

CHEMICKÁ IONIZACE

KAREL LEMR a LUCIE BOROVCOVÁ

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

Došlo 7.2.20, přijato 12.2.20.

Klíčová slova: hmotnostní spektrometrie, chemická ionizace, iontový zdroj

Obsah

1. Úvod
2. Chemická ionizace v kladném módu
3. Chemická ionizace v záporném módu
4. Iontový zdroj a experimentální podmínky ionizace
5. Závěr

1. Úvod

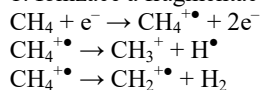
Chemická ionizace (chemical ionization, CI) vhodně doplňuje elektronovou ionizací (EI). Ta, jako tzv. tvrdá ionizace, většinou způsobuje výraznou fragmentaci a ve spektrech může chybět molekulový ion^{1–6}. Při chemické ionizaci je fragmentace omezená, což je typické pro měkké ionizační techniky. Ve spektru je obvykle pozorován s vysokou relativní intenzitou signálu ion odpovídající celé molekule analyzované látky (analytu), například v kladném módu $[M+H]^+$. Jeho přítomnost dovoluje určit molekulovou hmotnost. Chemická ionizace je založena na bimolekulární reakci iontu reakčního plynu s molekulou analyzované látky. Výjimkou je negativní ionizace záchytem elektronu, která je rovněž zahrnována mezi metody chemické ionizace. Při spojení kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií se významně uplatňuje chemická ionizace za atmosférického tlaku. Klasickým řešením, o kterém pojednává tento text, je však CI za sníženého tlaku (vakuová chemická ionizace). Ta byla popsána v 60. letech minulého století⁷. Je vhodná pro ionizaci dostatečně těkavých látek, neboť vzorek je do iontového zdroje zaváděn v plynné fázi, a stále má své uplatnění především při spojení GC/MS. Vznikají kladné i záporné ionty a mód je volen polaritou extrakčního napětí. Při práci v kladném módu se hovoří o pozitivní chemické ionizaci (positive-ion chemical ionization, PICI), zkráceně chemické ionizaci, v záporném módu jde o negativní chemickou ionizaci (negative-ion chemical ionization, NICI)².

2. Chemická ionizace v kladném módu

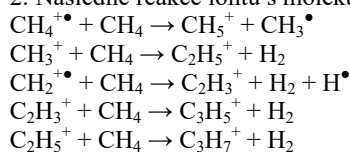
V kladném módu jsou ionty tvořeny přenosem protonu, tvorbou aduktů, odebráním aniontu a výměnou náboje. Tomu předchází elektronová ionizace reakčního plynu poskytující primární radikál-kationty. Z nich se reakcemi s molekulami plynu (případně fragmentací) tvoří stabilnější ionty. Následuje reakce těchto iontů s molekulami analyzované látky. Oproti EI mají vzniklé ionty analytu zpravidla menší vnitřní energii, která se může dále snižovat jejich srážkami s částicemi reakčního plynu. Důsledkem je omezená fragmentace pozorovaná ve spektrech získaných chemickou ionizací. Pro příklad jsou uvedeny vybrané reakce v kladném módu pro tři reakční plyny – methan, isobutan a amoniak^{1–3,7–11}.

Methan

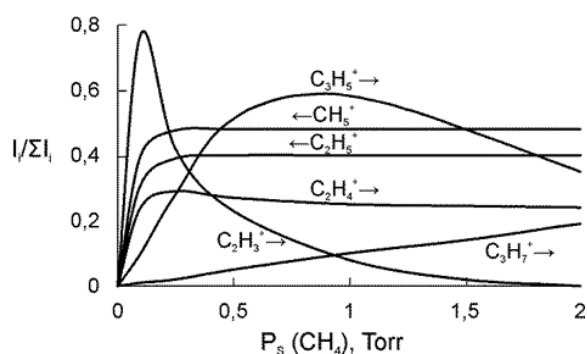
1. Ionizace a fragmentace primárních iontů



2. Následné reakce iontů s molekulami



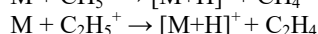
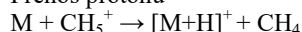
V prostoru ionizační komůrky mohou být přítomny různé reakční ionty v závislosti na tlaku, teplotě, energii ionizačních elektronů a vypuzovacím napětí^{7,12}. Kolem tlaku 100 Pa (0,75 torr) se za podmínek chemické ionizace relativní zastoupení reakčních iontů příliš nemění (obr. 1), což zajišťuje dobrou reprodukovatelnost měření.



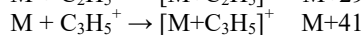
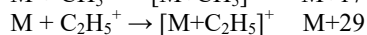
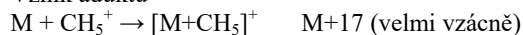
Obr. 1. Relativní zastoupení iontů v závislosti na tlaku CH_4 v ionizační komůrce (převzato z cit.⁷ a přepracováno)

3. Ionizace analytu

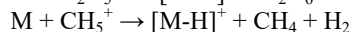
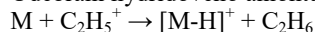
Přenos protonu



Vznik aduktu



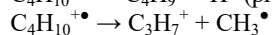
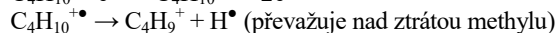
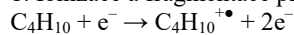
Odebrání hydridového aniontu



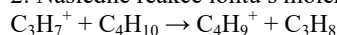
Způsob ionizace analytu závisí na jeho struktuře. Například molekuly s heteroatomem jsou protonovány reakcí s CH_5^+ , C_2H_5^+ aj. Reakce probíhá, pokud analyt má větší protonovou afinitu než vznikající neutrální částice odpovídající reakčnímu plynu (např. CH_4 , C_2H_4). Adukty vznikají v menším zastoupení, ale například přítomnost trojice iontů $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{M}+1$), $[\text{M}+\text{C}_2\text{H}_5]^+$ ($\text{M}+29$) a $[\text{M}+\text{C}_3\text{H}_5]^+$ ($\text{M}+41$) ve spektru napomáhá správnému přiřazení signálu protonované molekuly a tedy určení molekulové hmotnosti. K odebrání hydridového aniontu nedochází často (např. se uplatňuje u nasycených uhlovodíků). Pro správnou interpretaci spektra je třeba rozhodnout, zda vzniká ion $[\text{M}+\text{H}]^+$ nebo $[\text{M}-\text{H}]^+$. Lze využít přítomnosti aduktů ve spektru, kdy jsou pozorovány diference 16 ($m/z([\text{M}+\text{CH}_5]^+) - m/z([\text{M}+\text{H}]^+)$) a 28 ($m/z([\text{M}+\text{C}_2\text{H}_5]^+) - m/z([\text{M}+\text{H}]^+)$) resp. 18 ($m/z([\text{M}+\text{CH}_5]^+) - m/z([\text{M}-\text{H}]^+)$) a 30 ($m/z([\text{M}+\text{C}_2\text{H}_5]^+) - m/z([\text{M}-\text{H}]^+)$).

Isobutan

1. Ionizace a fragmentace primárních iontů

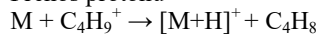


2. Následné reakce iontů s molekulami

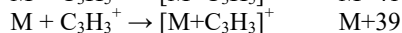
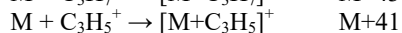
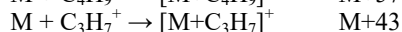
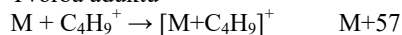
Pozorován je rovněž ion C_3H_3^+ popř. C_3H_5^+ .

3. Ionizace analytu

Přenos protonu



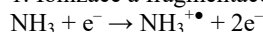
Tvorba aduktů



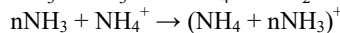
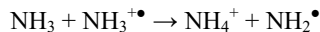
Isobutan poskytuje spektra s menším rozsahem fragmentace, dominantním aduktem je $[\text{M}+\text{C}_4\text{H}_9]^+$. Není vhodný pro ionizaci uhlovodíků, protože *terc*-butylový kation je relativně stabilní. To dovoluje specifickou ionizaci látek za přítomnosti uhlovodíků, aniž by jejich signál ve spektru rušil.

Amoniak

1. Ionizace a fragmentace primárních iontů



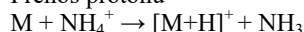
2. Následné reakce iontů s molekulami



Při tlaku 20 Pa je ve spektru amoniaku poměr NH_4^+ : $(\text{NH}_4 + \text{NH}_3)^+ = 100 : 15$ (cit.³). Významné zastoupení ve spektru mohou mít také klastry s $n = 2, 3$ (cit.²), přičemž jejich signál bude intenzivnější s rostoucím tlakem amoniaku.

3. Ionizace analytu

Přenos protonu



Tvorba aduktů



Při použití amoniaku jsou dostatečně základní látky ionizovány přenosem protonu, polární molekuly tvořící vodíkové vazby a bez základního charakteru nebo slabé báze tvoří adukty. Alkany, aromatické uhlovodíky, ethery, dusíkaté sloučeniny vyjma aminů se neionizují nebo jen omezeně.

Protonované molekuly vznikající při CI podléhají fragmentaci v mnohem menším rozsahu než radikalkationty pocházející z EI. Protonace je obecně exotermní proces se změnou energie typicky 1 až 4 eV, ale u vzniklých iontů se sudým počtem elektronů nemůže docházet ke štěpení vazeb iniciovanému radikálovým centrem. Vnitřní energie se navíc snižuje v důsledku srážek s neutrálními částicemi ve zdroji. Protonované molekuly mají také úzkou distribuci vnitřní energie. Na rozdíl od EI nejsou přítomny ionty s významně vyšší vnitřní energií, než je její střední hodnota, u kterých by mohlo docházet k rozsáhlejší fragmentaci. Ionizaci přenosem protonu (její selektivitu) a rozsah fragmentace lze významně ovlivnit volbou reakčního plynu. Reakční plyn musí mít menší protonovou afinitu než analyzovaná látka, aby ionizace proběhla. S rostoucím rozdílem protonových afinit roste vnitřní energie vzniklé protonované molekuly. Pro zmíněné tři plyny má nejmenší protonovou afinitu methan (544 kJ mol^{-1}), největší amoniak (854 kJ mol^{-1}), isobutylen (802 kJ mol^{-1}) leží mezi nimi (pozn: při použití isobutanu je donorem protonu ion C_4H_9^+ , k němu je konjugovanou zásadou isobutylen nikoli isobutan, protonové afinity byly získány z databáze NIST WebBook Chemie, cit.¹⁸). Methan umožňuje ionizaci přenosem protonu pro nejširší skupinu látek a získaná spektra obsahují nejvíce fragmentů. Nejmenší skupina látek se ionizuje při použití amoniaku, přičemž menší je také rozsah fragmentace. Z tabulky I je patrné, že ze zde uvedených látek bude amoniak vhodným reakčním plynem pro aminy, ale nikoli například pro alkoholy nebo aldehydy. Isobutan dovolí ionizaci esterů, nelze jej však doporučit například pro methanol nebo ethanol. V případě methanu se potvrzuje jeho široké použití pro nejrůznější skupiny organických látek. Porovnání ioni-

Tabulka I

Protonové afinity vybraných látek a reakčních plynů (amoniak, isobutylen^a, methan). NIST WebBook Chemie, (cit.¹⁸)

Látka	Protonová afinita [kJ mol ⁻¹]
Triethylamin	982
Diethylamin	952
Pyridin	930
Hexylamin	928
Butylamin	922
Ethylamin	912
Amoniak	854
Methyl-butanoát	836
Ethyl-acetát	836
Methyl-propanoát	830
Butanon	827
Methyl-acetát	822
Butan-2-ol	815
Propanon	812
Isobutylen ^a	802
Propan-2-ol	793
Butanal	793
Butan-1-ol	789
Propan-1-ol	787
Propanal	786
Ethanol	776
Methanol	754
Benzen	750
Cyklohexan	687
Propan	626
Ethan	596
Methan	544

^a Pro reakční plyn isobutan je donorem protonu ion C₄H₉⁺, jeho konjugovanou zásadou je isobutylen

zace butyl-metakrylátu (obr. 2) ukazuje velmi nízkou intenzitu signálu radikál-kationtu (*m/z* 142) a výraznou fragmentaci při EI. Chemická ionizace při použití methanu poskytuje ion [M+H]⁺ (*m/z* 143), ale základní pík ve spektru odpovídá fragmentu (*m/z* 87). Vyšší protonová afinita isobutylenu (při použití isobutanu jako reakčního plynu) vede k nižší aktivaci iontu [M+H]⁺, ten méně fragmentuje a ve spektru má jeho pík nejvyšší relativní intenzitu.

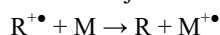
Tvorba aduktů je podporována vznikem vodíkových vazeb, nadbytek vnitřní energie aduktových iontů je eliminován srážkami s neutrálními částicemi v iontovém zdroji. Kromě výše uvedených aduktů se ve spektru v principu mohou za přítomnosti neutrální molekuly analytu M, molekuly reakčního plynu R, iontu [M+H]⁺ a fragmentového iontu F⁺ objevit adukty [2M+H]⁺, [M+F]⁺, [MH+R]⁺ a [F+R]⁺. Odebrání hydridového aniontu lze pozorovat

např. u zmíněných nasycených uhlovodíků nebo, zvláště při použití reakčního plynu N₂O/H₂, u alifatických alkoholů¹³.

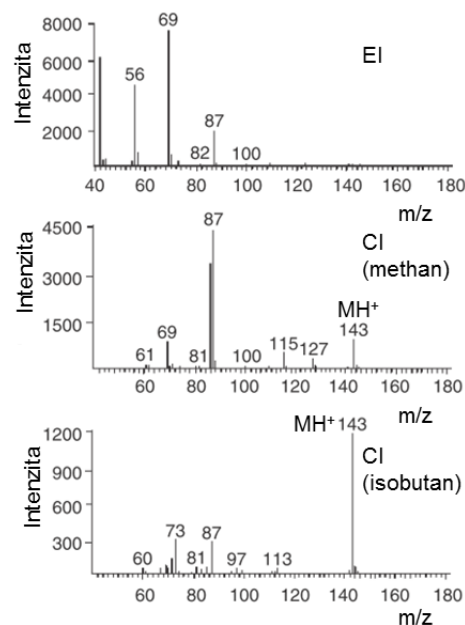
Kromě uvedených iontů se mohou v ionizační komůrce vyskytovat radikál-kationty reakčního plynu R^{+•} schopné výměny náboje, dochází k chemické ionizaci s přenosem náboje (charge transfer chemical ionization, CTCI). U methanu, isobutanu a amoniaku lze předpokládat spíše přenos protonu, popř. tvorbu aduktů. Pro výměnu náboje je vhodný reakční plyn, u kterého dominuje molekulový ion plynu oproti jeho protonovaným molekulám. Ochota iontu R^{+•} k výměně náboje je určována jeho rekombinační energií:

$$RE(R^{+\bullet}) = -\Delta H \text{ pro reakci } R^{+\bullet} + e^{-} \rightarrow R$$

Je-li rekombinační energie iontu větší než ionizační energie (IE) molekuly analyzované látky M, probíhá reakce přenosu náboje:



V porovnání s elektronovou ionizací vznikají ionty s menší vnitřní energií a s její užší distribucí (nejsou přítomny ionty s významně vyšší energií, než je její střední hodnota). K ochlazení iontů může docházet i v důsledku srážek s částicemi reakčního plynu. To vše vede k menší fragmentaci oproti EI. Vnitřní energie roste s větším rozdílem $RE(R^{+\bullet}) - IE(M)$ a lze ji kontrolovat volbou reakčního plynu. S vyšší vnitřní energií lze očekávat rozsáhlejší fragmentaci podobnější elektronové ionizaci. K používaným reakčním plynům patří páry benzenu nebo CS₂, Xe, N₂O, CO, N₂, Ar aj. Směsi reakčních plynů (Ar/H₂O, Ar/



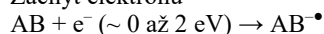
Obr. 2. Srovnání hmotnostních spekter butyl-metakrylátu (rel. molekulová hmotnost 142) získaných elektronovou ionizací (EI) a chemickou ionizací (CI) za použití methanu a isobutanu jako reakčního plynu (převzato z cit.³ a přepracováno)

isobutan) poskytují ionty typické pro CI i EI. Zatímco při EI vysoký obsah vnitřní energie může překrýt malé rozdíly v aktivačních energiích fragmentačních procesů například isomerů, chemická ionizace s přenosem náboje může tyto rozdíly odhalit a isomery mohou poskytnout rozdílná spektra¹⁴.

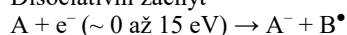
3. Chemická ionizace v záporném módu

Přítomnost kyselé skupiny nebo elektronegativního atomu či skupiny ve struktuře je příhodná pro tvorbu záporných iontů, z čehož plyne selektivita detekce v tomto módu. Jako reakční, zde lépe jako moderační plyn (ionty odvozené od plynu nereagují s analytem, plyn je zdrojem elektronů nebo je brzdi), se používají např. H₂, CH₄, isobutan, NH₃, N₂, Ar. Při jeho elektronové ionizaci vznikají v iontovém zdroji pomalé elektrony, ať již zpomalením ionizačních elektronů nebo uvolněním elektronu ionizací plynu. Elektrony o dostatečně nízké energii může zachytit molekula analyzované látky (negativní ionizace záchytem elektronu, electron capture negative ionization, ECNI). Energetické spektrum elektronů závisí na energii primárních elektronů vstupujících do zdroje, vlastnostech a tlaku moderačního plynu a elektrickém poli ve zdroji. Proces ionizace analytu se liší dle energie elektronu^{1–3,8,9,15}.

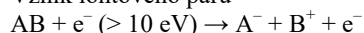
Záchyt elektronu



Disociativní záchyt



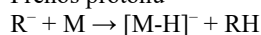
Vznik iontového páru



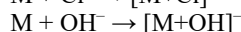
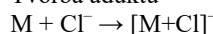
Vzniklé anionty se mohou stabilizovat rezonancí, jejich energie se může snižovat srážkami s neutrálními částicemi moderačního plynu, což vede k menší pravděpodobnosti odtržení elektronu (ztráty náboje). Ve spektru je obvykle pozorován intenzivní signál molekulového iontu M^{•-}, jedná se o ion s lichým počtem elektronů, který podléhá fragmentaci především homolytickým štěpením vazeb nebo přesmykem. Vzhledem k jeho nižší vnitřní energii fragmentace probíhá v omezeném rozsahu.

Při záchytu elektronu molekuly s dostatečnou elektronovou afinitou (s nitro skupinou, halogenem, s konjugovaným systémem) poskytují 100 až 1000× vyšší odezvu v negativním módu než pozitivním. S cílem pracovat v záporném módu lze látky s nízkou elektronovou afinitou derivatizovat např. perfluorocylem. Kromě záchytu elektronu jsou známy další cesty ionizace v záporném módu, jako je přenos protonu, přenos hydridového aniontu, tvorba aduktů analytu s anionty.

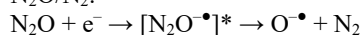
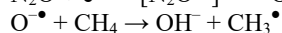
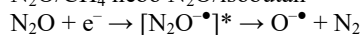
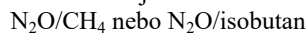
Přenos protonu



Tvorba aduktu

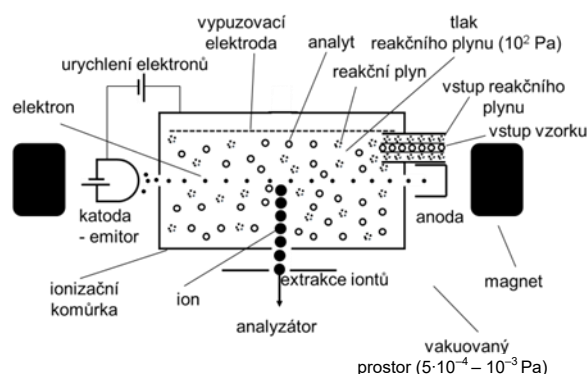


Reakční ionty mohou vznikat ve směsích plynů (par) například následujícími reakcemi:



4. Iontový zdroj a experimentální podmínky ionizace

Chemická ionizace je prováděna v iontovém zdroji s podobnou konstrukcí, jakou má zdroj pro EI (existují také kombinované iontové zdroje umožňující přepínání mezi EI a CI-módem). V utěsněné ionizační komůrce s omezenou velikostí štěrbin (otvorů) je udržován na rozdíl od EI tlak reakčního plynu potřebný pro reakce jeho iontů s molekulami analyzované látky ($\sim 10^2$ Pa). Elektrony produkované kovovým emitorem jsou urychlovány na kinetickou energii 200–500 eV, aby při pracovním tlaku pronikly do potřebné hloubky komůrky. Reakční plyn je vůči analytu v nadbytku ($\sim 10^3$ – 10^4 ×), a proto s ním elektrony interagují s větší pravděpodobností. Nadbytek plynu brání přímé ionizaci molekul analytu M energetickými elektrony, přesto je třeba při interpretaci spekter mít na paměti, že jistý podíl iontů M^{•-} může vznikat. Ionty jsou vypuzovány z iontového zdroje a urychlovány směrem k hmotnostnímu analyzátoru (obr. 3). Mezi ionizační komůrkou a prostorem iontového zdroje, kde je tlak $5 \cdot 10^{-4}$ až 10^{-3} Pa, je oproti EI větší tlakový spád. Z toho vyplývají vyšší nároky na vakuový systém, který musí zajistit odčerpání reakčního plynu při jeho expanzi z ionizační komůrky. Vzhledem k vysoké pravděpodobnosti interakce ionizačních elektronů s reakčním plynem nemusí (ale může) být jejich dráha



Obr. 3. Základní schéma iontového zdroje pro chemickou ionizaci

v ionizační komůrce prodlužována působením magnetického pole. Významnější roli hraje nastavení teploty, neboť ovlivňuje frekvenci srážek iontů s molekulami^{2,3,8,10}.

Při CI lze vzorek zavádět do iontového zdroje jako u elektronové ionizace, využívá se zásobníku vzorku, přímé sondy, případně je připojen výstup kapilární chromatografické kolony plynového chromatografu. Při desorpční chemické ionizaci (desorption chemical ionization, DCI) je vzorek zaváděn do prostoru ionizační komůrky pomocí sondy s kovovým drátkem. Drátek je vyroben z rhenia nebo wolframu, na něj je nanášena kapka roztoku, po odpaření rozpouštědla je sonda zasunuta do hmotnostního spektrometru. Rychlým ohřevem (několik set °C s⁻¹) případně až na cca 1500 °C se vzorek odpaří. Důležitá je rychlost ohřevu, aby bylo před pyrolýzou preferováno odpaření. Po krátkou dobu do vyčerpání vzorku je možné provádět měření, a to dle volby v kladném nebo záporném módu. Na ionizaci se mohou podílet různé procesy: 1) odpaření vzorku s rychlou ionizací; 2) ionizace přímo na povrchu kovového vlákna; 3) přímá desorpce iontů; 4) možná pyrolýza a ionizace jejich produktů^{2,3,8,16,17}.

V roce 1973 byly pomocí DCI analyzovány málo těkavé oligopeptidy¹⁶ a následovaly další skupiny látek, např. cukry, barviva, organokovové sloučeniny, nepolární polymery. CI lze využít u látek s relativní molekulovou hmotností do cca 1200, u DCI standardně do asi 2000, ale byly analyzovány i polymery se střední relativní molekulovou hmotností 6000, přičemž ve spektru byly pozorovány ionty s m/z až ke 14000 (cit.¹⁷). Látky mohou být analyzovány také pyrolýzní DCI, kdy se sledují produkty tepelné degradace.

5. Závěr

Chemická ionizace je měkkou ionizační technikou a oproti EI poskytuje obvykle informaci o molekulové hmotnosti analytu, nepřítomnost fragmentů může snižovat vypovídací schopnost spektra o struktuře látky. Podobně jako EI je omezena na těkavé látky, její aplikovatelnost v tomto směru rozšiřuje desorpční chemická ionizace. Citlivost měření je přibližně o řád menší než při použití EI, ale většina měřeného signálu odpovídá iontům obsahujícím celou molekulu (např. $[M+H]^+$).

Při CI hraje významnou roli kromě typu reakčního plynu a jeho tlaku, energie elektronů emitovaných z katody, jejich počet, teplota zdroje, množství zaváděného vzorku a případné kontaminace. Nadbytek reakčního plynu v iontovém zdroji se projevuje ve spektrech výraznými signály, měření je proto obvykle prováděno od vyšších hodnot m/z , např. od m/z 50 pro methan, m/z 70 pro isobutan. Spolu s EI je rutinně využívanou technikou pro spojení GC/MS. Často jsou přístroje pro GC/MS vybaveny oběma iontovými zdroji, jejich výměna není složitá, případně kombinováním iontovým zdrojem se snadným přepínáním mezi EI a CI-módem.

Seznam zkratk

CI	chemical ionization, chemická ionizace
CTCI	charge transfer chemical ionization, chemická ionizace s přenosem náboje
DCI	desorption chemical ionization, desorpční chemická ionizace
EI	electron ionization, elektronová ionizace
ECNI	electron capture negative ionization, negativní ionizace záchytem elektronu
IE	ionization energy, ionizační energie
NICI	negative-ion chemical ionization, negativní chemická ionizace
PICI	positive-ion chemical ionization, pozitivní chemická ionizace
RE	recombination energy, rekombinační energie

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

LITERATURA

1. Dass C., v knize: *Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry*, kapitola 2, str. 15. J. Wiley, Hoboken 2007.
2. Gross J. H.: *Mass Spectrometry, A Textbook*, 3. vyd. Springer International Publishing AG, Cham 2017.
3. de Hoffmann E., Stroobant V.: *Mass Spectrometry, Principles and Applications*, 3. vyd. J. Wiley, Chichester 2007.
4. Busch K. L.: *Spectroscopy* 21(7), 14 (2006).
5. Busch K. L.: *Spectroscopy* 21(10), 14 (2006).
6. Lemr K., Borovcová L.: *Chem. Listy* 114, 101 (2020).
7. Munson M. S. B., Field F. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2621 (1966).
8. Harrison A. G.: *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, 2. vyd. CRC Press, Boca Raton 1992.
9. Watson J. T., Sparkman O. D.: *Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications, and Strategies for Data Interpretation*, 4. vyd. J. Wiley, Chichester 2007.
10. Munson B.: *Int. J. Mass Spectrom.* 200, 243 (2000).
11. Lemr K., Borovcová L.: *Chem. Listy* 114, 96 (2020).
12. Drabner G., Poppe A., Budzikiewicz H.: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 97, 1 (1990).
13. Herman J. A., Harrison A. G.: *Can. J. Chem.* 59, 2125 (1981).
14. Abbatt J. A., Harrison A. G.: *Org. Mass Spectrom.* 21, 557 (1986).
15. Dougherty R. C.: *Anal. Chem.* 53, 625A (1981).
16. Baldwin M. A., McLafferty F. W.: *Org. Mass Spectrom.* 7, 1353 (1973).
17. Vincenti M.: *Int. J. Mass Spectrom.* 212, 505 (2001).
18. Databáze NIST WebBook Chemie, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, staženo 12. 2. 2020.

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

Chemical ionization belongs to the soft ionization methods. It can be carried out under various pressure. Discussed classical chemical ionization is performed in vacuum with reagent gas pressure of $\approx 10^2$ Pa and is convenient for ionization of sufficiently volatile compounds. The reagent gas is ionized by energetic electrons. Its ions react with molecules of analytes. Positive analyte ions are formed by proton transfer, cation addition, less often hydride (anion) abstraction, or charge transfer. Deprotonation, anion attachment, and electron capture represent possible pathways in negative-ion chemical ionization. Sam-

ples are introduced into the ion source from a reservoir, using direct probe or most often from a gas chromatograph in GC/MS. Chemical ionization well complements hard electron ionization. It provides the values of relative molecular masses of analytes since the ions generated (e.g. $[M+H]^+$) comprise analyte molecules and are sufficiently stable to be observed in mass spectra.

Keywords: mass spectrometry, chemical ionization, ion source

Acknowledgements

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