



**FAKULTA
STROJNÍ
ČVUT V PRAZE**

Ústav fyziky

Analýza hmotnosti a elektrické mobility iontů

Analysis of the Mass and Electrical Mobility of Ions

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2020

Marek Dominik PAVELEC

Studijní program: B2342 TEORETICKÝ ZÁKLAD STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
Studijní obor: 2301R000 Studijní program je bezoborový
Vedoucí práce: RNDr. Zuzana Budinská, Ph.D.

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Pavelec** Jméno: **Marek Dominik** Osobní číslo: **476076**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav fyziky**
Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**
Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Analyza hmotnosti a elektrické mobility iontů

Název bakalářské práce anglicky:

Analysis of the mass and electrical mobility of ions

Pokyny pro vypracování:

- 1) Vypracujte teoretický úvod od problematiky měření elektrické mobility a hmotnosti iontů.
- 2) Popište měřicí zařízení a princip měření.
- 3) Vyhodnoťte výsledky měření a diskutujte možnosti jejich využití v technické praxi.

Seznam doporučené literatury:

ATKINS, P. W. a Julio DE PAULA. Atkins' physical chemistry. 8th ed. Oxford: Oxford University Press, 2006. ISBN 01-987-0072-5.
KNUTSON, E.O. a K.T. WHITBY. Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications. Journal of Aerosol Science [online]. vol. 6. 1975
KANU, Abu, Prabha DWIVEDI, Maggie TAM, Laura MATZ a Herbert HILL. Ion mobility–mass spectrometry. Journal of Mass Spectrometry. 43. 2008, 43(1).

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

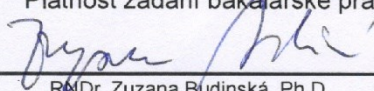
RNDr. Zuzana Budinská, Ph.D., ústav fyziky FS

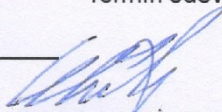
Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

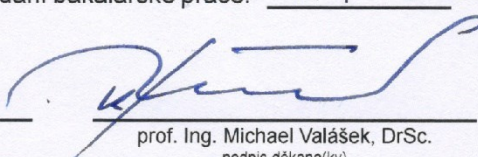
Datum zadání bakalářské práce: **18.03.2020**

Termín odevzdání bakalářské práce: **31.7.2020**

Platnost zadání bakalářské práce: _____


RNDr. Zuzana Budinská, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce



Ing. Petr Vlčák, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

20.7.2020
Datum převzetí zadání


Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem: „Analýza hmotnosti a elektrické mobility iontů“ vypracoval samostatně pod vedením RNDr. Zuzany Budinské, Ph.D., s použitím literatury uvedené na konci práce v seznamu použité literatury.

Potvrzení o mé stáži a měření dat přikládám níže.

V Praze dne 31. 7. 2020



Yale University

Department of Mechanical Engineering
PO Box 208286
New Haven, Connecticut 06520-8286
Fax: 1-203-432-7654

Mason Laboratory
9 Hillhouse Ave
Juan.delamora@yale.edu
Tel: 1-203-432-4347

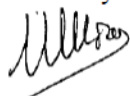
Re: Yale visit of Mr. Marek Dominik Pavelec

3/March/2020

To whom it may concern:

I hereby confirm that Mr. Marek Dominik Pavelec worked at the Yale DMA-MS facility (<https://www.eng.yale.edu/DMAMSfacility/>) and personally acquired all the DMA-MS data available from my research group relating to three novel ionic liquids (ILs A, B, C) synthesized by colleagues at Edwards Air Force Base. Additional data for a purified version of IL-B were subsequently studied by Mr. Derek Kuldinow.

Sincerely



Juan Fernandez de la Mora
Professor of Mechanical Engineering

Poděkování

V první řadě bych chtěl velice poděkovat panu profesoru Juanu Fernandezi de la Mora za umožnění stáže pod jeho vedením. Dále děkuji paní RNDr. Zuzaně Budinské, Ph.D. za vedení této bakalářské práce a také Dereku Kuldinowovi za poskytnutá data.

Anotační list

Jméno autora:	Marek Dominik PAVELEC
Název BP:	Analýza hmotnosti a elektrické mobility iontů
Anglický název:	Analysis of the Mass and Electrical Mobility of Ions
Rok:	2020
Studijní program:	B2342 Teoretický základ strojního inženýrství
Obor studia:	2301R000 Studijní program je bezoborový
Ústav:	Ústav fyziky
Vedoucí BP:	RNDr. Zuzana Budinská, Ph.D.
Bibliografické údaje:	počet stran 64 počet obrázků 22 počet tabulek 30 počet příloh 8
Klíčová slova:	DMA-MS, DMA, hmotnostní spektrometr, hmotnostní spektrometrie, iontové kapaliny, elektrická mobilita, ionty, ESI, elektrosprej
Keywords:	DMA-MS, DMA, MS, Differential Mobility Analyzer, Mass Spectrometer, Mass Spectrometry, ionic liquids, electrical mobility, ions, ESI, electrospray
Anotace:	Bakalářská práce se zabývá rozbořem metod měření elektrické mobility a hmotnosti iontů. V další části je konkrétně popsána měřicí aparatura Differential Mobility Analyzer-Mass Spectrometer, která se nachází v laboratoři Keck Facility na Yale University v USA, a jsou analyzovány iontové kapaliny IL A, IL B a IL C.
Abstract:	The bachelor thesis pursues methods of measuring electrical mobility and ion mass. In the following part, there is a detailed description of an instrument Differential Mobility Analyzer-Mass Spectrometer (DMA-MS) located at Yale University, USA and analysis of the ionic liquids IL A, IL B and IL C.

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Měřené veličiny.....	2
2.1	Elektrická mobilita iontů.....	2
2.1.1	Iontová mobilitní spektrometrie – IMS.....	3
2.2	Hmotnost iontů.....	6
2.2.1	Hmotnostní spektrometrie – MS.....	6
3	Měřící zařízení a princip měření.....	19
3.1	SEADM DMA P5.....	20
3.2	Applied Biosystems QStar XL.....	20
4	Praktická část.....	22
4.1	Příprava k měření.....	22
4.1.1	Stabilní elektrosprej.....	22
4.1.2	Referenční měření.....	23
4.1.3	Teorie k tahu iontových pohonů.....	23
4.2	Zkoumané vzorky.....	23
4.2.1	Iontová kapalina – IL A.....	24
4.2.2	Iontová kapalina – IL B.....	24
4.2.3	Iontová kapalina – IL C.....	24
4.3	Naměřené hodnoty.....	25
4.3.1	IL A.....	27
4.3.2	IL B.....	33
4.3.3	IL C.....	38
5	Závěr.....	44
6	Seznam použitých značek a symbolů.....	45
7	Bibliografie.....	46
8	Seznam obrázků.....	49
9	Seznam tabulek.....	50
10	Seznam příloh.....	52



1 Úvod

Elektrická mobilita iontů popisuje pohyblivost iontů v elektrickém poli. Iontová mobilita je přímo úměrná rychlosti iontu, která je žádoucí pro tah iontových pohonů a současně nežádoucí pro jejich příkon. Rychlost iontů je závislá na hodnotě poměru hmotnosti iontu a jeho náboji, tj. m/q . Proto se ve své práci zabývám právě měřením iontové mobility a m/q .

Cílem této práce je vypracovat teoretický úvod do problematiky měření elektrické mobility iontů, seznámit se s aparaturou na zahraniční univerzitě během své stáže, provést měření a ověřit chování nově syntetizovaných sloučenin při elektrosprejové ionizaci a vyhodnotit jejich potenciál pro využití v kosmickém průmyslu.



2 Měřené veličiny

2.1 Elektrická mobilita iontů

Princip metody je obecně založen na pohyblivosti iontů. Jejich pohyb je nahodilý, ale lze ho usměrnit například přítomností vnějšího elektrického pole. Pokud je rozdíl potenciálů $\Delta\varphi$ mezi dvěma elektrodami od sebe vzdálenými o délku l , potom iont prochází uniformním elektrickým polem

$$E = \frac{\Delta\varphi}{l} [V \cdot m^{-1}] \quad (2.1.1)$$

V takovém poli na iont o náboji q [C] působí síla velikosti

$$F = qE = \frac{q\Delta\varphi}{l} [N] \quad (2.1.2)$$

Současně na iont působí opačně orientovaná třecí síla $F_{třecí}$

$$F_{třecí} = fs [N], \quad (2.1.3)$$

kde s je unášivá rychlost a f je koeficient tření (nejde o klasický koeficient tření z mechaniky). Pokud je Reynoldsovo číslo pro proudění v řádu jednotek, převažuje vliv viskózních sil a platí Stokesův vztah, podle kterého je f přímo úměrný poloměru kulové částice a [m] v roztoku o viskozitě η [$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$].

$$f = 6\pi a\eta [kg \cdot s^{-1}] \quad (2.1.4)$$

Pokud je výslednice sil nulová, pak

$$fs = qE \quad (2.1.5)$$

a unášivá rychlost s je rovna

$$s = \frac{qE}{f} [m \cdot s^{-1}] \quad (2.1.6)$$

Potom tedy můžeme říct, že rychlost je přímo úměrná síle elektrického pole

$$s = \mu E, \quad (2.1.7)$$

kde μ nazýváme **elektrickou mobilitou iontů**. Porovnáním rovnic (2.1.6) a (2.1.7) a dosazením Stokesova vztahu (2.1.4) získáváme

$$\mu = \frac{q}{f} = \frac{q}{6\pi a\eta} [m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}] \quad (2.1.8)$$



[1], [2]

2.1.1 Iontová mobilní spektrometrie – IMS

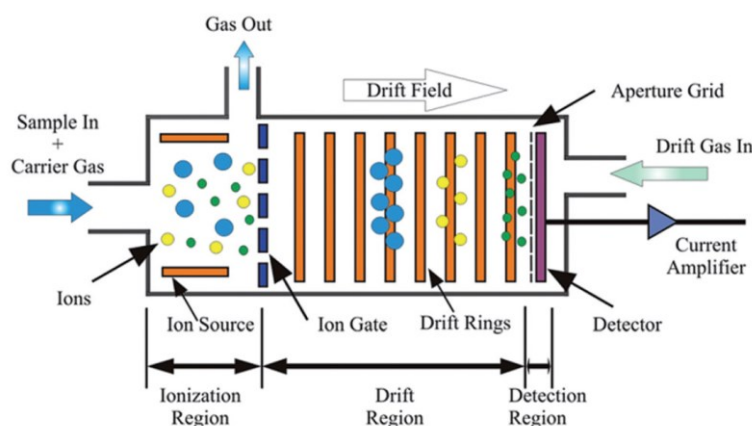
Iontová mobilní spektrometrie je technika separace iontu v plynné fázi podle rozdílné iontové mobility v elektrickém poli. Všechny IMS instrumenty využívají elektrické pole, která poskytují prostorovou separaci, ale některé instrumenty navíc využívají driftový plyn. [3]

Iontová mobilní spektrometrie v driftové trubici – DTIMS

Iontová mobilní spektrometrie v driftové trubici (Obr. 2.1) je tradičním zařízením, ve kterém se ionty pohybují skrze homogenní elektrické pole v driftové trubici. Toto elektrické pole je vytvořeno sérií prstencovitých elektrod.

Zkoumaná látka v plynném stavu spolu s unášejícím plynem vstupují do ionizační oblasti, zatímco driftový plyn přichází ze strany detektoru. Ten odstraňuje neionizované složky vzorku v driftové oblasti.

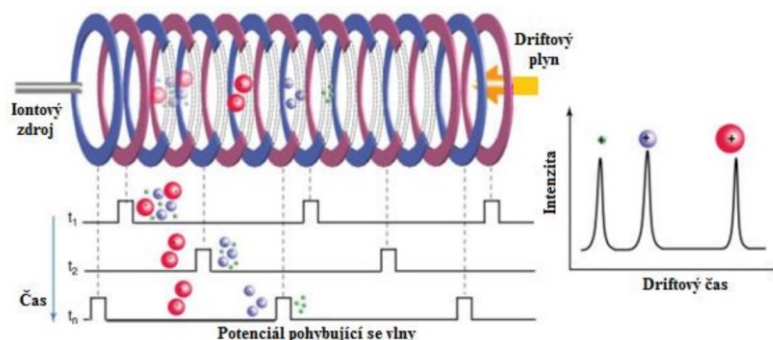
Po ionizaci jsou ionty nárazově vpuštěny přes iontovou bránu (Ion Gate) do driftové části, kterou proletí až k detektoru. Elektrická mobilita je nepřímo úměrná velikosti elektrického pole a době, za kterou ionty driftovou oblastí. [3]



Obr. 2.1 DTIMS, převzato z [3]

Iontová spektrometrie s pohybující se vlnou – TWIMS

Iontová spektrometrie s pohybující se vlnou (Obr. 2.2) místo elektrod se stejnosměrným napětím využívá iontové vodící prstence (SRIG), na které jsou aplikovány opakující se RF napěťové pulzy (vlny). Ty pak způsobují pohyb iontů skrze prstence. Menší částice s vyšší mobilitou proletí prstenci dříve, a tak je dříve zachytí detektor. Jejich elektrická mobilita lze spočítat pomocí srážkových průřezů Ω , ale k tomu je nutná kalibrace k analytu s podobnými chemickými a fyzikálními vlastnostmi s již známým Ω . [3]

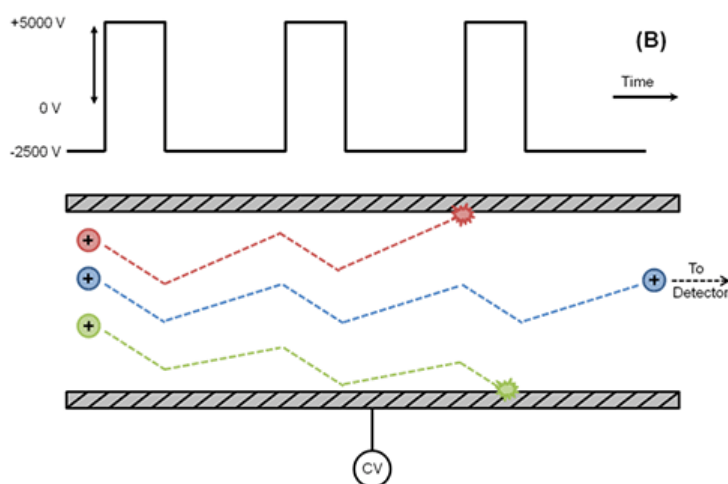


Obr. 2.2 Schéma TWIMS, převzato z [4]

Iontová mobilitní spektrometrie s vysokonapěťovou asymetrickou vlnou – FAIMS

FAIMS využívá rozdíl mobility iontů v silných asymetrických elektrických polích (jinak také disperzní pole). Pokud je kompenzační napětí (CV) superponované disperznímu poli, můžeme ho nastavit tak, že ionty s určitou mobilitou proletí polem až k detektoru (modrá trajektorie viz Obr. 2.3). Ostatní ionty jsou ztraceny na elektrodách.

Existují dvě hlavní elektrodové konfigurace: planární a válcovitá. Planární je též známá jako Differential Mobility Spectrometry (DMS) a skládá se ze dvou rovných paralelních elektrod. Mezi nimi je štěrbin, kterou jsou unášeny ionty plynem proudícím kolmo na elektrické pole.



Obr. 2.3 Schéma planárního FAIMS, převzato z [5]

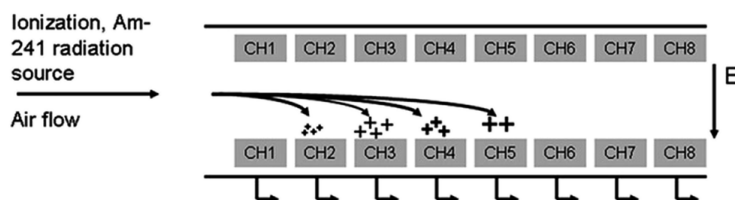
FAIMS je prostorový spektrometr elektrické mobility oproti předchozím časově založeným separačním zařízením. V grafech je tak intenzita detekovaných iontů závislá na velikosti kompenzačního napětí místo času.

Jednou z hlavních výhod FAIMS je, že umožňuje kontinuální vstup iontů a jejich analýzu v reálném čase. [3]



Open loop IMS – OLIMS

VOLIMS jsou ionty s různými mobilitami stejně jako ve FAIMS separovány v prostoru místo času. Ionty jsou unášeny proudem vzduchu skrz příčné elektrické pole generované elektrodovými páry. Ionty s vysokou elektrickou mobilitou jsou přitaženy k prvním detektorům, ionty s nižší mobilitou jsou z proudu vzduchu vytrženy pomaleji, a tak dopadají na vzdálenější detektory. Polarita elektrického pole je přepínána, aby bylo možné detekovat kladně i záporně nabitě ionty. [3]

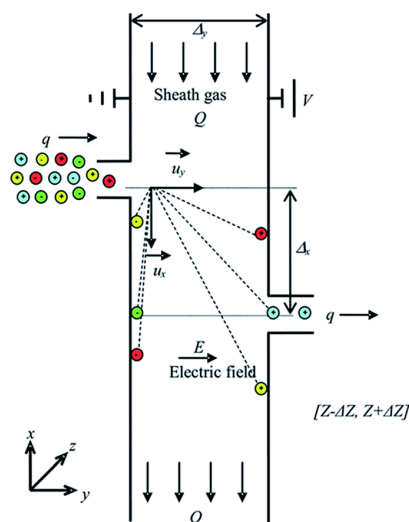


Obr. 2.4 OLIMS, převzato z [3]

Differential Mobility Analyzer – DMA

DMA taktéž prostorově separuje ionty s různou elektrickou mobilitou. V DMA však všechny ionty putují stejnou vzdáleností od vstupu do výstupu. [3]

Ionty z elektrospreje přivedené do DMA procházejí polem mezi elektrodami, ve kterém laminárně proudí plynné médium (vyčištěný vzduch, N_2 , CO_2 , ...) o určité teplotě. Ionty jsou unášeny médiem a v kolmém směru usměrňovány napětím mezi elektrodami. Na druhé straně DMA ionty pouze stejné elektrické mobility dopadají do výstupu. [6]



Obr. 2.5 Schéma průchodu iontů přes planární DMA, převzato z [3]

Průchod iontů lze ovlivnit více způsoby: velikostí napětí v DMA, rychlostí a teplotou média. Skenování se pak provádí postupnou změnou napětí na elektrodách. Menší ionty s vysokou elektrickou mobilitou jsou méně ovlivněny proudem vzduchu než větší ionty s nižší mobilitou a dříve dopadají do štěrbin, která navazuje na detektor nebo hmotnostní spektrometr. [3]



2.2 Hmotnost iontů

Hmotnost iontů vyjadřujeme **relativní atomovou hmotností** v jednotkách atomové hmotnostní konstanty, která je definována jako jedna dvanáctina hmotnosti uhlíku ^{12}C v jeho klidovém stavu. [7]

Ekvivalentní jednotkou pro tuto konstantu je Dalton (Da) a atomová hmotnostní jednotka (u). V základních jednotkách SI konstantu vyjádříme jako

$$m_u = 1,660\,539\,066\,60(50) \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_u = 1 \text{ Da} = 1 \text{ u} \text{ [8]}$$

2.2.1 Hmotnostní spektrometrie – MS

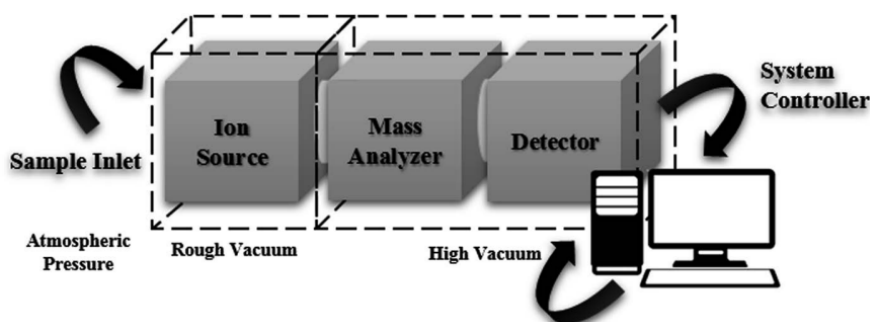
Hmotnostní spektrometrie je analytická technika, jejímž cílem je analýza sloučenin pomocí hmotnosti. Základním principem je tvorba iontů z organických či anorganických sloučenin, separace podle jejich poměru hmotnosti ku náboji (m/q – tzv. „mass-to-charge ratio“) a následná kvantitativní a kvalitativní detekce. [9]

Hmotnostní spektrometr je nástroj, který funguje na tomto principu. Skládá ze zdroje iontů, hmotnostního analyzátoru a detektoru (viz Obr. 2.6). Analyzátor, detektor a některé iontové zdroje pracují pod vysokým vakuem (10^{-5} až 10^{-8} torr), protože ionty v plynné fázi jsou vysoce reaktivní. [9], [10]

Přivedení vzorku do hmotnostního spektrometru může být realizováno přímo nebo přes předřadnou separační techniku pro komplexní sloučeniny. Ionizace lze provést několika metodami, stejně tak je více typů hmotnostních analyzátorů a detektorů. V nich jsou ionty elektronicky detekovány a výsledná data jsou zpracována počítačem, který je zobrazuje na hmotnostním spektru – graf výskytu iontů proti poměru hmotnosti iontu a jeho náboje m/q . [10]

Hmotnostní spektrometrie je destruktivní metoda. Ačkoliv je analyt¹ spotřebován, může být považován i za nedestruktivní díky schopnosti analyzovat velmi malé vzorky (v řádech několika mikrogramů a méně). [9]

¹ Analyt – složka analyzovaného systému [7]



Obr. 2.6 Dílčí stavební prvky hmotnostního spektrometru, převzato z [10]

Zavedení vzorku a separační metody

Zavedení vzorku do hmotnostního spektrometru se řeší různými metodami. Přímá infuze je využívána kvůli nízké časové náročnosti a vysoké průchodnosti. Nevýhodou přímé infuze je potlačení nebo naopak zesílení signálu způsobené maticí složitých látek a nemožnost detekce isobarických složek. Tyto problémy umí vyřešit separační techniky, na které se soustředí další části. [10]

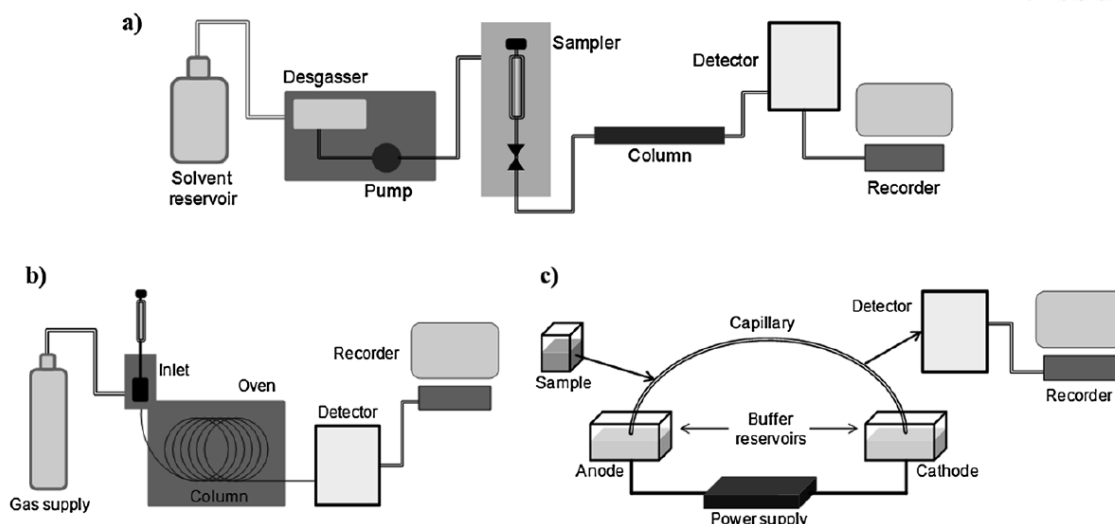
a) Kapalinová chromatografie – LC (Liquid Chromatography)

Mobilní fáze v kapalinové chromatografii je kapalina, stacionární fáze je tvořena malými porézními částicemi s velkým povrchem, které chemicky a nebo fyzikálně interagují se vzorkem. Hlavní používanou kapalinovou chromatografií je HPLC (High-Performance LC), které pracuje při tlaku až 40 MPa. Další generace této technologie dosahují pracovního tlaku až 100 MPa, a tak umožňují použití částic o velikosti menší 2 μm a současnou zvýšenou efektivitu při vyšším průtoku. Chromatografické rozlišení je stejné nebo vyšší při kratších časech.

Obecně je nutné, aby LC bylo kompatibilní s ionizační technikou. Průřez separační kolony a průtok mobilní fáze musí být dostatečně zredukován, aby bylo umožněna desolvatace² mobilní fáze obsahující molekuly, které budou ionizovány.

Obr. 2.7a ukazuje schéma HPLC instrumentu, který se obvykle skládá z rezervoárů rozpouštědel, odvzdušňovače, pump, míchače mobilní fáze, vstřikovače vzorku a separační kolony. Konfigurace může obsahovat detektor mezi kolonou a hmotnostním spektrometrem za předpokladu, že je nedestruktivní. [10]

² Desolvatace – proces vypaření rozpouštědla z aerosolu. [7]



Obr. 2.7 Schémata separačních metod LC (a), GC (b) a CE (c), převzato z [10]

b) Plynová chromatografie – GC (Gas Chromatography)

Plynová chromatografie je používána pro zvýšení separace volatilních látek. Mobilní fází v GC je inertní plyn (nejčastěji helium, ale také dusík a vodík), stacionární fáze je tvořena vrstvou tekutiny nebo polymeru na pevné podpoře. GC kolony mohou být plněné nebo kapilární.

Plněné kolony jsou nerezové trubičky o průměru až 5 mm a délkách 1 až 5 m plněné stacionární fází. Plněné kolony mají vyšší kapacitu pro vzorek v porovnání s kapilárními kolonami, ale používají se jen v několika aplikacích kvůli nižší separační efektivitě. Kapilární kolony jsou několikametrové skleněné trubičky s vnitřními průměry 0,18-0,53 mm a povlakovanými vnitřními stěnami.

Pro konfiguraci s hmotnostním spektrometrem jsou nejvhodnější užší GC kolony, protože nižší průtok vzduchu více vyhovuje vakuovým podmínkám v hmotnostním spektrometru.

Obr. 2.7b zobrazuje schéma GC. Systém se skládá z plynového zásobníku, přívodu vzorku do proudu plynu a kolony. Přívod a kolona jsou umístěny v peci, která postupným ohřevem nechává vypařit vzorek tak, aby nedošlo k termální degradaci sloučeniny nad bodem varu. [10]

c) Kapilární elektroforéza – CE

Kapilární elektroforéza je druhem klasické elektroforézy³, u níž dochází k migraci analytu⁴ v kapiláře. V CE analyty migrují skrz roztok elektrolytu pod vlivem elektrického pole a mohou být separovány podle mobility.

³ Elektroforéza – pohyb koloidních částic v elektrickém poli. [7]

⁴ Analyt – složka analyzovaného systému [7]



CE poskytuje vyšší separační rozlišení než LC a GC, ale má nižší propustnost a citlivost kvůli nízkému objemu (v řádech nl) vzorku vstříknutému do systému.

Obr. 2.7c ukazuje schéma CE instrumentu, který se skládá ze zdroje vysokého napětí a dvou vyrovnávacích nádob. Tyto nádoby jsou spojeny kapilárou a do nich ponořeny elektrody.

Vzorek je do systému přiveden výměnou jedné z vyrovnávacích nádob a změnou tlaku v systému, který způsobí průtok kapilárou.

V kombinaci s hmotnostním spektrometrem se používá upraveného ESI iontového zdroje, který se chová jako jedna z anod. Většina separačních médií používaná v ESI však není plně kompatibilní s ESI kvůli nevolatilním příměsím. [10]

Ionizační metody

Vyjma některých experimentálních sestav hmotnostní analyzátoři umí detekovat pouze nabitě částice. Funkcí iontového zdroje je tedy převést atomy nebo molekuly vzorku do iontů v plynné fázi a zavést je do vakuového prostředí hmotnostního spektrometru. Ionizační metody jsou voleny podle zkoumaného vzorku, podle fyzikálně-chemických vlastností zkoumaných analytů a typu žádaných informací. [9], [10]

Nejpoužívanějšími metodami pro vzorky v plynném stavu jsou elektronová a chemická ionizace; pro zkondenzované vzorky jsou nejčastější ionizace laserem za přítomnosti matrice (MALDI) a elektrosprejová ionizace (ESI). [10]

a) Elektronová ionizace – EI

V elektronové ionizaci (viz Obr. 2.8a) je zahřátím wolframového nebo rheniového filamentu vytvořen paprsek elektronů, který prochází ionizační komorou s výpary vzorku při sníženém tlaku.

Spirální trajektorie elektronů je generována kolimací⁵ elektronového paprsku magnetickým polem a je akcelerována vlivem rozdílu potenciálů. Elektronový paprsek ionizuje molekulu odebráním elektronu. Obdržíme radikální kation $[M]^{•+}$.

Jde o tvrdý ionizační zdroj, fragmentace je vysoká, protože rozdíl potenciálu pro urychlení elektronového paprsku je nastaven na 70 eV, ačkoliv pro ionizaci je potřeba pouze ~15 eV a pro štěpení vazeb ~3–10 eV. Na závěr jsou ionty odpuzující elektrodou vedeny do hmotnostního spektrometru.

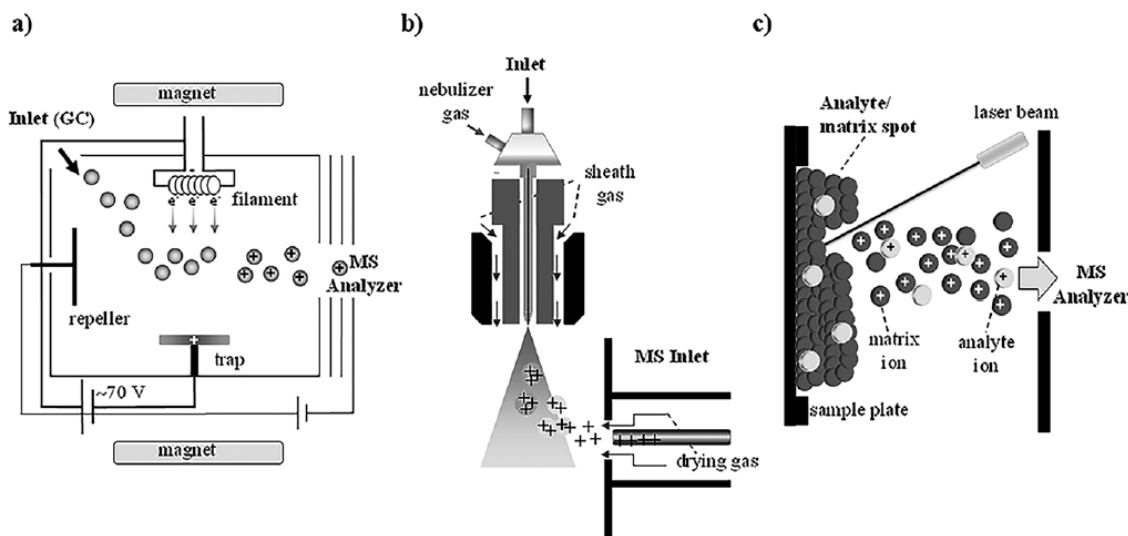
Vzorek může být ionizován v pevném, kapalném i plynném stavu. Podmínkou je, že musí být volatilní. Do EI může být přiveden ohříváním

⁵ Kolimace – omezení paprsku radiace do požadovaných rozměrů a úhlové rychlosti [7]



dávkovým vstupním systémem, ohřivanými přímými sondami a rozhraními. Nejčastěji používané je rozhraní s GC zařízením.

EI je považováno za užitečné pro analýzu malých molekul (<1000 Da), ale analyty musí být neutrální a volatilní. Dalším omezením EI je široká fragmentace, takže detekce molekulárních iontů je obvykle tlumená. Na druhou stranu jsou pozorovaná spektra reprodukovatelná. [10]



Obr. 2.8 Schémata ionizačních zdrojů: EI (a), ESI (b) a MALDI (c)

b) Chemická ionizace – CI

Chemická ionizace byla vyvinuta jako doplněk k EI. Je založena na dvoukrokovém procesu, kdy první probíhá ionizace reakčního plynu elektronovým paprskem a poté následují reakce mezi ionty reakčního plynu a molekulami analytu. CI technika má výrazně nižší fragmentaci než EI. Lze ji považovat za měkký ionizační zdroj.

Dominantní je kombinace s GC separační metodou. Výhodou CI je selektivní ionizace složek sloučeniny při volbě vhodného reakčního plynu. Nevýhodou je omezené množství skupin látek, pro které lze tuto ionizační metodu použít. Současně je její citlivost kvůli mnoha chemickým reakcím o řád nižší než pro EI. [10]

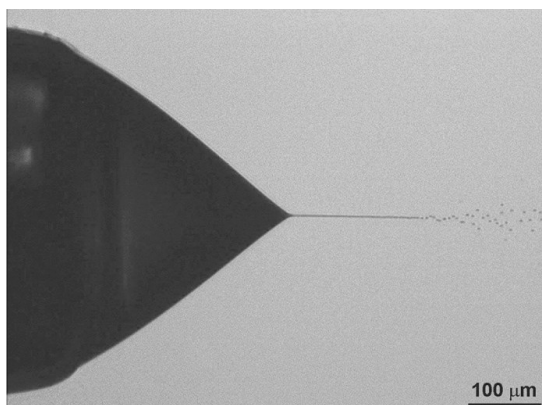
c) Elektrosprejová ionizace – ESI

Elektrosprejová ionizace je nejčastější ionizační metodou pro tekuté vzorky, protože je schopná ionizace velice malých (10 u) i extrémně velkých (10⁶ u) analytů o širokém rozsahu polarit.

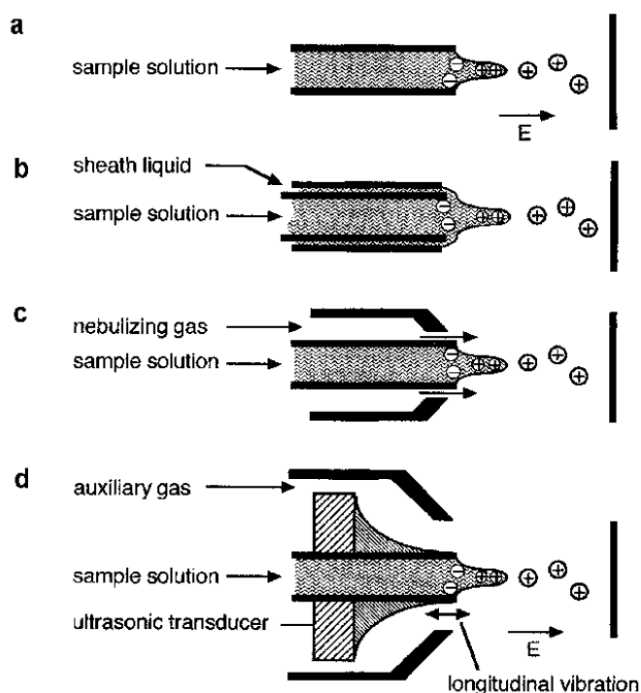
V ESI (Obr. 2.8b) je vzorek pod atmosférickým tlakem nasáván do zdroje přes kapiláru. Na elektrodu je přivedeno vysoké napětí (1–5 kV) a tím je vytvořen pozitivní nebo negativní potenciál mezi elektrodou a tryskou. Potenciál způsobuje, že roztok vzorku na špičce kapiláry utvoří Taylorův kužel (Obr. 2.9) a z něj se rozptýlí do aerosolu tvořeného silně nabitými kapkami. Velikost elektrického pole úzce souvisí s průměrem kapiláry a její vzdáleností od vstupního kuželu do hmotnostního spektrometru. Efektivita rozprašování je může být podpořena koncentricky přivedeným zmlžujícím



plynem nebo jinými sprejovacími režimy (viz Obr. 2.10). Dále jsou částice elektricky přitahovány do desolvatační komory (s atmosférickým tlakem), kde se smrští díky vypaření rozpouštědla v ohřátém neutrálním plynu (obvykle N_2). Nakonec jsou kapky přivedeny do vysokého vakua v hmotnostním spektrometru skrz úzký otvor.



Obr. 2.9 Optimální tvar elektrospreje – Taylorův kužel, převzato z [9]



Obr. 2.10 Různé typy sprejů pro ESI: (a) čistý elektrosprej, (b) ESI s obalující kapalinou, (c) ESI se zmlžujícím plynem, (d) ultrazvukový rozprašovač, převzato z [9]

Výhodou ESI je dobrá ionizace polárních, kyselých a základních molekul, možnost tvorby vícenásobně nabitých iontů z velkých molekul (např. proteinů nebo polymerů) a také schopnost ionizovat nestabilní biomolekuly.

Nicméně, ESI není vhodná pro ionizaci nepolárních sloučenin, jejich nízká fragmentace neposkytuje strukturální informace. Současně je ESI náchylná k potlačení nebo posílení iontů, což je způsobeno nábojovou konkurencí mezi elektrolyty a analyty.



I přes nevýhody je ESI nejpoužívanější ionizační metodou v hmotnostní spektrometrii. [9], [10]

d) Chemická ionizace za atmosférického tlaku – APCI

Chemická ionizace za atmosférického tlaku (APCI) je na rozdíl od ESI založená na ionizaci v plynné fázi. Vzorek je do ionizačního zdroje vstříknut skrz nerezovou kapiláru za atmosférického tlaku. Kapilára je podobná ESI, ale nedochází k aplikaci potenciálu na špičce, sprej je tvořen zmlžujícím plynem a ohřevem. Doplnkový plyn (N_2) minimalizuje interakce analytů se stěnami. V oblasti maximálního tvoření aerosolu (za ohřívací částí) dochází k chemické ionizaci pomocí vybíjecí elektrody.

Ionizace je velice měkká a fragmentace je vzácná. Jde o doplnkovou techniku k ESI, protože ionizované molekuly se řadí do oblasti nižších až středních hmotností (méně jak 2000 Da) a současně mají střední až nízkou polaritu.

Vzorek je do zdroje přiveden přímo nebo přes LC rozhraní. Oproti ESI nefunguje dobře při nižších průtocích ($<100 \mu\text{L}/\text{min}$), ale vyhovují vysoké průtoky nad $750 \mu\text{L}/\text{min}$. [10]

e) Ionizace laserem za přítomnosti matrice – MALDI

U MALDI k ionizaci nedochází přímo z tekutého vzorku, ale molekuly musí kokrystalizovat s UV-světlo-absorbující organickou substancí nebo maticí.

MALDI (Obr. 2.8c) obsahuje laser, který excituje molekuly matrice a vzorku. Nejčastěji používané lasery jsou UV lasery (např. dusíkový – 337 nm). Laserové ozáření dopadající na matici vytvoří oblak molekulárních iontů (někdy také vícenásobně nabitých).

Povaha matrice má důležitou roli a měla by mít vysokou molární absorptivitu, nízkou teplotu sublimace, vysokou protonovou afinitu a kyselost plynné fáze. Výběr matrice závisí na typu vzorku, třídě analytu a polaritě ionizačního módu.

MALDI je měkká ionizační technika. [10]

Hmotnostní analyzátory

Hmotnostní analyzátory jsou klíčovou součástí MS instrumentů. Jejich funkcí je separace iontů v plynné fázi podle jejich poměru m/q . Intenzitu iontů pak měří detektor.

V MS existují dva hlavní parametry: rozlišení a správnost určení m/q . Rozlišení definujeme jako schopnost hmotnostního spektrometru separovat ionty s velmi malými rozdíly v m/q hodnotách. Přesnost určení m/q definujeme jako nepřesnost měření při specifické hodnotě m/q . Tyto parametry obvykle souvisí a MS s vysokým rozlišením ($>25\,000$ FWHM) také poskytují vysokou správnost určení m/q (<5 ppm). [10]



Přehled nejčastější hmotnostních analyzátorů a jejich označení je v Tab. 2.1.

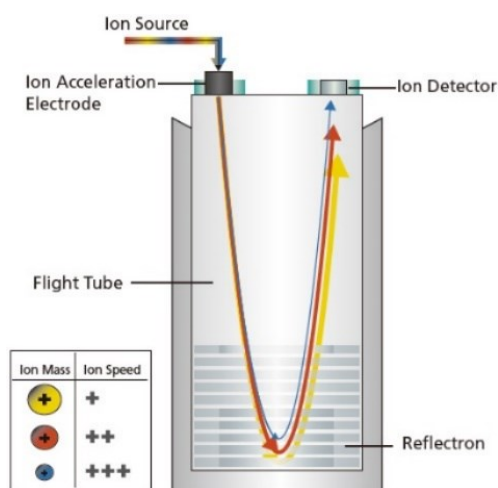
Tab. 2.1 Běžné hmotnostní analyzátoary [9]

Typ	Akronym
Analyzátor doby letu	TOF
Magnetický sektorový hmotnostní analyzátor	B
Lineární kvadrupólový filtr	Q
Lineární/kvadrupólová iontová past	LIT/QIT
Orbitrap	orbitrap
Iontová cyklotronová resonance s Fourierovou transformací	FT-ICR

a) Analyzátor doby letu – TOF

TOF separuje ionty s různými hodnotami poměru hmotnosti iontu a jeho náboje m/q po průletu letovou trubicí o známé délce podle časového rozptylu dopadu na detektor. Před vstupem do letové trubice jsou ionty urychleny elektrickým polem, jejich počáteční potenciální energie (závislá pouze na náboji a elektrickém poli) je přeměněna na kinetickou (závislá pouze na hmotnosti iontu a jeho rychlosti). Na základě času letu pak analyzátor vyhodnocuje hmotnost, protože rychlost průletu bude záležet pouze na jejich hmotnosti. Ty lehčí dorazí k detektoru dříve než ty těžší.

Jejich výhodou je neomezený rozsah hodnot poměru m/q a relativně jednoduchá a levná konstrukce. [9], [10], [11]

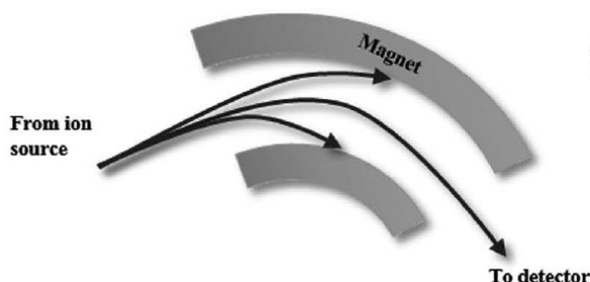


Obr. 2.11 Schéma analyzátoru doby letu, převzato z [12]



b) Magnetický sektorový hmotnostní analyzátor

Magnetické sektorové hmotnostní analyzátoři byly první vyvinuté separační nástroje. Pracují na principu (Obr. 2.12) zakřivení trajektorie iontu přicházejícího ze zdroje vysokou rychlostí. Ionť prochází silným kolmo působícím magnetickým polem, které na ionť působí Lorentzovou silou.



Obr. 2.12 Schéma magnetického sektorového hmotnostního analyzátoři, převzato z [10]

Magnetické sektorové analyzátoři lze kombinovat se spojitými iontovými zdroji (ESI, APCI, EI, CI, ...), protože akvizice je také spojitá. Pro pulzující iontové zdroje jako je MALDI nejsou vhodné.

Tyto analyzátoři poskytují vysoké rozlišení, hmotnostní přesnost a velmi vysoký výkon pro separaci dvou sousedních m/q signálů při rozhodování o izobarických interferencích v módu srovnávání maxim signálu.

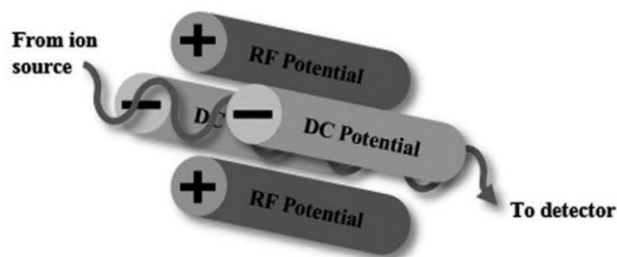
Magnetické sektorové analyzátoři jsou již překonané kvůli pomalému skenování, vysokým nákladům a velkým rozměrům. [9], [10]

c) Kvadrupólový hmotnostní filtr – Q

Kvadrupólový hmotnostní filtr dovoluje průchod pouze iontům o vybraném rozsahu poměru m/q . Filtr využívá kombinace potenciálu stejnosměrného proudu (Direct Current – DC) a radiové frekvence (RF) k selektivní stabilizaci či destabilizaci trajektorie zvolených iontů (např. podle daného m/q). Tato pole jsou tvořena čtyřmi paralelními elektrodami. Ionť jsou jimi usměrněny a dále prochází do detektoru. Stabilizace těžkých iontů je výrazně ovlivněna DC potenciálem, lehčí ionť jsou převážně stabilizovány RF potenciálem.

Kvadrupólové hmotnostní filtry jsou optimální pro spojitě iontové zdroje a pro kombinování s chromatografickými instrumenty. Konfigurace s jedním kvadrupólovým filtrem má omezené množství aplikací, které vyžadují nižší výkon a rutinní dobře definované kvantitativní analýzy. Nicméně, většina tandemových hmotnostních analyzátoři používá filtr jako vstupní hmotnostní analyzátoři kvůli rychlé filtraci iontů. Navíc jsou tyto filtry lehké, kompaktní a levné.

Schéma jednoho filtru je zachyceno na Obr. 2.13. V zařízení, které jsem používal, byly tyto filtry instalovány tři za sebou, jak je vidět na Obr. 3.1 – v komorách Q0, Q1, Q2. Jde o nejběžnější uspořádání, které se označuje jako „triple quadrupole“. [9], [10], [13]



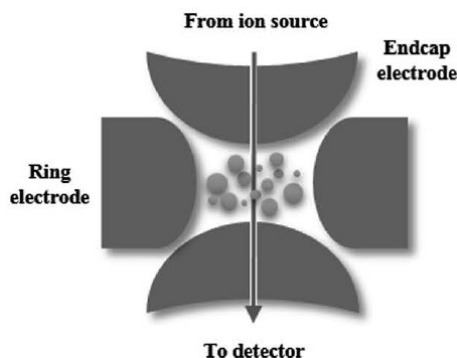
Obr. 2.13 Schéma kvadrupólového hmotnostního filtru, převzato z [10]

d) Iontové pasti – IT

Lineární kvadrupólové iontové pasti (LIT) nebo jinak 2D iontové pasti jsou kvadrupólové hmotnostní filtry pouze s radiovou frekvencí, ve kterých jsou elektrody umístěny přímo naproti sobě. Tyto pasti zachytí ionty v kvadrupólu, akumulují je a následně selektivně vystřelí do detektoru podle vzrůstajícího poměru m/q . Tento typ se používá jako předřadný dalšímu hmotnostnímu analyzátoru jako je Orbitrap nebo FT-ICR.

Kvadrupólové IT (QIT) nebo také 3D iontové pasti (Obr. 2.14) používají statické DC a RF potenciály pro uvěznění iontů. Pro selektivní vystřelení iontů nebo skenování na rozsahu m/q jsou změněny radiové frekvence.

IT se od ostatních odlišují plněním plynem (typicky argon nebo dusík), čímž zpomalují vstupující ionty a umožňují fragmentaci v tom samém analyzátoru. Nevýhodou je, že funkčnost iontových pastí je negativně ovlivněna přítomností vícenásobně nabitých iontů. [9], [10]

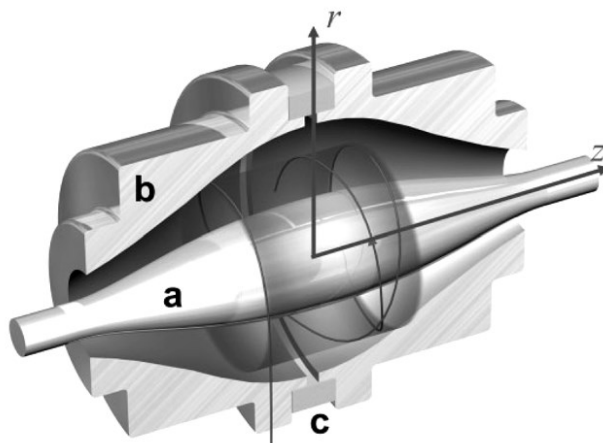


Obr. 2.14 Schéma 3D iontové pasti, převzato z [10]

e) Orbitrap

Jde o nejnovější hmotnostní analyzátor vyvinutý ruským fyzikem Makarovem v roce 1999.

Orbitrap (Obr. 2.15) se skládá z vnitřní vřetenovité elektrody a dvou vnějších elektrod sudovitého tvaru oddělených izolujícím keramickým prstencem.



Obr. 2.15 Částečný řez orbitrapem – a) vnitřní elektroda, b) vnější elektroda, c) keramický prstenec, převzato z [9]

Po vstřelení jsou ionty elektrostatickým polem usměrněny k spirálovitému pohybu kolem vřetena. Frekvence axiálního oscilačního pohybu iontů ω_z je pak nepřímo úměrná druhé odmocnině m/q podle vztahu

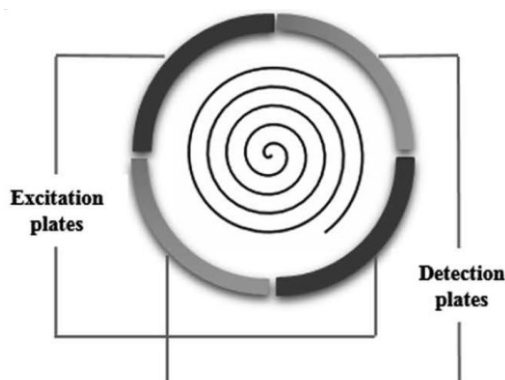
$$\omega_z = \sqrt{k \frac{q}{m}}, \quad (2.2.1)$$

kde k je zakřivení pole. Frekvence iontu ω_z je získána Fourierovou transformací signálu z vnějších elektrod, na kterých se pohybem iontů indukuje proud.

Orbitrap vyžaduje ultra vysoké vakuum a také má vysoké nároky na zavedení iontů. Musí být vstřeleny pod určitým úhlem, rozptylem, do určitého místa vzhledem k elektrodám, v určitém načasování a ve vhodném množství. To umí poskytnout zahnutý kvadrupólový filtr s radiovou frekvencí, který byl podle zahnutí pojmenován C-Trap. [9], [10]

f) Iontová cyklotronová rezonance s Fourierovou transformací (FT-ICR)

FT-ICR instrument (Obr. 2.16) má dvě části: supravodivý magnet a celu, která je podobná kvadrupólové iontové pasti.



Obr. 2.16 Scéma FT-ICR cely, převzato z [10]



Princip FT-ICR je založený na tom, že silné magnetické pole (obvykle 7 T nebo 9 T) rozpohybuje ionty do kruhového pohybu s frekvencí, která odpovídá jejich hodnotě m/q . Následně jsou ionty excitovány pomocí radiové frekvence a tím se po spirálové trajektorii přiblíží k detekčním deskám.

Každý průlet iontu indukuje malý proud, který je zaznamenán. Cyklotronová frekvence iontu f_c je nepřímo úměrná m/q podle vztahu

$$f_c = \frac{Bq}{2\pi m}, \quad (2.2.2)$$

kde B je velikost magnetického pole. [9], [10]

Detektory

Detektor je zařízení, které přeměňuje energii příchozích částic na proudový signál. Tento signál je elektronicky zaznamenán a umožňuje následnou interpretaci výskytu iontů.

Standardně nabitě molekuly narazí do detektoru a energie dopadu způsobí uvolnění sekundárních částic, obvykle elektronů, které lze snadno detekovat.

Všeobecným požadavkem na detektory je vysoká efektivita iont-elektronové přeměny, lineární odezva, málo šumu a krátký zotavovací čas. [10]

a) Faradayův pohár

Faradayův pohár je kovový kalíšek umístěný ve vakuu, který zachycuje proud nabitých částic. Kalíšek je součástí elektrického obvodu, na kterém je měřený průtok proudu. Změna proudu je přímo úměrná množství iontů dopadajících do detektoru. [10]

b) EM detektory

EM detektory (Electron Multiplier – elektronový násobič) jsou vakuové trubice, které znásobují počty nábojů pomocí sekundární emise na kovovém nebo polovodičovém materiálu, který nazýváme dynodami. Emitované částice jsou urychlovány kvůli nárazu do další dynody, na které dochází k další emisi elektronů. Jde o systém diskretní dynody. Dalším typem je násobič se spojitou zakřivenou dynodou v trubce, tzv. channeltron. Derivátem je pak elektronový násobič s polem paralelně umístěných channeltronů, který je označován jako MCP (Multichannel Plate).

EM detektory emitují mnoho sekundárních elektronů ke každé vstupující částici, mají lineární přírůstek pro vysoké proudy a nízké tepelné emise, což snižuje elektrický šum. Tyto vlastnosti dělají z EM nejčastěji používané detektory v MS instrumentech.

Všechny typy sekundárních násobičů mají omezenou životnost. [9], [10]



c) Scintilátory

Scintilátory jsou fotonásobiče spojené se scintilátorovým materiálem. Obvykle je tímto materiálem fosfor, který uvolňuje fotony v reakci na náraz elektronů přicházejících v předchozí dynodě. Uvolněné fotony putují do násobiče, kde probíhá zesílení podobně jako v EM.

Oproti EM mají delší životnost a kratší zotavovací čas. Jsou taktéž častými detektory v MS. [10]

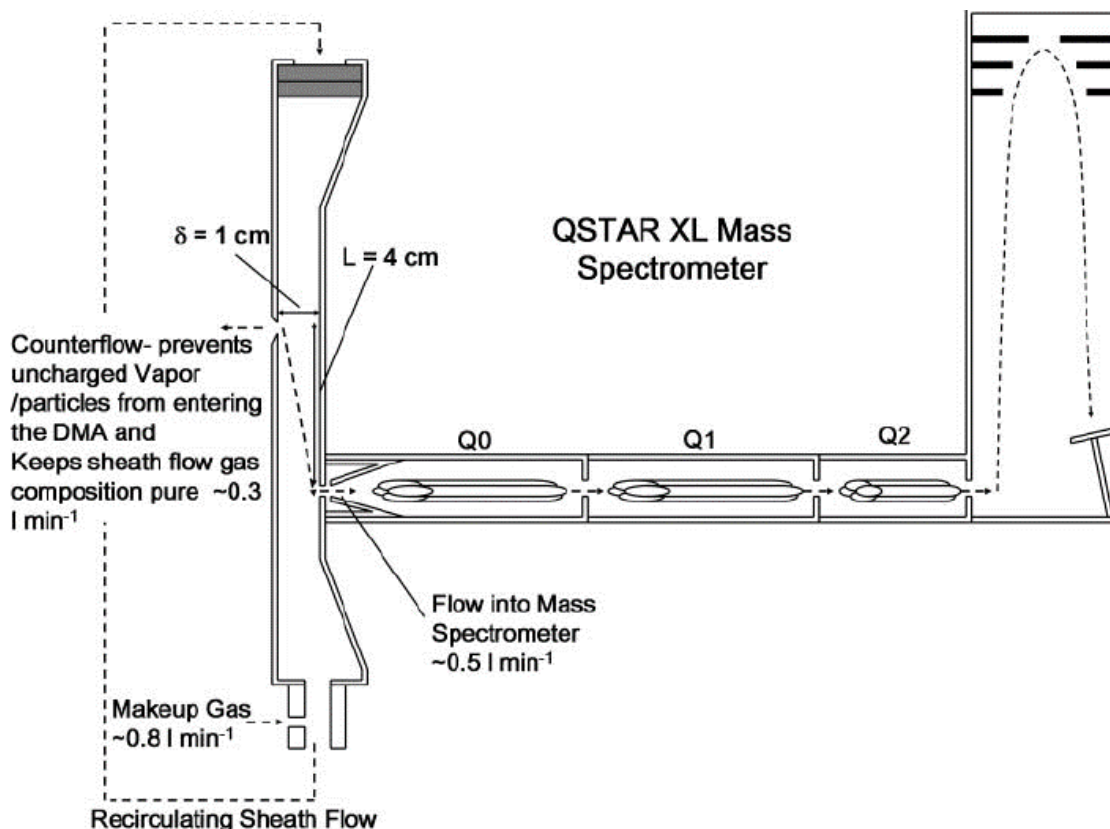


3 Měřicí zařízení a princip měření

DMA-MS

Differential Mobility Analyzer-Mass Spectrometer (dále jen DMA-MS) je konfigurace tvořená z DMA a MS. Hlavním úkolem tohoto zařízení je analyzovat elektrickou mobilitu a hmotnosti iontů ionizovaných kapalin. Interpretace intenzity analyzovaných iontů, kterou software zobrazuje pomocí 2D grafu.

V následující části popisují zařízení umístěné v laboratoři Keck Facility na Yale University. Schéma viz Obr. 3.1, skutečná podoba viz příloha P 1.



Obr. 3.1 Schéma zařízení DMA-MS, převzato z [14]

Toto zařízení bylo vybráno pro analýzu potenciálních iontových paliv pro vesmírné pohony. Poskytuje konkrétní údaje o elektrické mobilitě iontových kombinací a pomocí dodatečného vyhodnocení i možnost odhadnout, jaké kombinace iontů při ionizaci vznikají.

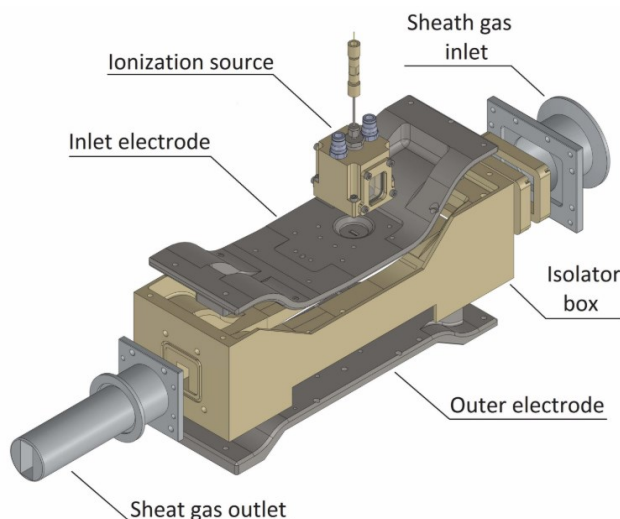
Zkoumané sloučeniny jsou do DMA-MS přivedeny elektrosprejem, který látku ionizuje. Tento aerosol následně vstupuje do planárního DMA P5. DMA separuje ionty podle jejich elektrické mobility a dále propouští k analýze do tandemového hmotnostního spektrometru. Ten pak již vyhodnocuje hmotnosti a četnost iontů. Neméně podstatnou částí je software, pomocí kterého uživatel dále pracuje se získanými daty.



Kombinace DMA a hmotnostního spektrometru nabízí výhody jako lepší signál v poměru k šumu, oddělení izomerů a následnou identifikaci náboje. [15]

3.1 SEADM DMA P5

Planární DMA P5 (schéma na Obr. 3.2) se skládá z ionizační komory a dvou elektrod, na nichž se operuje v maximálním rozsahu napětí 0–7 kV vstupní a výstupní elektrodou (na Obr. 3.2 viz Inlet electrode a Outer electrode). Tato konkrétní varianta DMA umí detekovat částice o velikosti 0–5 nm (pro částice s $q=1$). Pro usnadnění průchodu iontů a stabilizaci elektrospreje bylo do ionizační komory přidáno tzv. „focusing lens“, což je destička s průchodem uprostřed, na kterou je aplikován elektrický potenciál. [16]



Obr. 3.2 Schéma zařízení DMA P5, převzato z [16]

Napětí na elektrodách reguluje řídicí jednotka DMA a ověřit ho můžeme vysokonapěťovou sondou.

Médium (Sheath Gas) cirkuluje v obvodu, jak je znázorněno na Obr. 3.1. Teplotu média regulujeme pomocí PID regulátoru, který měří teplotu termočlánkem typu K a teplotu média zvyšuje spínáním ohřívacího pláště. Snížení teploty dosahujeme vypnutím ohřívacího pláště a konstantním chlazením média. Rychlost proudění plynného média nastavujeme regulací otáček dmychadla.

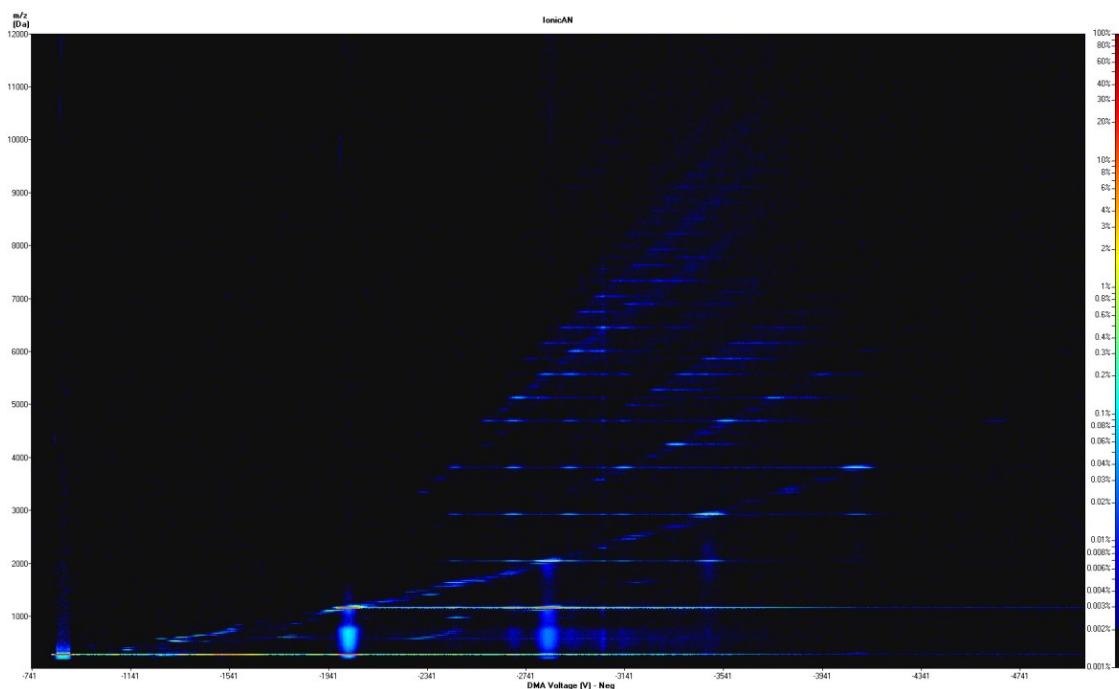
3.2 Applied Biosystems QStar XL

QStar XL je hmotnostní spektrometr, ve kterém je proud iontů separován podle poměru hmotnosti iontu a jeho náboje m/q a ve kterém jsou ionty elektricky změřeny. [7]



V mém případě ionty do spektrometru přicházejí z DMA, takže již známe jejich elektrickou mobilitu. Tento instrument má hmotnostní analyzátoři v konfiguraci „Triple Quadrupole“⁶ a TOF. Detektor je typu MCP (Multichannel Plate), což je druh elektronového násobiče.

Software v počítači pak zpracuje data z detektoru a DMA, ze kterých vykreslí 2D graf zachycující intenzitu výskytu iontů (barevná škála na Obr. 3.3), m/z (m/z na vertikální ose v Obr. 3.3) a napětí, při kterém iont prošel DMA (horizontální osa na Obr. 3.3).



Obr. 3.3 Ukázka 2D grafu

Tato data se dále ručně či automatizovaně vyhodnocují podle potřeby. V mém případě jsem posuzoval rozklad iontových tekutin na konkrétní kombinace kationtů (respektive aniontů) s neutrály.

⁶ Triple Quadrupole – trojitý kvadrupólový hmotnostní filtr, více viz odstavec Kvadrupólový hmotnostní filtr – Q



4 Praktická část

4.1 Příprava k měření

Před samotným měřením jsem absolvoval krátký praktický kurz k ovládní a údržbě DMA-MS instrumentu včetně vysvětlení teoretických základů k celé technologii. Své poznatky jsem shrnul v návodu k používání DMA-MS v příloze P 8.

Pod vedením pana profesora Juana Fernandez de la Mory jsem se naučil vyrobit si kapiláru pro elektrosprej a následně elektrosprej vytvořit. V rámci přípravy jsem experimentoval s kapilárami o různých vnitřních průměrech (od 50 μm až do 250 μm , 150 μm se ukázalo jako nejlepší), umístěním kapiláry v ionizační komoře, s různým nastavením potenciálu na elektrospreji a focusing lens a s různým nastavením přetlaku ve vialce⁷ se vzorkem, který ovlivňoval tok vzorku kapilárou. Optimální nastavení mělo za důsledek vznik stabilního Taylorova kužele na konci kapiláry.

Před měřením jsem vždy připravil roztok vzorku v methanolu. Vialku se vzorkem jsem následně vložil do sonikátoru, abych odstranil plyny ze roztoku a tím zvýšil kvalitu elektrospreje. Takto připravený roztok jsem používal maximálně jeden den, protože pak se začínala projevovat degradace roztoku způsobená elektrolýzou.

4.1.1 Stabilní elektrosprej

Stabilitu elektrospreje jsem ověřoval nejprve vizuálně pomocí mikroskopu, ve kterém bylo možné pozorovat stabilní Taylorův kužel (Obr. 4.1). Pokud bylo nutné kapiláru posunout blíže vstupu do DMA, nejprve jsem ověřil stabilitu vizuálně v mikroskopu, pak teprve jsem posunul kapiláru a současně kontroloval stabilitu elektrického proudu, který procházel elektrosprejem.



Obr. 4.1 Vizuálně stabilní elektrosprej (kapilára a Taylorův kužel vytvořený roztokem na jejím konci)

⁷ Vialka – lahvička, zkumavka



Stabilního elektrospreje jsem dosahoval individuálním nastavením pro každý zkoumaný vzorek.

4.1.2 Referenční měření

Pro určení elektrické mobility analytů jsem provedl opakované referenční měření s roztokem THABr (tetraheptylamoniumbromid) v methanolu, pro jehož monomer je známa elektrická mobilita $\mu_{THA^+} = 0,971 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ve vzduchu při standardní teplotě a tlaku. [17] Monomer THA^+ jsem zachytil při napětí $U_{THA^+} = 1611 \text{ V}$.

Při výpočtu mobility detekovaného iontu vycházím ze vztahu

$$\mu_{THA^+} \cdot U_{THA^+} = \mu \cdot U_{DMA}, \quad (4.1.1)$$

kdy po úpravě a dosazení naměřeného napětí U_{DMA} , při kterém iont prošel přes DMA, dostávám hodnotu mobility

$$\mu = \frac{\mu_{THA^+} \cdot U_{THA^+}}{U_{DMA}} \quad (4.1.2)$$

Takto níže počítám mobilitu pro každý detekovaný ion. V negativním módu je mobilita počítána s absolutní hodnotou napětí U_{DMA} .

4.1.3 Teorie k tahu iontových pohonů

Tah iontových pohonů je přímo úměrný rychlosti iontů a toku hmoty, zatímco příkon motoru je přímo úměrný druhé mocnině rychlosti iontů a toku hmoty. Lehké ionty s vysokou mobilitou vyžadují vyšší příkon, takže je výhodné používat těžší ionty s nižší mobilitou. Rychlost iontů závisí na poměru m/q , proto obecně platí, že větší hodnota m/q je lepší. [18]

Dalším kritériem je stabilita klastrových iontů. Vícenásobně nabité ionty mohou ztratit své náboje. Taková fragmentace iontů za letu před jejich úplným zrychlením snižuje efektivitu propulze, a proto je nežádoucí. [19]

Během svého projektu jsem tedy zkoumal právě elektrickou mobilitu iontů a jejich hodnotu m/q .

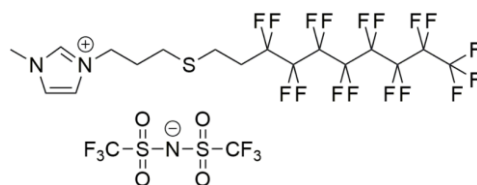
4.2 Zkoumané vzorky

K analýze jsem dostal tři vzorky iontových kapalin. Šlo o nově syntetizované sloučeniny z chemické laboratoře na základně Edwards U.S. Air Force.

U vzorku IL B jsem objevil neidentifikovatelné analyty, proto jsme požádali o vyčištění. Tento vzorek do laboratoře dorazil po mém odjezdu, takže jsem se souhlasem kolegy použil jeho měření, která jsem sám analyzoval.

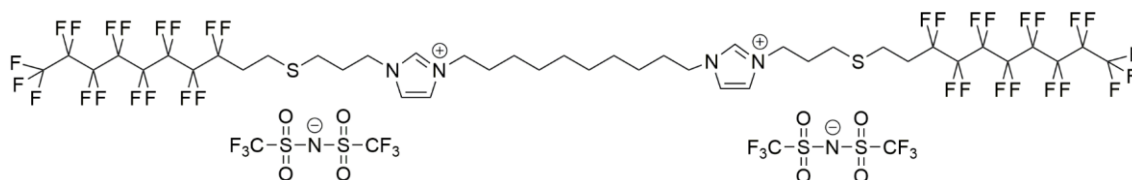


4.2.1 Iontová kapalina – IL A



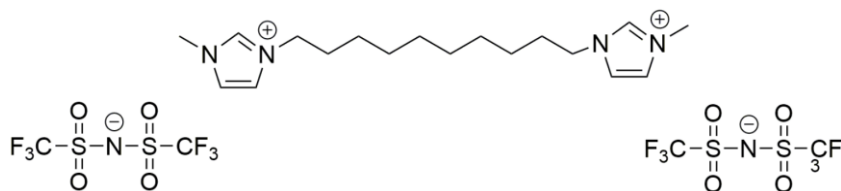
Označení	„A“ = AMIm TC Tf ₂ N
Sumární vzorec sloučeniny	C ₁₉ H ₁₆ F ₂₃ N ₃ O ₄ S ₃
Sumární vzorec kationtu	C ₁₇ H ₁₆ F ₁₇ N ₂ S
Sumární vzorec aniontu	C ₂ F ₆ NO ₄ S ₂
Celková hmotnost $M_C + M_A$	882,994 Da
Hmotnost kationtu M_C	603,076 Da
Hmotnost aniontu M_A	279,917 Da

4.2.2 Iontová kapalina – IL B



Označení	„B“ = DBAIm TC Tf ₂ N
Sumární vzorec sloučeniny	C ₄₆ H ₄₆ F ₄₆ N ₆ O ₈ S ₆
Sumární vzorec kationtu	C ₄₂ H ₄₆ F ₃₄ N ₄ S ₂
Sumární vzorec aniontu	C ₂ F ₆ NO ₄ S ₂ (jeden)
Celková hmotnost $M_C + 2M_A$	1876,097 Da
Hmotnost kationtu M_C	1316,262 Da
Hmotnost aniontu M_A	2x (279,917) = 559,835 Da

4.2.3 Iontová kapalina – IL C



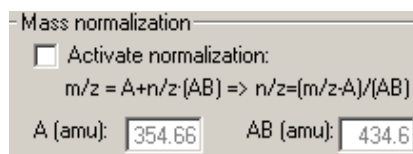


Označení	„C“ = DBMIm TC Tf ₂ N
Sumární vzorec sloučeniny	C ₂₂ H ₃₂ N ₆ O ₈ F ₁₂ S ₄
Sumární vzorec kationtu	C ₁₈ H ₃₂ N ₄
Sumární vzorec aniontu	C ₂ F ₆ NO ₄ S ₂ (jeden)
Celková hmotnost $M_C + 2M_A$	864,097 Da
Hmotnost kationtu M_C	304,263 Da
Hmotnost aniontu M_A	2x (279,917) = 559,835 Da

4.3 Naměřené hodnoty

Níže jsou vloženy grafy a tabulky pro každou iontovou kapalinu v pozitivním i negativním módu. Pozitivní mód znamená, že se během měření na elektrosprej, focusing lens i DMA přivedl kladný potenciál. V negativním módu jsem pracoval se záporným potenciálem.

Pro zjednodušení používám označení *C* pro kationty a *A* pro anionty. Dále přebírám softwarem zavedený normalizační koeficient n/q (viz Obr. 4.2, ve všech grafech a snímcích z aplikace se užívá označení náboje z místo q), který usnadňuje odečítání hodnot z 2D grafů. Jeho hodnota odpovídá vztahu (4.3.1)



Obr. 4.2 Snímek z aplikace, normalizace hodnot v 2D grafech

$$n/q = (m/q - A)/(AB) \quad (4.3.1)$$

, kde hodnoty *A* a *AB* odpovídají molárním hmotnostem z Tab. 4.1., *m* je hmotnost pozorovaného iontu

Tab. 4.1 Molární hmotnosti pro softwarovou normalizaci a dosazení do vztahu (4.3.1)

	Monovalentní soli		Divalentní soli	
	A	AB	A	AB
Pozitivní mód	M_C	$M_C + M_A$	$-M_A$	$M_C + 2M_A$
Negativní mód	M_A		M_A	



Uvedený obecný tvar analytu znázorňuje, jaké agregační stavy (jinak klastrové ionty⁸) daná kapalina v pozitivním (alternativně v negativním) módu tvoří. Koeficient n odpovídá softwarové normalizaci, koeficient q je náboj.

Jako příklad použijeme vzorek IL A v pozitivním módu s obecným tvarem analytu: $C_{n+q}A_n$, kde $n \in \langle 0; \infty \rangle$ a $q \in \langle 1; \infty \rangle$. Zvolíme například $n = 1, q = 1$ a poté dostáváme ion se sumárním vzorcem $(C^+)_2(A^-)_1$, tj. zjednodušeně C_2A , což odpovídá dimeru v Tab. 4.2. Hodnotu poměru m/q tohoto dimeru software normalizuje jako $n/q = 1/1 = 1$, které již snadno dohledáme v normalizovaném 2D grafu.

Tab. 4.2 Příklady agregačních stavů pro vzorek s monovalentním kationem v pozitivním módu, kde C je kation a A je anion z výchozí neutrální molekuly

Název	Vzorec	Sumární vzorec $C_{n+q}A_n$	Náboj q [C]	n [-]	n/q [m/C]
Monomer	C^+	C	+1	0	0
Dimer	$(CA)_1C^+$	C_2A	+1	1	1
Trimer	$(CA)_2C^+$	C_3A_2	+1	2	2
Trimer se dvěma náboji	$(CA)_2C^+C^+$	C_4A_2	+2	2	1
Tetramer	$(CA)_3C^+$	C_4A_3	+1	3	3

Pro monovalentní roztok v negativním módu vznikají agregační stavy, kde převažuje anion podle obecného tvaru C_nA_{n+q} . U divalentních vzorků vznikají agregační stavy podle schématu C_nA_{2n-q} pro pozitivní mód a podle C_nA_{2n+q} pro negativní režim.

Normalizované 2D grafy pro všechny kapaliny v pozitivních i negativních módech příkládám do příloh P2-P7.

⁸ Klastrový iont – iont tvořený kombinací více iontů, atomů nebo molekul chemických látek [7]



4.3.1 IL A

Pozitivní mód

Obecný tvar analytu: $(C^+)_{n+q}(A^-)_n$

Tab. 4.3 Přehled pozorovaných analytů IL A v pozitivním módu s jedním nábojem

Řada iontů s nábojem $q=1$				
Vzorec	m/q [Da]	U [V]	μ [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	n/q
C	603,08	1438	1,088	0
C ₂ A	1486,07	2347	0,667	1
C ₃ A ₂	2369,06	3071	0,509	2
C ₄ A ₃	3252,06	3683	0,425	3
C ₅ A ₄	4135,05	4238	0,369	4
C ₆ A ₅	5018,04	4770	0,328	5

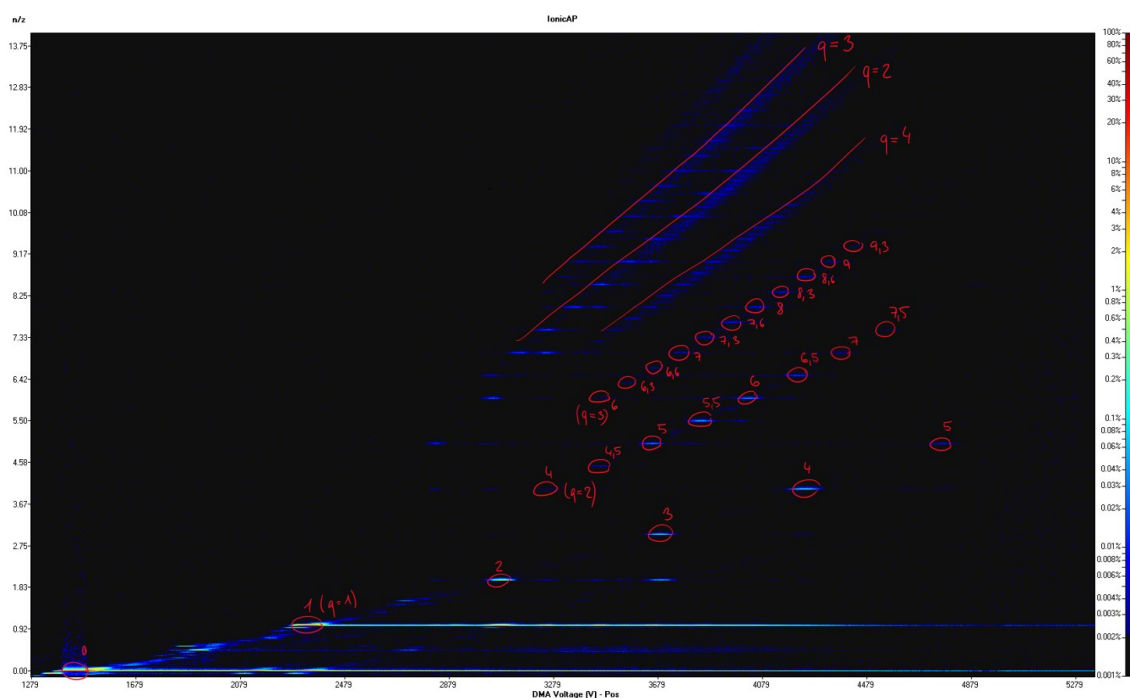
Tab. 4.4 Přehled pozorovaných analytů IL A v pozitivním módu se dvěma náboji

Řada iontů s nábojem $q=2$				
Vzorec	m/q [Da]	U [V]	μ [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	n/q
C ₁₀ A ₈	4135,05	3248	0,482	4
C ₁₁ A ₉	4576,55	3455	0,453	4,5
C ₁₂ A ₁₀	5018,04	3654	0,428	5
C ₁₃ A ₁₁	5459,54	3839	0,407	5,5
C ₁₄ A ₁₂	5901,04	4033	0,388	6
C ₁₅ A ₁₃	6342,53	4218	0,371	6,5
C ₁₆ A ₁₄	6784,03	4384	0,357	7
C ₁₇ A ₁₅	7225,53	4567	0,343	7,5

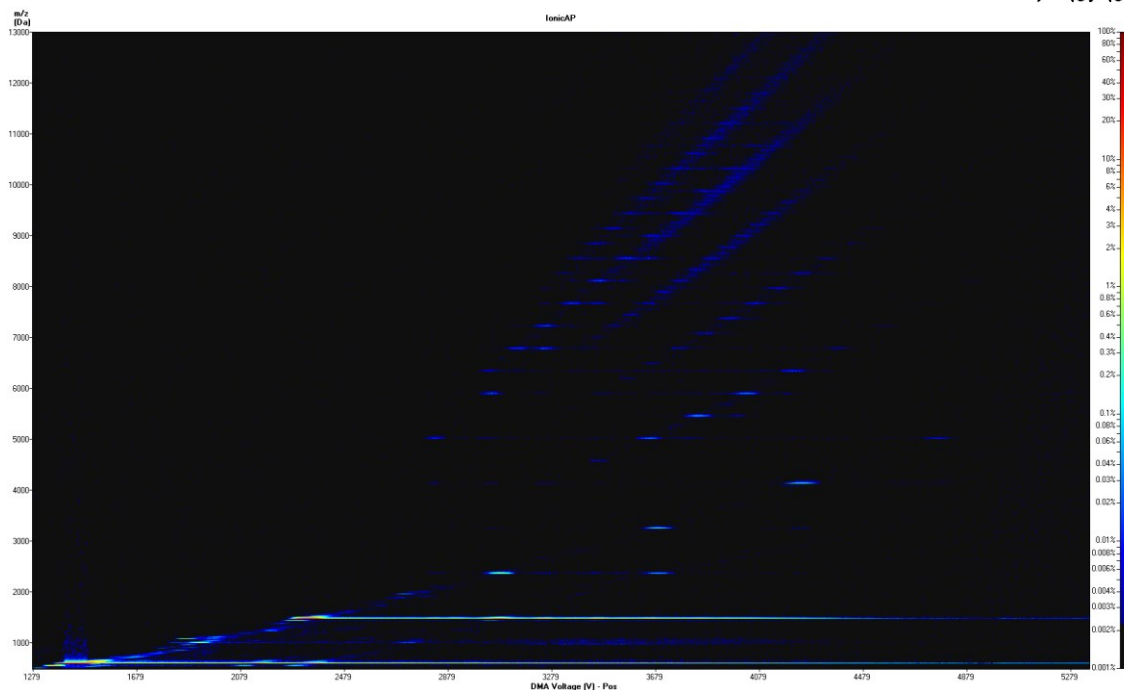


Tab. 4.5 Přehled pozorovaných analytů IL A v pozitivním módu se třemi náboji

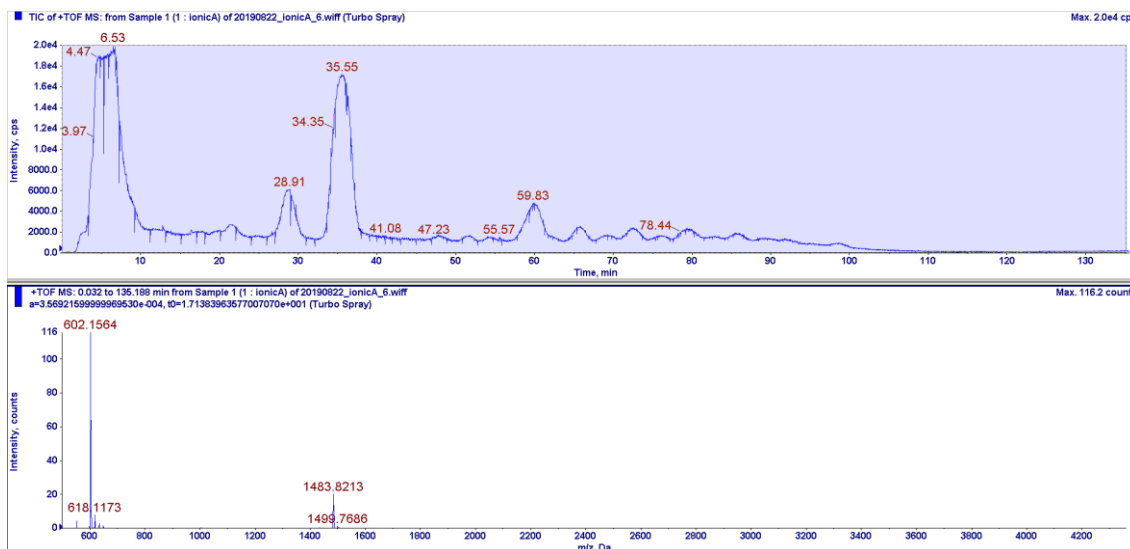
Řada iontů s nábojem $q=3$				
Vzorec	m/q [Da]	U [V]	μ [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	n/q
$\text{C}_{15}\text{A}_{12}$	5901,04	3457	0,452	6
$\text{C}_{16}\text{A}_{13}$	6195,37	3566	0,439	6,33
$\text{C}_{17}\text{A}_{14}$	6489,70	3672	0,426	6,66
$\text{C}_{18}\text{A}_{15}$	6784,03	3773	0,415	7
$\text{C}_{19}\text{A}_{16}$	7078,36	3864	0,405	7,33
$\text{C}_{20}\text{A}_{17}$	7372,69	3958	0,395	7,66
$\text{C}_{21}\text{A}_{18}$	7667,02	4054	0,386	8
$\text{C}_{22}\text{A}_{19}$	7961,36	4156	0,376	8,33
$\text{C}_{23}\text{A}_{20}$	8255,69	4240	0,369	8,66
$\text{C}_{24}\text{A}_{21}$	8550,02	4340	0,360	9
$\text{C}_{25}\text{A}_{22}$	8844,35	4432	0,353	9,33



Graf 4.1 2D graf pro IL A v pozitivním módu, hodnoty na vertikální ose odpovídají pomocným hodnotám n/q z tabulek výše, hodnoty horizontální osy jsou napětí U , při kterém ionty prošly přes DMA



Graf 4.2 2D graf pro IL A v pozitivním módu, hodnoty na vertikální ose jsou m/q , hodnoty horizontální osy jsou napětí U , při kterém ionty prošly skrz DMA



Graf 4.3 První graf zobrazuje průběh signálu během skenování, druhý graf zobrazuje intenzitu analytů zachycených během celého měření



Graf 4.4 První graf zobrazuje průběh signálu během skenování, zbývající grafy zobrazují naměřené hodnoty m/q pro analyty čtyř piků s nejvyšší intenzitou

Negativní mód

Obecný tvar analytu: $(C^+)_n(A^-)_{(n+q)}$

Tab. 4.6 Přehled pozorovaných analytů IL A v negativním módu s jedním nábojem

Řada iontů s nábojem $q=1$				
Vzorec	m/q [Da]	U [V]	μ [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	n/q
A	279,92	870	1,798	0
CA_2	1162,91	2018	0,775	1
C_2A_3	2045,90	2834	0,552	2
C_3A_4	2928,90	3480	0,450	3
C_4A_5	3811,89	4083	0,383	4
C_5A_6	4694,88	4083	0,383	5

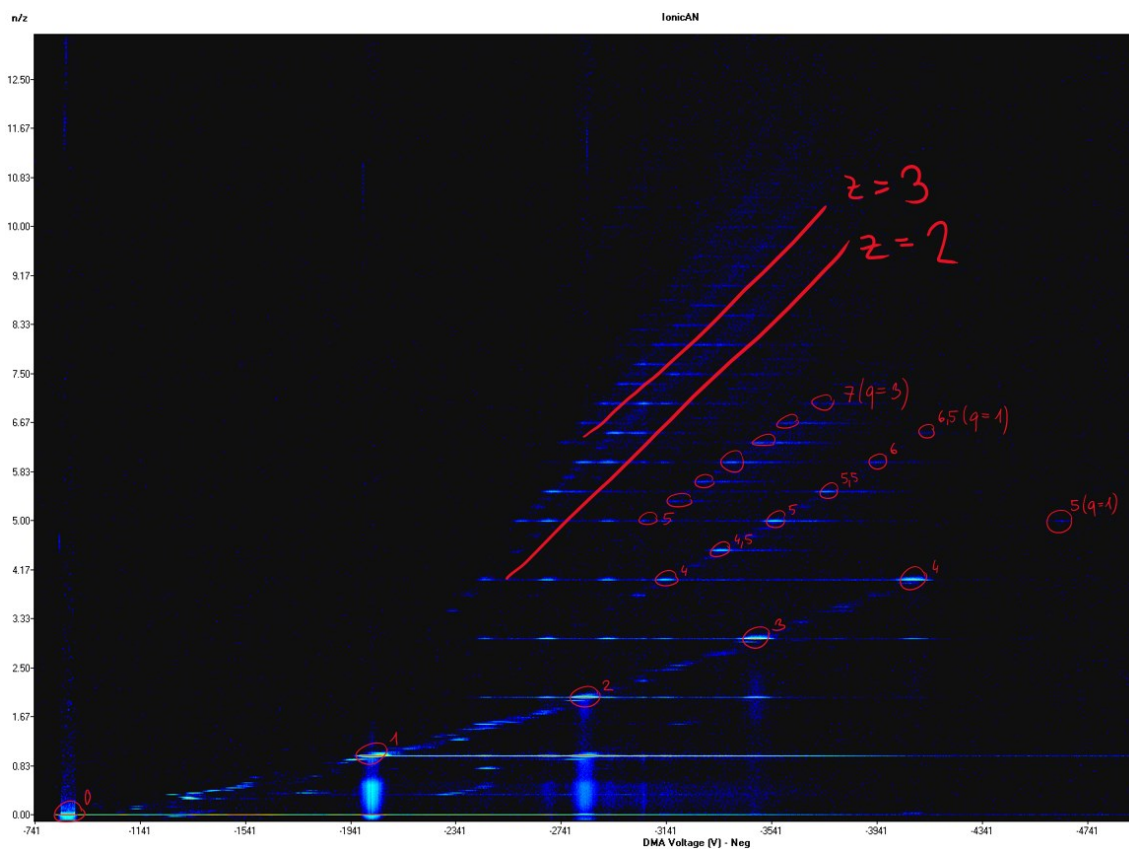
Tab. 4.7 Přehled pozorovaných analytů IL A v negativním módu se dvěma náboji

Řada iontů s nábojem $q=2$				
Vzorec	m/q [Da]	U [V]	μ [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	n/q
C_8A_{10}	3811,89	3139	0,498	4
C_9A_{11}	4253,39	3350	0,467	4,5
$C_{10}A_{12}$	4694,88	3551	0,441	5
$C_{11}A_{13}$	5136,38	3751	0,417	5,5
$C_{12}A_{14}$	5577,88	3939	0,397	6
$C_{13}A_{15}$	6019,38	4122	0,379	6,5

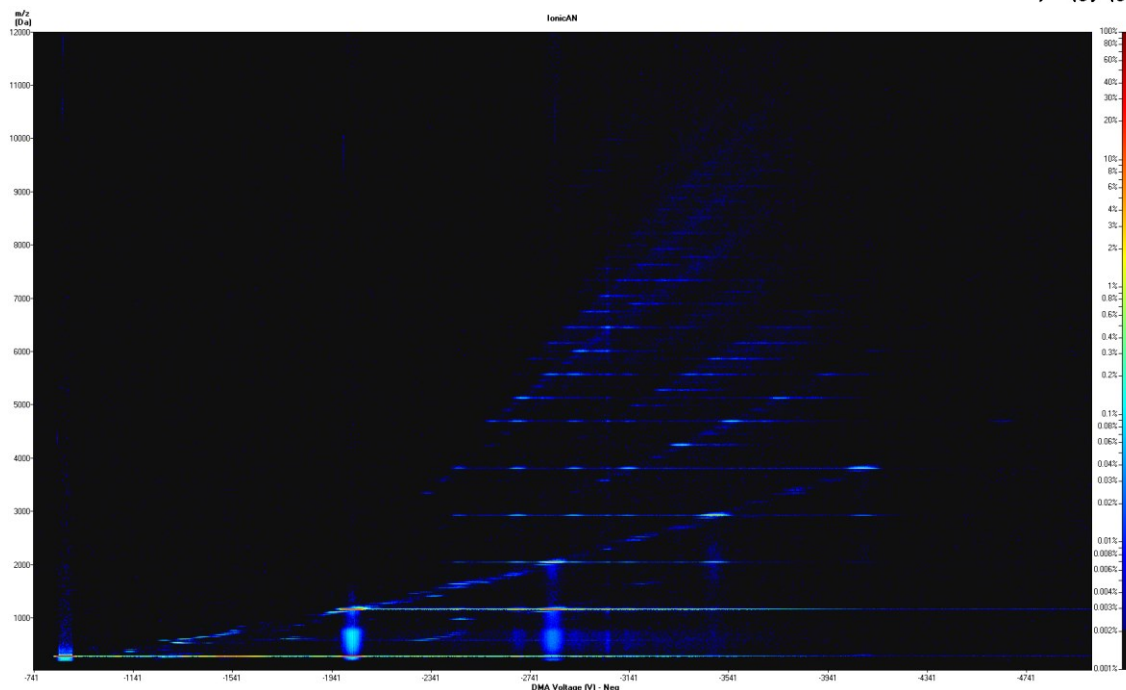


Tab. 4.8 Přehled pozorovaných analytů IL A v negativním módu se třemi náboji

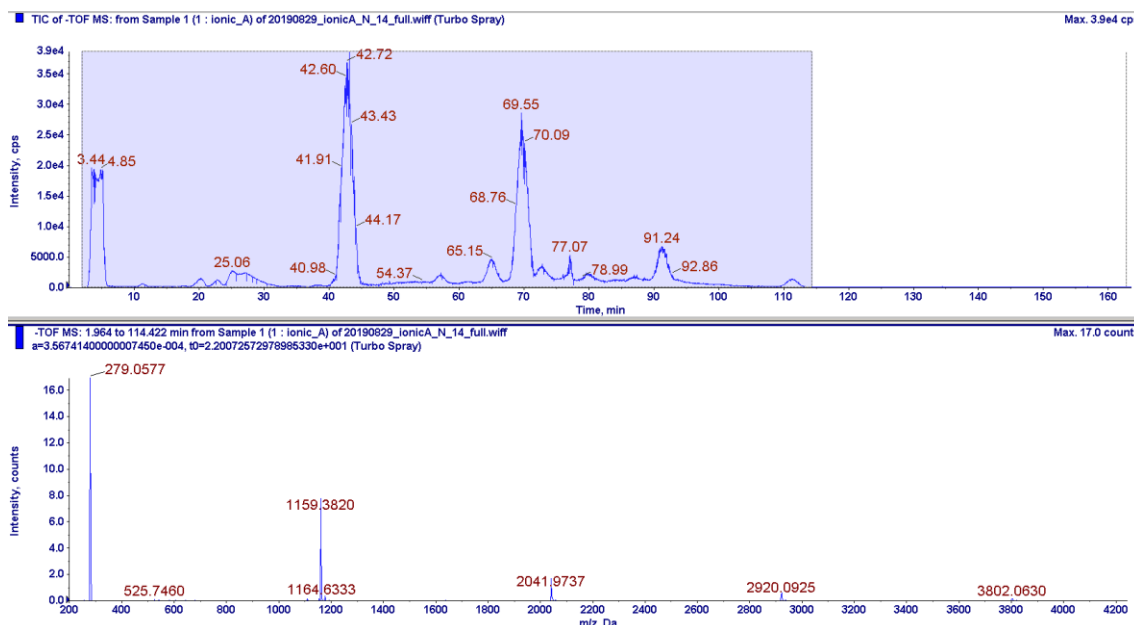
Řada iontů s nábojem $q=3$				
Vzorec	m/q [Da]	U [V]	μ [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	n/q
$\text{C}_{15}\text{A}_{18}$	4694,88	3051	0,513	5
$\text{C}_{16}\text{A}_{19}$	4989,22	3170	0,493	5,3
$\text{C}_{17}\text{A}_{20}$	5283,55	3274	0,478	5,6
$\text{C}_{18}\text{A}_{21}$	5577,88	3390	0,461	6
$\text{C}_{19}\text{A}_{22}$	5872,21	3497	0,447	6,3
$\text{C}_{20}\text{A}_{23}$	6166,54	3599	0,435	6,6



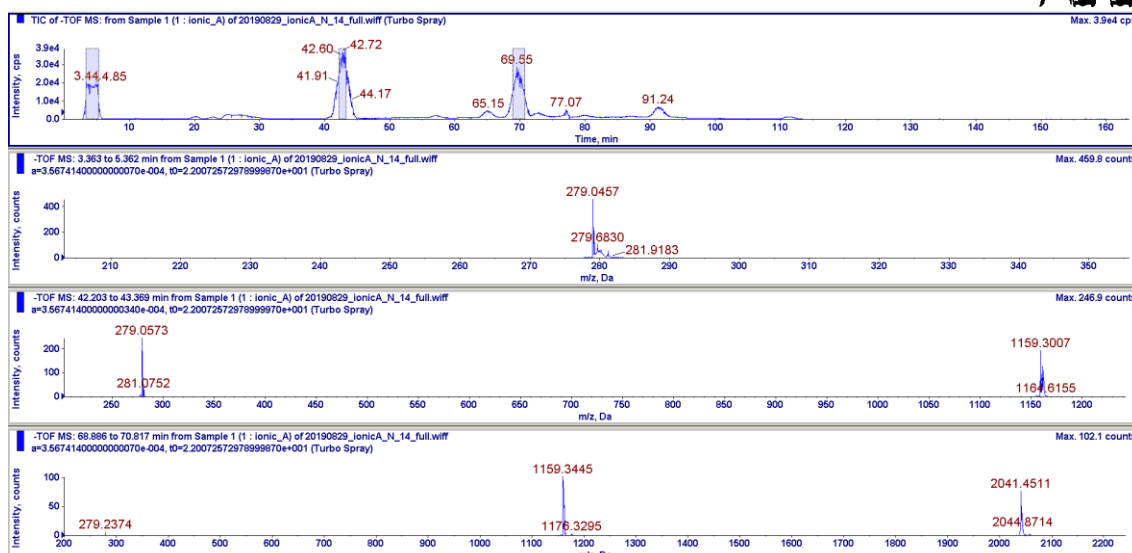
Graf 4.5 2D graf pro IL A v negativním módu, hodnoty na vertikální ose odpovídají pomocným hodnotám n/q z tabulek výše, hodnoty horizontální osy jsou napětí U , při kterém ionty prošly přes DMA



Graf 4.6 2D graf pro IL A v negativním módu, hodnoty na vertikální ose odpovídají hodnotám m/q z tabulek výše, hodnoty horizontální osy jsou napětí U , při kterém ionty prošly skrz DMA



Graf 4.7 První graf zobrazuje průběh signálu během skenování, druhý graf zobrazuje intenzitu analytů zachycených během celého měření



Graf 4.8 První graf zobrazuje průběh signálu během skenování, zbývající grafy zobrazují naměřené hodnoty m/q pro analyty tří piků s nejvyšší intenzitou

Vyhodnocení IL A

Elektrosprejová ionizace iontové kapaliny A v pozitivním i negativním módu tvoří vícenásobně nabitě klastrové ionty, konkrétně dochází k formování řad částic s jedním, dvěma, třemi náboji (v pozitivním módu se dokonce vyskytuje i řada s $q=4$). V obou případech se nejhojněji vyskytují monomery (C^+ , A^-), dimery (C_2A^+ , CA_2^-) s jedním nábojem a dochází k fragmentaci těžších iontů s nižší iontovou mobilitou, které jsou následně detekovány s nižší hodnotou m/q .

4.3.2 IL B

Pozitivní mód

Měření IL B v pozitivním módu provedl kolega Derek Kuldinow, kterému děkuji za poskytnutí svých dat. Mým úkolem bylo provést analýzu dat.

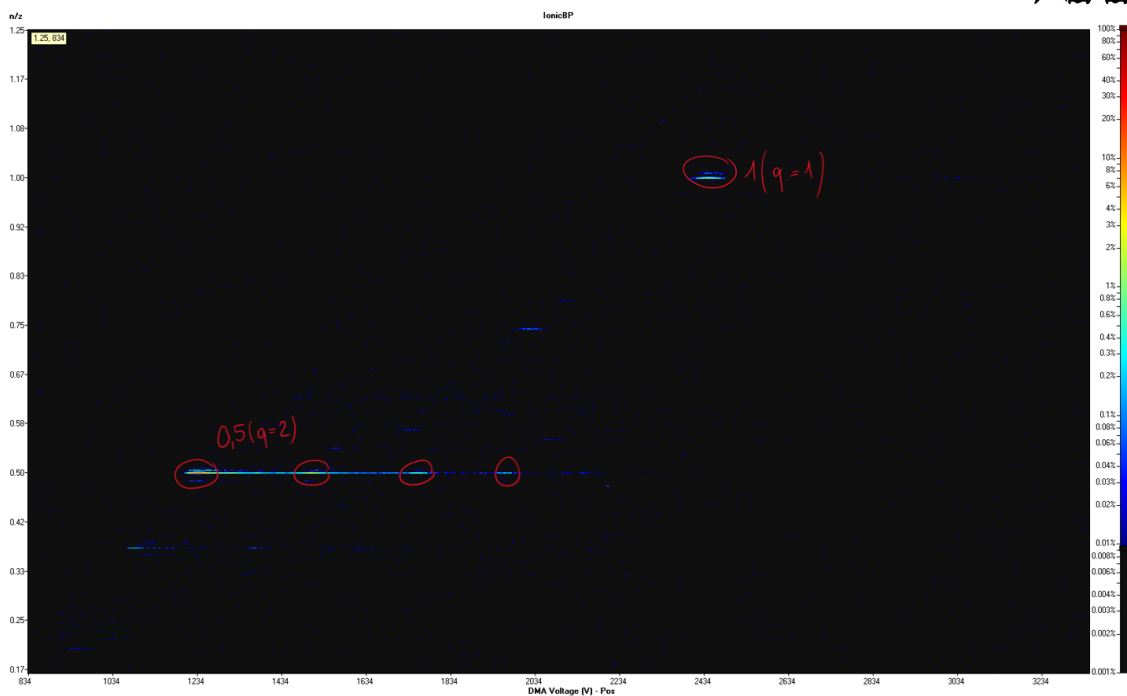
Obecný tvar analytu: $(C^{2+})_n(A^-)_{(2n-q)}$

Tab. 4.9 Přehled pozorovaných analytů IL B v pozitivním módu s jedním nábojem

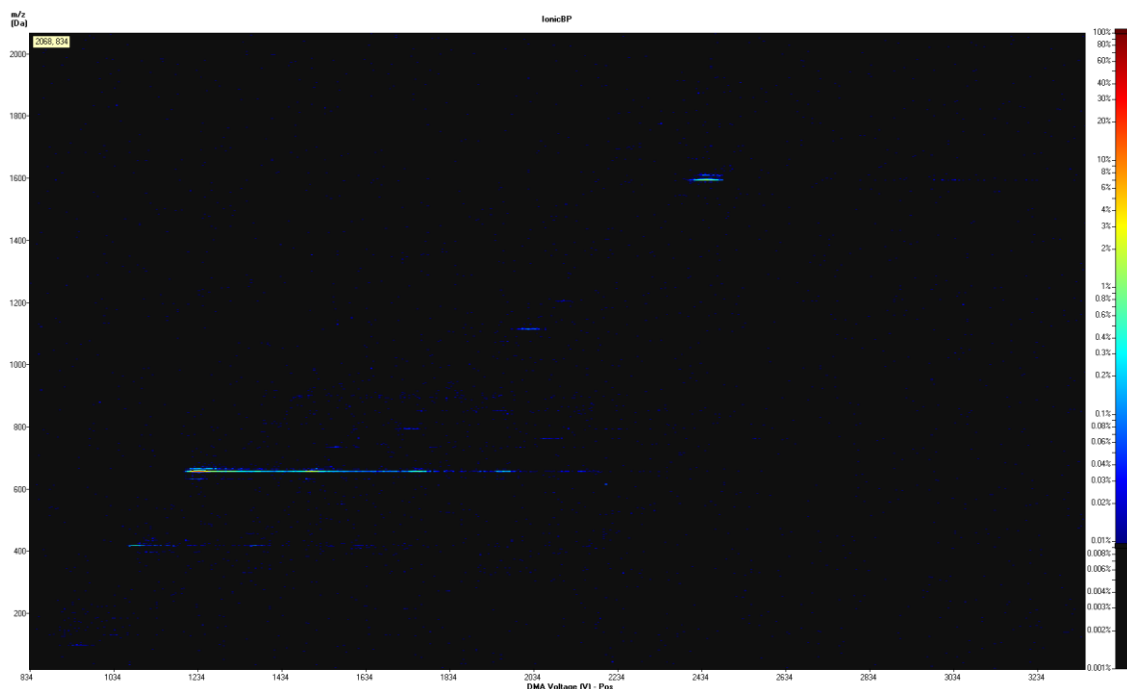
Řada iontů s nábojem $q=1$				
Vzorec	m/q [Da]	U [V]	μ [$cm^2/V \cdot s$]	n/q
CA	1596,18	2445	0,640	1

Tab. 4.10 Přehled pozorovaných analytů IL B v pozitivním módu se dvěma náboji

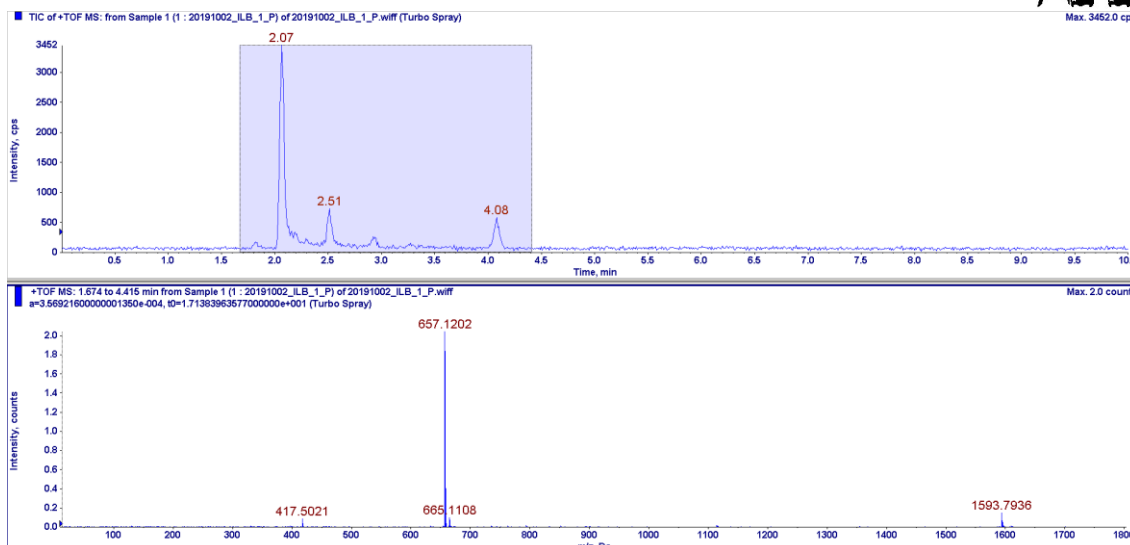
Řada iontů s nábojem $q=2$				
Vzorec	m/q [Da]	U [V]	μ [$cm^2/V \cdot s$]	n/q
C	658,13	1234	1,268	0,5
C	658,13	1500	1,043	0,5
C	658,13	1755	0,891	0,5
C	658,13	1960	0,798	0,5



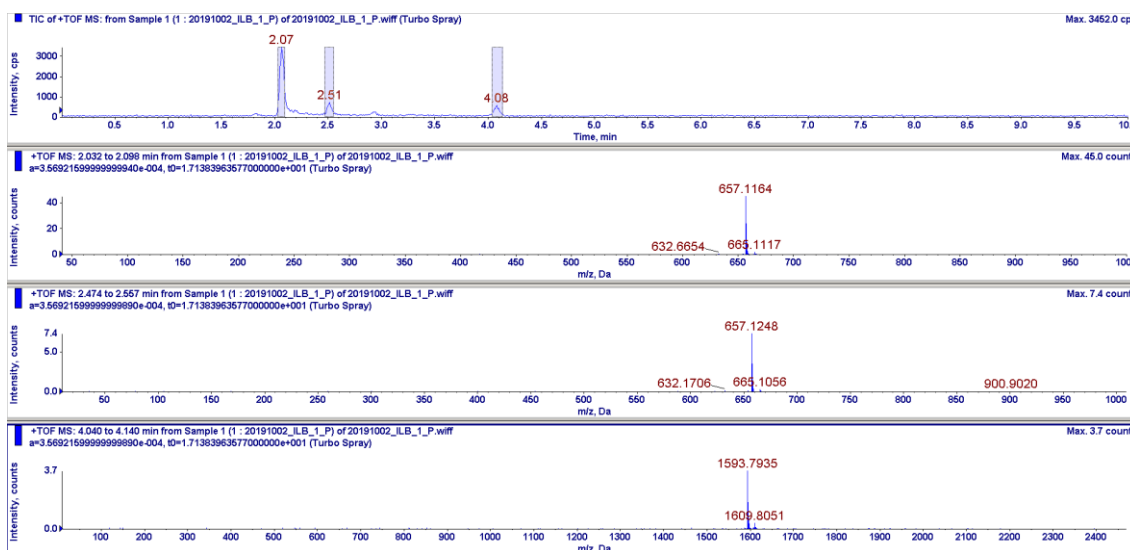
Graf 4.9 2D graf pro IL B v pozitivním módu, hodnoty na vertikální ose odpovídají pomocným hodnotám n/q z tabulek výše, hodnoty horizontální osy jsou napětí U , při kterém ionty prošly přes DMA



Graf 4.10 2D graf pro IL B v pozitivním módu, hodnoty na vertikální ose jsou m/q , hodnoty horizontální osy jsou napětí U , při kterém ionty prošly skrz DMA



Graf 4.11 První graf zobrazuje průběh signálu během skenování, druhý graf zobrazuje intenzitu analytů zachycených během celého měření



Graf 4.12 První graf zobrazuje průběh signálu během skenování, zbývající grafy zobrazují naměřené hodnoty m/q pro analyty tří píků s nejvyšší intenzitou

Negativní mód

Měření IL B v negativním módu bylo provedeno se dvěma vzorky. Původní vzorek, který je znečištěný neznámou látkou, jsem zkoumal já. Po dodatečném vyčištění vzorku IL B kolega Derek Kuldinow získal jen „šum“. Proto níže uvádím hodnoty původního znečištěného vzorku.

Obecný tvar analytu: $(C^{2+})_n(A^-)_{(2n+q)}$

Tab. 4.11 Přehled pozorovaných analytů IL B v negativním módu s jedním nábojem

Řada iontů s nábojem $q=1$				
Vzorec	m/q [Da]	U [V]	μ [$cm^2/V \cdot s$]	n/q
A	279,92	870	1,798	0
CA_3	2156,01	2906	0,538	1
C_2A_5	4032,11	4216	0,371	2



Tab. 4.12 Přehled pozorovaných analytů IL B v negativním módu se dvěma náboji

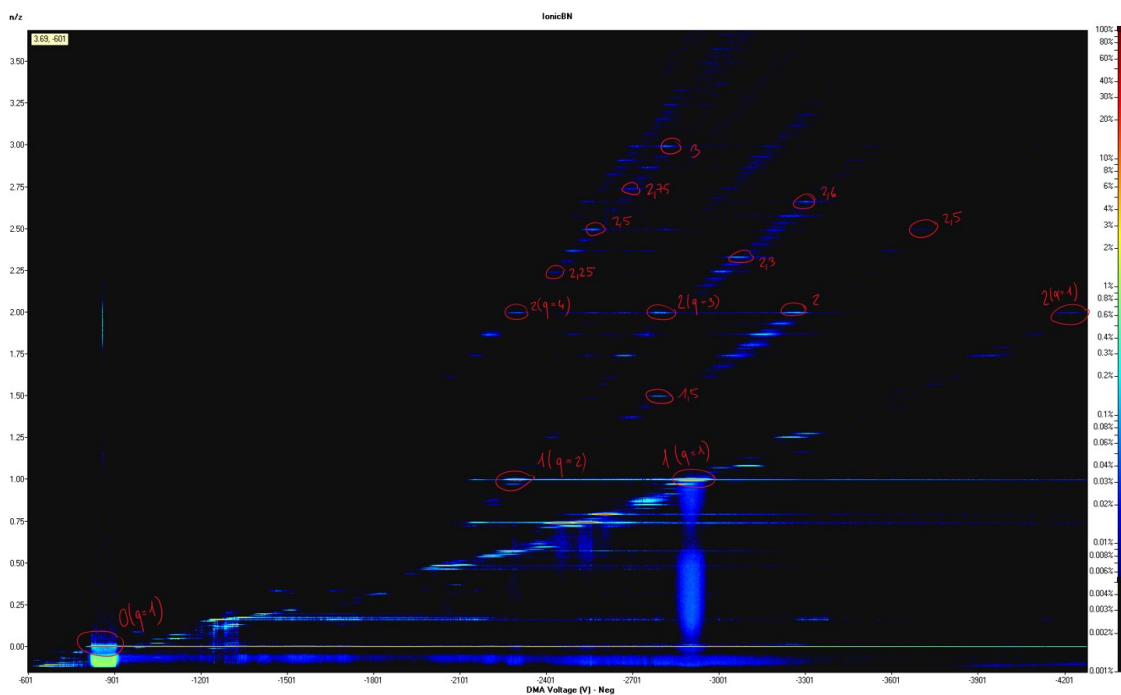
Řada iontů s nábojem $q=2$				
Vzorec	m/q [Da]	U [V]	μ [cm ² /V·s]	n/q
C ₂ A ₆	2156,01	2296	0,681	1
C ₃ A ₈	3094,06	2790	0,561	1,5
C ₄ A ₁₀	4032,11	3272	0,478	2
C ₅ A ₁₂	4970,16	3702	0,423	2,5

Tab. 4.13 Přehled pozorovaných analytů IL B v negativním módu se třemi náboji

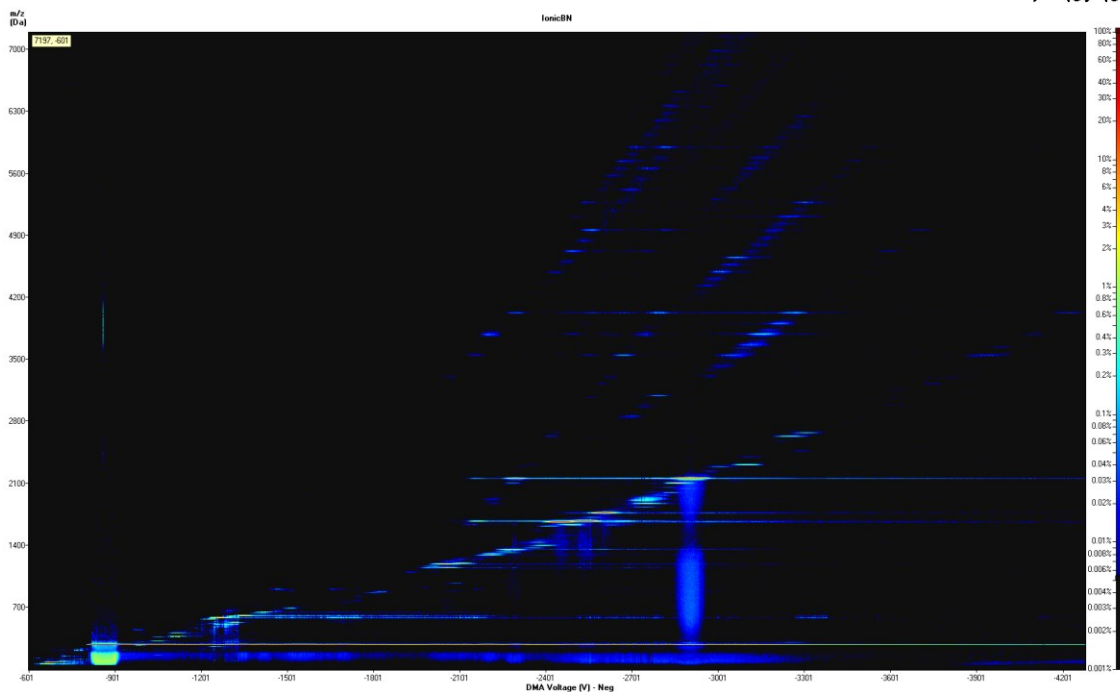
Řada iontů s nábojem $q=3$				
Vzorec	m/q [Da]	U [V]	μ [cm ² /V·s]	n/q
C ₆ A ₁₅	4032,11	2799	0,559	2
C ₇ A ₁₇	4657,48	3066	0,510	2,3
C ₈ A ₁₉	5282,84	3300	0,474	2,6

Tab. 4.14 Přehled pozorovaných analytů IL B v negativním módu se čtyřmi náboji

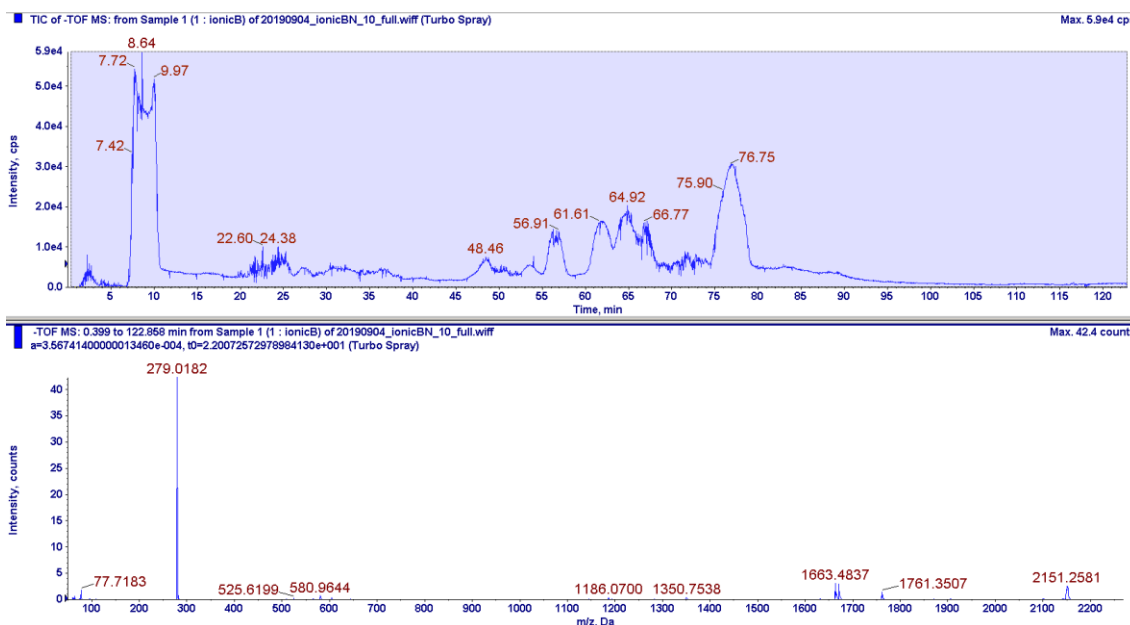
Řada iontů s nábojem $q=4$				
Vzorec	m/q [Da]	U [V]	μ [cm ² /V·s]	n/q
C ₈ A ₂₀	4032,11	2299	0,680	2
C ₉ A ₂₂	4501,13	2429	0,644	2,25
C ₁₀ A ₂₄	4970,16	2562	0,611	2,5
C ₁₁ A ₂₆	5439,18	2686	0,582	2,75
C ₁₂ A ₂₈	5908,21	2820	0,555	3



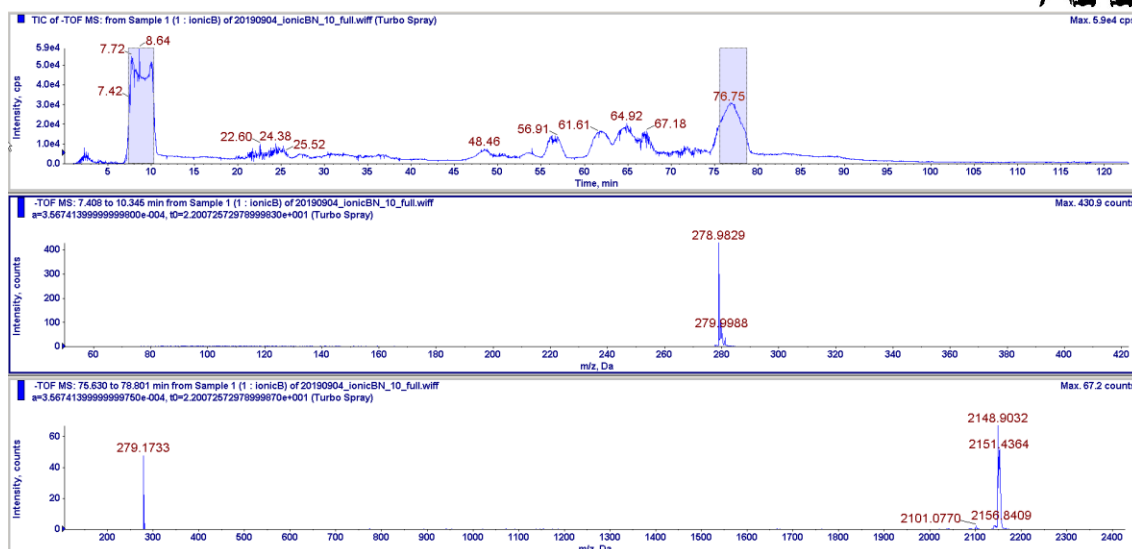
Graf 4.13 2D graf pro IL B v negativním módu, hodnoty na vertikální ose odpovídají pomocným hodnotám n/q z tabulek výše, hodnoty horizontální osy jsou napětí U , při kterém ionty prošly přes DMA



Graf 4.14 2D graf pro IL B v negativním módu, hodnoty na vertikální ose jsou m/q , hodnoty horizontální osy jsou napětí U , při kterém ionty prošly skrz DMA



Graf 4.15 První graf zobrazuje průběh signálu během skenování, druhý graf zobrazuje intenzitu analytů zachycených během celého měření



Graf 4.16 První graf zobrazuje průběh signálu během skenování, zbývající grafy zobrazují naměřené hodnoty m/q pro analyty třech píků s nejvyšší intenzitou

Vyhodnocení IL B

Z IL B se při pozitivním módu ionizace tvoří pouze monomer CA_2^{2-} se dvěma náboji a monomer CA^- s jedním nábojem.

Po ionizaci v negativním módu je nejvíce zastoupen monomer A^- s jedním nábojem. Dále v menším měřítku vznikají řady klastrových iontů se dvěma, třemi a čtyřmi náboji. Zbývající detekované ionty pravděpodobně pochází ze znečištění vzorku.

Subjektivně se s tímto vzorkem nejhůře vytvářel stabilní elektrosprej a po vyčištění se kolegovi Kuldinowovi dokonce nepodařilo realizovat měření v negativním režimu.

4.3.3 IL C

Pozitivní mód

Obecný tvar analytu: $(C^{2+})_n(A^-)_{(2n-q)}$

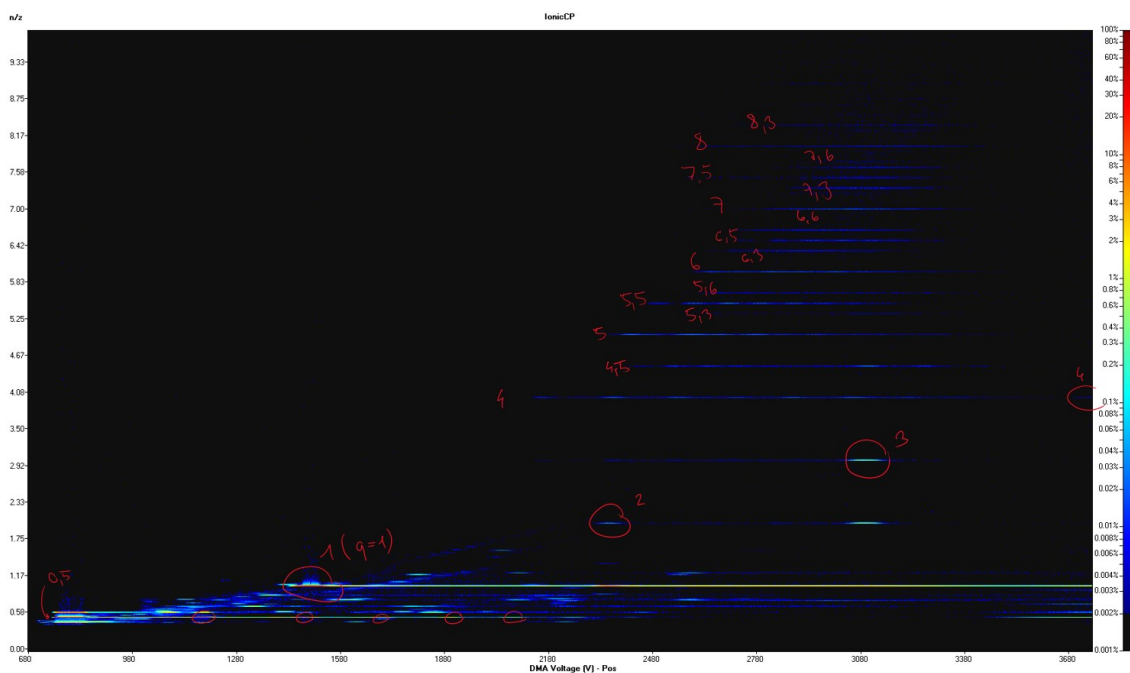
Tab. 4.15 Přehled pozorovaných analytů IL C v pozitivním módu s jedním nábojem

Řada iontů s nábojem $q=1$				
Vzorec	m/q [Da]	U [V]	μ [$cm^2/V \cdot s$]	n/q
CA	584,18	1486	1,053	1
C_2A_3	1448,28	2353	0,665	2
C_2A_3	1448,28	3100	0,505	2
C_3A_5	2312,37	3100	0,505	3
C_4A_7	3176,47	3735	0,419	4

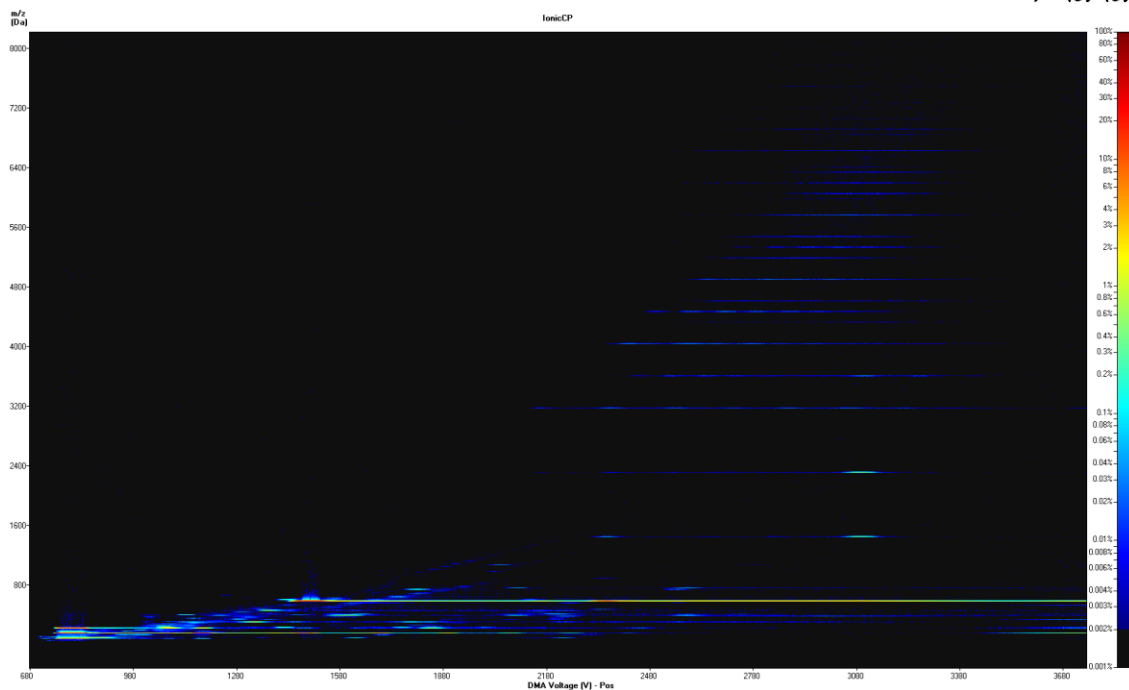


Tab. 4.16 Přehled pozorovaných analytů IL A v pozitivním módu se čtyřmi náboji

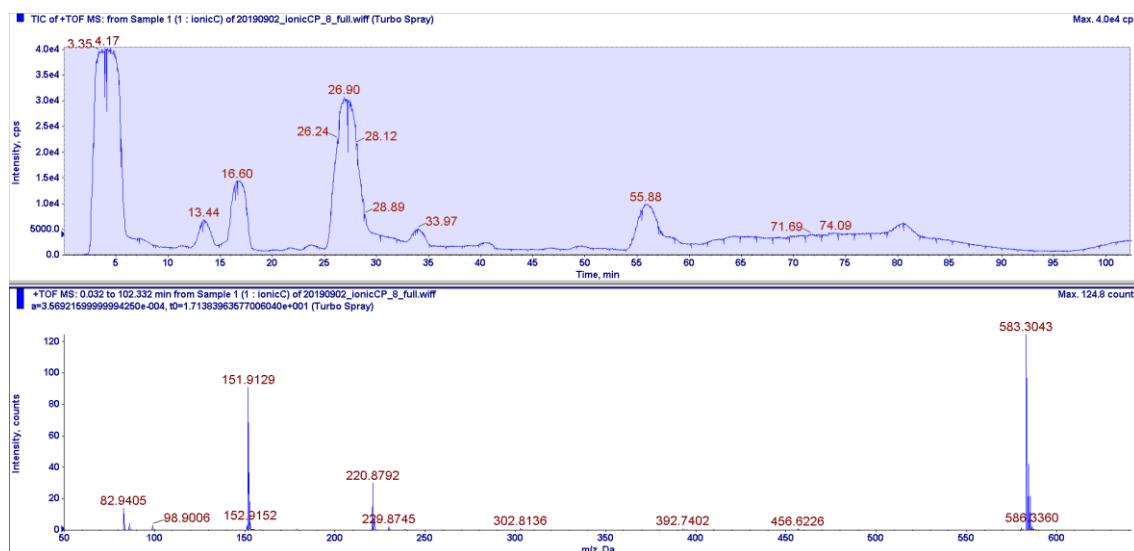
Řada iontů s nábojem $q=4$				
Vzorec	m/q [Da]	U [V]	μ [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	n/q
C_2	152,13	795	1,968	0,5
C_2	152,13	1182	1,323	0,5
C_2	152,13	1477	1,059	0,5
C_2	152,13	1694	0,923	0,5
C_2	152,13	1888	0,829	0,5
C_2	152,13	2076	0,754	0,5
C_2	152,13	2248	0,696	0,5



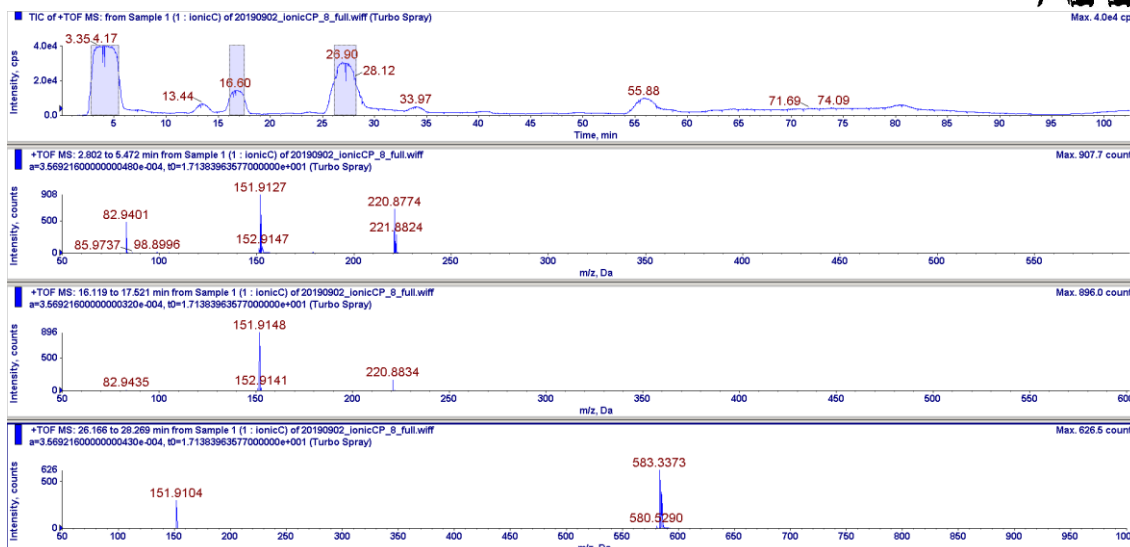
Graf 4.17 2D graf pro IL C v pozitivním módu, hodnoty na vertikální ose odpovídají pomocným hodnotám n/q z tabulek výše, hodnoty horizontální osy jsou napětí U , při kterém ionty prošly přes DMA



Graf 4.18 2D graf pro IL C v pozitivním módu, hodnoty na vertikální ose jsou m/q , hodnoty horizontální osy jsou napětí U , při kterém ionty prošly skrz DMA



Graf 4.19 První graf zobrazuje průběh signálu během skenování, druhý graf zobrazuje intenzitu analytů zachycených během celého měření



Graf 4.20 První graf zobrazuje průběh signálu během skenování, zbývající grafy zobrazují naměřené hodnoty m/q pro analyty třech píků s nejvyšší intenzitou

Negativní mód

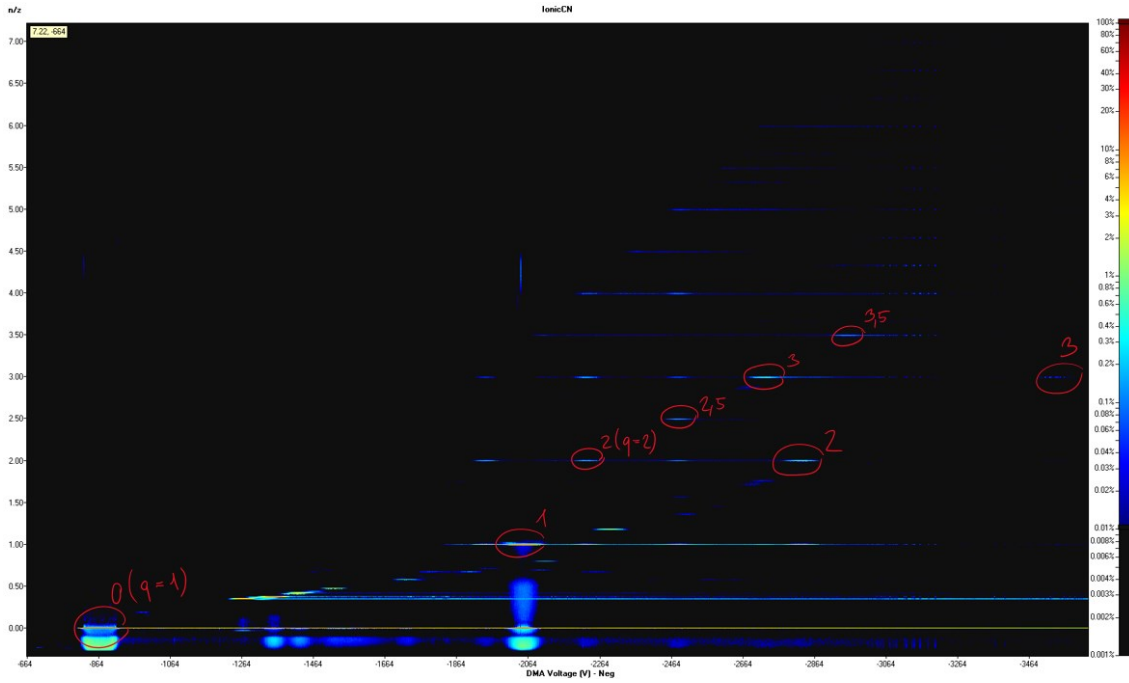
Obecný tvar analytu: $(C^{2+})_n(A^-)_{(2n+q)}$

Tab. 4.17 Přehled pozorovaných analytů IL C v negativním módu s jedním nábojem

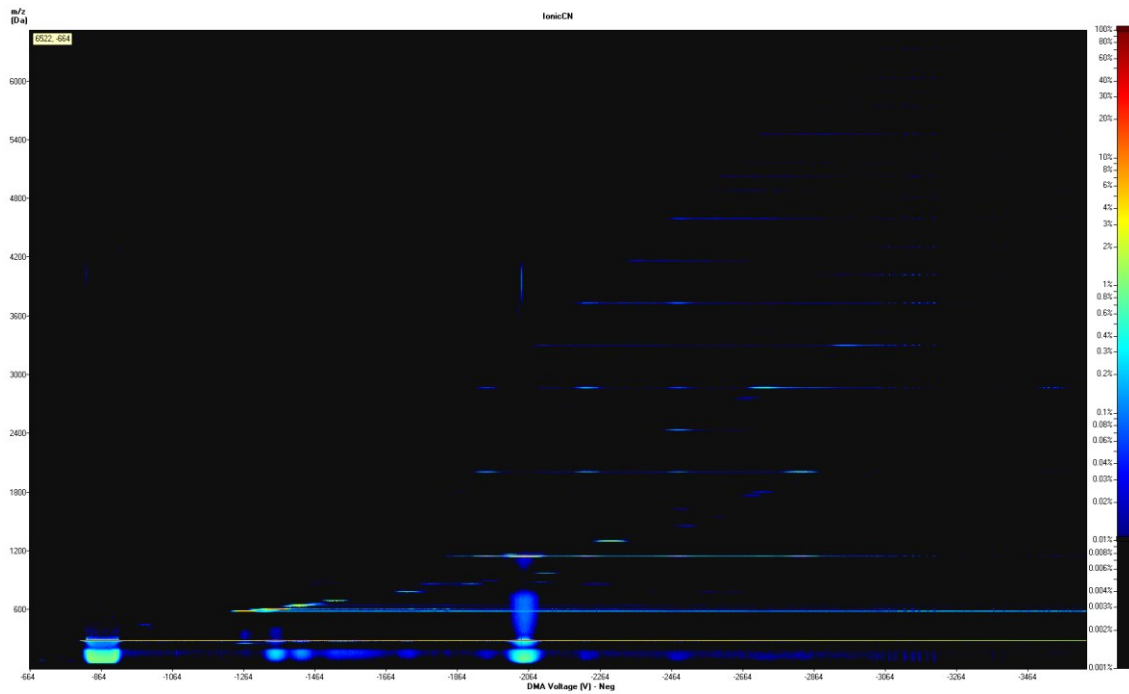
Řada iontů s nábojem $q=1$				
Vzorec	m/q [Da]	U [V]	μ [$cm^2/V \cdot s$]	n/q
A	279,92	868	1,802	0
CA_3	1144,01	2050	0,763	1
C_2A_5	2008,11	2828	0,553	2
C_3A_7	2872,21	3525	0,444	3

Tab. 4.18 Přehled pozorovaných analytů IL C v negativním módu se dvěma náboji

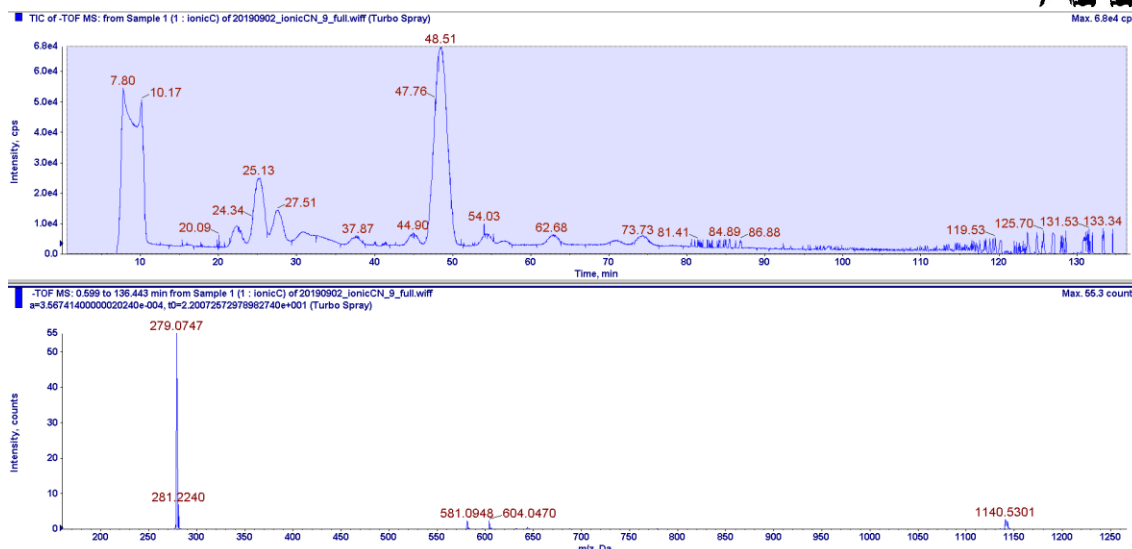
Řada iontů s nábojem $q=2$				
Vzorec	m/q [Da]	U [V]	μ [$cm^2/V \cdot s$]	n/q
C_4A_{10}	2008,11	2228	0,702	2
C_5A_{12}	2440,16	2478	0,631	2,5
C_6A_{14}	2872,21	2720	0,575	3
C_7A_{16}	3304,26	2953	0,530	3,5



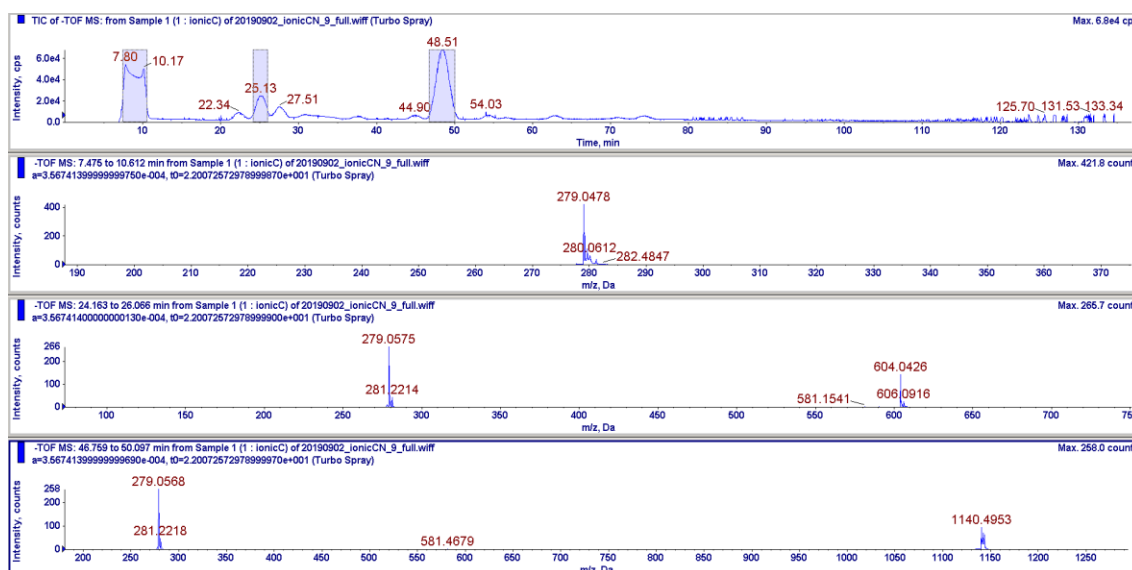
Graf 4.21 2D graf pro IL C v negativním módu, hodnoty na vertikální ose odpovídají pomocným hodnotám n/q z tabulek výše, hodnoty horizontální osy jsou napětí U , při kterém ionty prošly přes DMA



Graf 4.22 2D graf pro IL A v pozitivním módu, hodnoty na vertikální ose jsou m/q , hodnoty horizontální osy jsou napětí U , při kterém ionty prošly skrz DMA



Graf 4.23 První graf zobrazuje průběh signálu během skenování, druhý graf zobrazuje intenzitu analytů zachycených během celého měření



Graf 4.24 První graf zachycuje průběh signálu během skenování, zbývající grafy zobrazují naměřené hodnoty m/q pro analyty třech píků s nejvyšší intenzitou

Vyhodnocení IL C

Po ionizaci IL C v pozitivním módu jsou podobně zastoupeny monomer CA^+ s jedním nábojem a dimer C_2^{4+} se čtyřmi náboji. Dále se tvořila řada iontů s jedním nábojem navazující na monomer CA^+ .

V negativním módu je nejvíce zastoupen jednou nabitý monomer A^- , na který navazuje řada stejně nabitých analytů. Slabě je zastoupena řada analytů se dvěma náboji.



5 Závěr

Cílem této bakalářské práce byla analýza chování nově syntetizovaných sloučenin při elektrosprejové ionizaci, o jejímž využití se uvažuje v iontových pohonech.

Nejprve jsem se zabýval popisem měřených veličin – elektrické mobility a hmotnosti iontů – a nástroji, které se pro sledování těchto veličin využívají. Sám jsem použil aparaturu DMA-MS, která obě veličiny analyzuje v rámci jednoho měření.

V praktické části prezentuji naměřená data, která popisují elektrosprejovou ionizaci iontových kapalin IL A, IL B a IL C.

Iontové kapalina IL A tvoří ukázkové klastrové ionty od menších až po vyšší hodnoty m/q v pozitivním i negativním módu, což je dobrým předpokladem pro iontové palivo.

U vzorku IL B bylo v pozitivním režimu k četné formaci iontů nedošlo, při měření byly detekovány pouze dva známé ionty, což mohlo být způsobeno nedokonalým měřením chemicky vyčištěného vzorku. V negativním módu se totiž podařilo zachytit řady iontů s jedním i více náboji, ačkoliv šlo o vzorek s neidentifikovaným znečištěním. Měření s vyčištěným IL B nebylo úspěšné. Domnívám se, že využití tohoto vzorku je kvůli tomu spíše nepravděpodobné.

Ionizované ionty IL C se v obou režimech významně fragmentovaly, proto nejsou vhodné k použití v iontových pohonech. Mimo to bylo možné detekovat řady s jedním nábojem. V menším zastoupení byla v negativním režimu detekována řada se dvěma náboji.

Z uvedených kapalin je podle mého měření a následné analýzy nejslibnější vzorek s označením IL A. Také se ukázalo, že u všech tří vzorků dochází k nečekanému a zatím nepopsanému rozpadu klastrových iontů, kterému se ve spolupráci s panem profesorem Fernandezem de la Morou budeme dále věnovat.



6 Seznam použitých značek a symbolů

$E [V/m]$	Elektrické pole
$\Delta\phi [V]$	Rozdíl potenciálů
$l [m]$	Vzdálenost elektrod
$F [N]$	Síla
$f [kg \cdot s^{-1}]$	Koeficient tření (nejedná se o ten z mechaniky)
$q [C]$	Elektrický náboj
$\mu [m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}]$	Elektrická mobilita iontu
$s [m \cdot s^{-1}]$	Unášivá rychlost
$U [V]$	Napětí
$n [-]$	Koeficient používaný v SW
$f_c [Hz]$	Frekvence oscilace iontu v FTI-CR
$B [T]$	Magnetické pole
IMS	Iontová mobilitní spektrometrie
TWIMS	Iontová spektrometrie s pohybující se vlnou
FAIMS	Iontová mobilitní spektrometrie s vysokonapěťovou asymetrickou vlnou
OLIMS	Open loop IMS
DMA	Differential Mobility Analyzer
MS	Mass Spectrometry – hmotnostní spektrometrie
LC	Liquid Chromatography – kapalinová chromatografie
GC	Gas Chromatography – plynová chromatografie
CE	Capillary Electrophoresis – kapilární elektroforéza
EI	Electron Ionization – elektronová ionizace
CI	Chemical Ionization – chemická ionizace
ESI	Electrospray Ionization – elektrosprejová ionizace
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization – chemická ionizace za atmosférického tlaku
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization
TOF	Time-of-Flight Mass Analyzer – Analyzátor doby letu
Q	Quadrupole – Kvadrupólový hmotnostní filtr
DC	Direct Current – stejnosměrný proud
RF	Radiová frekvence
IT	Iontové pasti (LIT – lineární, QIT – kvadrupólové)
FTI-CR	Iontová cyklotronová rezonance s Fourierovou transformací
IL	Iontová kapalina (Ionic Liquid)
C	Kation
A	Anion



7 Bibliografie

- [1] ATKINS, P. a Julio DE PAULA. *Atkins' physical chemistry*. 8th ed. Oxford: Oxford University Press, 2006. ISBN 01-987-0072-5.
- [2] Základní kurz fyziky pro distanční studium na MFF UK. *Základní kurz fyziky pro distanční studium na MFF UK* [online]. MFF UK [cit. 2020-07-29]. Dostupné z: https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/kontinuum/4_6
- [3] CUMERAS, R., E. FIGUERAS, C. DAVIS, J. BAUMBACH a I. GRÀCIA. Review on Ion Mobility Spectrometry. Part 1: current instrumentation. *The Analyst* [online]. 2015, 140(5), 1376-1390 [cit. 2020-08-06]. DOI: 10.1039/C4AN01100G. ISSN 0003-2654. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4AN01100G>
- [4] PAVLAČKA, Martin. *Testování nového zařízení na principu iontové mobility* [online]. Pardubice, 2017 [cit. 2020-08-06]. Dostupné z: https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/69672/PavlackaM_TestovaniNoveho_PB_2017.pdf. Disertační práce. Univerzita Pardubice.
- [5] FAIMS/Ion Mobility. *University of Florida* [online]. Florida: University of Florida [cit. 2020-08-06]. Dostupné z: <https://yost.chem.ufl.edu/research/faims/#prettyPhoto>
- [6] Differential Mobility Analysis. *SEADM* [online]. [cit. 2020]. Dostupné z: <https://www.seadm.com/differential-mobility-analysis/>
- [7] NIČ, Miloslav, Jiří JIRÁT, Bedřich KOŠATA, Aubrey JENKINS a Alan MCNAUGHT, ed. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* [online]. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009 [cit. 2020-07-07]. DOI: 10.1351/goldbook. ISBN 0-9678550-9-8. Dostupné z: <https://goldbook.iupac.org/>
- [8] *The International System of Units (SI)* [online]. 9. Bureau International des Poids et Mesures, 2019 [cit. 2020-03-17]. ISBN 978-92-822-2272-0. Dostupné z: <https://www.bipm.org/utils/common/pdf/si-brochure/SI-Brochure-9-EN.pdf>



- [9] GROSS, Jürgen. *Mass Spectrometry* [online]. 2nd Edition. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011 [cit. 2020-04-08]. DOI: 10.1007/978-3-642-10711-5. ISBN 978-3-642-10709-2. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/podzim2014/F7100/um/52107671/gross__mass-spectrometry__second-edition.pdf
- [10] PEPORINE LOPES, Norberto a Ricardo ROBERTO DA SILVA, ed. *Mass Spectrometry in Chemical Biology* [online]. No. 4. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2017 [cit. 2020-04-08]. Chemical Biology. DOI: 10.1039/9781788010399. ISBN 978-1-78262-527-8.
- [11] WOLLNIK, H. *Time-of-flight mass analyzers* [online]. 1993, 12(2) [cit. 2020].
- [12] Introduction to mass analyzers. *SHIMADZU* [online]. [cit. 2020]. Dostupné z: https://www.shimadzu.com/an/lcms/support/fundamental/mass_analyzers.html
- [13] Quadrupole Mass Analysis. *Mass Spectrometry Facility* [online]. [cit. 2020]. Dostupné z: <http://www.chm.bris.ac.uk/ms/quadrupole.xhtml>
- [14] ANDALUZ, Carlos, J. HOGAN, Michel ATTOUI a Juan FERNANDEZ DE LA MORA. The Mobility–Volume Relationship below 3.0 nm Examined by Tandem Mobility–Mass Measurement. *ResearchGate* [online]. [cit. 2020]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/254289941_The_Mobility-Volume_Relationship_below_30_nm_Examined_by_Tandem_Mobility-Mass_Measurement
- [15] KANU, Abu, Prabha DWIVEDI, Maggie TAM, Laura MATZ a Herbert HILL. Ion mobility–mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*. 2008, 43(1). DOI: 10.1002/jms.1383. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1002/jms.1383>
- [16] DMA P5 System. *DMA-MS* [online]. [cit. 2020]. Dostupné z: <http://www.seadm.com/wp-content/uploads/2016/09/DMA-P5-SEADM.pdf>
- [17] HOGAN JR, Christopher a Juan FERNÁNDEZ DE LA MORA. Tandem ion mobility-mass spectrometry (IMS-MS) study of ion evaporation from ionic liquid-acetonitrile nanodrops. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2009, 11(36), 2 [cit. 2020-08-06]. DOI: 10.1039/b904022f. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b904022f>



- [18] GOEBEL, Dan a Ira KATZ. Thruster Principles. *Fundamentals of Electric Propulsion: Ion and Hall Thrusters: DESCANSO*. Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, 2008, s. 22.
- [19] COLES, Thomas, Timothy FEDKIW a Paulo LOZANO. Investigating Ion Fragmentation in Electro spray Thruster Beams. In: *48th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit* [online]. Reston, Virigina: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2012, s. - [cit. 2020-08-06]. DOI: 10.2514/6.2012-3793. ISBN 978-1-60086-935-8. Dostupné z: <http://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2012-3793>



8 Seznam obrázků

Obr. 2.1 DTIMS, převzato z [3].....	3
Obr. 2.2 Schéma TWIMS, převzato z [4].....	4
Obr. 2.3 Schéma planárního FAIMS, převzato z [5].....	4
Obr. 2.4 OLIMS, převzato z [3].....	5
Obr. 2.5 Schéma průchodu iontů přes planární DMA, převzato z [3].....	5
Obr. 2.6 Dílčí stavební prvky hmotnostního spektrometru, převzato z [10]..	7
Obr. 2.7 Schémata separačních metod LC (a), GC (b) a CE (c), převzato z [10]	8
Obr. 2.8 Schémata ionizačních zdrojů: EI (a), ESI (b) a MALDI (c)	10
Obr. 2.9 Optimální tvar elektrospreje – Taylorův kužel, převzato z [9].....	11
Obr. 2.10 Různé typy sprejů pro ESI: (a) čistý elektrosprej, (b) ESI s obalující kapalinou, (c) ESI se zmlžujícím plynem, (d) ultrazvukový rozprašovač, převzato z [9].....	11
Obr. 2.11 Schéma analyzátoru doby letu, převzato z [12].....	13
Obr. 2.12 Schéma magnetického sektorového hmotnostního analyzátoru, převzato z [10].....	14
Obr. 2.13 Schéma kvadrupólového hmotnostního filtru, převzato z [10].....	15
Obr. 2.14 Schéma 3D iontové pasti, převzato z [10].....	15
Obr. 2.15 Částečný řez orbitrapem – a) vnitřní elektroda, b) vnější elektroda, c) keramický prstenec, převzato z [9].....	16
Obr. 2.16 Scéma FT-ICR cely, převzato z [10].....	16
Obr. 3.1 Schéma zařízení DMA-MS, převzato z [14].....	19
Obr. 3.2 Schéma zařízení DMA P5, převzato z [16].....	20
Obr. 3.3 Ukázka 2D grafu.....	21
Obr. 4.1 Vizuálně stabilní elektrosprej (kapilára a Talorův kužel vytvořený roztokem na jejím konci)	22
Obr. 4.2 Snímek z aplikace, normalizace hodnot v 2D grafech.....	25



9 Seznam tabulek

Tab. 2.1 Běžné hmotnostní analyzátoři [9]	13
Tab. 4.1 Molární hmotnosti pro softwarovou normalizaci a dosažení do vztahu (4.3.1).....	25
Tab. 4.2 Příklady agregačních stavů pro vzorek s monovalentním kationem v pozitivním módu, kde C je kation a A je anion z výchozí neutrální molekuly	26
Tab. 4.3 Přehled pozorovaných analytů IL A v pozitivním módu s jedním nábojem	27
Tab. 4.4 Přehled pozorovaných analytů IL A v pozitivním módu se dvěma náboji.....	27
Tab. 4.5 Přehled pozorovaných analytů IL A v pozitivním módu se třemi náboji.....	28
Tab. 4.6 Přehled pozorovaných analytů IL A v negativním módu s jedním nábojem	30
Tab. 4.7 Přehled pozorovaných analytů IL A v negativním módu se dvěma náboji.....	30
Tab. 4.8 Přehled pozorovaných analytů IL A v negativním módu se třemi náboji.....	31
Tab. 4.9 Přehled pozorovaných analytů IL B v pozitivním módu s jedním nábojem	33
Tab. 4.10 Přehled pozorovaných analytů IL B v pozitivním módu se dvěma náboji.....	33
Tab. 4.11 Přehled pozorovaných analytů IL B v negativním módu s jedním nábojem	35
Tab. 4.12 Přehled pozorovaných analytů IL B v negativním módu se dvěma náboji.....	36
Tab. 4.13 Přehled pozorovaných analytů IL B v negativním módu se třemi náboji.....	36
Tab. 4.14 Přehled pozorovaných analytů IL B v negativním módu se čtyřmi náboji.....	36
Tab. 4.15 Přehled pozorovaných analytů IL C v pozitivním módu s jedním nábojem	38
Tab. 4.16 Přehled pozorovaných analytů IL A v pozitivním módu se čtyřmi náboji.....	39
Tab. 4.17 Přehled pozorovaných analytů IL C v negativním módu s jedním nábojem	41



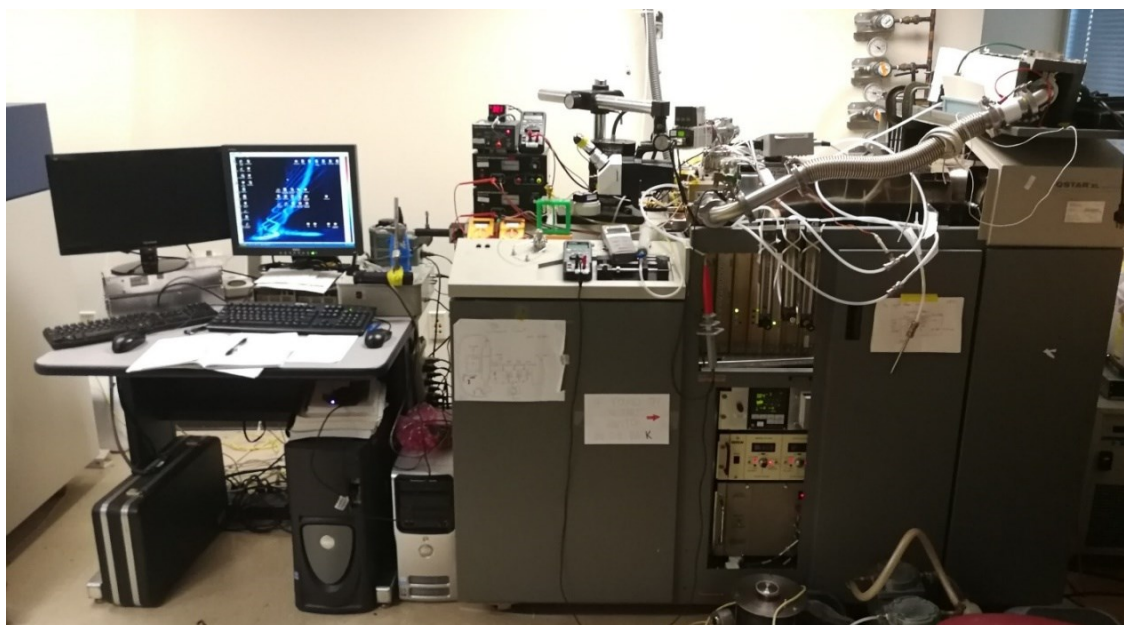
Tab. 4.18 Přehled pozorovaných analytů IL C v negativním módu se dvěma náboji.....	41
--	----



10 Seznam příloh

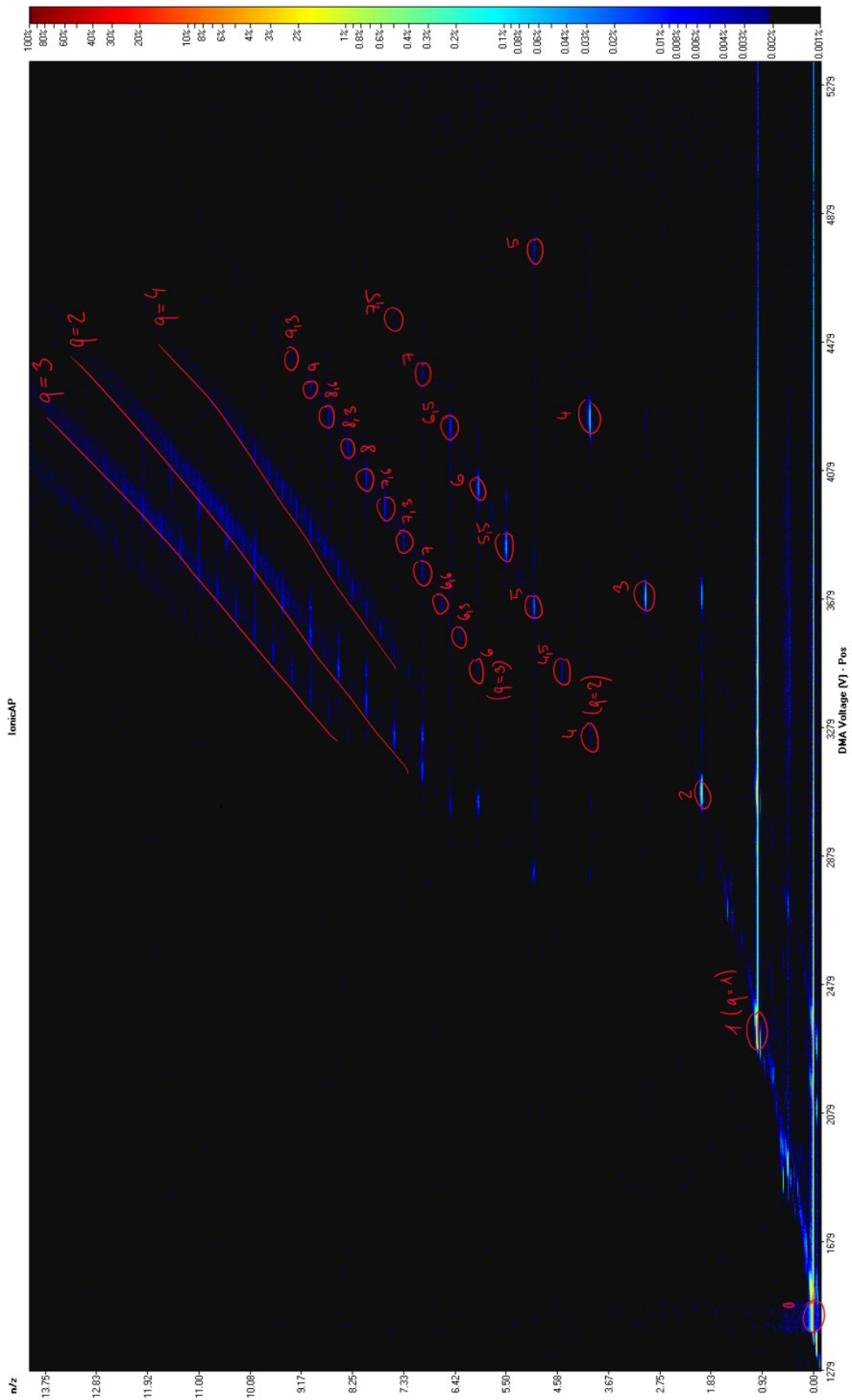
P 1 Zařízení DMA-MS v laboratoři Keck Facility	52
P 2 2D graf – IL A v pozitivním módu.....	53
P 3 2D graf – IL A v negativním módu	54
P 4 2D graf – IL B v pozitivním módu.....	55
P 5 2D graf – IL B v negativním módu	56
P 6 2D graf – IL C v pozitivním módu.....	57
P 7 2D graf – IL C v negativním módu.....	58
P 8 Návod k obsluze instrumentu DMA-MS	59

P 1 Zařízení DMA-MS v laboratoři Keck Facility



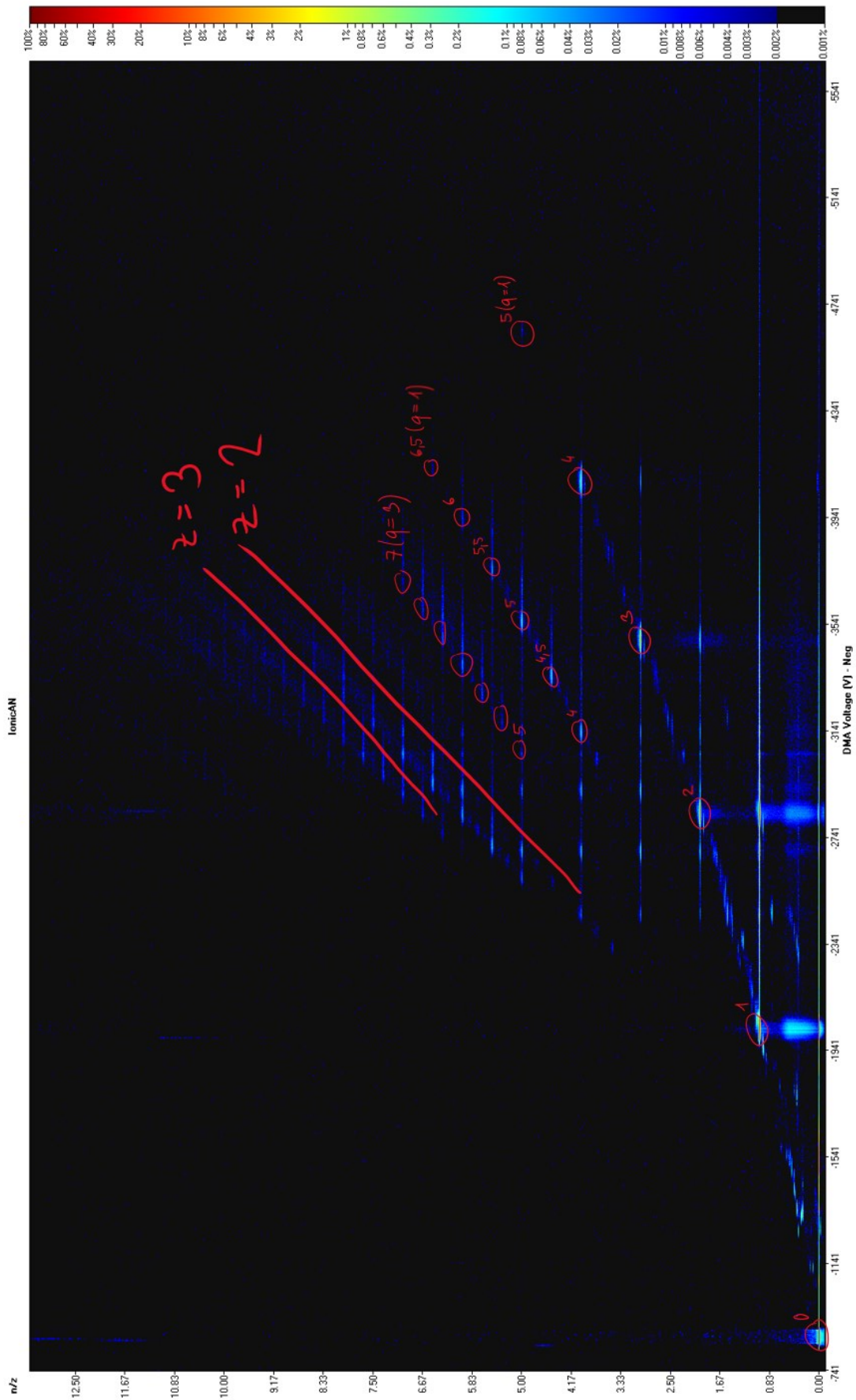


P 2D graf – IL A v pozitivním módu



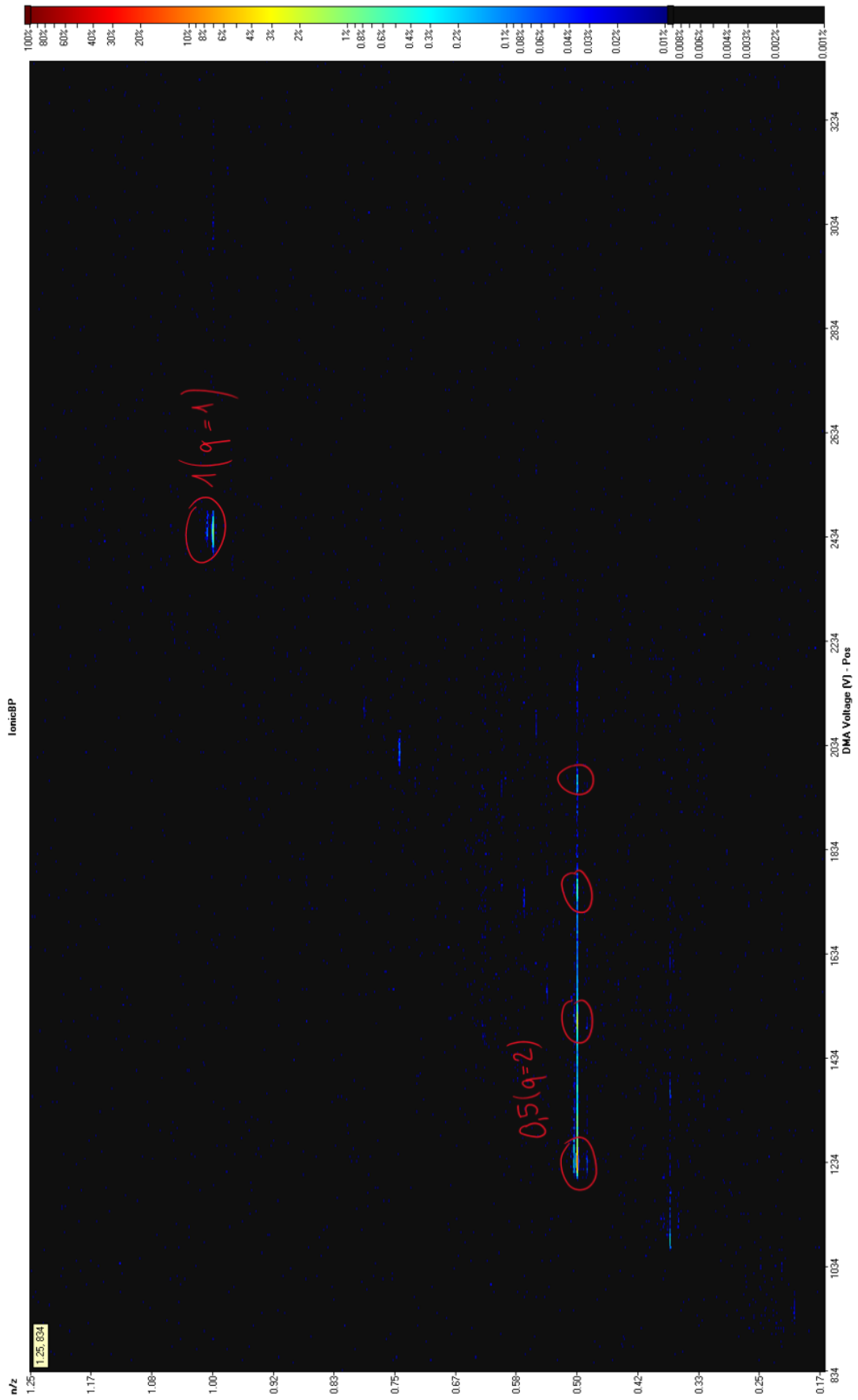


P 3 2D graf – IL A v negativním módu



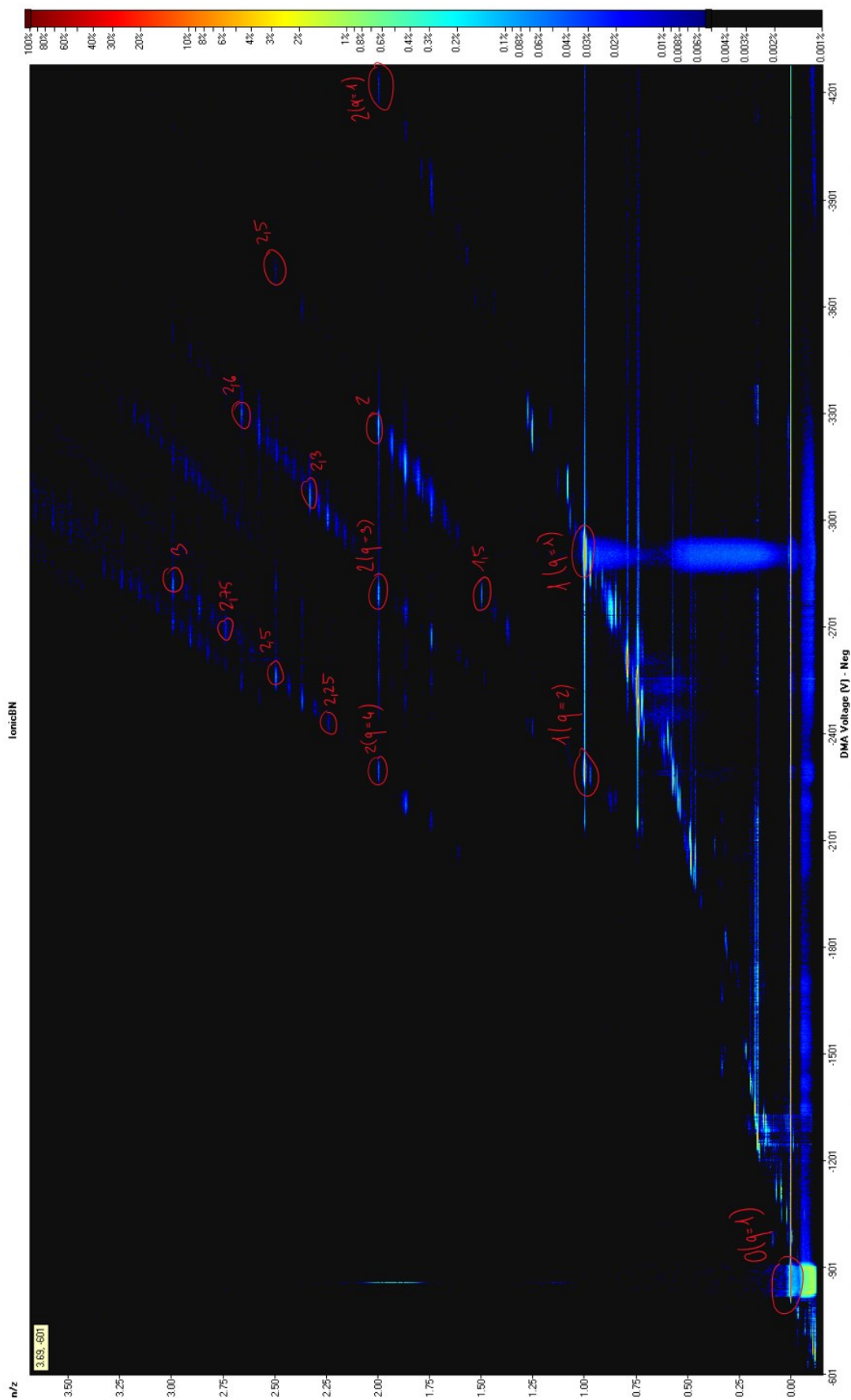


P 4 2D graf – IL B v pozitivním módu



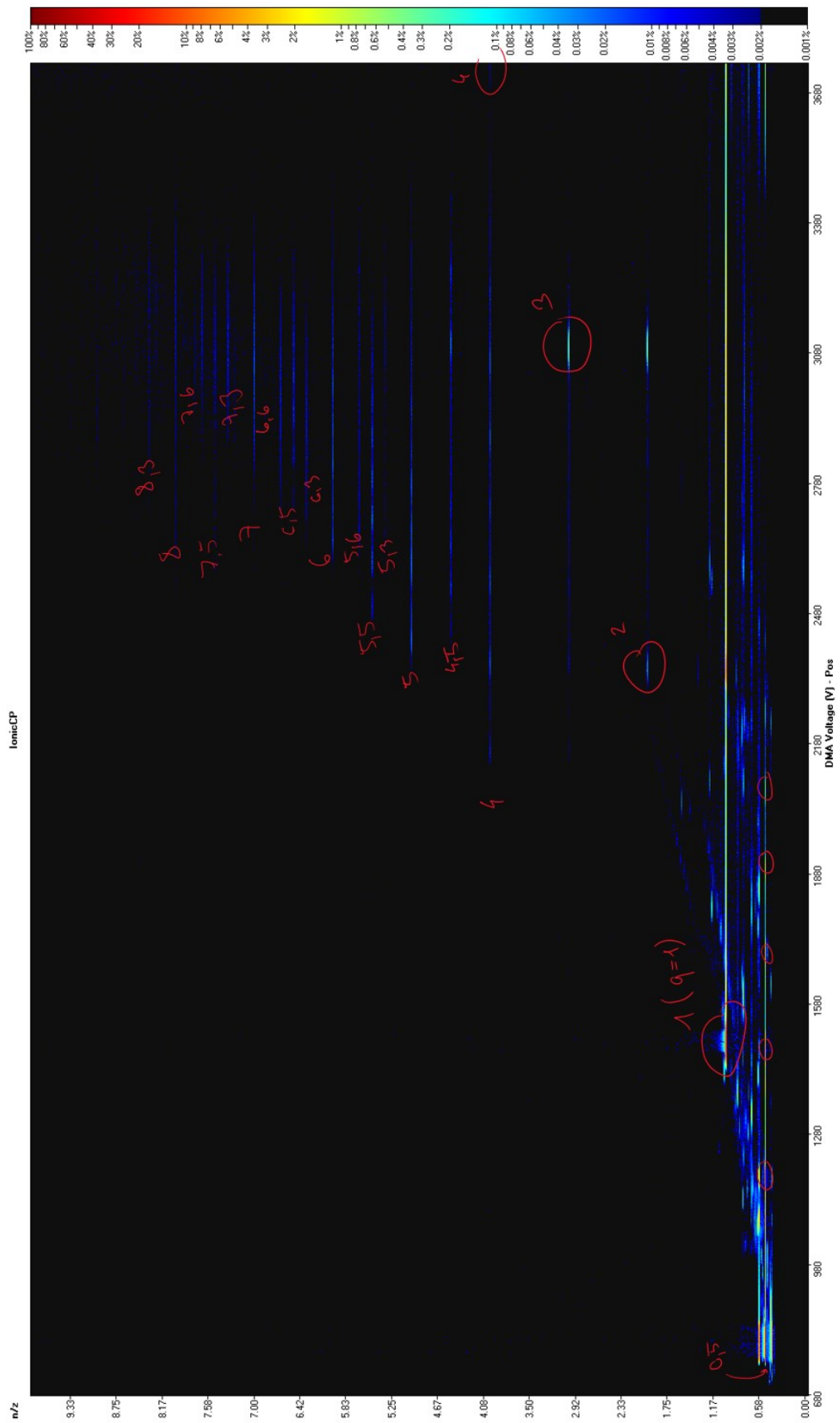


P5 2D graf – IL B v negativním módu



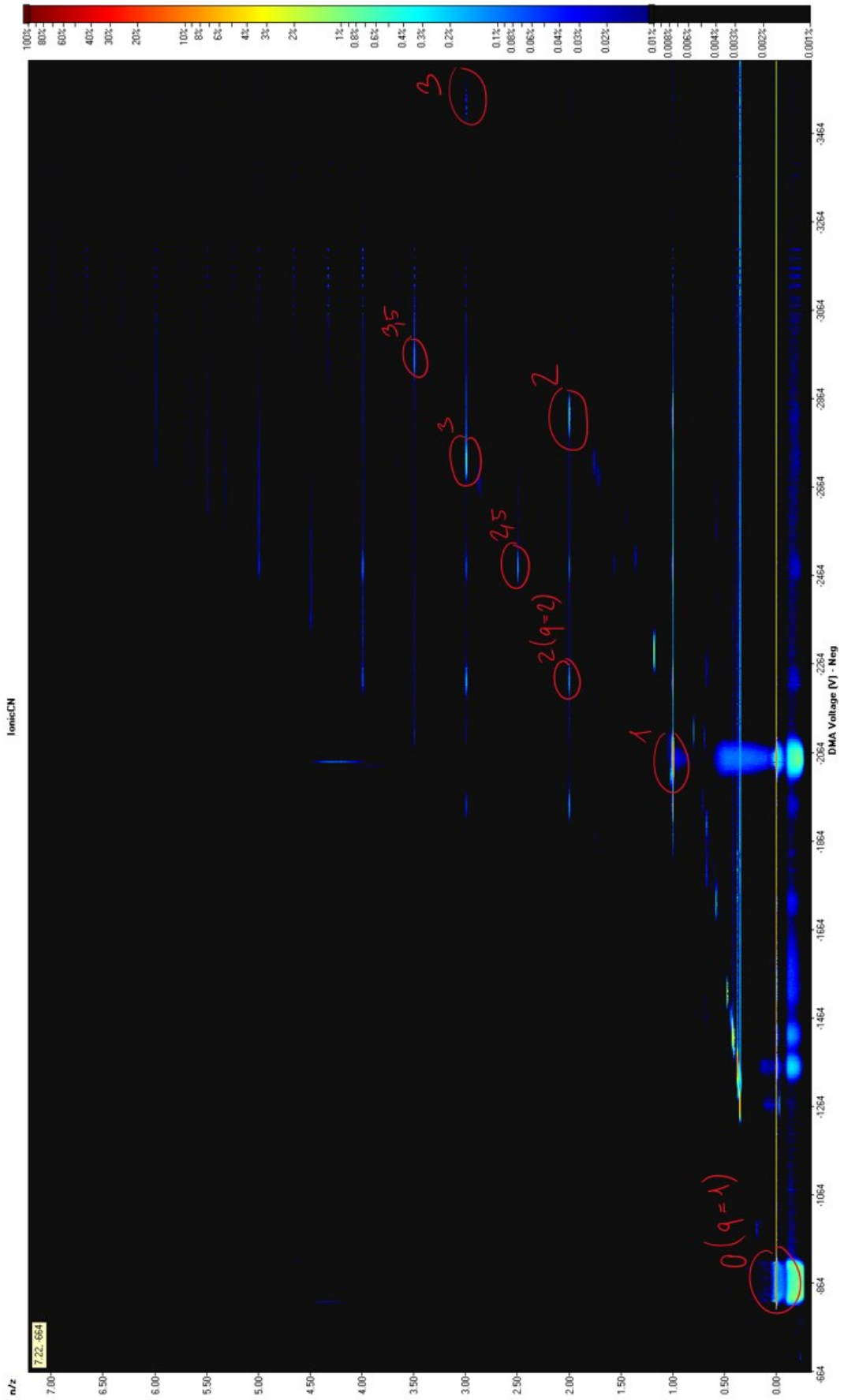


P 6 2D graf – IL C v pozitivním módu





P 7 2D graf – IL C v negativním módu





DMA-MS step by step instructions

Startup

1. Log to Excel file "DMA-MS Log" – on desktop
 - a. Date, Time, Name
 - b. Pressure – p_{housing} , p_{TOF} (labeled displays on the machine)
 - c. Gas output (rotameter 4)
 - d. Data logger (drag the "DataLogger Full Profile.dsc" to datalogger)
 - i. Take a screenshot → save to Q0 Pump log folder (on Desktop)
 - ii. Log actual current and temperatures
 - e. T_{DMA} , t_0 (use the thermometer hanging on the stand with pipettes)
 - f. We log pressure at New Haven airport.
(<https://w1.weather.gov/data/obhistory/KHVN.html>)
 - g. Save and close.
2. Switch from N₂ to another gas (i.e. clean air for better ES stability) if needed.
 - a. Before switch make sure the capillary is above the liquid level.
 - b. Close nitrogen from the wall.
 - c. Open your gas (clean air, CO₂, Ar, ...).
 - d. Adjust the input on rotameter.
 - i. If you want counterflow, the output should be around 5.
 - ii. If you don't want counterflow, the output should be 0.
3. Blower
 - a. Turn on the socket on the side of the table.
 - b. Open "Blower Control.exe" (Blower Control folder on Desktop)
 - c. Open port.
 - d. Start at 870 and slowly decrease the setvalue (with step 20) to desired value. (I used 470) – impossible to go under 410
 - e. Got time out error? Open port again and continue.
 - f. Turn on chiller + heating blankets (set PID regulator to desired temperature – I used 25°C)
 - g. Unable to open port? Restart the computer.
4. Analyst Service Diagnostics
 - a. Instrument → QSTAR
 - b. Polling ON
 - c. Check if all lights green, pumps are "at speed" and vacuum state is "ready".
 - d. CG High? Open the CG output to depressurize it.
 - e. Close
5. Electrospray
 - a. Turn on the LED light.



- b. Check visibility of your capillary in the microscope.
 - c. Flush the capillary with clean methanol (I used to clean 3 times)
 - i. After each flush, make sure you sucked the liquid out of the capillary and move the capillary above the liquid level before removing the vial.
 - d. Join the vial with your sample. Sonicate first. Make sure everything is tightly fastened and the capillary is in the liquid.
 - e. Turn on all voltmeters and the differential manometer.
 - i. ES and FP Voltmeters to 20 V settings
 - ii. Current meter, HV to Volt settings.
 - f. Check the HV cables. Positive mode → positive cables are connected to the ES and to the focusing plate
 - g. Turn on the power supplies including the DMA power supply (on the table next to the monitors)
6. Analyst QS Software
- a. Biological DMA should open too. If not, open manually from the sidebar.
 - b. Select "Example"
 - c. Select desired acquisition method (i.e. THABr Positive (Juan))
 - i. Push "Open .dam" if you want to adjust the method.
 - 1. Masses – adjust the mass according to the expected masses for each sample or set the entire mass range from up to 12000 Da (over 12 000 it gets noisier)
 - 2. Accumulation time – for quick scans 0.5 second, for longer scans 2-4 seconds
 - a. If you want to detect lighter masses, you need to set longer accumulation time. Otherwise, the software will not let you proceed.
 - d. Name your sample and change the filename
 - 1. (For example:
YYYYMMDD__SAMPLENAME__SCANNUMBER.wiff)
 - e. Adjust initial and final voltages, set step voltage (10 V for quick scans)
 - i. For orientation, start with range 0-6000 V
 - ii. Later, you can crop the range according to the spectra to save time while running experiments
 - iii. Pro tip: tick "fix voltage" and update voltage to your initial voltage
 - 1. Jump from zero to the initial voltage affects the stability of the ES at the beginning



2. Untick "fixed voltage", V_{DMA} should remain at the initial voltage.

7. Electrospray

- a. Play with the voltages, Δp (controlled by the syringe) and observe the current
 - i. Best results for $\Delta p=3$ mbar and currents about 30-40 nA (depends on the sample, good to check)
- b. After achieving visibly sharp Taylor cone, move the capillary closer to the inlet (I used 3 mm for overall better signal but the resolution of first peak was low.) If the current is stable, the Taylor Cone should be good.
 - i. If it is impossible to achieve visibly stable Taylor cone, move the capillary closer and check the cone by another microscope.


8. Analyst QS Software – Biological DMA

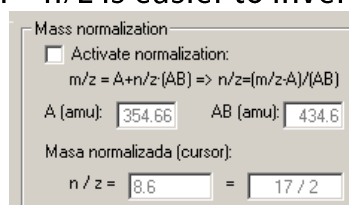
- a. Push the green button to run the experiment.
- b. Yellow line will start copying the green line. If not, stop the experiment with red button.
- c. The figure with signal from DMA will open in the background.

Analysis

Data path to .wiff files: C:\Analyst Data\Projects\Example\Data

Backup all your data (.wiff, .dma, .wiff.scan) regularly to avoid any loss.

1. Open the data file (.wiff extension)
2. Analyze the DMA signal by selection of the peak and double clicking.
3. Open the "Contour Plot" by clicking on the script button  and read the m/z on the V_{DMA}
 - o Mass averaging – set to 2 Da to denoise the spectrum
 - o Mass normalization – n/z is easier to inverse



- A (amu) is:
 - Positive mode
 - o Cation mass M_C (for monovalent salts)
 - o Negative anion mass $-M_A$ (for divalent salts)
 - Negative mode
 - o Anion mass M_A (for monovalent salts)
 - o Anion mass M_A (for divalent salts)
- AB (amu) is a mass of the neutral
 - $M_C + M_A$ (monovalent)
 - $M_C + 2M_A$ (divalent)



- Press *Ctrl+F5* to refresh the plot and to apply mass averaging or mass normalization
- Select the area of plot and press *Ctrl+Z* to zoom, press *Ctrl+U* to unzoom

To analyze your data on your own device, download this folder and run the virtual machine in VMware Workstation Player:
<https://mega.nz/#F!gcQhmlbQ!nwcCtR-DXJet4Wu0lcRSjw>

Negative mode – switch and differences

1. Decrease the Δp to avoid flooding the ES chamber.
2. Turn off all the power supplies.
3. DISCHARGE EVERY METAL CONNECTOR YOU CAN POSSIBLY TOUCH!
(Work with one hand!)
4. Switch the HV cables for electrospray, switch HV cables for focusing place
5. Turn on all the power supplies.
6. Create the Taylor Cone in the same way as for positive mode.
7. Select a negative acquisition method.
8. Set initial and final voltages to negative values.

DMA-MS Tuning

1. Open Biological DMA
 - a. Tick fix voltage
 - b. Set the value – choose voltage which corresponds with desired species
 - c. Push: "Update"
2. Double click on Manual Tuning. (sometimes twice after error message)
3. Press start, sometimes twice because MS has to get ready for the experiment (you will hear the click sound)
4. Play with the available parameters, capillary position, voltages, current and Δp .

Shutdown procedure

1. Suck the liquid out of the capillary.
2. Turn off all the power supplies.
3. DISCHARGE EVERYTHING!
4. Pull up the capillary end above the liquid level in the vial.
5. Turn off all the voltmeters and the manometer.
6. Turn off the heating blankets and the chiller.
7. Stop the blower.
8. Switch the gas to the nitrogen from the wall. And set the input flow to 25 (output flow must be about 5).

Troubleshooting

- Forgot the password to the DMA-MS computer?
"electrospray"



- No capillary in the chamber
 1. Disconnect the upchurch tube and insert the capillary (the end goes first!).
 2. Move the capillary tip to the end of the tube, mark the position on the other side of the capillary. Mark 30 mm distance from that position to have the position of the focusing plate. (It is also helpful to mark the positions which you want to use – i.e. 3 or 5 mm)
 3. Make sure the tip is hidden in the tube to avoid damage.
 4. Connect the upchurch back to the ES chamber.
 5. Make sure the capillary tip is pointing directly to the middle of the lens.
- Blower – Timeout error message appears again and again
- Submit batch failed
 1. Close Analyst and Biological DMA
 2. Depressurize Curtain Gas tube
 3. Launch "Services" (icon on the desktop, or run "services.msc")
 - Restart Analyst service
 4. Launch Analyst.
- p_{TOF} display is off

On the back of the DMA-MS, there is a set of switches. The upper one (labeled) will be off. Turn on and the display will work again.
- The mouse is not working
 1. There was probably a spark from the ES, FP or DMA which went all the way to the computer. Check if there is a possibility of short circuit and fix it.
 2. Restart the computer and run the experiment again.
- GPIB error (computer is not communicating with MS)
 1. Try the steps for "Submit batch failed"
 2. Try to restart the computer and check the state in Analyst Diagnostics.
 3. If nothing helps, continue with the following steps. It is the last option which can break the machine one day. Think twice before you continue.
 4. Shut down the computer.
 5. Quickly restart MS with the white switch (located behind the rotameters)
 - 1 second is enough. If you were too fast, the machine will not restart and you will still get the same errors.
 - The display showing p_{TOF} will turn off for a while (sign of restart) and then it will start reading the pressure.
 - If the display is still off, check the switch on the back (labeled) and turn it on.
 6. Turn on the computer.



7. Open the Analyst Diagnostics (see the steps above)
 - Check the green lights.
 - Wait for the pumps state "At speed" and vacuum "Ready"
 8. Log the situation and p_{TOF} to the Excel table "DMA-MS Log"
 9. All set! Open Analyst and run experiments again.
- Feel free to ask me (Marek Dominik Pavelec) on WhatsApp: +420 ***
*** **