affinity of nerve agent VX. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, 114, 13189-13197.
- [118] Donald H.; Morris, H.; Donald, B., Proton affinity of gaseous ammonia. *Journal of the Chemical Society* **1984**, 80, 1167-1169.

- [119] Cao, J.; Aubry, C.; Holmes, J., Proton affinities of simple amines; Entropies and enthalpies of activation and their effect on the kinetic method for evaluating proton affinities. *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, 104, 10045-10052.
- [120] Safaei, Z.; Willy, T. J.; Eiceman, G.; Stone, J.; Sillanpaa, M., Quantitative response in ion mobility spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization in positive polarity as a function of moisture and temperature. *Analytica Chimica Acta* **2019**, 1092, 144.
- [121] Nicol, G.; Sunner, J.; Kebarle, P., Kinetics and thermodynamics of protonation reactions: $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_h + \text{B} = \text{BH}^+(\text{H}_2\text{O})_h + (h-b+1)\text{H}_2\text{O}$, where B is a nitrogen, oxygen or carbon base. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1988**, 84, 135-155.
- [122] Sunner, J.; Nicol, G.; Kebarle, P., Factors determining relative sensitivity of analytes in positive mode atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **1988**, 60, 13, 1308-1313.
- [123] Ikononou, M.; Sunner, J.; Kebarle, P., Kinetics and thermodynamics of protonation of ferrocene in the gas phase. *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, 92, 22, 6308-6312.
- [124] Izadi, Z.; Tabrizchi, M.; Borsdorf, H.; Farrokhpour, H., Humidity Effect on the Drift Times of the Reactant Ions in Ion Mobility Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2019**, 91, 24, 15932-15940.
- [125] Lamperski S., Symulacje komputerowe w chemii. *Wydział Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza* **2006**, Poznań, Polska.
- [126] Kuberski, S.; Nowicki L., Wykorzystanie technik kalorymetrycznych do badania procesów reaktorowych. Cz. 1: Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC). *LAB Laboratoria, Aparatura, Badania* **1998**, 3, 11-14.
- [127] Bastos, M.; Abian, O.; Johnson, C.; Ferreira-da-Silva, F.; Vega, S.; Jimenez-Alesanco, A.; Ortega-Alarcon, D.; Velazquez-Campoy, A., Isothermal titration calorimetry. *Nature Reviews Methods Primers* **2023**, 3, 17.
- [128] Frohlich, H., Using Infrared Spectroscopy Measurements To Study Intermolecular Hydrogen Bonding: Calculating the Degree of Association, Equilibrium Constant, and Bond Energy for Hydrogen Bonding in Benzyl Alcohol and Phenol. *Journal of Chemical Education* **1993**, 70, 1, A3.
- [129] Hartmann, H.; Wanczek, K., Ion Cyclotron Resonance Spectrometry. *Springer* **1978**,

Berlin, Heidelberg, Germany.

[130] Hilton, C.; Krueger, C.; Midey, A.; Osgood, M.; Wu, J.; Wu, C., Improved analysis of explosives samples with electrospray ionization-high resolution Ion mobility spectrometry (ESI-HRIMS). *International Journal of Mass Spectrometry* **2010**, 298, 64-71.

[131] Reinert, F; Hüfner, S., Photoemission spectroscopy-from early days to recent applications. *New Journal of Physics* **2005**, 7, 97.

[132] Su, T., Parametrization of kinetic energy dependences of ion-polar molecule collision rate constants by trajectory calculations. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, 100, 4703.

[133] Ewing, R.; Eiceman, G.; Harden, C.; Stone, J., The kinetics of the decompositions of the proton bound dimers of 1,4-dimethylpyridine and dimethyl methylphosphonate from atmospheric pressure ion mobility spectra. *International Journal of Mass Spectrometry* **2006**, 255-256, 76-85.

[134] Izadi, Z.; Tabrizchi, M.; Farrokhpour, H., Thermodynamic study of proton-bond dimers formation in atmospheric pressure: An experimental and theoretical study. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2013**, 63, 17-23.

[135] Tabrizchi, M.; Shooshtari, S., Proton affinity measurements using ion mobility spectrometry. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2003**, 35, 863-870.

[136] Alizadeh, N.; Shahdousti, P.; Nabavi, S.; Tabrizchi, M., Atmospheric pressure gas-phase ammonium/alkyl ammonium exchange studies of some crown ethers complexes using ion mobility spectrometry: A thermodynamic investigation and collision cross section measurements. *International Journal of Mass Spectrometry* **2011**, 308, 18-25.

[137] Jazan, E.; Tabrizchi, M., Kinetic study of proton-bound dimer formation using ion mobility spectrometry. *Chemical Physics* **2009**, 355, 37-42.

[138] Valadbeigi, Y.; Farrokhpour, H.; Rouholahnejad, F.; Tabrizchi, M., Experimental and theoretical study of the kinetic of proton transfer reaction by ion mobility spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* **2014**, 369, 105-111.

[139] Valadbeigi, Y.; Farrokhpour, H.; Tabrizchi, M., Effect of Hydration on the Kinetics of Proton-Bound Dimer Formation: Experimental and Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, 118, 7663-7671.

[140] Tabrizchi, M.; A. Abedi, A., A Novel Use of Negative Ion Mobility Spectrometry for Measuring Electron Attachment Rates. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, 108,

6319-6324.

- [141] Kučera, M.; Stano, M.; Wnorowska, J.; Barszczewska, W.; Loffhagen, D.; Matejčík, Š., Electron attachment to oxygen in nitrogen buffer gas at atmospheric pressure. *The European Physical Journal D* **2013**, 67, 234, 1-8.
- [142] Puton, J.; Holopainen, S.; Mäkinen, M.; Sillanpää, M., Quantitative Response of IMS Detector for Mixtures Containing Two Active Components. *Analytical Chemistry* **2012**, 84, 9131-9138.
- [143] Puton, J.; Augustyniak, D.; Perycz, U.; Witkiewicz, Z., Conservation of dimer peak intensity in ion mobility spectrometers with ketone-doped carrier gas. *International Journal of Mass Spectrometry* **2014**, 373, 43-49.
- [144] Puton, J., Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych z Analizy Instrumentalnej, WAT, **2024**.
- [145] Kaur-Atwal, G.; O'Connor, G.; Aksenov, A.; Bocos-Bintintan, V.; Thomas, C.; Creaser, C., Chemical standards for ion mobility spectrometry: a review. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **2009**, 12, 1-14.
- [146] Krylov, E.; Coy, S.; Nazarov, E., Temperature effects in differential mobility spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* **2009**, 279, 119-125.
- [147] Mitchell, G., A review of permeation tubes and permeators. *Separation and Purification Methods* **2000**, 29, 1, 119-128.
- [148] Walsh, S.; Diamond, D., Non-linear curve fitting using Microsoft Excel Solver. *Talanta* **1995**, 42, 561-572.
- [149] Španěl, P.; Smith, D., SIFT studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ with several ethers. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1998**, 172, 3, 239-247.
- [150] Jurlewicz, T.; Skoczylas, Z., Algebra liniowa. Definicje, twierdzenia, wzory. *Oficyna Wydawnicza GiS* **2023**, Wrocław.
- [151] Feng, H.; Niu, W.; Han, H.; Huang, C.; Wang, H.; Matuska, J.; Sabo, M.; Matejčík, S.; Jiang, H.; Chu, Y., Rate constants of electron attachment to chlorobenzenes measured by atmospheric pressure nitrogen corona discharge electron attachment ion mobility spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* **2011**, 305, 30-34.
- [152] Nakamura, Y., Drift velocity and longitudinal diffusion coefficient of electrons in

- nitrogen and carbon monoxide. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1987**, 20, 933., 147.
- [153] Jarvis, G.; Kennedy, R.; Mayhew, C., Investigations of low energy attachment to ground state group 6B hexafluorides (SF₆, SeF₆, and TeF₆) using an electron swarm mass spectrometric technique. *International Journal of Mass Spectrometry* **2001**, 25, 253–270.
- [154] Modelli, A.; Venuti, M., Temporary π^* and σ^* Anions and Dissociative Electron Attachment in Chlorobenzene and Related Molecules. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, 105, 24, 5836-5841.

SPIS RYSUNKÓW

- Rys. 1. Etapy jonizacji próbki w detektorach IMS. Symbol M oznacza cząsteczkę o wysokim powinowactwie protonowym.
- Rys. 2. Zależność współczynnika ruchliwości zredukowanej od temperatury (na podstawie [40]).
- Rys. 3. Mechanizm transportu ładunku w gazie. Proces tworzenia oraz rozpadu zlepków jonowych.
- Rys. 4. Graficzne porównanie wartości powinowactwa protonowego i potencjału jonizacji dla wybranych związków chemicznych (na podstawie [75]).
- Rys. 5. Ilustracja przedstawiająca wpływ parametru b na zderzenie jonu z molekułą. Gdy $b < b_c$, dochodzi do zderzenia $M^{+/-}$ z A (na podstawie [92]).
- Rys. 6. Zależność efektywnego potencjału od odległości między ładunkiem punktowym a indukowanym dipolem (na podstawie [91]).
- Rys. 7. Elektrostatyczne oddziaływanie jonu z cząsteczką, Model Langevina (a), model zablokowanego dipola (b), modele ADO oraz AADO (c).
- Rys. 8. Zależność przekroju czynnego na wychwyt od energii elektronów dla wybranych indywiduów chemicznych (na podstawie [86]).
- Rys. 9. Schemat i zasada działania spektrometru mas z jonizacją w strumieniu wybranych jonów (SIFT-MS).
- Rys. 10. Schemat i zasada działania spektrometru mas z jonizacją poprzez przeniesienie protonu (na podstawie [111]).
- Rys. 11. Zależność czułości od wartości powinowactwa protonowego dla wybranych związków chemicznych (na podstawie [122]).
- Rys. 12. Schemat detektora DT IMS stosowanego w badaniach [144].
- Rys. 13. Widma czasów dryftu zmierzone dla dimetylometylofosfonianu (DMMP) w temperaturze 333 K (a), 363 K (b) oraz salicylanu metylu w temperaturze 333 K (c) i 363 K (d).
- Rys. 14. Układ do wytwarzania mieszanin gazowych.
- Rys. 15. Schemat układu do wytwarzania mieszanin gazowych. Podstawowa konfiguracja układu (a) i układ do badań wpływu procesu tworzenia zlepków jonowych na ruchliwość jonów (b).

- Rys. 15 cd. Schemat układu do wytwarzania mieszanin gazowych. Układ do badania procesu wychwytu elektronów (c).
- Rys. 16. Wzorce permeacyjne (a-c) oraz wzorzec dyfuzyjny (d).
- Rys. 17. Zależności ubytku masy w czasie dla źródeł permeacyjnych chlorku benzylu (a), bromoheksanu (b), chlorku benzalu (c) oraz wody (d).
- Rys. 18. Przykładowe widmo 2-pentanonu po dekonwolucji.
- Rys. 19. Widma czasów dryftu zmierzone dla toluenu w temperaturze 363 K (a), dla p-ksylenu w temperaturze 378 K (b) oraz dla 2-pentanonu w temperaturze 333 K (c).
- Rys. 20. Krzywe kalibracyjne dla toluenu (a), p-ksylenu (b) oraz 2-pentanonu (c) w temperaturze 378 K.
- Rys. 21. Zależność czułości od wilgotności dla toluenu (a), p-ksylenu (b) oraz 2-pentanonu (c) w wybranych temperaturach i wilgotnościach.
- Rys. 22. Ilustracja mechanizmu transportu ładunku w gazie z uwzględnieniem procesów tworzenia oraz rozpadu zlepków jonów chlorkowych z cząsteczkami chlorku benzylu.
- Rys. 23. Efekt przesuwania piku przy wprowadzaniu próbki chlorku benzylu do gazu dryftowego w temperaturze 318 K (a), 333 K (b), 348 K (c) oraz 363 K (d).
- Rys. 24. Efekt przesuwania piku przy wprowadzaniu próbki chlorobenzenu do gazu dryftowego w temperaturze 318 K (a), 333 K (b), 348 K (c) oraz 363 K (d).
- Rys. 25. Zależność czasu dryftu jonów chlorkowych od stężenia przy wprowadzaniu chlorku benzylu do gazu dryftowego.
- Rys. 26. Zależność czasu dryftu od stężenia przy wprowadzaniu chlorobenzenu do gazu dryftowego.
- Rys. 27. Wykres zależności logarytmu stałej równowagi od odwrotności temperatury dla chlorku benzylu.
- Rys. 28. Widma czasów dryftu zmierzone dla jonów chlorkowych przy różnych stężeniach pary wodnej w gazie.
- Rys. 29. Zależność zmierzonych czasów dryftu dla uwodnionych jonów chlorkowych $(\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n)$ od stężenia H_2O w zakresie temperatur $T = 318 - 363 \text{ K}$.
- Rys. 30. Zależność zmierzonych ruchliwości zredukowanych dla uwodnionych jonów chlorkowych $(\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n)$ od stężenia H_2O w zakresie temperatur $T = 318 - 363 \text{ K}$.
- Rys. 31. Zależności pomiędzy wilgotnością a ruchliwością zredukowaną dla sześciu

rodzajów małych jonów. Punkty reprezentują dane pomiarowe, a linie ciągłe to wartości obliczone na podstawie ruchliwości jonów przy określonym stężeniu pary wodnej.

Rys. 32. Zależności abundancji dla uwodnionych jonów chlorkowych (a), bromkowych (b) oraz jodkowych (c) od temperatury dla 100 ppm.

Rys. 33. Zależności abundancji dla uwodnionych jonów hydroniowych (a), amoniowych (b) oraz tlenowych (c) od temperatury dla 100 ppm.

Rys. 34. Zależności abundancji dla uwodnionych jonów od temperatury (a) oraz stężenia pary wodnej w gazie (b).

Rys. 35. Graficzna ilustracja równania (124).

Rys. 36. Zależności pomiędzy ruchliwością zredukowaną a średnim stopniem uwodnienia dla sześciu rodzajów małych jonów.

Rys. 37. Widmo czasów dryftu dla chlorku benzylu, zawierające pik jonów chlorkowych (I_{SR}) oraz odcinek ciągły, odpowiadające jonom wytworzonym we wnętrzu sekcji dryftowej (I_{SD}).

Rys. 38. Widma czasów dryftu zmierzone dla jonów chlorkowych w zakresie temperatur $T = 318 - 363$ K.

Rys. 39. Widma czasów dryftu zmierzone przy wprowadzaniu próbki wraz z gazem dryftowym dla chlorku benzylu (a, b) oraz chlorobenzenu (c, d), w $T = 333$ oraz 363 K.

Rys. 40. Widma czasów dryftu zmierzone przy wprowadzaniu próbki wraz z gazem dryftowym dla chlorku benzalu w $T = 333$ oraz 363 K.

Rys. 41. Zależności logarytmu sygnału od czasu dryftu dla chlorku benzylu (a), chlorobenzenu (b) oraz chlorku benzalu (c) w temperaturze 363 K.

SPIS TABEL

Tabela 1. Kamienie milowe w spektrometrii ruchliwości jonów.

Tabela 2. Porównanie technik spektrometrii ruchliwości jonów.

Tabela 3. Wartości stałej szybkości reakcji wybranych jonów dodatnich z DMMP ($\text{H}_3\text{CP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$) w temperaturze 298 K zmierzone za pomocą SIFT-MS [100].

Tabela 4. Powinowactwo elektronowe dla wybranych związków [62].

Tabela 5. Zbiór danych do wyznaczenia A_{DTIMS} .

Tabela 6. Rodzaje wykonywanych badań i odpowiadające im wersje struktury generatora mieszanin gazowych.

Tabela 7. Właściwości fizykochemiczne wszystkich analizowanych substancji [62].

Tabela 8. Wyniki emisji par substancji ze wzorców o różnej budowie dla dimetoksypropanolu (DPM), salicylanu metylu (MeS) oraz chlorku benzylu (BnCl).

Tabela 9. Wartości powinowactwa protonowego dla toluenu, p-ksylenu oraz 2-pentanonu.

Tabela 10. Identyfikacja jonów w widmach czasów dryftu toluenu, p-ksylenu oraz 2-pentanonu.

Tabela 11. Zbiór danych do wyznaczenia stałej szybkości reakcji.

Tabela 12. Stałe równowagi dla reakcji, obliczone dla różnych stężeń chlorku benzylu w gazie dryftowym w czterech temperaturach.

Tabela 13. Wyznaczone wartości ruchliwości zredukowanych dla $(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{Br}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ oraz $(\text{I}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ dla minimalnej oraz maksymalnej temperatury. Stężenie CH_2O wyrażono w ppm, natomiast ruchliwość zredukowaną $K_{0,exp}$ w $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Tabela 14. Wyznaczone wartości ruchliwości zredukowanych dla $(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{NH}_4^+)(\text{H}_2\text{O})_n$ oraz $(\text{O}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ dla minimalnej oraz maksymalnej temperatury. Stężenie CH_2O wyrażono w ppm, natomiast ruchliwość zredukowaną $K_{0,exp}$ w $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Tabela 15. Parametry termodynamiczne wykorzystane w obliczeniach [62].

Tabela 16. Średnia ilość cząsteczek wody w zlepku jonowym $X(\text{H}_2\text{O})_n$ dla jonu hydroniowego, amoniowego, tlenowego, chlorkowego, bromkowego, jodkowego.

Tabela 17. Wartości ruchliwości zredukowanych dla zlepków z n molekułami wody przyłączonymi do rdzenia jonowego.

Tabela 18. Zredukowane ruchliwości jonów chlorkowych dla różnych temperatur.

Tabela 19. Wyznaczone wartości stałej wychwyty elektronów.

DOROBIEK NAUKOWY

- [1] **Wolańska, I.**; Budzyńska, E.; Puton, J., Studies on the Processes of Electron Capture and Clustering of Benzyl Chloride by Ion Mobility Spectrometry. *Molecules* **2021**, 26, 15, 4562.
- [2] Budzyńska, E.; **Wolańska, I.**; Puton, J., Negative-mode ion mobility spectrometry-comparison of ion-molecule reactions and electron capture processes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2022**, 414, 3719-3728.
- [3] **Wolańska, I.**; Matejčík, Š; Budzyńska, E.; Puton, Sprzężenie spektrometrów ruchliwości jonów ze spektrometrami mas (układy IMS-MS). *Analityka* **2022**, 2, 28-33, Malamut, Warszawa.
- [4] **Wolańska, I.**; Piwowarski, K.; Budzyńska, E.; Puton, J., Effect of Humidity on the Mobilities of Small Ions in Ion Mobility Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2023**, 95, 22, 8505–8511.
- [5] Ahrens, A.; Bohnhorst, A.; Honing, M.; Prufert, C.; Schott, H.; Tam, M.; **Wolańska, I.**, ISIMS 2023 Book of Abstract. **2023**, Maastricht, The Netherlands.
- [6] **Wolańska, I.**; Piwowarski, K.; Puton, J., Conservation of the Charge in Signal from Drift Tube Ion Mobility Spectrometers. *Analytical Chemistry* **2024**, 96, 43, 17337–17344.

STRESZCZENIE

Spektrometria ruchliwości jonów (IMS) jest przedmiotem badań specjalistów ze środowiska akademickiego oraz zespołów zajmujących się konstruowaniem sprzętu analitycznego. Obecnie realizowane są wielokierunkowe prace dotyczące analizy zjawisk zachodzących w detektorach, których przedmiotem są zarówno problemy transportu jonów, jak i wyjaśnianie mechanizmów reakcji jonowo-cząsteczkowych. Inspiracją do podjęcia badań, które opisane zostały w niniejszej dysertacji była chęć uzupełnienia wiedzy dotyczącej procesów jonizacji chemicznej w IMS. Głównymi celami pracy było wyznaczenie parametrów kinetycznych i termodynamicznych procesów jonizacji oraz opisanie zjawiska transportu ładunku w warunkach równowagi termodynamicznej w gazach. W ramach realizowanej pracy doktorskiej przeprowadzone zostały badania dla wybranych związków organicznych, których jonizacja w spektrometrze prowadzi do utworzenia jonów reakcyjnych lub jonów próbki. Pierwszym kierunkiem badań było określenie wpływu różnych parametrów, takich jak temperatura i wilgotność na efektywność jonizacji oraz opracowanie metody do oszacowania stałych szybkości dla reakcji przeniesienia protonu. Następnie analizowano procesy tworzenia i rozpadu zlepeków jonowych. Analiza procesów tworzenia zlepeków zawierających jon chlorkowy, pozwoliła na oszacowanie wartości stałej równowagi i entalpii tych procesów. Badaniom poddane zostały także procesy tworzenia i rozpadu jonów uwodnionych, dzięki którym wyznaczono ruchliwości zredukowane małych jonów o określonym stopniu uwodnienia. Przeprowadzono również badania kinetyki wychwytu elektronów. Na ich podstawie wyznaczono wartości stałej wychwytu elektronów dla substancji halogenopochodnych. Badania tworzenia zlepeków jonowych, stabilności jonów o różnym stopniu uwodnienia i kinetyki wychwytu elektronów przeprowadzono na podstawie obserwacji zjawisk zachodzących w sekcji dryftowej spektrometru ruchliwości jonów.

Podstawę do analizy uzyskanych wyników stanowi wstęp literaturowy zawierający rys historyczny rozwoju spektrometrii ruchliwości jonów oraz możliwe zastosowania tej techniki pomiarowej, ze szczególnym uwzględnieniem badań nad reakcjami jonowo-cząsteczkowymi. Opisano też najważniejsze z punktu widzenia IMS reakcje zachodzące w dodatnim i ujemnym trybie pracy z uwzględnieniem kinetyki i termodynamiki procesów jonizacji chemicznej. Rozprawę kończą podsumowanie i wnioski, wynikające

z przeprowadzonych badań.

ABSTRACT

Ion Mobility Spectrometry (IMS) is a subject of ongoing research among both academic experts and teams involved in the development of analytical instrumentation. Current investigations are multifaceted, focusing on phenomena occurring within detectors, including issues related to ion transport and the elucidation of ion–molecule reaction mechanisms. The inspiration for the research presented in this dissertation stemmed from the desire to enhance the understanding of chemical ionization processes in IMS. The primary objectives of this work were to determine the kinetic and thermodynamic parameters of ionization processes and to describe charge transport phenomena under thermodynamic equilibrium conditions in gases.

As part of the doctoral research, experimental studies were conducted on selected organic compounds whose ionization in the spectrometer leads to the formation of either reactant ions or product ions. The initial research direction focused on evaluating the impact of various parameters, such as temperature and humidity, on ionization efficiency, and developing a method for estimating the rate constants of proton transfer reactions. Subsequently, the formation and dissociation processes of ion clusters were analyzed. In particular, the study of cluster formation involving chloride ions enabled the estimation of equilibrium constants and enthalpy values for these processes.

The processes of formation and decomposition of hydrated ions were also studied, allowing for the determination of the reduced mobilities of small ions with a defined degree of hydration. Additionally, the kinetics of electron attachment were studied, leading to the determination of electron capture rate constants for halogenated compounds. These studies of ion cluster formation, stability of ions with varying degrees of hydration, and electron attachment kinetics were based on observations of phenomena occurring in the drift region of the ion mobility spectrometer.

The analysis of the obtained results was supported by a comprehensive literature review, which includes a historical overview of the development of ion mobility spectrometry and its potential applications, with particular emphasis on ion–molecule reaction studies. Key reactions relevant to IMS in both positive and negative ionization modes are described, with a focus on the kinetics and thermodynamics of chemical ionization processes. The dissertation concludes with a summary and conclusions drawn from the conducted research.

Wyrażam zgodę na udostępnienie mojej pracy:

- ☐ fragmentów w formie powielonej (odbitki, skany, fotografia cyfrowa)
- ☐ na zasadach wypożyczenia międzybibliotecznego innym instytucjom naukowym krajowym i zagranicznym
- ☐ tylko po każdorazowym kontakcie z autorem (w tym wypadku konieczne jest umieszczenie danych kontaktowych, nr telefonu lub e-mail).

05.05.2025 r.

data i podpis