

EI: Elektronenstoßionisation

Die Elektronenstoßionisation ist für flüchtige organische und anorganische Substanzen die wichtigste Ionisationsmethodik. Hierbei wird das Probenmaterial thermisch in die Gasphase überführt. Die gasförmig in die Quelle einströmenden Probenmoleküle treffen dort auf einen ionisierenden Elektronenstrahl. Die Elektronen hierfür werden durch Erhitzen einer Glühkathode generiert und durch eine angelegte Spannung (meist 70 V) beschleunigt. Hierdurch erreicht man gute Ionenausbeuten und gute Reproduzierbarkeit der Spektren, da die Ionenausbeutekurve für organische Moleküle zwischen 50 und 100 eV (Elektronenenergie) ein flaches Maximum durchläuft. Damit beeinflussen geringe Schwankungen der e^- -Energie die Ionenausbeute nur gering.

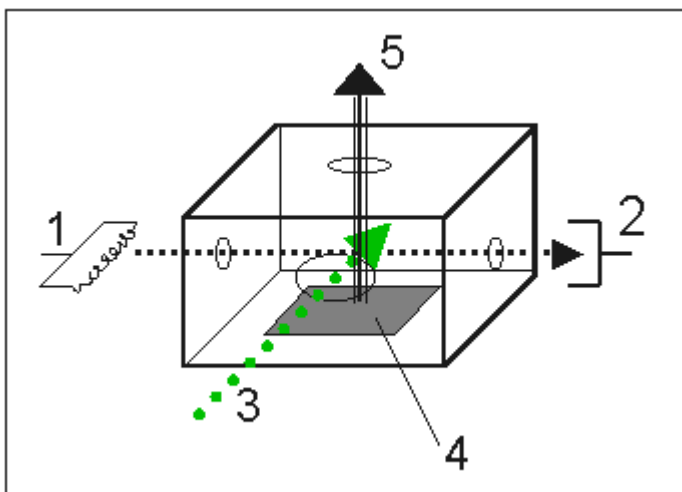


Abb.1: EI-Ionenquelle

1. Glühkathode (Rhenium, Wolfram)
2. Elektronenfänger
3. einströmende Moleküle
4. Abstoßungselektrode (Pusher)
5. Ionenstrom in Richtung Analysator

Die Elektronenstoßionisation ist eine "harte" Ionisierungstechnik in zweierlei Hinsicht: Die zu ionisierenden Moleküle müssen zuerst durch Zufuhr thermischer Energie verdampft werden, wobei schon bei vielen Substanzklassen Zersetzungsreaktionen auftreten können. Zusätzlich erhalten die thermisch angeregten gasförmigen Moleküle bei der Ionisierung (Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl) eine Anregungsenergie, die ihr Ionisierungspotential (**IP**) oft weit übersteigt. Die elektronische Anregungsenergie der positiv geladenen Molekülionen wandelt sich in Schwingungsenergie um, wodurch es bei EI-MS zu Fragmentierungsreaktionen und damit zu intensiven Fragmentationen kommt. Bindungsenergien in organischen Molekülen liegen im Bereich von 50-200

kcal/mol (2-8 eV/mol), ein Energiebetrag, der von Elektronen mit 70 eV Energie bei der Streuung an gasförmigen Molekülen leicht übertragen werden kann.

Bei der Wechselwirkung der Elektronen mit den Probenmolekülen kann entweder die zur Abspaltung eines Elektrons notwendige Energie aufgenommen werden (Bildung eines positiven Ions a.) oder ein Elektron in ein unbesetztes Orbital eingebaut werden (Bildung eines negativen Ions c.). Daneben laufen noch andere Prozesse wie die Entfernung mehrerer Elektronen (b.), Ionenpaarbildung (d.) oder mit Dissoziation verbundene Ionisierung (e., f.) ab:

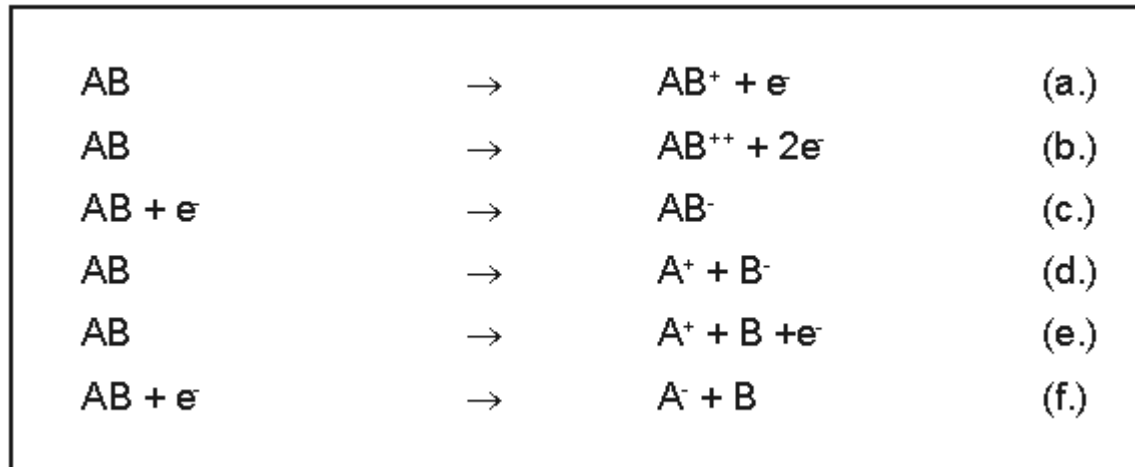


Abb.2: EI-Gasphasenreaktionen

Der wichtigste Prozess ist die Bildung positiver Molekülionen (a.). Ein ausreichend langlebiges Ion **AB⁻** (gebildet durch Elektroneneinfang) entsteht nur bei Wechselwirkung von **AB** mit energiearmen (sog. thermischen) Elektronen unter der Voraussetzung, daß die Elektronenaffinität **EA(AB) > 0** ist (d.h. $\Delta H^{\circ}(\text{AB}^{-}) < \Delta H^{\circ}(\text{AB})$ gegeben für z.B. Polyhalogen-, Nitroverbindungen etc.). Unter EI-Bedingungen überwiegen dissoziative Prozesse (f.) und die reversible Abgabe eines e⁻: (**AB⁻ = AB + e⁻**).