



# **Entwicklung und Realisierung kompakter Messsysteme zur quantitativen Detektion von organischen Spurengasen in Luft**

Von der Fakultät für Elektrotechnik und Informatik  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor-Ingenieur**  
(abgekürzt: Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von Dipl.-Phys. Jens Langejürgen  
geboren am 21.08.1981 in Bad Oeynhausen

2015

1. Referent: Prof. Dr.-Ing. Stefan Zimmermann
  2. Referent: Prof. Dr. rer. nat. Thorsten Benter
- Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. Hartmut Grabinski

Tag der Promotion: 03.Juli 2015

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Grundlagen der Elektrotechnik und Messtechnik an der Leibniz Universität Hannover. Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Stefan Zimmermann für seine intensive Betreuung, seine Motivation, sein Vertrauen und seine Förderung in allen Bereichen der Promotion. Er gab mir die Gelegenheit, verschiedene Themengebiete, von der Ionenchemie bis hin zur Anwendung in der Medizintechnik, kennen zu lernen, unterstützte mich mit meinen Ideen und ermöglichte mir, meine Arbeit im Rahmen zahlreicher internationaler Konferenzen präsentieren zu können. Weiterhin danke ich Prof. Dr. rer. nat. Thorsten Benter für die Übernahme des zweiten Referats, die fachliche und insbesondere auch die moralische Unterstützung, sowie Prof. Dr.-Ing. Hartmut Grabinski für den Vorsitz der Prüfungskommission.

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgeführten Untersuchungen sind teilweise in Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Toxikologie und Experimentelle Medizin in Hannover und dem Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover entstanden. In diesem Zusammenhang möchte ich stellvertretend Dr. rer. nat. Michael Büring, Dr. rer. nat. Christopher Wagner und Dipl.-Chem. Arne Gaida für die tollen Diskussionen und die gute Zusammenarbeit danken.

Es ist kaum möglich, den Kolleginnen und Kollegen sowie den Studierenden am Institut und im Fachgebiet im angemessenen Maße meine Dankbarkeit für die vielen wunderschönen, erlebnisreichen und spannenden Jahre und deren Unterstützung auszusprechen. Ich möchte es an dieser Stelle zumindest versuchen, auch wenn dies bedeutet, dass ich nicht im Einzelnen auf die vielen ebenfalls relevanten Details, wie das gemeinsame Kochen, die enorme Hilfsbereitschaft, die wissenschaftlichen und manchmal auch privaten Gespräche beim Kaffee und die entsprechenden Protagonisten eingehen kann. So gilt mein Dank Dipl.-Ing. Philipp Cochems, der mir in vielen Situationen mit Rat und Tat auch deutlich nach offizieller Schließdienstzeit geholfen hat, der die Grundlagen für die in dieser Arbeit verwendete Elektronik entwickelt hat, und der es geschafft hat, auch ereignisreiche Arbeitssituationen mit einer herrlichen Prise Humor zu versehen. Ich danke weiterhin Dipl.-Ing. Andre Heptner und M.Sc. Ansgar Kirk für die etlichen Stunden wertvoller Diskussionen und die tatkräftige Unterstützung, ohne die so manches Experiment noch spät abends im Sande verlaufen wäre oder aufgrund fehlender Hardware (oder Coffeins) gar nicht erst funktioniert hätte. Ich danke Dipl.-Ing. Sven Fisahn, der mir nicht nur in organisatorischen Fragen jeglicher Art geholfen hat, sondern mich zusammen mit Dipl.-Ing. Oliver Döring, dem an dieser Stelle ebenfalls gedankt sei, auch nach meiner aktiven Zeit im Institut beim Schreiben unterstützt und mich motiviert hat. Ich danke ebenfalls Arben Pulaj, der nicht nur hervorragende Bauteile fertigt, sondern auch durch eine grandiose Hilfsbereitschaft und seinen ausgesprochenen positiven Charakter inspiriert.

Zu deutlichem Dank bin ich auch den (ehemaligen) Studierenden verpflichtet, die ihre Arbeiten bei mir angefertigt haben oder mich als Hiwis unterstützt haben. Diese gemeinsame Zeit hat mir in besonderem Maße Spaß gemacht und mich geprägt. Ich möchte an dieser Stelle jedoch insbesondere auf M.Sc. Maria Allers und M.Sc. Christian-Robert Raddatz eingehen, deren Engagement und deren Hilfsbereitschaft ich kaum hoch genug bewerten kann und ohne deren Motivation und den gemeinsamen wissenschaftlichen Diskurs die vorliegende Arbeit in diesem Maße nicht entstanden wäre. Besonderen Dank möchte ich ebenfalls B.Sc. Timo Hopmeier, B.Sc. Jens Oermann und B.Sc. Torben Last für ihre großartige Unterstützung aussprechen.

Ganz besonders möchte ich meinen Eltern, Inge Langejürgen-Müther und Dr. med. vet. Thomas Müther, für deren Kraft und Liebe danken, ohne die ich meine Arbeit niemals hätte schreiben können. Meiner Freundin, Saba Meshksar, möchte ich von ganzem Herzen danken, dass sie zu jeder Zeit an mich geglaubt und mich unterstützt hat, auch in den Momenten, in denen ich selber das Vertrauen beinahe verloren habe. Ich danke ihr für ihre Liebe, ihren Rat, ihr Verständnis, ihre Wärme, ihre Hilfe, ihre Aufmerksamkeit, ihre Inspiration und ihr Durchhaltevermögen, mit dem sie mich durch die Höhen und Tiefen meiner Promotion begleitet hat.

*„Leben: Jeder Atemzug“*

## Kurzfassung

Der vor-Ort-Nachweis geringster Konzentrationen (ppb<sub>v</sub> Volumenanteil) organischer Substanzen in hochkomplexen Gasgemischen wie etwa Atem oder Prozessabluft ist von wachsender Bedeutung in der nicht-invasiven medizinischen Diagnostik, der Bioprozesstechnik und der Sicherheitstechnik. Während in der Sicherheitstechnik eine schnelle und sensitive Detektion hochgiftiger Substanzen innerhalb weniger Sekunden gefordert wird, sind die notwendigen Zeitkonstanten in der Medizintechnik oder der Prozesskontrolle häufig um ein Vielfaches größer, die untersuchten Gasgemische in der Regel jedoch auch deutlich komplexer.

Im Rahmen dieser Arbeit werden daher zwei Ansätze gewählt, um den unterschiedlichen Anforderungsprofilen gerecht zu werden. Beide basieren auf dem Verfahren der Driftröhren-Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS), da dieses u.a. eine kompakte Bauform und somit den Einsatz vor Ort ermöglicht. Für die Analyse hochkomplexer Gasgemische wird ein Messsystem, bestehend aus einem hochauflösenden IMS (3H Ionisationsquelle mit 300 MBq, Auflösungsvermögen um 100) mit einer gaschromatischen Vortrennung (konventionelle Kapillarsäule) und einem geschlossenen Filterkreislauf, entwickelt (GC-IMS). Durch das Filtersystem, welches über eine Standzeit von einigen Monaten verfügt und eine externe Gasversorgung überflüssig macht, ist es jetzt leicht möglich, ein derart hochauflösendes System auch im Operationsaal oder direkt am Patientenbett (bedside) zu verwenden. Die damit erreichte Nachweisgrenze am Beispiel von Aceton in einem sehr feuchten (90 % r.H. bei 20 °C) Probengas beträgt 1,7 ppb<sub>v</sub>, was für die angestrebten Anwendungen hinreichend ist. Dieses GC-IMS wird erfolgreich in einer mehrmonatigen medizinischen Studie zur Atemanalyse eingesetzt. Außerdem erfolgen Untersuchungen der Abluft eines Bioreaktors, bei denen gezeigt werden kann, dass die Analyse des GC-IMS ausreichend schnell ist (20 min), um die dynamischen Vorgänge des Bioprozesses abzubilden.

Als weiteres Messsystem wird ein Hochenergie-IMS entwickelt (HiKE-IMS), durch das eine schnelle Analyse von sicherheitstechnisch relevanten Gasgemischen möglich ist. Mit diesem System ist erstmalig die kontinuierliche Bestimmung von Benzol (Integrationszeit 2 s) mit einer Nachweisgrenze von 70 ppb<sub>v</sub> in Luft bei gleichzeitiger Anwesenheit der Störsubstanzen Toluol (12,4 ppm<sub>v</sub>), Xylol (9 ppm<sub>v</sub>) und Wasser (90 % r.H. bei 20 °C) möglich. Der Betrieb bei vergleichsweise hohen kinetischen Ionenenergien (reduzierte Feldstärken von 30 Td bis 120 Td) erlaubt zusätzlich eine Charakterisierung von Substanzen anhand von feldabhängigen Effekten, die bisher mit Flugzeit-IMS nicht zugänglich waren.

Schlagwörter: Ionenmobilitätsspektrometer, IMS, GC-IMS, HiKE-IMS, Spurengasdetektion



## Abstract

The on-site sensing of ultra-low concentrations (ppb<sub>v</sub> volume fraction) of organic compounds in highly complex gas mixtures, e.g., breath or waste gas is of increasing importance in non-invasive medical diagnostics, bioprocess control and safety applications. In safety applications a fast and sensitive detection of highly toxic compounds is demanded, whereas in medical diagnostics and bioprocess control the necessary temporal response is significantly larger but the analyzed gas mixtures are usually much more complex.

In this work two different approaches are used to meet these divergent requirements. Both are based on drift tube ion mobility spectrometry (IMS) because this method enables on-site operation due to its compact design. For the analysis of highly complex gas mixtures a measuring system (GC-IMS) with a high resolution drift tube IMS (<sup>3</sup>H ionization source with 300 MBq, resolving power around 100), a gas chromatographic pre-separation stage (conventional capillary column) and a closed-loop filter circuit is developed. The implementation of a filter circuit with an endurance of several months makes the use of an external gas supply unnecessary. Thus the application of such a high resolution device in an operation room or bedside becomes readily feasible. The detection limit for acetone in a humid sample gas (90 % r.H. at 20 °C) is 1.7 ppb<sub>v</sub>, which is sufficient for the targeted applications. For a period of several months, this GC-IMS measuring system is successfully operated in a clinical trial for breath gas analysis. Furthermore, it is applied for the investigation of bio-reactor waste gas. It is shown that the time necessary for an analysis (20 min) is sufficiently short to reproduce the dynamic processes within the bioprocess.

As second approach a high kinetic energy IMS (HiKE-IMS) is developed that allows the fast and sensitive analysis of safety-relevant gas mixtures. With this system, it is possible for the first time to continuously monitor benzene (integration time 2 s) with a detection limit of 70 ppb<sub>v</sub> in the presence of toluene (12.4 ppm<sub>v</sub>), xylene (9 ppm<sub>v</sub>) and water (90 % r.H. at 20 °C). Furthermore, the operation at relatively high kinetic ion energies (reduced fields of 30 Td to 120 Td) enables the characterization of compounds by field dependent effects that are not accessible with previously available drift tube IMS.

Keywords: Ion mobility spectrometer, IMS, GC-IMS, HiKE-IMS, trace gas detection



# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	i
Tabellenverzeichnis.....	iii
Abbildungsverzeichnis.....	iv
Abkürzungen und Konstanten .....	vi
Parameter .....	vi
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen.....</b>	<b>5</b>
2.1 Spurengasanalyse.....	5
2.2 Ionenmobilitätsspektrometrie .....	19
2.3 Ionisation.....	38
<b>3 GC-IMS mit geschlossenem Gaskreislauf .....</b>	<b>67</b>
3.1 Entwicklung des GC-IMS mit geschlossenem Gaskreislauf.....	67
3.2 GC-IMS mit geschlossenem Gaskreislauf in der Feldanwendung.....	82
3.3 Substanzidentifikation mit Hilfe der Massenspektrometrie.....	92
3.4 Leistungsdaten und Kurzresümee zum GC-IMS.....	98
<b>4 Hochenergie-Ionenmobilitätsspektrometer.....</b>	<b>99</b>
4.1 Entwicklung eines Hochenergie-IMS .....	99
4.2 Untersuchung von Einzelsubstanzen .....	114
4.3 Untersuchung von Gasgemischen .....	127
4.4 Leistungsdaten und Kurzresümee zum HiKE-IMS.....	134
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>135</b>
5.1 GC-IMS .....	136
5.2 HiKE-IMS.....	138
<b>6 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>141</b>
<b>A. Betreute Arbeiten.....</b>	<b>I</b>
<b>B. Eigene Veröffentlichungen.....</b>	<b>III</b>
B1 Journale.....	III

B2 Patente .....	III
B3 Konferenzbeiträge .....	IV
<b>C. Wissenschaftlicher Werdegang .....</b>	<b>VII</b>

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Tabelle der häufigsten VOCs im menschlichen Atem .....	11
Tabelle 2: Protonenaffinitäten (PA) einiger Substanzen .....	53
Tabelle 3: Ionisationsenergien (IE) einiger Substanzen .....	55
Tabelle 4: Elektronenaffinitäten (EA) einiger Substanzen .....	55
Tabelle 5: Parameter des autarken GC-IMS .....	74
Tabelle 6: Reduzierte Mobilitäten zu den Spektren in Abbildung 39 .....	92
Tabelle 7: HiKE-IMS Betriebsparameter. ....	103
Tabelle 8: HiKE-IMS Abmessungen. ....	104
Tabelle 9: Flugzeiten und reduzierte Mobilitäten im negativen Nullspektrum. ....	114
Tabelle 10: Liste der mit dem HiKE-IMS untersuchten Chemikalien. ....	115
Tabelle 11: Flugzeiten und reduzierte Mobilitäten im 1-Heptanolspektrum.....	122
Tabelle 12: Flugzeiten und reduzierte Mobilitäten im n-Nonanspektrum.....	123
Tabelle 13: Flugzeiten und reduzierte Mobilitäten im BTX-Spektrum. ....	129
Tabelle 14: Offset der Benzolpeaks .....	132

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bestimmung der Nachweisgrenze anhand der Sensorkennlinie.....	16
Abbildung 2: Schematischer Aufbau zur Bereitstellung von Testgasen .....	18
Abbildung 3: Molekulare und makroskopische Ionenbewegung im elektrischen Feld.....	21
Abbildung 4: Darstellung der Funktion $\alpha(E/N)$ für verschiedene Ionen.....	24
Abbildung 5: Prinzipieller Aufbau eines Ionenmobilitätsspektrometers (IMS) .....	25
Abbildung 6: Prinzipieller Aufbau eines Driftröhren-Ionenmobilitätsspektrometers.....	27
Abbildung 7: Typisches Flugzeitspektrum in einem IMS. ....	29
Abbildung 8: Gleichzeitige Detektion von zwei Ionensorten (A,B).....	30
Abbildung 9: Stoffseparation mit einem Gaschromatographen. ....	32
Abbildung 10: Darstellung der Van Deemter Gleichung.....	33
Abbildung 11: Schematische Darstellung einer GC-IMS (Heatmap).....	36
Abbildung 12: Schematische Darstellung einer IMS-MS-Messung. ....	38
Abbildung 13: Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck. ....	39
Abbildung 14: Umgesetztes Reaktionsprodukt im Verlauf der Reaktionszeit.....	44
Abbildung 15: Bestimmung der Ratenkonstante.....	47
Abbildung 16: Kollision zweier harter Kugeln. ....	48
Abbildung 17: Graphische Darstellung der Protonenaffinitäten (PA) einiger Stoffklassen.....	52
Abbildung 18: Größenverteilung der Wassercluster als Funktion von $p_{H_2O}$ . ....	59
Abbildung 19: Größenverteilung der Wassercluster als Funktion von $E/N$ .....	60
Abbildung 20: Beispiele für konkurrierende Ionisation in Gasgemischen.....	63
Abbildung 21: Reaktionsraum mit eingeschränkter Reaktionszeit. ....	65
Abbildung 22: Schematischer Aufbau des GC-IMS mit Filterkreislauf.....	72
Abbildung 23: Foto des GC-IMS Messsystems im 19“-Gehäuse.....	74
Abbildung 24: Spektrum der Kreislaufzeit im GC-IMS. ....	75
Abbildung 25: Zeitliche Verläufe der Messbedingungen des GC-IMS.....	76
Abbildung 26: Reproduzierbarkeit der GC-IMS Messungen.....	78
Abbildung 27: Heatmap einer GC-IMS Analyse .....	79
Abbildung 28: Spektrum von Aceton bei $t_{ret} = 53$ s. ....	80
Abbildung 29: Kennlinien für die Detektion des Aceton Dimers im GC-IMS.....	81
Abbildung 30: Rauschen des Nullsignals des GC-IMS. ....	82
Abbildung 31: Adaption des GC-IMS an einen Bioreaktor.....	83
Abbildung 32: Heatmap einer GC-IMS Analyse von Bioreaktorabluft.....	84
Abbildung 33: Ionenmobilitätsspektrum bei $t_{ret} = 311$ s .....	85
Abbildung 34: Amplituden ausgewählter Peaks als Funktion der Kultivierungszeit. ....	86
Abbildung 35: Vergleich verschiedener Messgrößen während der Kultivierung.....	87
Abbildung 36: Aufbau zur Entnahme von Atemproben. ....	88

Abbildung 37: Heatmap einer Atemanalyse eines Nichtraucherers.....	89
Abbildung 38: Ausschnitt einer GC-IMS Heatmap nach Abzug des Nullspektrums. ....	90
Abbildung 39: Ionenmobilitätsspektren zu verschiedenen Retentionszeiten.....	91
Abbildung 40: Schnittansicht des MS-Ionisationsraums. ....	93
Abbildung 41: Nullspektrum des APCI-Massenspektrometers während der Kopplung.....	94
Abbildung 42: Schematischer Aufbau der parallelen IMS-MS-Kopplung. ....	95
Abbildung 43: Heatmap der Massenspektren nach Abzug des Nullspektrums. ....	96
Abbildung 44: Massenspektren zu verschiedenen Retentionszeiten.....	97
Abbildung 45: Schematischer Aufbau des HiKE-IMS. ....	100
Abbildung 46: Fotografie der Einzelteile des HiKE-IMS vor der Montage. ....	101
Abbildung 47: Potentialverlauf am Ionentor des HiKE-IMS.....	102
Abbildung 48: FEM Simulation der Analytverteilung und der Wasserverteilung.....	105
Abbildung 49: Auswertung der Wasserverteilung im HiKE-IMS.....	106
Abbildung 50: FEM Simulation der Reaktantionenverteilung .....	108
Abbildung 51: Simulation der Wasserclusterverteilung am Ionentor .....	109
Abbildung 52: Positives Nullspektrum des HiKE-IMS.....	110
Abbildung 53: Nullspektrum des HiKE-IMS bei verschiedenen $E_{RT}/N$ . ....	111
Abbildung 54: Nullspektrum des HiKE-IMS bei verschiedenen $E_{DT}/N$ . ....	112
Abbildung 55: HiKE-IMS Auflösungsvermögen für verschiedene $E_{RT}/N$ und $E_{DT}/N$ . ....	113
Abbildung 56: Negatives Nullspektrum des HiKE-IMS.....	114
Abbildung 57: Spektrum von Aceton im HiKE-IMS. ....	116
Abbildung 58: Reduzierte Ionenmobilität von Aceton im HiKE-IMS. ....	117
Abbildung 59: Relative Amplituden der Peaks im Acetonspektrum .....	118
Abbildung 60: Berechnung der Reaktionsratenkonstante .....	119
Abbildung 61: Bestimmung der Nachweisgrenze von Aceton (Ac1) im HiKE-IMS .....	120
Abbildung 62: Fragmentierung von 1-Heptanol im HiKE-IMS .....	121
Abbildung 63: Fragmentierung von n-Nonan im HiKE-IMS. ....	123
Abbildung 64: Spektrum von Benzol im HiKE-IMS.....	124
Abbildung 65: Relative Amplitudenhöhen der Peaks im Benzolspektrum.....	125
Abbildung 66: Bestimmung der Nachweisgrenze von Benzol im HiKE-IMS .....	126
Abbildung 67: Spektrum von 1,1,2-Trichlorethan .....	127
Abbildung 68: Spektrum eines Gemisches aus Benzol, Toluol und o-Xylol (BTX) .....	128
Abbildung 69: Relative Amplitudenhöhen der protonierten Ionen im BTX Spektrum .....	130
Abbildung 70: Spektrum von Benzol und Toluol im HiKE-IMS.....	131
Abbildung 71: Fragmentierung von o-Xylol im HiKE-IMS. ....	132
Abbildung 72: Einfluss von Toluol und o-Xylol auf das Benzolsignal.....	133

## Abkürzungen und Konstanten

Abkürzung	Vollständiger Name
AR	Association Reaction (Assoziationsreaktion)
EA	Elektronenaffinität
engl.	Englisch
GC	Gaschromatograph/Gaschromatographie
Ggf.	Gegebenenfalls
HiKE	High Kinetic Energie (Hochenergie)
ID	Innendurchmesser
IE	Ionisationsenergie
IMS	Ionenmobilitätspektrometer
LS	Ligand Switching (Ligandenaustauschreaktion)
MS	Massenspektrometer/Massenspektrometrie
MSV	Mittleres Stoßvolumen
NWG	Nachweisgrenze
PA	Protonenaffinität
ppmv, ppbv, pptv, ppqv	Volumenanteil: $10^{-6}$ , $10^{-9}$ , $10^{-12}$ , $10^{-15}$
PTR	Proton Transfer Reaction (Protonentransferreaktion)
r.H.	Relative Luftfeuchtigkeit
RIP	Reaktantenpeak
U.U.	Unter Umständen
Z.B.	Zum Beispiel

Konstante	Name	Wert/Einheit
e	Elementarladung	$1,602 \cdot 10^{-19}$ C
eV	Elektronenvolt	$1,602 \cdot 10^{-19}$ J
$k_B$	Boltzmann-Konstante	$1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K
$N_A$	Avogadro-Konstante	$6,002 \cdot 10^{23}$ 1/mol
R	Universelle Gaskonstante	$8,314$ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
Td	Townsend	$10^{-17}$ Vcm <sup>2</sup>
u	Atomare Masseneinheit	$1,660 \cdot 10^{-27}$ kg

## Parameter

Zeichen	Name	Einheit
$\alpha(E/N)$	Änderung der Mobilität mit E/N	1
$c(X)$	Molare Konzentration von X	mol/m <sup>3</sup>
D	Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s
$\Delta_R G$	Freie Reaktionsenthalpie	kJ/mol
$\Delta_F H$	Bildungsenthalpie	kJ/mol
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie	kJ/mol
$\Delta_R S$	Reaktionsentropie	J/mol K

<b>E</b>	Elektrische Feldstärke	V/m
<b>E<sub>A</sub></b>	Aktivierungsenergie	J
<b>E/N</b>	Reduzierte Feldstärke	Td
<b>f<sub>AB</sub></b>	Stoßfrequenz zwischen A und B	s <sup>-1</sup>
<b>J</b>	Teilchenstromdichte	mol/(m <sup>2</sup> s)
<b>K</b>	Ionenmobilität	cm <sup>2</sup> /(Vs)
<b>k</b>	Ratenkonstante	cm <sup>3</sup> /s oder m <sup>3</sup> /mol s
<b><math>\bar{k}</math></b>	Ratenkonstante pseudo-erster Ordnung	1
<b>K(0)</b>	Ionenmobilität für E/N → 0 Td	cm <sup>2</sup> /(Vs)
<b>K<sub>0</sub></b>	Reduzierte Ionenmobilität	cm <sup>2</sup> /(Vs)
<b>K<sub>EQ</sub></b>	Gleichgewichtskonstante	1
<b>λ</b>	Mittlere freie Weglänge	m
<b>L<sub>DT</sub></b>	Länge des Driftraums	m
<b>m</b>	Geradensteigung	z.B. nA/ppb <sub>v</sub>
<b>m<sub>X</sub></b>	Masse des Moleküls X	kg
<b>μ</b>	Reduzierte Masse	kg
<b>N</b>	Teilchenzahldichte	1/cm <sup>3</sup>
<b>n<sub>X</sub></b>	Stoffmenge von X	mol
<b>N<sub>X</sub></b>	Anzahl der Moleküle von X	1
<b>p</b>	Druck	mbar
<b>p<sub>X</sub></b>	Partialdruck von X	mbar
<b>R<sub>p</sub></b>	IMS-Auflösungsvermögen	1
<b>r<sub>A</sub></b>	Radius von A	m
<b>σ</b>	Stoßquerschnitt	m <sup>2</sup>
<b>σ<sub>Rauschen</sub></b>	Standardabweichung des Rauschens	a.u.
<b>φ<sub>A</sub></b>	Volumenanteil von A	ppm <sub>v</sub> , ppb <sub>v</sub> , ppt <sub>v</sub>
<b>T</b>	Absolute Temperatur	K
<b>t<sub>d</sub></b>	IMS-Flugzeit	s
<b>t<sub>ret</sub></b>	GC-Retentionszeit	s
<b>V</b>	Volumen	m <sup>3</sup>
<b>w<sub>0,5</sub></b>	Zeitliche Halbwertsbreite	s
<b>w<sub>min</sub></b>	Zeitliche Anfangsbreite	s
<b>y<sub>0</sub></b>	Y-Achsenabschnitt	z.B. nA



# 1 Einleitung

Der hochsensitive vor-Ort-Nachweis organischer Spurengase ist von zunehmender Bedeutung in einer Vielzahl von Anwendungsbereichen. Die Analyse von Gasgemischen kann beispielsweise als Methode der nicht-invasiven Diagnostik in der Medizintechnik oder in der Bioprozesstechnik verwendet werden und ist dort aktueller Stand der Forschung. Hierbei werden flüchtige organische Substanzen mit einem Volumenanteil im ppb<sub>v</sub>-Bereich ( $10^{-9}$ ) als Marker im Atem oder in Prozessabluft eines Bioreaktors genutzt, um damit u.a. Aufschlüsse über einen Krankheitsverlauf oder den Zustand eines Bioprozesses zu erhalten [1–5]. Auch im Bereich der Sicherheitstechnik ist die schnelle Detektion von Spuren hochgiftiger Substanzen in der Luft für einen rechtzeitigen Schutz von Menschen und Umwelt wichtig [6,7].

Die in den genannten Anwendungen verwendete Messtechnik muss kompakt und mit einem möglichst geringen instrumentellen Aufwand verbunden sein, um einen Einsatz vor Ort wie etwa im industriellen Umfeld oder direkt am Patientenbett (bedside) zu ermöglichen. Hier lassen sich zwei Anforderungsprofile unterscheiden: Während im Bereich der Sicherheitstechnik ein schneller und sensitiver Nachweis hochgiftiger Substanzen innerhalb wenigen Sekunden gefordert ist, sind die notwendigen Zeitkonstanten in der Medizintechnik oder der Prozesskontrolle um ein Vielfaches größer (20 min), das untersuchte Gasgemisch jedoch in der Regel auch deutlich komplexer.

Die bisher für die Sicherheitstechnik verfügbaren kompakten Messsysteme können die dortigen Anforderungen nur für wenige Substanzen [8] erfüllen. Beispielsweise ist die schnelle (2 s) Detektion von krebserregendem Benzol mit der aktuell geforderten Nachweisgrenze von 100 ppb<sub>v</sub> (10 % des Grenzwertes) in technisch relevanten Gasgemischen bisher nicht möglich. Für die weniger zeitkritischen Anwendungen in der Medizintechnik oder Bioprozesstechnik existieren zwar kompakte Messsysteme [9,10], deren analytische Leistungsfähigkeit jedoch begrenzt ist und die von einer speziellen Gasversorgung abhängig sind, was deren Einsatz im Operationsaal oder am Patientenbett erschwert. Die Entwicklung geeigneter Messsysteme für diese Anwendungen ist daher das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Als Ausgangspunkt für diese Entwicklung eignen sich Verfahren, die auf einer chemischen Gasphasenionisation bei Atmosphärendruck (APCI, engl. atmospheric pressure chemical ionization) basieren, da damit prinzipiell eine sehr hohe Sensitivität beim Nachweis flüchtiger organischer Substanzen (VOCs, engl. volatile organic compounds) in der Luft erzielt werden kann. Dies ist der Fall bei APCI-Ionenmobilitätsspektrometern (IMS), als auch bei APCI-Massenspektrometern (MS) [11]. Dabei werden die zunächst in einer APCI ionisierten Substanzen

je nach Verfahren entweder hinsichtlich ihrer Ionenmobilität oder ihres Masse-zu-Ladungsverhältnisses separiert und anschließend detektiert. Die Notwendigkeit eines Ultrahochvakuums im Inneren eines MS schränkt das Miniaturisierungspotential leistungsfähiger Geräte allerdings deutlich ein, wodurch deren Einsatz im Bereich der Medizintechnik und der Sicherheitstechnik erheblich erschwert ist. Weiterhin sind sowohl die mechanischen Ansprüche als auch die Anforderungen an die Elektronik bei einem MS höher, als bei einem IMS, was die Anschaffungs- und Wartungskosten eines MS entscheidend erhöht. Trotz der üblicherweise höheren analytischen Leistungsfähigkeit von Massenspektrometern eignen sich APCI-Ionenmobilitätsspektrometer somit besser für den vor-Ort-Einsatz in den beschriebenen Anwendungsbereichen und stellen daher die Basis für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten kompakten Messsysteme dar.

Die prinzipiell hohe Sensitivität, welche mit einem APCI-IMS erreichbar ist, wird in der Praxis bei der direkten Analyse von realistischen Gasgemischen ohne Vortrennung bisher nur für wenige Substanzen tatsächlich erzielt. Dieses wesentliche Problem beruht auf der Wechselwirkung zwischen den Ionen und den neutralen Molekülen der unterschiedlichen Substanzen bei der Verwendung der APCI in einem Gasgemisch. So können bereits geringste Spuren von Wasser dazu führen, dass viele organische Substanzen nicht ionisiert werden und deren direkter Nachweis in einem feuchten Gas nicht möglich ist. Weiterhin können auch konkurrierende Ionisationsreaktionen zwischen den verschiedenen organischen Spurengasen in einem Gemisch zu einer teilweisen oder vollständigen Maskierung des Messsignals einzelner Substanzen führen.

Um den Einsatz von APCI-IMS bei der Analyse von Stoffgemischen zu ermöglichen, müssen daher der Einfluss der Probengasfeuchte und konkurrierende Ionisationsprozesse möglichst minimiert werden. Aufgrund der bereits oben aufgeführten unterschiedlichen Anforderungsprofile werden in dieser Arbeit zwei separate Lösungsansätze verfolgt und realisiert, nämlich die chromatographische Vortrennung für die Analyse hochkomplexer Gasgemische und die direkte Ionisation bei vermindertem Druck und hohen Ionenenergien für die schnelle Detektion sicherheitsrelevanter Substanzen. Diese werden im Folgenden kurz skizziert.

Die Vortrennung des Gasgemisches in einem Gaschromatographen (GC) verlängert zwar die notwendige Analysezeit, erhöht jedoch auch die Trennleistung des Messsystems, was bei der Analyse hochkomplexer Gasgemische von Vorteil ist. Bei der Verwendung geeigneter Betriebsparameter lassen sich Zeitkonstanten erzielen, die mit den aufgeführten Anwendungsbeispielen vertretbar sind. Aus der Literatur sind bereits Messsysteme mit einer Kombination aus GC und IMS bekannt [9,12–14]. Jedoch ist die analytische Leistungsfähigkeit sowohl des IMS als auch der Vortrennung in den bisher entwickelten Kombinationen deutlich geringer, als der aktuelle Stand der Technik der Einzelkomponenten. In dieser Arbeit und der zugehörigen wissenschaftlichen Publikation [3] wird daher ein kompaktes Messsystem beschrieben, welches erstmalig auf einem hochauflösenden IMS (Auflösungsvermögen um 100)

basiert, mit einer konventionellen und dadurch einfach vergleichbaren GC Kapillare betrieben wird und gleichzeitig über einen für die Analyse vor Ort notwendigen geschlossenen Gaskreislauf verfügt.

Die Grundlage für den zweiten in dieser Arbeit verwendeten Lösungsansatz bildet die direkte Ionisation von Gasgemischen bei verringertem Druck und gleichzeitig vergleichsweise hohen elektrischen Feldstärken. Dadurch ergeben sich hohe kinetische Ionenenergien, weshalb das hierauf beruhende Messsystem als Hochenergie-IMS (HiKE-IMS, engl. high kinetic energy - IMS) bezeichnet wird. Unter diesen Bedingungen ist es möglich, die Bindung von Wassermolekülen (Solvatation) an die so genannten Reaktantionen (z.B.  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ), die der Ausgangspunkt für eine Ionisation bei einer APCI sind, ganz oder teilweise aufzubrechen. Im Gegensatz zu den generell vorliegenden Wasserclustern (z.B.  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  mit  $n > 0$ ), sind die unsolvatisierten Reaktantionen zur Ionisation eines Großteils der flüchtigen organischen Substanzen geeignet. Dadurch ist ein Nachweis von organischen Spurengasen auch in Gegenwart hoher Wasserkonzentrationen möglich. Weiterhin findet im HiKE-IMS, aufgrund des verringerten Drucks und der, durch das elektrische Feld bedingten, kurzen Reaktionszeit, eine weitgehende kinetische Kontrolle der Ionisationsreaktionen statt. Daher wird auch der Einfluss konkurrierender Ionisationsreaktionen zwischen verschiedenen Substanzen deutlich verringert. Dadurch ist die Analyse eines Gasgemisches ohne vorherige, zeitintensive Vortrennung möglich, wodurch sich die in sicherheitstechnischen Anwendungen geforderten kurzen Analysezeiten realisieren lassen. Ähnliche Ansätze sind bereits aus dem Bereich der Massenspektrometrie bekannt und werden dort beispielsweise als PTR-MS (engl. proton transfer reaction - MS) bezeichnet [15]. Obwohl derartige Massenspektrometer zumindest in der Forschung etabliert sind, ist der dort verwendete Ansatz im Bereich der Ionenmobilitätsspektrometrie bisher nicht beschrieben worden und wird erstmalig im Zuge der vorliegenden Dissertation und den damit verbundenen wissenschaftlichen Publikationen [16,17] umgesetzt.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert. Im Kapitel 2 wird zunächst auf die Grundlagen der Spurengasanalyse eingegangen und deren Anwendung in den Bereichen der medizinischen Diagnostik, der Prozessanalyse und der Sicherheitstechnik vorgestellt. Weiterhin werden die theoretischen Grundlagen der Ionenmobilität und der Stand der Technik im Bereich der Ionenmobilitätsspektrometrie aufgeführt. Im Zuge einer gezielten Auslegung eines IMS für die Analyse von Gasgemischen ist außerdem das grundlegende Verständnis der chemischen Gasphasenionisation notwendig. Eine entsprechende Beschreibung dieser Prozesse wird daher am Ende des Kapitels gegeben.

Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien und Methoden sind jeweils nach den beiden durchgeführten Ansätzen in zwei Kapitel aufgeteilt. Dabei sind im Kapitel 3 die Entwicklung und der Aufbau eines eigenständigen GC-IMS mit Gaskreislauf beschrieben. Dort werden die Adaption

dieses Messsystems an einen Bioreaktor und der Einsatz im Bereich der Atemgasanalyse dargestellt. Weiterhin wird eine strömungstechnische Kopplung des GC-IMS an ein hierfür modifiziertes Massenspektrometer mit vergleichbarer Ionisationsquelle durchgeführt.

Im Kapitel 4 wird zunächst auf die Entwicklung und den Aufbau des HiKE-IMS eingegangen. Neben dem experimentellen Aufbau sind hier auch Ergebnisse einer Simulation der Ladungsverteilung aufgeführt. Anschließend werden verschiedene Beispielsubstanzen aus unterschiedlichen Stoffgruppen mit dem HiKE-IMS charakterisiert. Es wird gezeigt, dass sich feldabhängige und stoffspezifische Parameter gezielt untersuchen und zur Beschreibung von Substanzen heranziehen lassen, die in konventionellen Driftröhren-IMS nicht zugänglich sind. Der Fokus des Kapitels liegt auf der direkten Analyse eines Stoffgemisches aus Luft, Wasserdampf, Benzol, Toluol und Xylol. Mit dem HiKE-IMS lassen sich dabei erstmals mit einem kompakten Messsystem die geforderten Nachweisgrenzen, als auch die geforderten Analysezeiten erreichen.

Der inhaltliche Teil der Arbeit schließt mit einer zusammenfassenden Bewertung der Ergebnisse und einem Ausblick in Kapitel 5 ab.

## 2 Grundlagen

Die vorliegende Arbeit behandelt die Entwicklung von kompakten Messsystemen für die quantitative Analyse von organischen Spurengasen in Luft. In diesem Kapitel werden hierfür zunächst die theoretischen Grundlagen erarbeitet, beginnend mit den möglichen Anwendungsgebieten der Analyse von Atemluft oder von Abluft von Bioprocessen, sowie den in diesen Anwendungen zu erwartenden Substanzen und Konzentrationsbereichen in Abschnitt 2.1. Im Abschnitt 2.2 wird die grundsätzliche Funktionsweise eines Ionenmobilitätsspektrometers (IMS) als auch der Stand der Technik in diesem Bereich vorgestellt. In Abschnitt 2.3 ist eine Übersicht über die wichtigsten Ionisationsprozesse, die im Rahmen einer chemischen Gasphasenionisation stattfinden, gegeben. Hieraus lassen sich Maßnahmen ableiten, die für die Verwendung eines IMS zur simultanen quantitativen Analyse von Gasgemischen notwendig sind.

### 2.1 Spurengasanalyse

In den folgenden Abschnitten werden zunächst verschiedene Gehaltsangaben definiert (Abschnitt 2.1.1) und die allgemeinen Anforderungen an ein Messsystem zur Spurengasanalyse werden aufgeführt (Abschnitt 2.1.2). Weiterhin werden in Abschnitt 2.1.3 drei konkrete Anwendungsbeispiele der Spurengasanalyse beschrieben. Ein Maß zur Charakterisierung der Sensitivität der in dieser Arbeit verwendeten Messsysteme ist die Nachweisgrenze, deren Definition in Abschnitt 2.1.4 aufgeführt ist. Zur Bestimmung der Nachweisgrenze ist die Bereitstellung definierter Probengasgemische notwendig. Das hierfür angewendete Verfahren wird in Abschnitt 2.1.5 erläutert.

#### 2.1.1 Definition verschiedener Gehaltsangaben

Für eine eindeutige Beschreibung der Zusammensetzung eines Gasgemisches ist die Angabe des Gehaltes der einzelnen Bestandteile in dem Gemisch notwendig. Hierbei sind verschiedene Gehaltsangaben gebräuchlich, von denen einige im Folgenden aufgeführt sind.

Die Stoffmengenkonzentration  $c(X)$  (auch Molarität) gibt die molare Menge  $n_X$  einer Substanz  $X$  bezogen auf ein Volumen  $V$  an.

$$c(X) = \frac{n_X}{V} \quad 2.1$$

Die Anzahl der Moleküle  $N_X$  wird durch Multiplikation mit der Avogadro-Konstante  $N_A$  berechnet.

$$N_X = N_A \cdot n_X \quad 2.2$$

Der Stoffmengenanteil (auch Molenbruch)  $\chi_X$  beschreibt den Anteil der Stoffmenge  $n_X$  an der Gesamtstoffmenge  $n$  und entspricht damit der Anzahl der Moleküle von  $X$  an der Gesamtmenge  $N_{\text{gesamt}}$  der in einem Gasgemisch vorkommenden Moleküle.

$$\chi_X = \frac{n_X}{n} = \frac{N_X}{N_{\text{gesamt}}} \quad 2.3$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Beschreibung einer Spurengaszusammensetzung der Volumenanteil  $\phi_X$  angegeben. Der Volumenanteil ist definiert als Quotient des Volumens  $V_X$ , welches das Gas X einnimmt, und der Summe der Volumina  $V_i$  aller Bestandteile des Gasgemisches.

$$\phi_X = \frac{V_X}{\sum_i V_i} \quad 2.4$$

Die Summe der einzelnen Volumina entspricht bei der Betrachtung von Spurengasgemischen näherungsweise dem Gesamtvolumen des Gasgemisches.

Gase in geringen Stoffmengenkonzentrationen verhalten sich annähernd wie ideale Gase und folgen daher näherungsweise der entsprechenden Zustandsgleichung:

$$p \cdot V_X = N_X \cdot k_B \cdot T \quad 2.5$$

Dabei ist T die absolute Temperatur in Kelvin und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante. Daher entspricht der Volumenanteil verdünnter Gase ungefähr dem Stoffmengenanteil. Der Volumenanteil wird üblicherweise angegeben in % ( $\phi_X \cdot 100$  %), ppm<sub>V</sub> ( $\phi_X \cdot 10^6$ ), ppb<sub>V</sub> ( $\phi_X \cdot 10^9$ ) oder in ppt<sub>V</sub> ( $\phi_X \cdot 10^{12}$ ). Sind Temperatur und Druck bekannt, kann der Volumenanteil eines Spurengases in die Stoffmengenkonzentration umgerechnet werden.

Eine weitere Möglichkeit, den Gehalt eines Gases in einem Gasgemisch zu beschreiben, ist die Angabe des Partialdrucks. Der Partialdruck  $p_X$  eines beliebigen Gases stellt dessen Beitrag zum Gesamtdruck p dar und ist definiert als [18]:

$$p_X = n_X \cdot p \quad 2.6$$

Daraus folgt, dass sich der Gesamtdruck aus der Summe der Partialdrücke zusammensetzt und der Quotient aus Partialdruck und Gesamtdruck dem Stoffmengenanteil entspricht.

$$\chi_X = \frac{p_X}{p} \quad 2.7$$

Beispielsweise beträgt der Dampfdruck von Wasser bei 20 °C 23,4 mbar. Bei einer relativen Luftfeuchte (r.H.) von r.H. = 100 % entspricht der Partialdruck  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  dem Dampfdruck und der Stoffmengenanteil der Wassermoleküle in einem Gasgemisch bei  $p = 1000$  mbar ist somit  $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 2,34$  %.

### 2.1.2 Anforderungen an die Spurengasanalyse

Die auf das Volumen bezogene Zusammensetzung sauberer und trockener Luft ist 78,08 % Stickstoff und 20,95 % Sauerstoff [19]. Die restlichen Bestandteile werden als Spurengase bezeichnet, welche sich im Falle der Troposphäre hauptsächlich aus Wasser (0,5 ... 4%) Argon (0,93 %) und Kohlendioxid (0,04 %) zusammensetzen.

Durch physikalische oder chemische Prozesse kann sich die Zusammensetzung der Spurengase erheblich ändern. Beispielsweise werden im Zuge des Stoffwechsels von Pflanzen unter anderem Terpene erzeugt, die in der Luft nachweisbar sind. Andere Organismen setzen Ketone oder Alkohole frei. Diese und andere organische Substanzen, die einen vergleichsweise hohen Dampfdruck haben, werden als flüchtige organische Substanzen (VOCs, engl. volatile organic compounds) bezeichnet. Sie machen neben Wasser, Argon und Kohlendioxid einen Großteil der Spurengase aus. Außer den biogenen Quellen für diese Spurengase existieren auch anthropogene Quellen. Bei der Produktion einer Vielzahl von chemischen Erzeugnissen, wie Klebstoffen, Farben, Schmiermitteln oder anderen synthetischen Materialien, werden organische Lösungsmittel eingesetzt, die in die Gasphase gelangen können und unter Umständen auch über Jahre aus diesen Erzeugnissen in die Umgebungsluft emittiert werden. Die Konzentration der VOCs in der Luft variiert daher sowohl örtlich als auch zeitlich.

Beim Menschen führt die Vielzahl der metabolischen Prozesse, die im Körper ablaufen, zu einer komplexen und veränderlichen Zusammensetzung der im Atem vorhandenen VOCs. Dabei ist zu unterscheiden zwischen VOCs, die einen metabolischen Ursprung haben und im Körper erzeugt werden (endogene Quellen), und den VOCs, die bereits mit der eingeatmeten Luft in den Körper gelangen (exogenen Quellen). In ersten systematischen Untersuchungen der Zusammensetzung des Atems, die 1971 von Pauling durchgeführt wurden, konnten bereits annähernd 250 VOCs registriert werden [20]. Allerdings wurde hierbei nicht nach exogenen und endogenen Quellen unterschieden. Pauling verwendete dabei einen Gaschromatographen (300 m Säule) und detektierte die eluierenden Stoffe mit einem Flammenionisationsdetektor.

Die Zusammensetzung der von einem Organismus freigesetzten VOCs ist charakteristisch für die im Organismus ablaufenden Vorgänge. Eine physiologische oder pathologische Veränderung wirkt sich daher auch auf die abgegebenen VOCs aus. Eine Analyse der organischen Spurengase im Atem kann Rahmen der nicht-invasiven medizinischen Diagnostik [21,22] eingesetzt werden. Eine Untersuchung der Abluft von Bioprocessen ist für die Prozesskontrolle [9] geeignet um Aussagen über beispielsweise den Fortschritt einer Fermentation zu liefern.

Bestimmte VOCs stellen bereits in geringen Konzentrationen ein Gesundheitsrisiko, ein Sicherheitsrisiko oder einen Indikator für einen möglichen Gefährdungszustand dar. In

gefährdeten Bereichen ist daher eine kontinuierliche Überwachung der Konzentration dieser Spurengase notwendig.

Prinzipiell können mit einer Vielzahl analytischer Verfahren Spurengase in der Luft nachgewiesen werden. Ob sich diese Verfahren jeweils für eine Applikationen eignen, hängt von den anwendungsspezifischen Anforderungen ab. Insbesondere für spektrometrische Messsysteme können diese Anforderungen allgemein wie folgt formuliert werden:

1) *Selektivität*

Die jeweils relevanten VOCs müssen in dem in der Anwendung vorhandenen Gasgemisch einzeln nachweisbar und von den übrigen Substanzen in dem Gasgemisch unterscheidbar sein.

2) *Stoffspezifische Sensitivität*

Der in der Anwendung relevante Konzentrationsbereich der interessanten VOCs muss durch die Dynamik des Messverfahrens abgedeckt sein. Ist das Ziel der Anwendung eine Warnung vor einer potentiell gefährlichen Konzentration eines VOCs, so darf die Nachweisgrenze (siehe Abschnitt 2.1.4) für diese Substanz in der Regel maximal 10 % des Grenzwertes betragen.

3) *Querempfindlichkeit*

Üblicherweise befinden sich verschiedener VOCs mit zeitlich veränderlichen Konzentrationen in dem Gasgemisch. Diese Substanzen dürfen einen Nachweis der interessanten VOCs im gewünschten Konzentrationsbereich nicht verhindern. Die in der Anwendung zu erwartende Änderung der Zusammensetzung des Gasgemisches darf keinen Einfluss auf die jeweils gemessenen Konzentrationen der interessanten VOCs haben.

4) *Instrumentelle Anforderungen und Kosten für Anschaffung und Betrieb*

Je nach Anwendung werden unterschiedliche Anforderungen an die Größe, die Beweglichkeit, die notwendigen Wartungsintervalle und die Bedienbarkeit des Messsystems gestellt. Außerdem müssen die Infrastruktur der Messumgebung, z.B. das Vorhandensein einer Gasversorgung oder Stromversorgung, berücksichtigt werden. Weitere Kriterien stellen die Komplexität des Messsystems und die Langzeitstabilität dar.

5) *Analysezeit*

In einigen Anwendungen ist eine automatische und kontinuierliche Messung mit Analysezeiten im Sekundenbereich notwendig. In anderen Fällen kann die Angabe von über einen längeren Zeitraum gemittelten Konzentrationen genügen, wodurch sich die Möglichkeit der Konzentrierung der relevanten Spurengase oder der Trennung zwischen dem Ort der Probenentnahme und der Probenanalyse ergibt.

In dieser Arbeit werden Messsysteme für die quantitative Analyse organischer Spurengase entwickelt, die in drei exemplarischen Anwendungsbeispielen untersucht werden. Diese sind die

Analyse von menschlichem Atem im Bereich der medizinischen Diagnostik, die biochemische Prozesskontrolle und die Sicherheitstechnik. Eine detaillierte Vorstellung dieser Applikationen wird Abschnitt 2.1.3 durchgeführt. In allen Anwendungen müssen relevante Spurengase in einem Mischungsverhältnis von wenigen ppb<sub>v</sub> nachgewiesen werden. Aufgrund des vergleichsweise geringen instrumentellen Aufwands, der kompakten Bauform und der hohen Sensitivität eignen sich hierfür prinzipiell IMS-basierte Verfahren (siehe Abschnitt 2.2), die daher die Basis für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Messsysteme darstellen.

Da in allen Anwendungen eine relative Luftfeuchte des Gasgemisches von nahezu r.H. = 100 % bei 20°C möglich ist und sich neben den relevanten organischen Spurengasen auch weitere organische Substanzen in veränderlichen Konzentrationen im Gasgemisch befinden, ist ein Einsatz konventioneller IMS mit direktem Probeneinlass oder Membraneinlass jedoch nicht möglich, da diese deutliche Querempfindlichkeiten bei der gleichzeitigen Detektion mehrerer Spurengase aufweisen (siehe Abschnitt 2.3.8).

Die Zusammensetzung der relevanten VOCs im Atem bzw. in der Abluft von Bioprocessen ist im Allgemeinen deutlich komplexer als im Bereich der Sicherheitstechnik. Dabei ist jedoch in der Sicherheitstechnik eine Analyse innerhalb von wenigen Sekunden notwendig, während in den Beispielen aus der Prozesskontrolle und der medizinischen Diagnostik häufig größere Zeitkonstanten um 20 Minuten ausreichend sind. Für diese unterschiedlichen Anforderungsprofile werden im Rahmen dieser Arbeit zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt, die jeweils in separaten Kapiteln vorgestellt werden.

In Kapitel 3 wird ein portables Messsystem mit Gaskreislauf entwickelt, welches auf einem hochauflösenden IMS und einer vergleichsweise schnellen GC-Vortrennung basiert und dadurch die schnelle Analyse hochkomplexer und feuchter Gasgemische wie Atem oder Prozessabluft innerhalb von 20 Minuten ermöglicht. In Kapitel 4 wird daher ein Hochenergie-IMS entwickelt, in dem die Querempfindlichkeit bei der Analyse eines Gasgemisches verglichen mit konventionellen IMS deutlich verringert ist. Hierdurch ist eine direkte Analyse von feuchten Gasgemischen innerhalb von 2 Sekunden ohne Vortrennung möglich.

### **2.1.3 Anwendungen der Spurengasanalyse**

Im Folgenden werden die untersuchten Anwendungsbereiche der Spurengasanalyse vorgestellt.

#### ***2.1.3.1 Atemanalyse im Rahmen der medizinischen Diagnostik***

Die Zusammensetzung des menschlichen Atems ist von einer Vielzahl von Parametern abhängig. Wird ausschließlich der endexpiratorische Anteil des Atems untersucht, der am Stoffaustausch in den Alveolen der Lunge teilgenommen hat, so liegt für einige Substanzen eine Korrelation zwischen den Konzentrationen im Blut und im Atem vor [23]. Anders als die im Rahmen der medizinischen Diagnostik etablierte Analyse des Blutes, ist eine Atemanalyse jedoch nicht-invasiv

und kann prinzipiell auch quasi-kontinuierlich durchgeführt werden, wobei für einen Großteil der Anwendungen Analysezeiten zwischen der Probenentnahme und dem Ergebnis der Analyse von 20 Minuten ausreichend sind. Daher sind diverse Einsatzmöglichkeiten der Atemanalyse für die Diagnostik oder die Behandlungskontrolle Gegenstand aktueller Forschung [2].

Bisher wurden mit verschiedenen Verfahren über 800 Substanzen im menschlichen Atem mit einem Volumenanteil von wenigen ppt<sub>v</sub> bis einigen 100 ppbv detektiert [24], wobei die durchschnittliche Anzahl von VOCs im Atem in diesem Bereich ca. 200 (+/- 20) beträgt [25]. Sowohl die interindividuelle als auch die intraindividuelle Schwankung ist dabei beachtlich und nur 20 Substanzen konnten bei allen 50 gesunden Teilnehmern einer Studie nachgewiesen werden [25]. Nur sehr wenige VOCs können ausschließlich im Fall einer pathologischen Veränderung des Organismus detektiert werden [2]. Üblicherweise treten viele Substanzen auch im physiologischen Zustand, abhängig vom Tagesverlauf, der Ernährung, dem Zyklus oder sportlicher Betätigung, im Atem auf. Beispiele hierfür sind Aceton, Methanol, Isopren und Ethanol, die die höchsten Konzentrationen aber auch die größten Schwankungsbreiten im Atem aufweisen [2]. Eine Auflistung der VOCs mit den höchsten mittleren Volumenanteilen im Atem gesunder Nichtraucher ist in Tabelle 1 gegeben.

In einigen Studien wird eine Erhöhung der im Atem nachweisbaren Konzentration einer diskreten Markersubstanz mit dem Einsetzen oder Fortschreiten einer pathologischen Veränderung beschrieben. Erhöhte Pentan oder Ethan Konzentrationen können beispielsweise ein Indiz für eine Entzündungsreaktion sein [22]. Ein bereits etablierter Marker für eine asthmatische Atemwegsentzündung ist ein erhöhter Stickstoffmonoxidgehalt in der Atemluft [26]. In anderen Studien wird kein diskreter Marker sondern eine spezifische Veränderung der Zusammensetzung des Atems (Volatilome) in Kombination mit einem bestimmten Krankheitsbild wie beispielsweise Brustkrebs [27] beobachtet.

Weitere Quellen für die im endexpiratorischen Atem detektierten VOCs können spezifische Abbauprodukte von Medikamenten oder Kontaminationen durch die inhalierete Luft sein. Eine durch das Rauchen induzierte Veränderung der Zusammensetzung des Atems kann über eine gesteigerte Konzentration beispielsweise von Acetonitril über Wochen festgestellt werden. Aufgrund der erheblichen Menge an Umwelteinflüssen, die auch die örtlichen Gegebenheiten wie spezifische Reinigungsmittel oder Lösungsmittel einschließen, ist es daher notwendig, eine hohe Anzahl unabhängiger Messungen durchzuführen, um eine Aussage über die klinische Relevanz eines Markers oder einer Änderung des Atemprofils treffen zu können [28].

Bei der Suche nach Substanzen im Atem, die sich für eine klinische Diagnostik eignen, müssen daher die verschiedenen Faktoren, die die Zusammensetzung des Atems beeinflussen, bereits bei der Konzeptionierung der entsprechenden Studie und bei der Auslegung des verwendeten

Messsystems berücksichtigt werden. Letzteres wird im Rahmen dieser Arbeit behandelt und das daraus entwickelte GC-IMS Messsystem im Zuge einer Studie zur Diagnose einer chronisch obstruktiven Lungenerkrankung (COPD) und einer klinischen Studie über neutrophile Atemwegserkrankungen eingesetzt [29,30].

Tabelle 1: Tabelle der häufigsten VOCs im menschlichen Atem. Die Daten stellen einen Ausschnitt der Daten aus der Literatur dar [2]. Untersucht wurden 53 gesunde Nichtraucher mit einem PTR-MS.

Molekül	Ion (PTR-MS)	Mittelwert in ppb <sub>v</sub>	Standardabweichung in ppb <sub>v</sub>
Aceton	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	1802	984
Methanol	CH <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	312	159
Isopren	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	280	143
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	130	213
Acetaldehyd	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	89	134
Ethansäure	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	68	64
Cyclopropan / Propanol Fragment	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	59	43
Propadiene / Isopren Fragment	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	56	21
1-Hydroxy-2-propanon	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	55	113
Propenal	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	32	64
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	21	14
1,2,4,5-Hexanetetrol	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup>	21	144
3-Ethynylfuran	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	18	20
Dimethylsulfid	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> S <sup>+</sup>	17	10
Monoterpen	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>	13	19
1-Buten	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	12	8
Monoterpen Fragment	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	12	17
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	12	31
2-Hydroxy-butanal	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	11	8
Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	10	5
Crotonaldehyd	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	10	6
Acetonitril	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	9	7
Butanal	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	9	5
1,5-Hexadien	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>	9	23
1,2-Ethandiol	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	8	13
Propannitril	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sup>+</sup>	6	3
Furan	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	5	6
2,3-Butanedion	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	5	5
2-Hexenal	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sup>+</sup>	5	9

### 2.1.3.2 Analyse der Abluft eines Bioreaktors während der Kultivierung

In einem Bioreaktor wird die Kultivierung von Organismen unter möglichst definierten Bedingungen durchgeführt. Die Organismen können beispielsweise Bakterien, Hefen oder Pilze

sein, die sich bis zu einem gewissen Maß vermehren und im Zuge ihres Stoffwechsels Aromastoffe, Arzneimittel oder andere chemisch oder biochemisch genutzte Substanzen erzeugen. Um eine möglichst reproduzierbare und hohe Menge und Qualität dieser Produkte zu gewährleisten, werden die Bedingungen im Bioreaktor innerhalb enger und ggf. zeitabhängiger Parameter geregelt, um einen optimalen Ablauf des Bioprozesses zu erzielen. Hierunter fallen beispielsweise die Zugabe von Nährstoffen, die Regelung des pH-Wertes, des Sauerstoffgehalts und der Temperatur. Für diese Regelung ist eine geeignete Überwachung des Bioprozesses notwendig. Hierbei werden unter anderem Sensoren innerhalb des Nährmediums eingesetzt, die den pH-Wert, den Sauerstoffgehalt oder die Temperatur aufzeichnen [31]. Weiterhin können durch optische Verfahren die Konzentrationen der wichtigsten Stoffwechselprodukte wie Lactat oder Ethanol sowie einiger Hauptbestandteile des Nährmediums im Bioreaktor bestimmt werden [32]. Zusätzlich ist eine Aufzeichnung der Konzentrationen von Sauerstoff oder Kohlendioxid in der Abluft durch optische oder elektrochemische Sensoren möglich. Die dadurch gewonnenen Informationen sind jedoch eher unspezifisch und geben den metabolischen Zustand des Bioprozesses nur oberflächlich wieder. Eine spezifischere Aussage ist durch die Entnahme einer Probe und anschließende Analyse möglich. Eine Entnahme stellt jedoch im Allgemeinen einen invasiven Vorgang dar, der mit der Gefahr einer Kontamination und eines dadurch bedingten vollständigen Ausfalls des Bioprozesses verbunden ist. Weiterhin sind die Entnahme und die Analyse häufig zeitintensive Vorgänge, so dass sich die im Rahmen dieser Untersuchung gewonnenen Daten nicht für eine Regelung des Prozesses eignen.

Eine Möglichkeit spezifische Aussagen über den Zustand des Bioprozesses zu treffen, ohne dabei eine invasive Messung durchführen zu müssen, stellt eine Analyse der in der Abluft vorhandenen VOCs mit einem GC-IMS dar [33]. Die Zusammensetzung dieser VOCs kann sowohl spezifisch für den jeweiligen Organismus, die Wachstumsphase, als auch für den vom jeweiligen Nährmedium abhängigen Metabolismus sein [4,34]. Dadurch besteht die Möglichkeit, bereits während des Bioprozesses Aussagen über dessen weiteren Verlauf zu treffen und ggf. notwendige Maßnahmen zu ergreifen. Die bisher auf diesem Gebiet mit einem GC-IMS durchgeführten Studien beziehen sich auf die Kultivierung von Bakterien oder Hefen in einem Schüttelkolben [10], einer Petri-Schale [35] oder in einem Bioreaktor mit Minimalmedium [5]. Diese Studien wurden mit einer speziellen Bauform eines GC-IMS durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein IMS, welches mit einem Mehrkapillaren-GC (MCC, engl. multi capillary column) verbunden ist, der aus einer parallelen Anordnung identischer GC-Kapillaren besteht. Vorteilhaft am MCC-IMS ist die schnelle Analysenzeit von < 10 Minuten [33], nachteilig jedoch die geringe analytische Leistungsfähigkeit, die eingeschränkte Flexibilität bei der Wahl der stationären Phase der Trennsäule und die erforderliche externe Gasversorgung.

Eine Reihe von Voraussetzungen erfüllt sein, bevor ein GC-IMS für die Analyse der Abluft eines Bioreaktors geeignet ist. In der Abluft befinden sich sowohl hohe Konzentrationen von Wasser und

volatilen Bestandteilen des üblicherweise komplexen Nährmediums, als auch Spuren von Reinigungsmitteln wie 2-Propanol. Weiterhin entstehen im Verlauf der Kultivierung vergleichsweise hohe Konzentrationen von Ethanol und Ammoniak. Die Auslegung des Messsystems muss so erfolgen, dass eine Detektion von VOCs mit geringer Konzentration weiterhin möglich ist und nicht durch Kontamination oder ein Überladen der GC-Säule verhindert wird. Die Probenentnahme und Analyse muss automatisiert und mit einer geeigneten Repetitionsrate erfolgen, damit der zeitliche Verlauf des Bioprozesses, der von wenigen Stunden bis hin zu einigen Tagen dauern kann, abgebildet wird. Dabei ist es ausreichend, wenn eine Probenanalyse im Abstand von ca. 20 Minuten durchgeführt wird. Weiterhin ist eine hohe analytische Leistungsfähigkeit Voraussetzung, um einen möglichst großen Anteil der vorhandenen und ggf. für die Beschreibung des Bioprozesses relevanten Stoffwechselprodukte detektieren und differenzieren zu können. Das System muss über einen integrierten Gaskreislauf verfügen, um unabhängig von einer externen Gasversorgung betrieben werden zu können, da im Bereich der Bioprozesstechnik üblicherweise keine Versorgung mit hinreichend gereinigter Luft vorliegt.

Als Anwendungsbeispiel wird in dieser Arbeit die Analyse der Abluft bei der Kultivierung von *Escherichia coli* (E. coli, BL21) in einem 2 Liter Bioreaktor durchgeführt [3]. Es handelt sich um einen Modellorganismus, der genetisch so verändert wurde, dass er in einem bestimmten Stoffwechselzustand ein markiertes Protein (GFP) erzeugt, welches durch eine Fluoreszenzanalyse nachweisbar ist. Ein derartiger Stoffwechselzustand wird typischerweise durch die Modifikation der Kultivierungsbedingungen, wie eine Änderung der Temperatur oder des pH-Wertes oder die Zugabe eines Induktors, herbeigeführt. Diese Änderung der chemischen oder physikalischen Bedingungen beeinflusst jedoch automatisch auch die Zusammensetzung der aus dem Nährmedium in die Abluft abgegebenen Substanzen. Um eine Fehlinterpretation zu vermeiden, wird hier daher ein Nährmedium gewählt, das hauptsächlich aus Glukose, Laktose und Glycerin besteht [36], durch das eine automatische Induktion der Proteinproduktion auch bei konstanten Kultivierungsbedingungen möglich ist. Dabei wird zunächst hauptsächlich die Glukose im Nährmedium verbraucht. Nachdem diese aufgebraucht ist, verändert sich der Stoffwechsel der Bakterien um auch die Laktose umwandeln zu können und im Zuge dessen auch das markierte Protein zu erzeugen. Die durch die GC-IMS Analyse der Abluft gewonnenen Konzentrationsverläufe verschiedener VOCs werden mit den weiteren, während der Kultivierung gewonnenen Daten, sowie der Zelldichte und dem Ergebnis der Fluoreszenzanalyse verglichen, um mögliche Marker zu identifizieren, die ggf. eine Vorhersage des Zeitpunktes der Proteinproduktion erlauben.

### **2.1.3.3 Detektion von Benzol**

Benzol ist ein in vielen Bereichen vorkommendes, aromatisches Lösungsmittel, das als krebserregend für den menschlichen Organismus eingestuft wird [37]. Der aktuelle europäische gesetzliche Grenzwert (2004/37/EG) für Benzol liegt bei 1 ppm<sub>v</sub>. Um sicherzustellen, dass auch zukünftige Grenzwerte zu jedem Zeitpunkt unterschritten werden, ist in gefährdeten Bereichen

eine kontinuierliche Überwachung der Benzolgehaltes mit einer Nachweisgrenze (siehe Abschnitt 2.1.4) unter 100 ppb<sub>v</sub> (10% des Grenzwertes) notwendig.

Bei der Bestimmung des Benzolgehaltes muss berücksichtigt werden, dass Benzol häufig in Kombination mit Toluol und Xylol vorkommt. Die Gemische dieser drei Substanzen werden auch als BTX bezeichnet. Ein Messsystem muss daher so ausgelegt sein, dass eine kontinuierliche Bestimmung des Benzolgehaltes auch in Gegenwart höherer Konzentrationen von Toluol und Xylol und bei Luftfeuchten bis nahezu r.H. = 100 % möglich ist.

In der Literatur ist eine Vielzahl von Messsystemen zur Bestimmung der Benzolgehaltes aufgeführt. Eine gängige Methode zum Nachweis von Benzol in mobilen Anwendungen stellt ein chemisches Verfahren basierend auf einem Farbumschlag dar („Dräger Röhrchen“) [6]. Andere Beispiele sind die Konzentrierung mit Hilfe von Thermodesorptionssystemen und anschließende Analyse mit einem Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor [38] oder die Verwendung eines Protonentransferreaktion-Massenspektrometers (PTR-MS) mit direktem Probengaseinlass [39]. Außerdem werden auch GC-IMS mit APCI oder mit UV-Ionisation [40], sowie IMS-MS Kopplungen [41] und IMS mit gepulsten Ionisationsquellen [42] beschrieben. Weitere Verfahren basieren auf der Absorption der Strahlung von Quantenkaskadenlasern [43] oder auf der Verschiebung des Brechungsindex von Bragg-Gitter Sensoren [44]. Für eine direkte Detektion von Benzol ohne vorherige zeitintensive Konzentrierung sind die optischen Verfahren jedoch aufgrund der geringen Sensitivität und daraus folgenden hohen Nachweisgrenzen nicht geeignet. Der Einsatz konventioneller Ionenmobilitätsspektrometer ist bedingt durch konkurrierende Ionisationsprozesse zwischen Benzol und Toluol (siehe Abschnitt 2.3.8) nur in Kombination mit einer zeitaufwändigen chromatographischen Vortrennung möglich. Mit PTR-MS und SIFT-MS (engl. selected ion flow tube) können die notwendigen Nachweisgrenzen bei einer direkten Analyse des Probengases erreichen werden. Diese Messsysteme benötigen jedoch ein Vakuumsystem, was den mobilen Einsatz deutlich erschwert. Daher ist bisher kein kompaktes Messsystem verfügbar, welches für die schnelle Detektion von Benzol vor Ort geeignet ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Hochenergie-Ionenmobilitätsspektrometer (HiKE-IMS) entwickelt [16], mit dem eine direkte quantitative Analyse von feuchten Gasgemischen ohne vorherige Vortrennung möglich ist. Dieses System ist kompakt und daher grundsätzlich für mobile Anwendungen geeignet. Weiterhin ist eine direkte Analyse auch in feuchten Stoffgemischen durchführbar. Als ein Anwendungsbeispiel wird die Analyse von BTX Gemischen vorgestellt, wobei eine Identifikation der unterschiedlichen Gaskomponenten und eine kontinuierliche Bestimmung des jeweiligen Stoffgehalts mit der geforderten Nachweisgrenze möglich ist [17].

#### 2.1.4 Bestimmung der Nachweisgrenze

Ein Maß für die Beschreibung eines Messsystems stellt die Nachweisgrenze (NWG, engl. limit of detection) dar. Diese ist sowohl stoffspezifisch als unter Umständen auch abhängig von der Zusammensetzung des Probengases, in dem sich dieser Stoff befindet. Die NWG kann als Stoffmenge, als Konzentration oder als Volumenanteil angegeben werden. Um verschiedene Verfahren vergleichen zu können ist es außerdem notwendig, die für das Erreichen der Nachweisgrenze erforderliche Messzeit aufzuführen.

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Nachweisgrenze definiert als der Stoffgehalt (bspw. die Konzentration oder der Volumenanteil) eines Analyten im Probengas, bei der die vom Offset bereinigte Amplitude des entsprechenden Sensorsignals, hier des entsprechenden Analytpeaks im Spektrum des IMS, der dreifachen Standardabweichung des Rauschens entspricht. Dabei sind Offset und Rauschen im Spektrum unter gleichen Bedingungen aber ohne Zugabe des entsprechenden Analyten zu ermitteln.

Häufig sind derartige Bedingungen experimentell nicht zugänglich, da die Bereitstellung definierter Konzentrationen in diesem Bereich nicht möglich ist. In diesem Fall wird die rechnerische Nachweisgrenze angegeben, die sich aus der Extrapolation geeigneter Messwerte ergibt. In Abbildung 1 ist beispielhaft eine Kennlinie zur Bestimmung der Nachweisgrenze dargestellt. Dabei sind die Amplituden des Analytpeaks bei verschiedenen Analytkonzentrationen aufgetragen und eine lineare Regression (ohne erzwungenen Nulldurchgang) vorgenommen worden (schwarze Linie). Es ist zu erkennen, dass die Amplituden für steigende Analytkonzentrationen vom linearen Verlauf abweichen. Diese Messwerte, die bereits eine beginnende Sättigung zeigen, werden bei der Regression nicht berücksichtigt. Die Nachweisgrenze ist die Konzentration (bzw. der Volumenanteil), bei der das Sensorsignal ohne Offset (blau, Ursprungsgerade mit Steigung  $m$ ) der dreifachen Standardabweichung des Rauschens ( $3 \cdot \sigma_{\text{Rauschen}}$ ) entspricht.

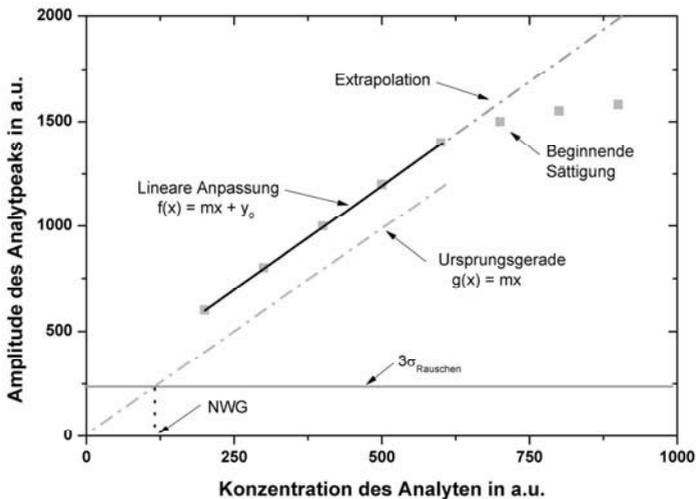


Abbildung 1: Bestimmung der Nachweisgrenze anhand der Sensorkennlinie.

Entspricht der Gehalt eines Analyten im Probengas exakt der jeweiligen Nachweisgrenze, so wird mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % ein Analytpeak mit signifikanter Amplitude im IMS detektiert. Dabei ist die Signifikanz dadurch gegeben, dass sich die Amplitude um den Faktor 3 aus dem mittleren Rauschen hervorhebt und es sich damit mit einer Wahrscheinlichkeit von 99,86 % um ein echtes Signal und nicht um einen Rauschwert handelt. Dabei wird von einem gleichverteilten Rauschen ausgegangen und davon, dass die Amplitude eines Analytpeaks stets positiv ist. Weiterhin wird bei obiger Betrachtung der Peak im Spektrum jeweils nur als ein Messwert angesehen, der entweder oberhalb oder unterhalb des Signifikanzniveaus ( $3 \cdot \sigma_{\text{Rauschen}}$ ) liegen kann. In der Realität besteht ein Peak bei geeigneter Abtastung jedoch aus mehreren Messwerten und es ist prinzipiell möglich, durch geeignete Datenverarbeitung die Detektionseigenschaften noch zu verbessern und beispielsweise den Anteil an Falsch-Positiven Detektionen zu verringern. Ein derartiges Verfahren ist jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Die Nachweisgrenze kann durch eine Mittelung des Signals verringert werden. Dabei ist die Standardabweichung des Rauschens umgekehrt proportional zur Wurzel der Anzahl der Mittelungen. Da die Mittelung ansonsten keine Auswirkungen auf die Kennlinie hat, ist die Nachweisgrenze somit proportional zur Wurzel des Kehrwerts der Anzahl der Mittelungen.

$$NWG \propto 1/\sqrt{\text{Anzahl der Mittelungen}}$$

2.8

### 2.1.5 Bereitstellung von Testgasgemischen

Für die Charakterisierung der in dieser Arbeit behandelten Messsysteme ist die Bereitstellung definierter Gasgemische notwendig. Diese basieren jeweils auf zuvor gereinigter Druckluft, denen die gewünschten organischen Spurengase zugegeben werden. Der hierbei verwendete Aufbau wird im Folgenden kurz vorgestellt und erfüllt folgende Funktionen:

- 1) Bereitstellung von getrockneter (1 ppm<sub>v</sub> Wasser) und von Kohlenwasserstoffen und Kohlendioxid gereinigter Luft.
- 2) Bereitstellung einstellbarer und definierter Konzentrationen unterschiedlicher Analyte. Der resultierende Volumenanteil soll im unteren ppb<sub>v</sub>-Bereich liegen.
- 3) Separate Anfeuchtung und kontinuierliche Bestimmung des erzielten absoluten Feuchtegehaltes. Dabei soll ein maximaler Partialdruck des Wassers knapp unterhalb des Sättigungsdampfdrucks (20 °C) erreicht werden können, d.h. nahezu 100% r.H. bei 20 °C.
- 4) Bereitstellung des Testgasgemisches mit einem konstanten Überdruck von wenigen mbar gegen Atmosphärendruck. Dadurch kann der Einfluss von Undichtigkeiten verringert werden. Weiterhin ermöglicht dies den Betrieb von Messsystemen, die über keine aktive Probenzufuhr (Pumpe) verfügen.
- 5) Vermeidung des Stoffaustauschs zwischen dem Testgas und der Umgebung.
- 6) Vermeidung großer Oberflächen, die für eine Adsorption, Absorption oder katalytische Reaktion der verwendeten Analyte zur Verfügung stehen. Weiterhin soll eine geeignete Durchmischung der unterschiedlichen Gasbestandteile an der Entnahmestelle gegeben sein.
- 7) Die Entnahme einiger 100 ml/min Testgas darf sich nicht auf die obigen Parameter auswirken.

Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau zur Bereitstellung von Testgasgemischen ist in vereinfachter Form in Abbildung 2 dargestellt. Durch einen Nullluft Generator (JAG, Model ZA350S) wird von Kohlenwasserstoffen und Kohlendioxid gereinigte und getrocknete Luft bereitgestellt. Diese wird zusätzlich gefiltert (Labclear, DGF-CX-5A-250) und durch ein Molekularsieb (Supelco, Molecular Sieve 5A Moisture Trap) geleitet, bevor sich der Aufbau in drei Gasströme aufteilt (1, 2, 3), die jeweils durch einen Massenflussregler (MFC1a, MFC2, MFC3) eingestellt werden. Ein Teil dieser Gasströme wird in der Mischstrecke wieder zusammengeführt und kann an der Entnahmestelle der Analyse zugeführt werden. Der Massenfluss wird in sccm (engl.: standard cubic centimeters per minute) angegeben. Das bedeutet, dass bei einem Massenfluss von 1 sccm die Masse des pro Minute durch den MFC geleiteten Gases (Luft und Spurengase) der Masse von einem Milliliter Luft bei Standardbedingungen (0°C und 1013 mbar) entspricht. Der Volumenstrom bei gegebenen Bedingungen wird mit Hilfe von Gleichung 2.5 berechnet.

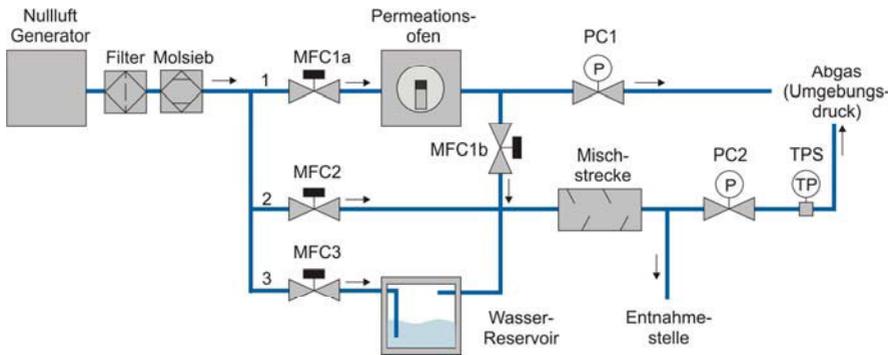


Abbildung 2: Schematischer Aufbau zur Bereitstellung von Testgasen mit einem Permeationsofen.

Ein konstanter Massenfluss (MFC1a, 600 sccm) des sauberen und trockenen Gases (1) wird durch einen Permeationsofen (VICI, Model 150) gleitet. Die Temperatur (35 °C) und der Druck (PC1,  $\Delta p = 500$  mbar) im Permeationsofen werden geregelt. Im Permeationsofen befinden sich sogenannte Permeationsröhrchen, die mit dem zu vermessenden Analyt gefüllt sind. Unter konstanten Bedingungen (Druck, Temperatur) gelangen geringe Mengen des Analyten mit einer konstanten Permeationsrate aus dem Permeationsröhrchen in den umgebenden Gasstrom. Als Permeationsröhrchen werden entweder Polyethylen-Pipetten (PE-Pipette, Carl Roth GmbH, #EA60.1) verwendet, die durch ein Verschmelzen des Halses verschlossen werden, oder Vials aus Glas (Omnilab, #5003632), auf die ein Deckel aus einem ausgestanzten Stück der PE-Pipette unterschiedlicher Dicke aufgesetzt wird. Das Gefäß wird zunächst mit dem Analyt befüllt und einige Stunden im Ofen aufbewahrt, bis davon auszugehen ist, dass sich eine konstante Permeationsrate durch das PE eingestellt hat und sich somit eine konstante Stoffmengenkonzentration  $c_1(X)$  des Analyten im nachfolgenden Gasstrom befindet [45]. Um diese zu bestimmen, wird das Permeationsgefäß nach dem Erreichen einer stationären Permeationsrate zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten gewogen. Anhand der Massenabnahme pro Zeit ( $\Delta m_x / \Delta t$ ), der molaren Masse  $M_x$  und dem durch MFC1a geleiteten Volumenstrom  $\dot{V}_{1a}$ , lässt sich  $c_1(X)$  berechnen:

$$c_1(X) = \frac{\Delta m_x}{\Delta t} \cdot (M_x \cdot \dot{V}_{1a})^{-1} \quad 2.9$$

Ein definierter Massenfluss (MFC1b, 0 bis 550 sccm) dieses Gases wird mit sauberer Luft vermischt (2 und 3 mit  $\dot{V}_2$  und  $\dot{V}_3$ ), wodurch sich nach der Mischstrecke eine entsprechend verdünnte Analytkonzentration  $c(X)$  an der Entnahmestelle einstellt.

$$c(X) = c_1(X) \cdot \frac{\dot{V}_{1b}}{\dot{V}_{1b} + \dot{V}_2 + \dot{V}_3} \quad 2.10$$

Die saubere Luft wird über MFC2 und MFC3 zugeführt, so dass der Gesamtmassenfluss durch die Mischstrecke 2000 sccm beträgt. Durch MFC3 wird der Teil (3) des Gases eingestellt, der vor der Mischstrecke durch eine Waschflasche mit Reinstwasser (Fluka, GC-Headspace tested) geleitet wird, wodurch sich der Wassergehalt an der Entnahmestelle erhöhen lässt. Der geringe Volumenstrom, der aufgrund der Verdunstung des Wassers entsteht, wird in der Bilanz der Volumenströme in Gleichung 2.10 nicht berücksichtigt. Der resultierende Wassergehalt wird hinter der Entnahmestelle durch einen Taupunktsensor (TPS, Xentaur, LPDT) aufgezeichnet. Für Wassergehalte mit r.H. > 1% bei 20°C ist das Sensorprinzip nicht mehr geeignet, so dass ausgehend von dem Mischungsverhältnis der Gasströme, ein errechneter Wert ermittelt wird. Dabei wird davon ausgegangen, dass die relative Feuchte nach der Waschflasche nahezu r.H. = 100% bei 20°C beträgt. Der Druck in der Mischstrecke und an der Entnahmestelle wird durch einen Druckregler (PC2, Bronkhorst) auf 5 mbar über dem Umgebungsdruck gehalten. Dadurch ist prinzipiell auch der Anschluss von nicht-selbstansaugenden Messsystemen möglich.

In Abbildung 2 ist der Übersicht halber nur ein Permeationsofen eingezeichnet, im realen Aufbau existieren mehrere identische Öfen mit jeweils eigenen Druckreglern und Massenflussreglern. Weiterhin setzt sich im realen Aufbau MFC1b aus zwei parallelen Massenflussreglern zusammen, die jeweils für unterschiedliche Flussbereiche ausgelegt sind (0 bis 50 sccm, 0 bis 500 sccm). Dadurch ist es möglich, einen großen Flussbereich von 0 bis 550 sccm abzudecken und gleichzeitig kleine Flüsse unter 50 sccm mit einer vergleichsweise hohen Präzision einzustellen.

## **2.2 Ionenmobilitätsspektrometrie**

In diesem Abschnitt sind die Grundzüge der Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) aufgeführt. Dabei bezieht sich die Abkürzung IMS sowohl auf das Verfahren, als auch auf das Messsystem (Ionenmobilitätsspektrometer). Ältere Bezeichnungen sind Plasma Chromatographie oder Ionenbeweglichkeitsspektrometrie. Im Folgenden wird zunächst auf die Ionenmobilität und deren theoretische Beschreibung eingegangen (Abschnitt 2.2.1). Weiterhin wird der grundsätzliche Aufbau eines IMS vorgestellt. In Abschnitt 2.2.2 wird anschließend detaillierter auf Driftröhren-IMS und deren wichtigsten Kenngrößen eingegangen.

### **2.2.1 Ionenmobilität**

Die IMS beruht auf der Bewegung von Ionen in Gasen, wenn sich diese in einem elektrischen Feld befinden. Für die vollständige (makroskopische) Beschreibung der Ionenbewegung müssen die Driftgeschwindigkeit der Ionen in einem von außen angelegten elektrischen Feld ( $E$ ), die Konvektion der Ionen zusammen mit den neutralen Gasmolekülen, die Diffusion und Abstoßungseffekte durch die Raumladung der Ionen berücksichtigt werden. Dabei ist die stoffspezifische Driftgeschwindigkeit die Grundlage für die Trennung verschiedener Substanzen in einem IMS. Diffusion und Abstoßungseffekte führen zu einer Zunahme der Unschärfe dieser

Trennung. Die Konvektion kann der Driftgeschwindigkeit additiv überlagert werden. In den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Driftröhren-IMS ist die Konvektion jedoch um Größenordnungen kleiner, als die Driftgeschwindigkeit und wird daher vernachlässigt.

Die makroskopische Bewegung der Ionen lässt sich folgendermaßen beschreiben: Die Ionen (Ladung  $q$ ) werden zunächst durch das elektrische Feld beschleunigt, bis sie mit einem neutralen Gasmolekül (Driftgas) kollidieren, wobei sich deren gerichtete Geschwindigkeit in eine statistisch verteilte Geschwindigkeitsverteilung umwandelt. Durch kontinuierliche Wiederholung dieses Prozesses stellt sich eine makroskopische, konstante Driftgeschwindigkeit ( $v_d$ ) der Ionen proportional zum elektrischen Feld  $E$  ein:

$$\vec{v}_d = K \cdot \vec{E} \cdot \frac{q}{|q|} \quad 2.11$$

Dabei ist  $K$  die Ionenmobilität, welche molekulspezifisch ist und daher für die Separation von Gasgemischen und unter Umständen auch für die Identifikation von Substanzen verwendet werden kann. Die Ionenmobilität ist von weiteren Eigenschaften, wie Druck  $p$ , Temperatur  $T$ , Feldstärke oder Zusammensetzung des neutralen Driftgases abhängig (siehe Abschnitt 2.2.1.1).

Neben dem äußeren elektrischen Feld, welches zu einer gerichteten makroskopischen Bewegung einer Ionenverteilung führt, führt die Abstoßung gleichnamiger Ladungsträger, sowie die Diffusion aufgrund des Konzentrationsgradienten  $\vec{\nabla}(c)$  der Ionen, zur Verbreiterung einer anfänglich räumlich begrenzten Ionenverteilung. Dabei ist der diffusive Ionenstrom durch eine Oberfläche  $\vec{j}$  gemäß des Fick'schen Gesetzes proportional zum Diffusionskoeffizienten  $D$ :

$$\vec{j} = -D \vec{\nabla}(c) \quad 2.12$$

Der Einfluss der Raumladungsdichte ist proportional zur Ionenmobilität und kann beispielsweise im Rahmen einer numerischen Simulation für eine gegebene Ladungsverteilung berechnet werden [46]. Für geringe Feldstärken gilt die Nernst-Einstein-Beziehung (auch Nernst-Townsend-Einstein-Beziehung genannt) die einen Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten ( $D$ ) des Ions und dessen Ionenmobilität herstellt:

$$K = \frac{q \cdot D}{k_B \cdot T} \quad 2.13$$

Dabei ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur des Driftgases. Eine Zunahme des Diffusionskoeffizienten ist demnach mit einer entsprechenden Zunahme der Ionenmobilität verknüpft.

Die molekulare und makroskopische Bewegung von Ionen in elektrischen Feldern ist in Abbildung 3 dargestellt.

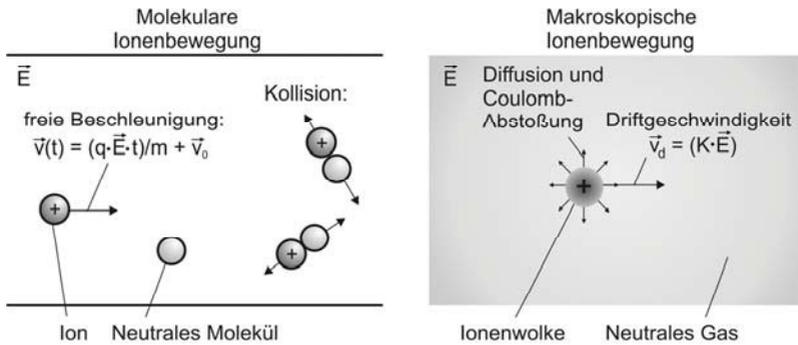


Abbildung 3: Molekulare und makroskopische Ionenbewegung im elektrischen Feld.

### 2.2.1.1 Theoretische Beschreibung der Ionenmobilität

Eine erste theoretische Beschreibung der Ionenmobilität wurde bereits 1905 von Langevin durchgeführt [47]. Diese wurde 1958 von Mason und Schamp [48] fortgeführt und unter anderem von McDaniel [49] sowie Revercomb und Mason [50] erweitert. Der grundlegende Ansatz ist dabei durch Gleichung 2.14 gegeben:

$$K = \frac{3q}{16N} \cdot \left( \frac{1}{m_{\text{Ion}}} + \frac{1}{m_{\text{Drift}}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \frac{2\pi}{k_B \cdot T_{\text{eff}}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1 + \alpha}{\sigma(T_{\text{eff}})} \quad 2.14$$

Dabei ist  $N$  die Teilchenzahldichte der Driftgasmoleküle,  $m_{\text{Drift}}$  die Masse der Driftgasmoleküle,  $m_{\text{Ion}}$  die Masse der Ionen,  $T_{\text{eff}}$  die effektive Temperatur der Ionen,  $\sigma$  der Stoßquerschnitt zwischen Ion und Driftgasmolekül und  $\alpha$  ein Korrekturterm. Die effektive Temperatur berücksichtigt sowohl die thermische Energie als auch die zusätzliche Energie aufgrund der Beschleunigung der Ionen im elektrischen Feld [51]:

$$T_{\text{eff}} = T + (m_{\text{Drift}} \cdot v_d^2) \cdot (1 + \beta) / k_B \quad 2.15$$

Dabei stellt  $\beta$  einen Korrekturterm dar.

Ist die zwischen zwei Stößen im elektrischen Feld aufgenommene kinetische Energie der Ionen deutlich geringer als die thermische Energie der Gasmoleküle (ca. 0,025 eV bei Raumtemperatur), so ist die Temperatur  $T$  der Driftgasmoleküle ungefähr gleich der effektiven Ionentemperatur. Diese „low field“-Bedingung lässt sich folgendermaßen umschreiben [7]:

$$E/N \ll \frac{k_B \cdot T \cdot \sigma}{q} \cdot \left( \frac{m_{\text{Ion}}}{m_{\text{Drift}}} + \frac{m_{\text{Drift}}}{m_{\text{Ion}}} \right)^{-1} \quad 2.16$$

Der Quotient aus elektrischer Feldstärke und Teilchenzahldichte wird als reduzierte Feldstärke bezeichnet. Diese wird in dieser Arbeit in der Einheit Townsend (Td) angegeben (1 Td =

$10^{-17} \text{ V cm}^2$ ). Sie ist, wie die effektive Ionentemperatur, ein Maß für die kinetische Energie, die ein Ion zwischen zwei Stößen mit Neutralteilchen durch die Beschleunigung im elektrischen Feld aufnehmen kann. Eine Steigerung der reduzierten Feldstärke führt zu einer Zunahme der effektiven Ionentemperatur.

In konventionellen Driftröhren-IMS ist die reduzierte Feldstärke gering genug, um diese Bedingung zu erfüllen, und Gleichung 2.14 kann unter der Annahme, dass die Masse der Ionen deutlich größer als die Masse der Driftgasmoleküle ist, vereinfacht werden.

$$K \approx \frac{3q}{16N} \left( \frac{2\pi}{m_{\text{Ion}} \cdot k_B \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{\sigma} \quad 2.17$$

Es ist zu erkennen, dass die inverse Ionenmobilität  $K^{-1}$  ungefähr proportional zur Wurzel der Ionenmasse, der Teilchenzahldichte und dem Stoßquerschnitt ist. Die Ionenmobilität hängt somit von zwei molekülspezifischen Faktoren ab:

- 1) Mit zunehmender Ionenmasse nimmt die Ionenmobilität ab. Beispielsweise können Substanzen aus einer homologen Reihe nach der Ionenmobilität getrennt werden, wobei sich die Proportionalität zur Wurzel der inversen Ionenmasse widerspiegelt.
- 2) Mit zunehmendem Stoßquerschnitt nimmt die Ionenmobilität ab. Der Stoßquerschnitt hängt dabei unter anderem vom geometrischen Aufbau des Ions ab. Anders als in einem Massenspektrometer können demnach Isomere in einem IMS voneinander separiert werden, weshalb kombinierte IMS-MS Messsysteme [52] beispielsweise für die Analyse isomerer Biomoleküle eingesetzt werden [53]. Der Stoßquerschnitt kann ebenfalls durch an das Ion gebundene Liganden (häufig Wasser) beeinflusst werden. Für die Berechnung des Stoßquerschnittes gibt es verschiedene Ansätze [50], die auf der Beschreibung des Potentialverlaufs beruhen, über das die beiden Stoßpartner miteinander wechselwirken. Im Hartschalenmodell werden die Stoßpartner als feste Kugeln mit definierten Stoßradien angenommen. Weitere Modelle berücksichtigen attraktive Dipol-Wechselwirkungen oder induzierte Dipole. Der Stoßquerschnitt ist abhängig von der kinetischen Schwerpunktsenergie der Stoßpartner und damit von der effektiven Temperatur. Eine Aufteilung der effektiven Ionentemperaturen in die Anteile parallel und orthogonal zum elektrischen Feld ist ebenfalls möglich [54].

Es ist zu beachten, dass aufgrund der kontinuierlichen Assoziation und Dissoziation von Molekülen (hauptsächlich Wasser) an das Ion, die Ionenmasse und der Wirkungsquerschnitt nicht zwangsläufig konstant sind und daher nur die mittlere Ionenmasse und der mittlere Wirkungsquerschnitt zu betrachten sind. Wie sehr diese Effekte ausgeprägt sind, hängt von dem Analyt, der genauen Zusammensetzung des Driftgases und von der reduzierten Feldstärke ab.

Sind sowohl die Feldstärke, als auch die Zusammensetzung des Driftgases konstant, so wird häufig die reduzierte Ionenmobilität ( $K_0$ ) verwendet, welche die aus der idealen Gasgleichung bekannte Abhängigkeit der Teilchenzahldichte  $N$  von Druck und Temperatur berücksichtigt ( $T_0 = 273 \text{ K}$ ,  $p_0 = 1013 \text{ mbar}$ ):

$$K_0 = K \left( \frac{p}{p_0} \right) \left( \frac{T_0}{T} \right) \quad 2.18$$

Dabei ist zu beachten, dass weitere Abhängigkeiten von der effektiven Temperatur oder der Zusammensetzung des Driftgases (siehe Abschnitt 2.3.7) weiterhin bestehen [51]. Beim Vergleich verschiedener Literaturwerte müssen daher die genauen Messbedingungen berücksichtigt werden. Die Werte für die reduzierten Mobilitäten gasförmiger Substanzen bei geringen elektrischen Feldstärken ( $T \approx T_{\text{eff}}$ ) und Temperaturen um  $220 \text{ °C}$  in Luft liegen im Bereich von  $0,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  bis  $3,4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [55].

Die Driftgeschwindigkeit lässt sich folgendermaßen durch die reduzierte Ionenmobilität ausdrücken:

$$v_d = K_0 \left( \frac{p_0}{p} \right) \left( \frac{T}{T_0} \right) E = K_0 \cdot N_0 \left( \frac{E}{N} \right) \quad 2.19$$

Aus Gleichung 2.15 und 2.19 ist ersichtlich, dass die effektive Temperatur der Ionen bei konstanter Gastemperatur nur noch von der reduzierten Feldstärke abhängt.

$$T_{\text{eff}} = T + (m_{\text{Drift}} \cdot K_0^2 \cdot N_0^2 \cdot \left( \frac{E}{N} \right)^2) \cdot (1 + \beta) / k_B \quad 2.20$$

Die Abhängigkeit der Ionenmobilität von der effektiven Ionentemperatur (Gleichung 2.14) lässt sich somit alternativ auch als Funktion der reduzierten Feldstärke darstellen. Diese kann auch durch eine Parametrisierung beschrieben werden [56].

$$K(E/N) = K(0) \cdot \left( 1 + \alpha_2 \left( \frac{E}{N} \right)^2 + \alpha_4 \left( \frac{E}{N} \right)^4 + \dots \right) \quad 2.21$$

Dabei dürfen nur gerade Exponenten existieren, da die Ionenmobilität nicht vom Vorzeichen der reduzierten Feldstärke abhängig ist. Die Ionenmobilität bei verschwindender reduzierter Feldstärke  $K(0)$  ist nicht zu verwechseln mit der reduzierten Ionenmobilität  $K_0$ . Die Funktion  $1 + \alpha(E/N)$  fasst das gesamte Polynom zusammen.

$$K(E/N) = K(0) \cdot (1 + \alpha(E/N)) \quad 2.22$$

Die Abhängigkeit von der effektiven Temperatur kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$1 + \alpha(E/N) = \frac{\sigma(T)}{\sigma(T_{\text{eff}})} \cdot \left(\frac{T}{T_{\text{eff}}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.23$$

Eine Steigerung der reduzierten Feldstärke bzw. eine Steigerung der effektiven Iontemperatur kann demnach sowohl zu einer Abnahme, als auch zu einer Zunahme der Ionenmobilität führen. Dieser Effekt ist abhängig von der genauen Zusammensetzung des Driftgases, da diese den molekularen Stoßquerschnitt und dessen Abhängigkeit von der effektiven Iontemperatur beeinflusst.

Da in konventionellen Driftröhren-IMS die effektive Iontemperatur ungefähr der Driftgastemperatur entspricht, ist der Effekt der effektiven Iontemperatur bzw. der reduzierten Feldstärke auf die Ionenmobilität dort sehr gering. Er lässt sich aber in anderen IMS Bauformen, die mit Wechselfeldern betrieben werden und dadurch deutlich höhere reduzierte Feldstärken erreichen, beobachten.

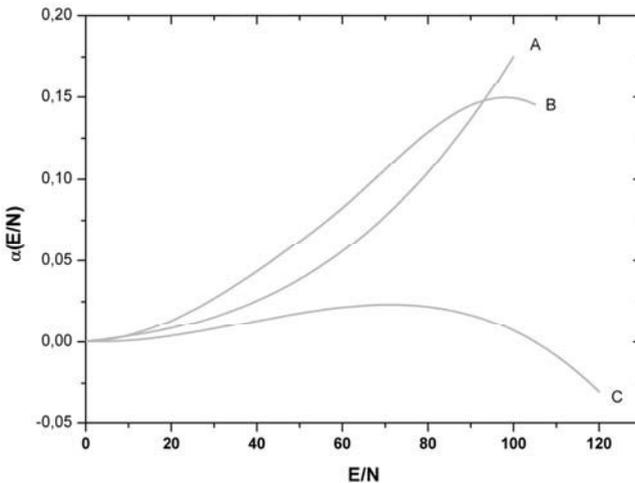


Abbildung 4: Darstellung der Funktion  $\alpha(E/N)$  für verschiedene Ionen. Die Verläufe sind aus der Literatur [57] entnommen ( $p \approx p_0$ ,  $T \approx T_0$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10^{-2}$  mbar). Für geringe reduzierte Feldstärken ( $E/N$ ) ist per Definition der Funktionswert für alle Substanzen  $\alpha = 0$ . Abgebildet sind (A) protonen-gebundene Wassercluster ( $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ), (B) Chloridanionen ( $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ) und (C) deprotonierte Dinitrotoluolanionen ((DNT-H)). Es ist zu erkennen, dass eine Steigerung der reduzierten Feldstärke je nach Substanz sowohl zu einer Zunahme von  $\alpha(E/N)$  führen kann, als auch zu einer Abnahme.

In Abbildung 4 sind beispielhafte Verläufe von  $\alpha(E/N)$  mit zunehmendem  $E/N$  für verschiedene Ionen gezeigt [57]. Dabei handelt es sich um (A) protonen-gebundene Wassercluster ( $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ), (B) Chloridanionen ( $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ) und (C) deprotonierte Dinitrotoluolanionen ((DNT-H)). Für die

protonengebundenen Wassercluster ist eine deutliche Zunahme von  $\alpha(E/N)$  mit steigendem  $E/N$  zu erkennen. Dies ist bedingt durch die Abspaltung von Wassermolekülen (siehe auch Abschnitt 2.3.7) und der damit verbundenen Abnahme der Ionenmasse und des Wirkungsquerschnitts. Dieser Effekt ist für die Chloridionen nur bis ungefähr  $E/N = 90$  Td ausgeprägt. Für die deprotonierten Dinitrotoluolionen überwiegt die Proportionalität von  $\alpha$  zu  $(\sqrt{T/T_{\text{eff}}} - 1)$ . Die abgebildeten Funktionen  $\alpha(E/N)$  sind stetig. Eine Diskontinuität wäre ein Indiz für eine Transformation des Ions bei einer bestimmten reduzierten Feldstärke, beispielsweise aufgrund einer chemischen Reaktion oder einer Fragmentierung. Die Funktionswerte liegen zwischen  $-0,05 < \alpha(E/N) < 0,3$  [57].

### 2.2.1.2 Grundsätzliche IMS Bauformen

Die ersten wissenschaftlichen Publikationen über Anwendungen der IMS zur Gasanalyse wurden zu Beginn der 1970er Jahre von Karasek und Cohen [58,59] veröffentlicht. Aus dieser Zeit stammen auch die ersten Patente auf diesem Gebiet von Caroll, Cohen und Wernlund [60,61]. Es gibt verschiedene Bauformen von IMS, die sich jeweils für bestimmte Anwendungsbereiche eignen. Allen gemeinsam ist, dass die zu analysierenden Substanzen zunächst in die Gasphase gebracht und ionisiert werden (siehe Abbildung 5). Dies kann sowohl durch eine chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI, siehe auch 2.3), Photoionisation (VUV) oder durch eine Elektrosprayionisation (ESI) erfolgen. Die Zugabe der zu analysierenden Substanzen erfolgt dabei entweder nach einer vorgeschalteten Vortrennung durch einen Gaschromatographen (GC) [62], einen Flüssigkeitschromatographen (LC), einen Membraneinlass [63] oder durch einen direkten Probeneinlass. In allen konventionellen IMS-Bauformen ist ein direkter Probeneinlass jedoch mit konkurrierenden Ionisationsprozessen verbunden (siehe Abschnitt 2.3.8), so dass sich dessen Anwendung auf die Detektion einiger hochprotonenaffinen Stoffklassen oder die Analyse von Einzelsubstanzen beschränkt.

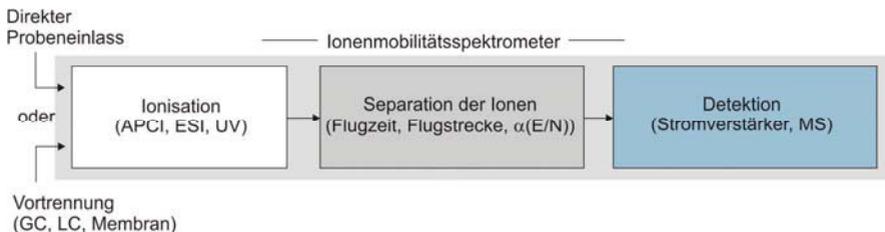


Abbildung 5: Prinzipieller Aufbau eines Ionenmobilitätsspektrometers (IMS).

Die Ionen verschiedener Substanzen werden aufgrund ihrer unterschiedlichen Ionenmobilitäten oder ihrer unterschiedlichen  $\alpha(E/N)$ -Werten voneinander separiert und anschließend detektiert. Eine Trennung kann dabei grundsätzlich nach drei Verfahren erfolgen, wobei auch Kombinationen oder Modifikationen der Verfahren möglich sind.

### 1) *Zeitliche Trennverfahren*

Verschiedene Ionen benötigen für das Durchqueren einer festen Driftstrecke im elektrischen Feld unterschiedliche Flugzeiten. Liegen diese Flugzeiten weit genug auseinander, können die Ionen verschiedener Substanzen separat detektiert werden. (Beispiel: Driftröhren-IMS, [64])

### 2) *Räumliche Trennverfahren*

Die Ionen werden mit Hilfe eines Driftgases durch einen Driftraum transportiert, in dem ein elektrisches Feld orthogonal zur Driftgasrichtung angelegt ist. Die Entfernung, die diese Ionen im Feld zurücklegen, bevor sie eine bestimmte orthogonale Ablenkung erfahren und detektiert werden, hängt von der Ionenmobilität ab. (Beispiel: Aspirations-IMS, [65])

### 3) *Ionenfilter*

Die Ionen werden mit Hilfe eines Driftgases durch ein asymmetrisches Wechselfeld mit Gleichanteil transportiert. Die Feldstärken sind dabei so hoch, dass diese eine deutliche Veränderung der Ionenmobilität zur Folge haben. Nur die Ionen, bei denen sich die aufgrund der Driftgeschwindigkeit zurückgelegten Strecken über eine Periodendauer des Wechselfeldes kompensieren, gelangen zum Detektor. Alle anderen Ionen werden an den anderen Oberflächen entladen. (Beispiel: Field Asymmetric IMS, [66])

Um bei der Separation der Ionen konstante und vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, müssen sowohl die Temperatur, als auch der Druck und die genaue Zusammensetzung des Driftgases (Feuchtigkeit) kontrolliert werden. Die Detektion der Ionen erfolgt entweder durch eine Messung des auf einen metallischen Detektor treffenden Ionenstroms mit einem geeignet schnellen und möglichst rauscharmen Stromverstärker oder mit einem Massenspektrometer (MS).

Dabei stellt das Massenspektrometer ein zusätzliches Trennverfahren dar, welches seinerseits verschiedene Bauformen aufweist [67]. Die Kopplung von IMS und MS ist insbesondere für die Identifikation von im IMS getrennten Ionen anhand ihres Massenspektrums sinnvoll und wurde bereits 1970 von Karasek beschrieben [59].

Je nach ggf. verwendeter Vortrennung, Trennverfahren und Detektionsverfahren können die Messergebnisse einer Analyse mit einem IMS in unterschiedlicher Weise dargestellt werden. Das Spektrum eines Driftröhren-IMS lässt sich als Ionenstrom über der Flugzeit oder der daraus berechneten Mobilität auftragen. Bei einem GC-Driftröhren-IMS wird üblicherweise eine zweidimensionale Darstellung gewählt, bei der Flugzeit oder Ionenmobilität auf der einen Achse und GC-Retentionszeit auf der anderen Achse aufgetragen sind. Die Ionenstromstärke wird dabei als Farb- oder Höheninformation dargestellt. Bei einem Field Asymmetric IMS wird häufig eine ähnliche Darstellung gewählt, wobei die Achsen durch  $\alpha(E/N)$  und durch den Gleichanteil des Wechselfeldes (Kompensationsfeld) gebildet werden.

## 2.2.2 Driftröhren-IMS

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Driftröhren-IMS Verfahren angewendet, welches im Folgenden daher genauer vorgestellt wird. Der grundsätzliche Aufbau derartiger IMS besteht aus einem Ionisationsraum, einem Driftraum und einem Detektor und ist in Abbildung 6 dargestellt.

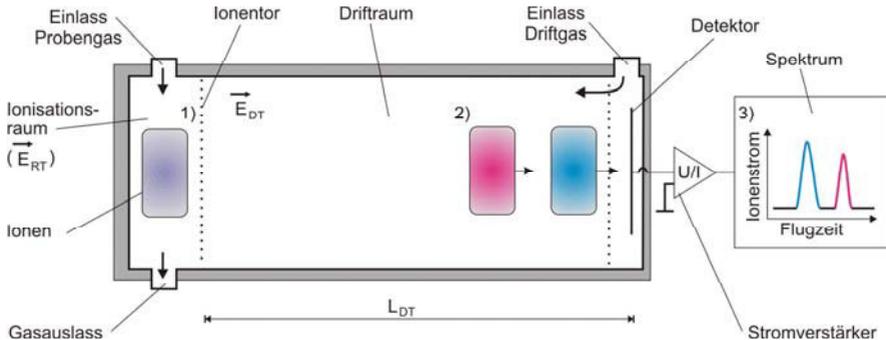


Abbildung 6: Prinzipieller Aufbau eines Driftröhren-Ionenmobilitätsspektrometers. Die Hauptkomponenten sind der Ionisationsraum, der Driftraum und der Detektor. Ein zeitlich begrenztes Ionenpaket gelangt durch das Ionentor in den Driftraum. Dort liegt ein konstantes elektrisches Feld  $E_{DT}$  an, durch das die Ionen in Richtung des Detektors transportiert werden. Ionen mit unterschiedlichen Mobilitäten werden dabei voneinander separiert (2). Sie gelangen zu unterschiedlichen Zeiten auf den Detektor und führen dort zu einem zeitabhängigen Ionenstrom (3).

Das Probengas wird zunächst in den Ionisationsraum geleitet (1) und dort ionisiert (siehe auch Abschnitt 2.3). Zur Bestimmung der Ionenmobilität wird dann ein zeitlich definiertes Ionenpaket in den Driftraum injiziert. Hierfür können verschiedene Verfahren angewendet werden:

### 1) Gepulstes Ionentor

Aus einem kontinuierlich erzeugten Ionenstrom kann ein zeitlich definiertes Ionenpaket durch die Verwendung eines gepulsten Ionentores ausgeschnitten werden. Dabei befindet sich im Ionisationsraum ein konstantes elektrisches Feld  $E_{RT}$ , durch das die Ionen in Richtung des Ionentores transportiert werden. Das Ionentor besteht aus mehreren Gitter- oder Streifenelektroden. Im geschlossenen Zustand ist das Potential dieser Elektroden so geschaltet, dass die Ionen auf die Gitterelektrode beschleunigt werden und sich dort entladen. Es gelangen keine Ionen in den Driftraum. Im geöffneten Zustand, ist der Feldverlauf im Ionentor derart, dass die Ionen in den Driftraum gelangen können. Bekannte Bauformen für Ionentore gehen auf Bradbury und Nielsen [68] oder auf Tyndall [69] zurück. Das in Kapitel 4 beschriebene IMS wird mit einer weiteren Bauform des Ionentores betrieben, worauf in Abschnitt 4.1 detaillierter eingegangen wird. Ein Vorteil des gepulsten Ionentores ist es, dass prinzipiell auch eine beliebige Modulation des Ionenstromes

möglich ist. Durch geeignete Demodulation des detektierten Ionenstromes kann die Sensitivität der IMS weiter gesteigert werden. Ein Beispiel hierfür ist die Hadamard Transformation [70]. Jede Art von Ionentor führt üblicherweise zu Verlusten, da diese selbst im geöffneten Zustand nicht vollständig transparent für den Ionenstrom sind.

### 2) Gepulstes Injektionsfeld

Die Ionen können durch Variation des elektrischen Feldes  $E_{RT}(t)$  im Ionisationsraum in den Driftraum injiziert werden. Für die Injektion wird  $E_{RT}(t)$  so geschaltet, dass die Ionen in den Driftraum transportiert werden. Als Ionentor zwischen dem Ionisationsraum und dem Driftraum wird eine einzelne Gitter- oder Streifenelektrode verwendet. Ein gepulstes Injektionsfeld eignet sich besonders für baukleine, hochauflösende IMS [71] und wird daher in dem in Kapitel 3 verwendeten GC-IMS verwendet.

### 3) Gepulste Ionisationsquellen

Eine zeitlich gepulste Ionisationsquellen kann mit einem konstanten Injektionsfeld ohne zusätzliches schaltbares Ionentor eingesetzt werden. Die zeitliche Variation des Ionenstroms erfolgt dann direkt durch die Ionisationsquelle. Zu den gepulsten Ionisationsquellen gehören unter anderem gepulste Elektronenstrahler [72], gepulste Lasern oder gepulste Koronaentladungen.

Im Driftraum (Länge  $L_{DT}$ ) des IMS liegt ein konstantes und möglichst homogenes elektrisches Feld  $E_{DT}$  an, durch welches die Ionen in Richtung des Detektors transportiert werden. Dies wird durch den Einsatz ringförmiger Elektroden erreicht. Der Driftraum wird mit einem Driftgas gespült, um diesen frei von Kontaminationen zu halten. Der Einfluss dieser Gasströmung auf die Geschwindigkeit der Ionen kann allerdings vernachlässigt werden und die Driftgeschwindigkeit  $v_d$  der Ionen ergibt sich gemäß Gleichung 2.11.

Ionen mit unterschiedlichen Ionenmobilitäten werden im Driftraum voneinander separiert [(2) in Abbildung 6]. Sie treffen nacheinander auf den Detektor und führen dort jeweils zu einem Strompuls, der geeignet verstärkt und als Spektrum dargestellt wird [(3) in Abbildung 6]. Die Ionenmobilität errechnet sich anhand der Flugzeit  $t_d$  zwischen Injektion und Detektion:

$$K = \frac{L_{DT}}{t_d \cdot E_{DT}} \quad 2.24$$

Dabei werden folgende Annahmen getroffen:

- 1) Die Zeit, die für den Transfer der Ionen aus dem Ionisationsraum durch das Ionentor nötig ist, wird vernachlässigt.
- 2) Abweichungen vom idealen Feldverlauf aufgrund der endlichen Abmessungen der Elektroden oder möglicher Aufladungseffekte werden vernachlässigt.

- 3) Zwischen Driftraum und Detektor befindet sich eine Gitterelektrode (Aperturgitter), deren Aufgabe es ist, eine durch die sich nähernden Ionen verursachte Spiegelladung auf dem Detektor abzuschirmen. Die elektrische Feldstärke zwischen diesem Gitter und dem Detektor kann höher sein, als die im Rest des Driftraumes. Aufgrund des geringen Abstands und der vergleichsweise geringen Aufenthaltsdauer der Ionen in diesem Bereich wird dieser Einfluss vernachlässigt.
- 4) Es wird von einem idealen Verstärker und einer idealen Datenerfassung ausgegangen, so dass die gemessene Flugzeit und die wahre Flugzeit übereinstimmen. Um dies zu erreichen, ist es notwendig, dass die Bandbreite des Verstärkers und die Bandbreite sowie die Abtastrate der Datenerfassung höher sind, als die des wahren Ionenstroms.

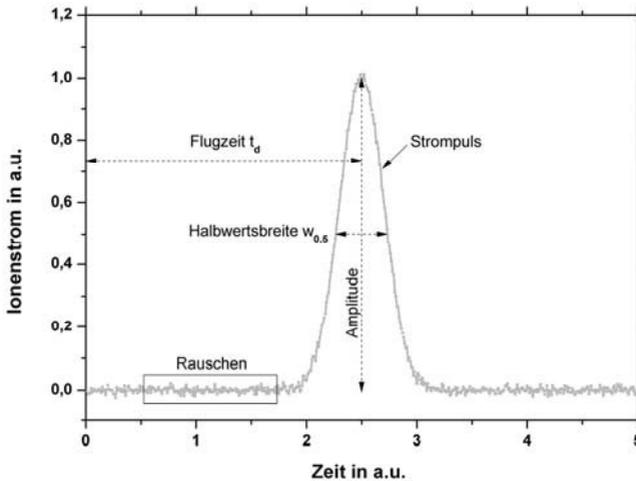


Abbildung 7: Typisches Flugzeitspektrum in einem IMS.

Ein typisches Spektrum eines Driftröhren-IMS ist in Abbildung 7 gezeigt. Aufgrund von Diffusion und Abstoßeffekten kommt es zu einer Verbreiterung des Ionenpaketes im Flug. Hinzu kommt die initiale Breite  $w_{\text{init}}$  des injizierten Ionenpaketes. Dadurch ergibt sich anstelle einer diskreten Flugzeit idealerweise eine Normalverteilung der Flugzeiten um den Mittelwert  $t_d$ . Eine eindeutige Unterscheidung von zwei Ionensorten mit ähnlicher Mobilität ist daher nicht immer möglich. Ein Maß für die analytische Leistungsfähigkeit eines IMS ist das Auflösungsvermögen  $R_p$  (engl.: resolving power). Es ist definiert als Quotient aus Flugzeit  $t_d$  und der zeitlichen Breite des Peaks bei halber Amplitude  $w_{0,5}$  [7].

$$R_p = \frac{t_d}{w_{0,5}} \quad 2.25$$

Je höher das Auflösungsvermögen eines IMS, umso besser können die Signale (Peaks) von Ionen mit unterschiedlichen Mobilitäten voneinander getrennt werden. In Abbildung 8 sind die Signale zweier Ionensorten (A: blau, B: grau) sowie die daraus resultierenden Summensignale (schwarz) für zwei verschiedene Auflösungsvermögen dargestellt. Die Mobilitäten von A und B unterscheiden sich dabei um 2 % ( $K_A/K_B = t_{d,B}/t_{d,A} = 1,02$ ); die Signale haben jeweils die gleiche Amplitude. Bei einem Auflösungsvermögen von  $R_p = 100$  ist die Basislinie zwischen den beiden Peaks im Summensignal bereits um 13,4 % angehoben. Eine Unterscheidung der Peaks ist jedoch möglich und individuelle Flugzeiten bzw. Mobilitäten können für A und B bestimmt werden. Bei einem geringeren Auflösungsvermögen von  $R_p = 20$  (Ausschnitt) ist hingegen keine Trennung mehr möglich. Sind die Amplituden der beiden Peaks nicht gleich, so ist eine Unterscheidung prinzipiell schlechter möglich, als bei gleichen Amplituden.

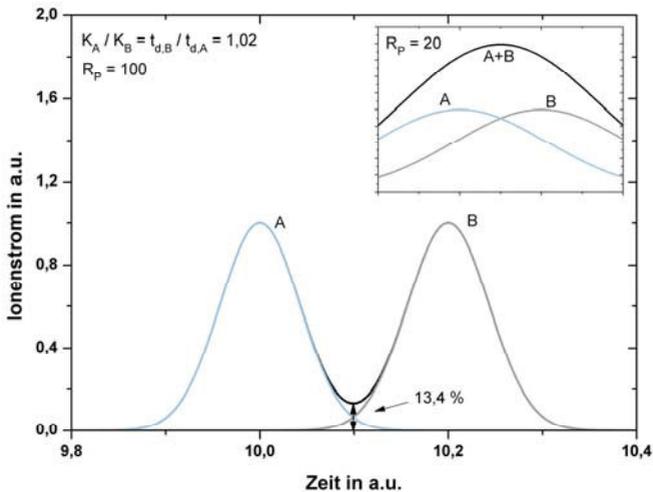


Abbildung 8: Gleichzeitige Detektion von zwei Ionensorten (A,B). Dargestellt sind die Einzelsignale (blau, grau) sowie das Summensignal (schwarz). Die Ionensorten unterscheiden sich in ihrer Mobilität um 2 % ( $K_A/K_B = t_{d,B}/t_{d,A} = 1,02$ ). Bei einem Auflösungsvermögen von  $R_p = 100$  ist die Erhöhung der Basislinie zwischen den beiden gleich hohen Peaks 13,4 %. Bei einem geringeren Auflösungsvermögen von  $R_p = 20$  (Ausschnitt) ist keine klare Unterscheidung zwischen den Peaks im Summensignal mehr zu erkennen.

Portable und handgehaltene IMS haben ein Auflösungsvermögen im Bereich von  $R_p = 10$ . Leistungsfähigere portable Desktopgeräte erreichen bis  $R_p = 80$ . Kompakte hochauflösende IMS mit einem Auflösungsvermögen von annähernd  $R_p = 250$  sind bisher nur aus der Forschung bekannt [73].

In der Literatur ist eine umfangreiche Beschreibung des theoretischen Auflösungsvermögens von Driftröhren-IMS gegeben [64,74–76]. Es ist unter anderem abhängig von der Länge der Driftstrecke, der Temperatur, dem Druck, den Feldstärken, der Raumladungsdichte der Ionenwolke im Driftraum, den Feldinhomogenitäten, den Verstärkerparametern und der initialen zeitlichen Breite des Ionenpaketes bei der Injektion in den Driftraum. Generell lässt sich festhalten, dass das maximale Auflösungsvermögen  $R_{p,max}$  bei idealen Messparametern mit zunehmendem Druck und zunehmender Driftstrecke zunimmt [77]:

$$R_{p,max} \sim \sqrt[3]{\frac{L_{DT}^2 \cdot p}{w_{init}}} \quad 2.26$$

Daher werden hochauflösende IMS üblicherweise bei Atmosphärendruck oder ggf. sogar bei Überdruck betrieben und besitzen teilweise Driftstrecken von über 100 cm. Im Rahmen dieser Arbeit wird in Kapitel 4 ein Driftröhren-IMS entwickelt, welches bei einem Druck von ca. 20 mbar betrieben wird, um damit hohe reduzierte Feldstärken ( $E/N$ ) zu erreichen. In Kombination mit Gleichung 2.26 stellt es eine besondere Herausforderung dar, die durch den Betrieb bei verringertem Druck gegebenen Vorteile mit einem Auflösungsvermögen zu kombinieren, welches für die Analyse der gegebenen Gasgemische ausreichend ist.

## 2.2.3 IMS-Kopplungen

Die Ionenmobilitätsspektrometrie wird häufig in Kombination mit anderen analytischen Verfahren angewendet. Die häufigsten Kombinationen, die im Rahmen dieser Arbeit auch eingesetzt werden, stellen dabei die Kopplung an einen Gaschromatographen (GC-IMS) und die (strömungstechnische) Kopplung an ein Massenspektrometer (IMS-MS) dar. Die grundsätzlichen Funktionsweisen dieser analytischen Verfahren sind daher in den folgenden beiden Abschnitten aufgeführt.

### 2.2.3.1 GC-IMS

Die Gaschromatographie (GC) stellt ein physikalisch-chemisches Trennverfahren dar. Für eine Stofftrennung wird ein begrenztes Volumen (Probenvolumen) des zu untersuchenden Gasgemisches zusammen mit einem Trägergas (mobile Phase) durch eine Kapillare (auch als GC-Säule bezeichnet) geleitet, in der sich die stationäre Phase befindet. Als stationäre Phasen werden dabei häufig Siloxan-Verbindungen verwendet, die einen dünnen Film auf der Innenseite der Kapillare bilden (WCOT, engl. wall coated open tubular column). Je nach genauer Zusammensetzung der stationären Phase, verlängert sich die Verweilzeit der Gasmoleküle in der Kapillare mit steigendem Siedepunkt oder mit steigender Polarität der Substanz. Bei der Wahl geeigneter Betriebsparameter, wie Temperatur, Probenmenge, Trägergas, Strömungsgeschwindigkeit und stationärer Phase, verlassen die einzelnen Substanzen zeitlich

voneinander getrennt die Kapillare. Die GC führt somit nur zu einer zeitlichen Separation und muss mit einem entsprechenden Detektionsverfahren kombiniert werden. Einige gängige Detektoren stellen Wärmeleitdetektoren (TCD), Elektroneneinfangdetektoren (ECD), Flammenionisationsdetektoren (FID), IMS oder MS dar. Diese unterscheiden sich hinsichtlich der nachweisbaren Substanzen, dem nutzbaren Konzentrationsbereich sowie dem notwendigen instrumentellen Aufwand. Der Einsatz eines IMS oder MS bietet außerdem die Möglichkeit der separaten Aufnahme eines Ionenmobilitätsspektrums oder Massenspektrums der getrennten Substanzen.

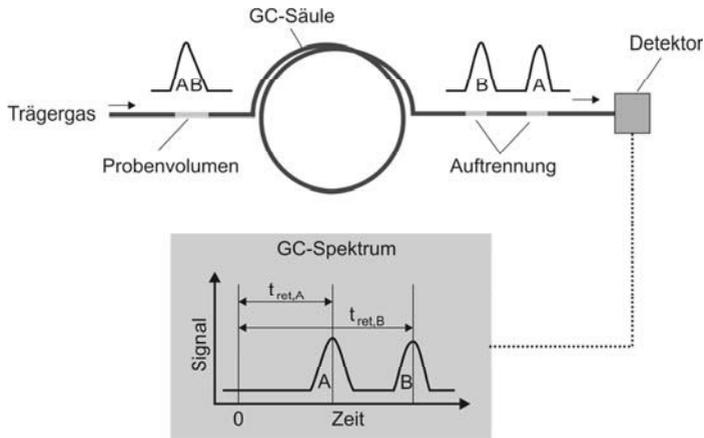


Abbildung 9: Stoffseparation mit einem Gaschromatographen.

In Abbildung 9 ist eine schematische Darstellung der Stoffseparation mit einem GC dargestellt. In dem Probenvolumen befinden sich zwei Substanzen (A, B). Diese werden mit dem Trärgas durch die GC-Säule transportiert und können anschließend getrennt voneinander detektiert werden. Die Zeit zwischen der Aufgabe des Probenvolumens auf die GC-Säule und der Detektion eines Stoffes wird als dessen Retentionszeit ( $t_{ret}$ ) bezeichnet. Findet keine Bindung an die stationäre Phase statt, so entspricht die Retentionszeit der Totzeit ( $t_{hold}$ ), aus der sich die mittlere Strömungsgeschwindigkeit ( $u_{GC}$ ) des Trärgases berechnen lässt:

$$u_{GC} = \frac{t_{hold}}{L_{GC}} \quad 2.27$$

Die mit einem GC erreichbare Trennleistung wird mit Hilfe der Van Deemter Gleichung als Funktion der mittleren Strömungsgeschwindigkeit ausgedrückt.

$$HETP = A_{Eddy} + \frac{B_{Diff}}{u_{GC}} + C_{Mass} \cdot u_{GC} \quad 2.28$$

Dabei steht HETP für die theoretische Bodenhöhe (engl. height equivalent to a theoretical plate), welche ein Maß für die inverse Trennleistung pro Säulenlänge darstellt. Die Konstante  $A_{\text{Eddy}}$  verschwindet bei der Verwendung einer WCOT Säule. Die Faktoren  $B_{\text{Diff}}$  und  $C_{\text{Mass}}$  werden jeweils zur Beschreibung der Diffusion in Strömungsrichtung und des Massenaustausches zwischen stationärer und mobiler Phase benötigt und sind abhängig von verwendeter GC-Säule und Trägergas. In Abbildung 10 ist Gleichung 2.28 für verschiedene Trägergase ( $\text{N}_2$ , He,  $\text{H}_2$ ) schematisch dargestellt. Eine optimale Trennleistung pro Säulenlänge lässt sich erzielen, wenn HETP minimal wird. Im Vergleich zu Helium und Wasserstoff ist dieses Minimum bei der Verwendung von Stickstoff als Trägergas deutlicher ausgeprägt und wird bei geringeren mittleren Gasgeschwindigkeiten erreicht.

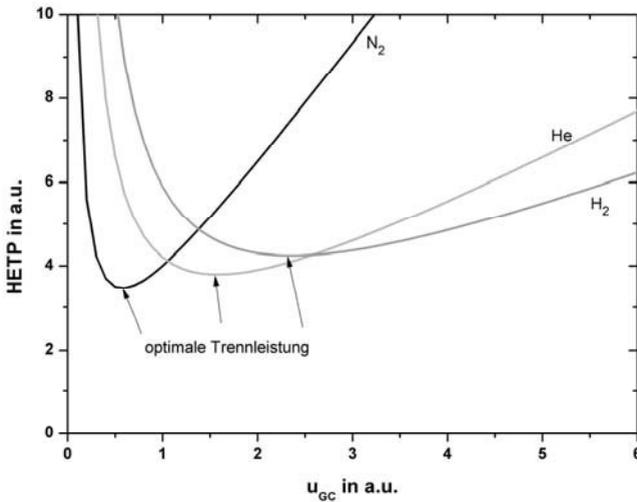


Abbildung 10: Darstellung der Van Deemter Gleichung.

Ein Maß zur Charakterisierung der erzielten Trennung zweier Substanzen (A, B) stellt die Auflösung  $R_{\text{GC}}$  dar. Diese ist definiert als der Quotient aus dem Retentionszeitunterschied von A und B und der Summe der Basisbreite der GC-Signale. Für normalverteilte Peaks lässt sich dies auch durch die Halbwertsbreite ( $w_{0,5 \text{ GC}}$ ) ausdrücken:

$$R_{\text{GC}} = 1,198 \cdot \frac{t_{\text{ret},B} - t_{\text{ret},A}}{w_{0,5 \text{ GC},A} + w_{0,5 \text{ GC},B}} \quad 2.29$$

Dabei ist der Vorfaktor für die Umrechnung von Basisbreite in die Halbwertsbreite notwendig. Die Auflösung ist proportional zur Wurzel des Quotienten aus Säulenlänge und HETP.

$$R_{GC} \propto \sqrt{\frac{L_{GC}}{HETP}} \quad 2.30$$

Bei der Auslegung der GC-Parameter besteht die Aufgabe darin, das Substanzgemisch in möglichst kurzer Zeit in deutlich voneinander separierte Einzelsubstanzen aufzutrennen. Angestrebt ist eine Auflösung von wenigstens  $R_{GC} = 1,3$ , was einem Rückgang des Signals zwischen beiden Peaks auf das Nullsignal entspricht. Dabei ist es notwendig, dass das Detektionsverfahren eine geeignete Abtastrate ermöglicht, um die zeitliche Trennung auch wiederzugeben.

Im Rahmen dieser Arbeit sind der Säulentyp (WCOT) und die stationäre Phase der verwendeten GC-Säule bereits vorgegeben. Weiterhin ist das für das GC-IMS entwickelte Filtersystem für die Aufbereitung von Luft ausgelegt, wodurch die mobile Phase ebenfalls festgelegt ist. In diesem Fall können die Auflösung und die maximale Retentionszeit noch durch folgende Parameter optimiert werden:

#### 1) Säulentemperatur

Mit steigender Säulentemperatur fällt die Retentionszeit. Da eine Variation der Säulentemperatur im mobilen GC-IMS (Kapitel 3) aufgrund des erheblichen instrumentellen Mehraufwandes nicht vorgesehen ist und ein dauerhafter Betrieb bei hohen Temperaturen aufgrund einer möglichen Schädigung der GC-Säule durch Oxidation ausgeschlossen ist, kann dieser Parameter nur eingeschränkt optimiert werden.

#### 2) Säulenlänge

Die erzielbare Auflösung steigt mit der Wurzel der Säulenlänge (Gleichung 2.30). Allerdings sind die Retentionszeiten proportional zur Säulenlänge, weshalb bei der Vorgabe einer maximalen Zeit für die vollständige Analyse des Gasgemisches die maximale Säulenlänge begrenzt ist. Weiterhin steigt der Strömungswiderstand der Kapillare proportional zu  $L_{GC}$ . Bei der Auslegung der Säulenlänge muss dementsprechend auch die Kennlinie der Trägergaspumpe berücksichtigt werden.

#### 3) Volumenstrom

Eine Erhöhung des Volumenflusses führt zu einer Erhöhung der mittleren Trägergasgeschwindigkeit  $u_{GC}$  und beeinflusst damit sowohl die Retentionszeiten als auch die mögliche Auflösung. Aufgrund der Asymmetrie der Van Deemter Kurve wirkt sich eine geringe Überschreitung der optimalen Werte für  $u_{GC}$  weniger negativ auf die Auflösung aus, als eine Unterschreitung. Bei der Auslegung der Trägergasgeschwindigkeit muss ebenfalls die Kennlinie der Pumpe berücksichtigt werden.

#### 4) Probenvolumen

Eine Vergrößerung des Probenvolumens führt zu einer Verringerung der Auflösung. Sind in dem zu untersuchenden Stoffgemisch neben Spurengasen auch Substanzen mit deutlich

höheren Konzentrationen vorhanden, so kann durch ein zu großes Probenvolumen auch die Kapazität der stationären Phase überschritten werden, wodurch eine Stofftrennung temporär sogar insgesamt verhindert wird. Andererseits führt eine Verringerung des Probenvolumens zu einer Abnahme der insgesamt detektierten Analytionen und somit zu einer Abnahme der Sensitivität.

Bei der Verwendung eines IMS als Detektor ist weiterhin zu beachten, dass die Signalamplituden im IMS proportional zur Konzentration der Analyten im Ionisationsraum des IMS sind. Dies ist jedoch nicht zwangsläufig gleichzusetzen mit der Konzentration des aus der Säule eluierenden Analyten im GC-Trägergas. Der Grund dafür ist eine Durchmischung von GC-Trägergas und IMS-Driftgas im Ionisationsraum, die trotz optimierter Strömungsführung bisher nicht vollständig ausgeschlossen werden kann.

Die erste Kopplung zwischen GC und IMS wurde bereits 1962 von Karasek und Keller durchgeführt [62]. Eine mobile Variante eines GC-IMS wurde 1993 von Snyder [78] vorgestellt, wobei dieses für Helium als Trägergas ausgelegt und somit von der Anwesenheit einer entsprechenden Gasversorgung abhängig ist. In verschiedenen Publikationen von Baumbach et al. [9,79,80] wird eine GC-IMS-Kopplung beschrieben, die auf der Verwendung einer speziellen GC-Säule basiert. Diese wird als Mehrkapillarsäule (MCC, engl. multi capillary column) bezeichnet und ermöglicht eine simultane GC-Trennung in mehreren identischen GC-Kapillaren. Dadurch wird es ermöglicht, die für den Betrieb des verwendeten IMS notwendigen hohen Probengasflüsse bereitzustellen. Dies resultiert jedoch in einer vergleichsweise schlechten GC-Auflösung.

Zur Visualisierung der Daten einer GC-IMS Messung wird üblicherweise eine zweidimensionale Darstellung (Heatmap) gewählt, die schematisch in Abbildung 11 gezeigt ist. Anders, als beispielsweise bei einem FID oder einem ECD, ist ein Auftragen des im IMS detektierten Gesamtionenstroms als Funktion der Driftzeit nicht sinnvoll, da aufgrund der Ladungserhaltung die Summe aus Reaktantionen und Analytionen in erster Näherung konstant ist.

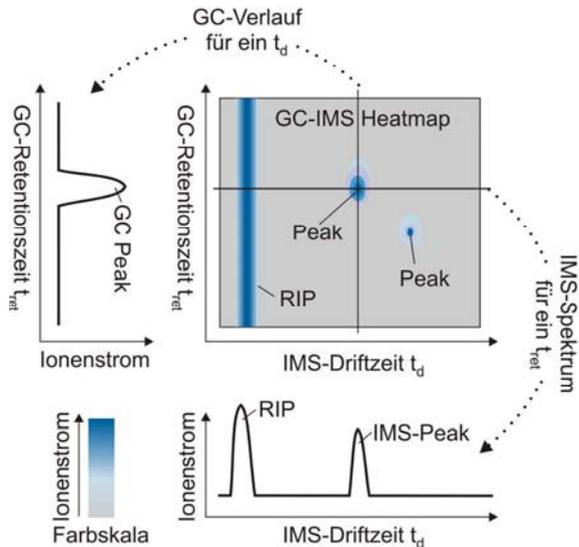


Abbildung 11: Schematische Darstellung einer GC-IMS (Heatmap).

In der Heatmap werden die Ionenströme im IMS farbkodiert (grau bis blau) als Funktion der Driftzeit (horizontale Achse) und der Retentionszeit (vertikale Achse) aufgetragen. Es sind sowohl diskrete Peaks, als auch ein durchgängiges Signal zu erkennen, welches zu jeder Retentionszeit vorhanden ist. Bei ersteren handelt es sich um Substanzen, die durch den GC voneinander getrennt werden. Bei letzterem kann es sich um den Reaktantionenpeak (RIP) handeln, der im linearen Konzentrationsbereich in jeder Messung vorhanden ist. Prinzipiell kann ein kontinuierliches Signal auch durch eine Kontamination gebildet werden, die nicht durch den GC getrennt wird und sich unter Umständen im gesamten Gassystem befindet. Unterhalb der Heatmap ist das Spektrum des IMS zur markierten Retentionszeit (schwarze Linie) gezeigt. Auf der linken Seite ist der Ionenstrom zur markierten Driftzeit als Funktion der Retentionszeit dargestellt. Durch Bestimmung der jeweiligen lokalen Maxima lässt sich eine eindeutige Zuordnung eines Peaks zu einer Retentionszeit und einer Driftzeit durchführen.

### 2.2.3.2 IMS-MS

Bei einem Massenspektrometer (MS) handelt es sich um ein Messsystem, durch das eine Substanz zunächst ionisiert, die Ionen dann nach dem Verhältnis aus Ionenmasse ( $m$ ) und Ionenladung ( $q$ ) separiert und anschließend detektiert werden. Die Ionen zerfallen dabei teilweise in Fragmente. Mit konventionellen Massenspektrometern lässt sich die Ionenmasse kleinerer Moleküle mit einer Genauigkeit weit oberhalb der elementaren Masseneinheit ( $1 u$ ) bestimmen. Bei der Verwendung definierter Ionisationsmethoden kann somit unter Umständen eine Identifikation der

zugrundeliegenden Substanz durch den Vergleich des Massenspektrums mit einem Standard erfolgen.

Es existieren unterschiedliche Verfahren zur Ionisation, Separation und Detektion, auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht detaillierter eingegangen wird. Grundsätzlich lässt sich festhalten, dass Separation und Detektion unter Vakuumbedingungen (üblicherweise  $p < 10^{-5}$  mbar) stattfinden und daher bei der Verwendung einer APCI (siehe Abschnitt 2.3) oder bei der Kopplung an ein IMS ein Transfer der Ionen ins Vakuum notwendig ist. Dieser Transfer erfolgt teilweise durch eine Gasströmung, die bei der Kopplung von IMS und MS berücksichtigt werden muss.

Eine Kombination von IMS und MS kann durch verschiedene Maßnahmen erzielt werden:

- 1) Bei einer sequentiellen Kopplung wird der Driftraum des IMS direkt an den Transfer des MS angeschlossen. Durch eine Synchronisation von MS und IMS oder durch die Verwendung eines zusätzlichen Ionentores, kann somit ein Massenspektrum für jede Driftzeit bzw. für jede Ionenmobilität aufgezeichnet werden [81]. Diese Art der Kopplung wird verwendet, wenn das IMS zur Vortrennung von Ionen verwendet wird, die im Massenspektrum nicht vollständig differenzierbar sind [53]. Weiterhin kann eine sequentielle Kopplung dazu dienen, die Ionen, die zu Peaks in einem Mobilitätsspektrum führen, anhand des jeweiligen Massenspektrums zu identifizieren.
- 2) Bei einer parallelen Kopplung erfolgt keine Synchronisation zwischen IMS und MS und das Massenspektrum spiegelt das gesamte im IMS aufgezeichnete Spektrum wieder. In diesem Fall stellt das MS ein zum IMS parallel durchgeführtes Analyseverfahren dar, in dem zu einer bestimmten Substanz (direkter Probeneinlass einer Reinsubstanz) oder zu einem bestimmten GC-Peak sowohl das Massenspektrum, als auch das Ionenmobilitätsspektrum erzeugt werden. Hierbei ist es nicht notwendig, dass das IMS direkt an den Transfer des MS gekoppelt ist und Ionen aus dem IMS direkt in das MS gelangen. Es genügt vielmehr eine strömungstechnische Kopplung, durch die das identische Probegas beiden Messmethoden nahezu zeitgleich zugeführt wird. Dieses Verfahren wird im Rahmen dieser Arbeit verwendet, um zusätzliche Informationen über unterschiedliche GC-Peaks zu erhalten, die bei einer GC-IMS-Analyse auftreten.

Eine schematische Darstellung der Messergebnisse, die sich für die jeweiligen Arten der IMS-MS Kopplung ergeben, ist in Abbildung 12 aufgeführt. Es ist zu beachten, dass die Sensitivität eines MS von der jeweiligen Masse des detektierten Ions abhängig sein kann. Unter Umständen können somit insbesondere leichtere Ionen, die im IMS zu einem deutlichen Signal führen mit einem Massenspektrometer nicht nachgewiesen werden.

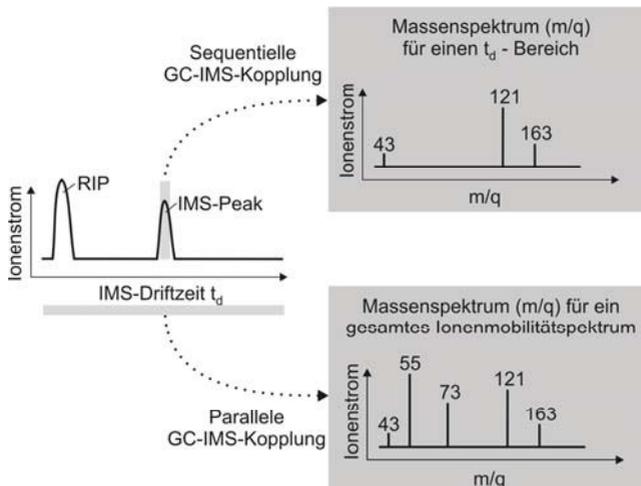


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer IMS-MS-Messung.

Außerdem muss davon ausgegangen werden, dass die Ionen durch den Transfer in das MS unter Umständen fragmentieren oder anderweitig reagieren. Die so im MS detektierten Ionen können daher von den Ionen im IMS abweichen.

Bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten parallelen IMS-MS Kopplung, wird das Massenspektrometer so modifiziert, dass es mit dem identischen Ionisationsverfahren (APCI) ausgestattet ist, wie das IMS. Dadurch werden zunächst vergleichbare Ionen gebildet und die so erhaltenen Spektren können besser miteinander verglichen werden. Dabei handelt es sich allerdings um kein konventionelles Ionisationsverfahren, so dass eine Identifikation von Substanzen anhand von Standards nicht möglich ist. Es kann jedoch teilweise eine Einteilung in Stoffklassen vorgenommen werden und so zusätzliche Informationen liefern.

## 2.3 Ionisation

Bei einer Vielzahl der Verfahren, die eine Analyse organischer Spurengase in Luft erlauben, werden die Luft oder die zu untersuchenden Substanzen in der Luft ionisiert. Einige Beispiele sind die Gaschromatographie, die Massenspektrometrie und die Ionenmobilitätsspektrometrie. Eine Ionisation kann dabei durch verschiedene Mechanismen hervorgerufen werden. Hierzu gehören die Ionisation im elektrischen Feld, die Ionisation durch Wechselwirkung mit beschleunigten Elektronen (EI) oder anderen Teilchen, die Photoionisation (PI) und die chemische Ionisation (CI).

Ein Ionisationsverfahren, das für viele organische Spurengase besonders effizient ist, ist die chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI, engl. atmospheric pressure chemical ionization). Dabei kann der Bereich des „Atmosphärendrucks“ relativ weit gefasst werden und

kann sich von wenigen mbar bis hin zu einigen bar erstrecken. Aufgrund der hohen Sensitivität für organische Substanzen und dem vergleichsweise einfachen Aufbau wird dieses Verfahren auch in den Messsystemen, die in dieser Arbeit entwickelt werden, verwendet, weshalb im Folgenden genauer darauf eingegangen wird. Der prinzipielle Ablauf ist in Abbildung 13 dargestellt.

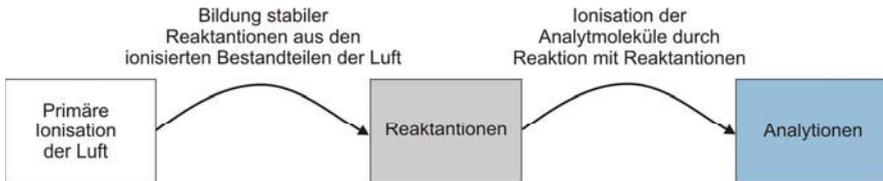


Abbildung 13: Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck.

In der APCI wird zunächst eine nicht-selektive primäre Ionisationsquelle verwendet, die hauptsächlich die Hauptbestandteile der Luft ionisiert. Die hierbei gebildeten Ionen stoßen sehr schnell mit weiteren Neutralteilchen der Luft, reagieren ggf. mit diesen, geben ihre Ladung ab und/oder bilden sogenannte Cluster. Die in diesem Prozess entstehenden langlebigen Ionen werden als Reaktantionen bezeichnet. Auf diese wird in Abschnitt 2.3.1 detailliert eingegangen. Befinden sich in der Luft ebenfalls organische Spurengase, im Folgenden auch Analytmoleküle genannt, so können die Reaktantionen beim Stoß mit den Analytmolekülen ihre Ladung an diese abgeben. Aufgrund der hohen Stoßrate bzw. der geringen mittleren freien Weglänge werden die Analytmoleküle hierbei sehr effizient ionisiert. Es werden einfach geladenen Analytionen gebildet, die nur vergleichsweise selten fragmentieren. Ob und in welchem Umfang eine Ionisation möglich ist, hängt von den stoffspezifischen Eigenschaften des Analytes, sowie von der genauen Zusammensetzung des untersuchten Gasgemisches und weiteren Ionisationsparametern ab. Auf die diesen Reaktionen zugrunde liegende Thermodynamik wird in Abschnitt 2.3.2 eingegangen. Es gibt verschiedene Reaktionsmechanismen durch die Analytionen bei der APCI gebildet werden können. Die dominierenden Reaktionen werden in 2.3.3 bis 2.3.6 genauer behandelt:

- 1) Protonentransfer
- 2) Ladungstransfer
- 3) Austauschreaktionen
- 4) Assoziationsreaktionen.

Insbesondere spielt die Bildung von protonengebundenen Wasserclustern für die Ionisation eine wichtige Rolle. Diese wird in Abschnitt 2.3.7 detaillierter beschrieben. In Abschnitt 2.3.8 wird auf die konkurrierenden Ionisationsprozesse in Gasgemischen eingegangen.

Die Rekombination von positiven und negativen Ladungsträgern oder eine Diffusion an metallische Oberflächen, die zu einem Abbau der Ladungsträger führen, werden im Folgenden nicht

betrachtet. Erstere lässt sich praktisch durch die Verwendung geringer elektrischer Felder, die zu einer Trennung von positiven und negativen Ladungsträgern führen, vermeiden.

### 2.3.1 Reaktantionen

In diesem Abschnitt wird die Bildung der unterschiedlichen Reaktantionen in Luft beschrieben. Hierbei können verschiedene primäre Ionisationsquellen eingesetzt werden, wie beispielsweise Koronaentladungen [82], radioaktive  $\beta$ -Strahler wie  $^{63}\text{Ni}$  [83] oder  $^3\text{H}$  [84], radioaktive  $\alpha$ -Strahler wie  $^{241}\text{Am}$  [85], als auch künstliche Elektronenstrahler [86] und dielektrisch behinderte Entladungen [87,88]. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein  $\beta$ -Strahler und eine Koronaentladung verwendet. Als  $\beta$ -Strahler wird dabei ein mit  $^3\text{H}$  markiertes metallisches Präparat eingesetzt. Dieses emittiert freie Elektronen mit einer mittleren kinetischen Energie von 5,7 keV, was für eine Ionisation der Luftmoleküle mehr als ausreichend ist (die Ionisationsenergie von  $\text{N}_2$  ist 15,6 eV). Die Eindringtiefe der Strahlung in Luft (1013 mbar und Raumtemperatur) beträgt unter 2 mm. Bei der Koronaentladung handelt es sich um eine nicht-radioaktive Ionisationsquelle. Diese beruht auf der lokalen Feldüberhöhung an metallischen Spitzen (Koronaadel) beim Anlegen einer elektrischen Spannung. Im Bereich der Feldüberhöhung werden zunächst statistisch vorhandene freie Elektronen so weit beschleunigt, dass eine lokale Ionisation der Gasmoleküle möglich ist. Nach der initialen „Zündung“ dieser lokalen Entladung kann dieser Prozess aufgrund der kontinuierlichen Erzeugung freier Elektronen selbsterhaltend stattfinden. Aufgrund der starken Abnahme der elektrischen Feldstärke in zunehmendem Abstand von der Koronaadel kommt es nicht zu einem elektrischen Durchbruch. Als Nebenprodukt bei der Koronaentladung entstehen größere Mengen Ozon sowie Stickoxide [89].

Ein Großteil der stabilen positiven Reaktantionen basiert selbst nach Trocknung der Luft (unter 100 ppb<sub>v</sub> Wasser) auf ionisierten Wassermolekülen [7], sowie ionisierten Stickoxiden und ionisierten Sauerstoffmolekülen, an die jeweils weitere Wassermoleküle gebunden sein können. Zusätzlich treten in der Praxis selbst nach Filterung der Luft häufig noch geringe Spuren von Ammoniak auf [90], die ebenfalls einen kleinen Teil der positiven Reaktantionen ausmachen können, auf die im Rahmen dieser theoretischen Darstellung aber nicht weiter eingegangen wird.

Die Beschreibung der negativen Reaktantionen ist insbesondere bei der Verwendung einer Koronaionisation deutlich umfangreicher [91]. Diese können sich sowohl aus Sauerstoff bilden, als auch aus geringen Verunreinigungen mit Kohlendioxid und aus einer Vielzahl von Stickoxiden und deren Reaktionsprodukten [92]. Weiterhin kann auch der direkte Einfang von thermischen Elektronen, wie er auch in einem Elektroneneinfang-Detektor (ECD, engl. electron capture detector) auftritt [93], zur Bildung negativer Anlytionen beitragen [7]. Die Analyse der negativen Anlytionen eignet sich insbesondere für die Detektion einiger halogenierter Kohlenwasserstoffe oder Sprengstoffe, wie PETN, TNT oder RDX [94], die allerdings nicht im Fokus dieser Arbeit

stehen. Daher wird auf die negativen Reaktantionen und die Bildung der negativen Analytionen nur kurz eingegangen.

### 2.3.1.1 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$

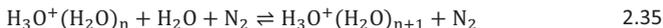
Insbesondere bei der Verwendung künstlicher oder radioaktiver Elektronenstrahler sind die verschiedenen protonengebundenen Wassercluster  $(\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , mit  $n = 0, 1, 2, \dots$ ) die am häufigsten auftretende Klasse an Reaktantionen. Deren Bildung wird im Folgenden genauer beschrieben [95]. Dabei wird zunächst von einer Ionisation in Stickstoff durch energiereiche Elektronen ausgegangen.



Während das primäre und ggf. auch das sekundäre Elektron aufgrund der Überschussenergie für die Ionisation weiterer Stickstoffmoleküle zur Verfügung stehen können oder als thermisches Elektron zur Bildung negativer Ionen beitragen, kann das Radikalkation des Stickstoffs beim Stoß mit weiteren Stickstoffmolekülen oder Wassermolekülen weiter reagieren und es ergibt sich die aufgeführte Reaktionskette.



Weitere Reaktionswege, welche zusätzlich den Luftsauerstoff berücksichtigen, sind in der Literatur ebenfalls zu finden [96]. Das am Ende der Reaktionskette auftretende  $\text{H}_3\text{O}^+$  reagiert beim erneuten Stoß mit Stickstoffmolekülen nicht weiter, es kann aber geeignete Analytmoleküle über eine Protonentransferreaktion ionisieren. Es bildet also ein stabiles Reaktantion. Durch Stoß mit weiteren Wassermolekülen können sich protonengebundene Wassercluster bilden.



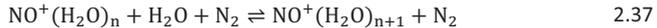
Dabei ist das Stickstoffmolekül in der termolekularen Hinreaktion notwendig, um überschüssige Stoßenergie aufzunehmen. Die protonengebundenen Wassercluster können ebenfalls mit Analytmolekülen reagieren und diese ionisieren. Der genaue Reaktionsmechanismus und die Reaktionsratenkonstante hängen jedoch sowohl von den Eigenschaften des Analytmoleküls als auch von der Anzahl der assoziierten Wassermoleküle ab. Daher spielt die Größe der Cluster für die Detektierbarkeit vieler organischer Spurengase eine wichtige Rolle. Die mittlere Größe der Cluster steigt bei zunehmender Luftfeuchte und kann eine Ionisation bestimmter Stoffe verhindern. Andererseits kann die Größe der Cluster durch energiereiche Stöße mit weiteren Gasmolekülen wieder abnehmen. Der genaue Prozess wird in Abschnitt 2.3.7 beschrieben.

### 2.3.1.2 $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$

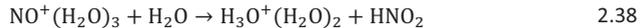
Eine weitere wichtige Klasse an Reaktantionen stellen Stickstoffmonoxidionen dar, welche aus der Reaktion zwischen geladenem Stickstoff und neutralem Stickstoffmonoxid hervorgehen [97].



Das dafür notwendige Stickstoffmonoxid kann entweder bereits als Verunreinigung vorhanden sein [98] oder durch den Ionisationsprozess insbesondere bei der Verwendung von Koronaentladungen gebildet werden [97]. Eine Bildung von Wasserclustern ist ebenfalls möglich.



Dieser Prozess ist reversibel bis zur Anlagerung von drei Wassermolekülen. Danach bilden sich protonengebundene Wassercluster und salpetrige Säure [99].



Daher ist die Gesamtmenge an Reaktantionen dieser Klasse abhängig vom Feuchtegehalt der Luft. Erfolgt keine Verringerung der Clustergröße, beispielsweise durch einen energiereichen Stoß des Reaktantions, so nimmt die Menge dieser Reaktantionen mit zunehmender Feuchte ab, die Menge der protonengebundenen Wassercluster dementsprechend zu.

### 2.3.1.3 $\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$

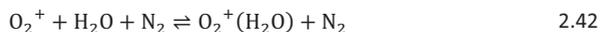
Reaktantionen auf Basis von Sauerstoff können durch zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen gebildet werden. Aufgrund der vergleichsweise hohen Sauerstoffkonzentration besteht die Möglichkeit der direkten Ionisation durch energiereiche Elektronen [100].



Weiterhin ist auch ein Ladungstransfer von ionisiertem Stickstoff oder  $\text{H}_2\text{O}^+$  (als Zwischenprodukt gemäß Gleichung 2.33) möglich [97].



Allerdings spielen Reaktantionen auf Basis von geladenem Sauerstoff bei der APCI, selbst bei geringen Luftfeuchten, nur eine untergeordnete Rolle, weil diese bei der Anlagerung des zweiten Wassermoleküls wieder zu neutralen Molekülen und protoniertem Wasser reagieren [101].



Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Verfahren verwendet, bei dem die eng gekoppelten Gleichgewichte 2.35, 2.37 und 2.42 durch energetische Stöße stark nach links verschoben werden. So kann unter diesen Bedingungen auch bei vergleichsweise hohen Wasserkonzentrationen ionisierter Sauerstoff als Reaktantion auftreten.

#### **2.3.1.4 Negative Reaktantionen**

In gereinigter Luft kommt eine Vielzahl stabiler Reaktantionen vor, die für die Bildung negativer Anionen zur Verfügung stehen. Im Gegensatz zu den positiven Reaktantionen, hängt die Zusammensetzung dabei aber deutlicher von der primären Ionisationsart ab. Insbesondere die bei der Verwendung nicht-gepulster Koronaentladungen entstehenden Stickoxide führen zur Bildung von Reaktantionen, die für eine Ionisation vieler Analyte nicht geeignet sind [102]. Die Stickoxidproduktionsrate ist dabei unter anderem auch von der angelegten Koronaspannung abhängig [103]. Weiterhin wird die Zusammensetzung der negativen Reaktantionen von der  $\text{CO}_2$  Konzentration beeinflusst [104]. Im Folgenden werden einige negative Reaktantionen aufgeführt, die bei der Verwendung einer Koronaentladung in feuchter (40 % r.H.) sauberer Luft beobachtet werden können [94].

Bei geringen Koronaspannungen werden zunächst hauptsächlich  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$  Reaktantionen erzeugt. Mit steigender Koronaspannung treten zunehmend auch Ionen auf, die aus der Ionisation von Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ), Oxalsäure ( $(\text{COOH})_2$ ) und Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) stammen [105]. Diese sind beispielsweise  $\text{NO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $\text{NO}_2^-(\text{H}_2\text{CO}_3)$  und  $\text{COO}^-(\text{COOH})(\text{H}_2\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_n$ . Bei weiterer Erhöhung der Koronaspannung wird ebenfalls  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$  gebildet. Eine genaue Untersuchung der Bildungsprozesse ist Gegenstand aktueller Forschung und nicht Bestandteil dieser Arbeit.

#### **2.3.1.5 Dopanden**

Wie in diesem Abschnitt verdeutlicht wurde, handelt es sich bei den Reaktantionen um die stabilen Produkte der in „sauberer Luft“ ablaufenden chemischen Gasphasenionisation. Die hier vorgestellten Reaktantionen können im Rahmen verschiedener Reaktionen einen Großteil der organischen Substanzen ionisieren. Die APCI Methode hat den Vorteil, dass ein breites Spektrum an organischen Spurengasen abgedeckt wird und deren Analyse ermöglicht. In einigen Anwendungsbereichen ist allerdings die Konzentration bestimmter Zielsubstanzen interessant und die Fülle an weiteren Signalen eher hinderlich. In diesem Fall kann es möglich sein, dem Gasgemisch eine Substanz zuzumischen, einen so genannten Dopanden, der die Selektivität der Ionisation deutlich erhöht und dadurch die Detektion der Zielsubstanz verbessert. Damit dies möglich ist, muss die Ionisation des Dopanden durch die Reaktantionen gegenüber einer Ionisation der uninteressanten Substanzen thermodynamisch von Vorteil sein. Weiterhin muss eine Ionisation der Zielsubstanz durch den ionisierten Dopanden möglich sein. Der Dopand tritt in diesem Fall also als „neue Reaktantion“ auf, welches einzig die interessante Zielsubstanz ionisiert. Häufig verwendete Dopanden sind Aceton und Ammoniak [106]. Im Rahmen dieser Arbeit werden

keine Dopanden verwendet. Allerdings sei darauf hingewiesen, dass auch eine ungewollte Kontamination der Gasversorgung einen ähnlichen, in diesem Fall aber unerwünschten Effekt mit der Folge haben kann, dass einige Substanzen ausgeblendet und nicht detektiert werden können. Dopanden können auch andere Funktionen haben, beispielsweise eine Stabilisierung des gewünschten Analytions, worauf in diesem Kontext aber nicht eingegangen wird. In der Literatur ist eine ausführliche Zusammenfassung möglicher Dopanden, deren Anwendungsgebiete und deren Funktion gegeben [107].

### 2.3.2 Thermodynamik und Kinetik

Ob eine chemische Reaktion, in diesem Fall also eine Ionisation, stattfindet und bis zu welchem Grad sie unter der Berücksichtigung von Hin- und Rückreaktion vollständig abläuft, lässt sich unter Umständen mit Hilfe thermodynamischer Daten berechnen. Die dabei auftretenden Reaktionsraten werden mit Hilfe der chemischen Kinetik beschrieben [108]. Verläuft ein Prozess dabei bis in die Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts, so bezeichnet man diese Reaktion als thermodynamisch kontrolliert. Wird eine Reaktion hingegen deutlich vor Erreichen dieses Gleichgewichtes unterbrochen, so wird die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte durch die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt, und die Reaktion ist kinetisch kontrolliert [109]. Dieser Zusammenhang ist vereinfacht in Abbildung 14 dargestellt.

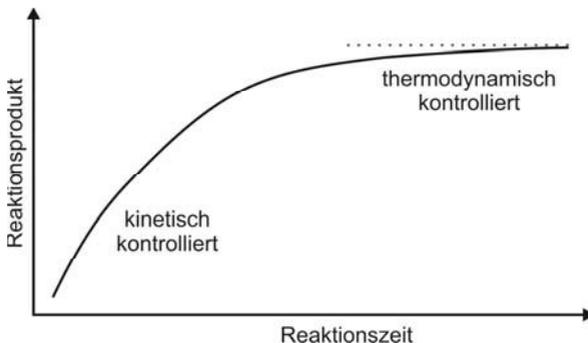


Abbildung 14: Umgesetztes Reaktionsprodukt im Verlauf der Reaktionszeit.

Im folgenden Abschnitt (2.3.2.1) wird zunächst auf die thermodynamischen Grundlagen eingegangen, anhand derer berechnet werden kann, ob die verschiedenen im Rahmen der APCI möglichen Reaktionen (siehe Abschnitt 2.3.3 bis 2.3.8) stattfinden können. Daran anschließend (Abschnitt 2.3.2.2) wird die Reaktionskinetik beschrieben und der Einfluss der Konzentrationen der verschiedenen Edukte auf die Reaktionsgeschwindigkeit analysiert. Dies ist in dieser Arbeit insbesondere zum Verständnis der im HiKE-IMS (Kapitel 4) ablaufenden Prozesse notwendig, da hier von einer kinetischen Kontrolle der Ionisationsreaktion ausgegangen werden muss. In

Abschnitt 2.3.2.3 wird im Rahmen der Stoßtheorie der Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den physikalischen Eigenschaften der Moleküle hergeleitet.

### 2.3.2.1 Thermodynamik

Damit eine chemische Reaktion freiwillig ablaufen kann, muss die freie Reaktionsenthalpie ( $\Delta_R G$ ) (auch als Gibbs-Energie bezeichnet) dieser Reaktion negativ sein. Diese berechnet sich aus der Reaktionsenthalpie ( $\Delta_R H$ ), der Reaktionsentropie ( $\Delta_R S$ ) sowie der Temperatur (T) bei der die Reaktion abläuft.

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S \quad 2.44$$

Dabei ist die Reaktionsenthalpie definiert als die Differenz der Bildungsenthalpien  $\Delta_f H$  der Produkte und der Edukte.

$$\Delta_R H = \Delta_f H_{\text{Produkte}} - \Delta_f H_{\text{Edukte}} \quad 2.45$$

Betrachtet man eine Reaktion zwischen A und B und deren Produkt (C), so muss man zunächst von einer Vorwärtsreaktion und einer Rückreaktion (C zerfällt zu A und B) ausgehen.



Die zeitliche Änderung der Konzentrationen der Edukte und Produkte einer Reaktion wird durch die Reaktionsgeschwindigkeit (v) bestimmt.

$$v = \frac{d}{dt} c(C) = -\frac{d}{dt} c(A) = -\frac{d}{dt} c(B) \quad 2.47$$

Dabei beschreibt  $c(C)$  die Konzentration von C in mol pro  $m^3$ . Die Konzentrationszunahme des Produktes entspricht hier einer vom Betrag her gleich großen Abnahme der Edukte. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zur Konzentration der Edukte und der Geschwindigkeitskonstante ( $k_{\text{vor}}$ ) der Vorwärtsreaktion.

$$\frac{d}{dt} c(C) = k_{\text{vor}} \cdot c(A) \cdot c(B) \quad 2.48$$

Es handelt sich hierbei um eine Reaktion zweiter Ordnung, da die Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen zweier Edukte abhängig ist.

Wie sehr das Gleichgewicht der Reaktion 2.46 nun auf der Seite der Edukte oder des Produktes liegt, lässt sich durch die Gleichgewichtskonstante ( $K_{\text{Eq}}$ ) bestimmen. Die Gleichgewichtskonstante kann in der Kinetik als Quotient der Geschwindigkeitskonstanten der Vor- und der Rückreaktion beschrieben werden:

$$K_{\text{Eq}} = \frac{k_{\text{vor}}}{k_{\text{rück}}} \quad 2.49$$

Diese lässt sich thermodynamisch auch über die freie Enthalpie berechnen:

$$\Delta_R G = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{Eq}}) . \quad 2.50$$

Je negativer also dabei der Wert der freien Reaktionsenthalpie ist, umso größer ist die Gleichgewichtskonstante, was dazu führt, dass das Gleichgewicht stärker auf der Seite der Produkte liegt. Die freie Enthalpie beschreibt aber noch nicht die Geschwindigkeit, mit der diese Reaktion abläuft.

### 2.3.2.2 Geschwindigkeitskonstante

Im Folgenden wird eine Reaktion betrachtet, deren freie Reaktionsenthalpie deutlich negativ ist, deren Gleichgewicht also auf der Seite der Produkte liegt. Die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion wird hier mit  $k$  bezeichnet.



Ist eines der Edukte im deutlichen Überschuss vorhanden, d.h. ändert sich im Verlauf der Reaktion seine Konzentration kaum, so kann diese als konstant angenommen werden und zu einer Geschwindigkeitskonstante ( $\tilde{k}$ ) pseudo-erster Ordnung zusammengefasst werden.

$$\frac{d}{dt} c(A) = -k \cdot c(A) \cdot c(B) = -\tilde{k} \cdot c(A) \quad 2.52$$

Im Rahmen einer APCI ist dies beispielsweise der Fall, wenn trotz der Bildung von Analytionen (C) die Menge an neutralem Analyt (B) nahezu konstant bleibt. In diesem Fall würde A die Reaktantionen beschreiben. Aus dieser Differentialgleichung lässt sich unter der Annahme, dass die Konzentration von A zu Beginn der Reaktion  $c_0(A)$  ist, eine Funktion für den zeitlichen Verlauf bestimmen.

$$c(A) = c_0(A) \cdot e^{-\tilde{k} \cdot t} \quad 2.53$$

Mit Gleichung 2.47 lässt sich auch für die Produktkonzentration eine Differentialgleichung bestimmen.

$$\frac{d}{dt} c(C) = \tilde{k} \cdot c_0(A) \cdot e^{-\tilde{k} \cdot t} \quad 2.54$$

Unter der Randbedingung, dass C zu Beginn der Reaktion nicht vorhanden ist ( $c_0(C) = 0$ ), kann eine Funktion für den zeitlichen Verlauf der Produktkonzentration berechnet werden.

$$c(C) = c_0(A) \cdot (1 - e^{-\tilde{k} \cdot t}) \quad 2.55$$

Um die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion zu bestimmen, werden zunächst die Gleichungen 2.53 und 2.55 verwendet. Hieraus lässt sich ein linearer Zusammenhang bestimmen, in dem  $\tilde{k}$  die Geradensteigung darstellt. Dieser ist in Abbildung 15 dargestellt.

$$\ln \frac{c(A)}{c(C) + c(A)} = -\tilde{k} \cdot t = -k \cdot c(B) \cdot t \quad 2.56$$

Bei bekannter Konzentration von B lässt sich hieraus auch die Geschwindigkeitskonstante ( $k$ ) berechnen. Für die APCI bedeutet dies, dass sich die Geschwindigkeitskonstante im kinetisch kontrollierten Bereich und unter konstanten Reaktionsbedingungen aus der zeitlichen Veränderung der Reaktantienkonzentration und der Analytionekonzentration bestimmen lässt, wenn die vorliegende Analytkonzentration bekannt ist. Im Umkehrschluss lässt sich bei bekannter Geschwindigkeitskonstante und fester Reaktionszeit aus dem Signal der Analytione und dem der Reaktantione die Analytkonzentration berechnen.

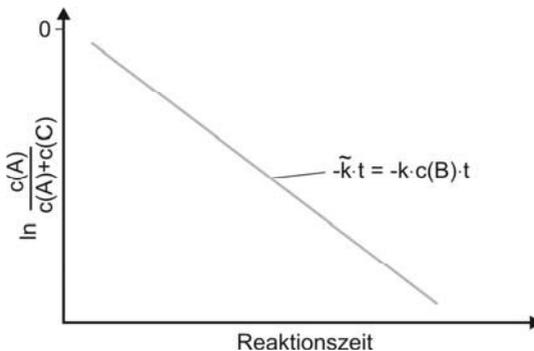


Abbildung 15: Bestimmung der Ratenkonstante pseudo-erster Ordnung.

### 2.3.2.3 Stoßtheorie

In der Stoßtheorie von Lewis u.a. wird beschrieben, dass eine Reaktion zwischen zwei Molekülen nur dann stattfindet, wenn diese miteinander stoßen und die Stoßenergie oberhalb der Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) der Reaktion liegt. Der Einfluss der Aktivierungsenergie wird dabei durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad 2.57$$

Dabei ist  $R$  die universelle Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur in Kelvin und der präexponentielle Faktor  $A$  ist ein Maß für die Summe aller intermolekularen Kollisionen. Stöße, bei denen eine Reaktion stattfindet, werden als effektive Stöße bezeichnet. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion 2.51 lässt sich daher auch durch die Stoßzahl ( $Z_{AB}$ ) (auch

Stoßdichte genannt), die die mittlere Anzahl an Stößen zwischen A und B pro Zeit und Volumenelement beschreibt, und einem exponentiellen Faktor, welcher die Energieabhängigkeit berücksichtigt, ausdrücken.

$$\frac{d}{dt}c(C) = k \cdot c(A) \cdot c(B) = Z_{AB} \cdot \frac{P}{N_A} \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad 2.58$$

Dabei ist  $N_A$  die Avogadro-Konstante. Der Orientierungsfaktor (P) ist eine reaktionsspezifische Größe (auch sterischer Faktor genannt), die beispielsweise die Orientierung der Moleküle beim Stoß beschreibt. Er wird eingeführt, um die für den Ablauf einer Reaktion wichtigen Faktoren, die sich im Rahmen der folgenden vereinfachten Modellierung nicht abbilden lassen, zu berücksichtigen.

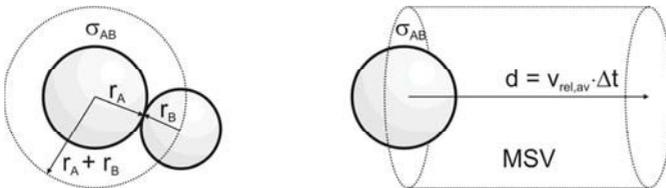


Abbildung 16: Kollision zweier harter Kugeln.

Für die Berechnung der Stoßdichte wird zunächst die Stoßfrequenz ( $f_{AB}$ ) betrachtet, welche die Anzahl der Stöße eines Moleküls A in einem Gas aus Molekülen B pro Zeitintervall  $\Delta t$  beschreibt [18]. Die Interaktion der Teilchen wird dabei durch den elastischen Stoß zwischen zwei Kugeln mit den Radien  $r_A$  und  $r_B$  modelliert. Der sich daraus ergebende Stoßquerschnitt

$$\sigma_{AB} = \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \quad 2.59$$

ist in Abbildung 16 dargestellt. Dabei ist  $\pi$  die Kreiszahl. Es wird davon ausgegangen, dass der Stoßquerschnitt für alle Stoßenergien konstant ist. Das mittlere Stoßvolumen (MSV) wird aus dem Stoßquerschnitt und der Strecke (d) berechnet, welche das Molekül im Zeitintervall im Mittel zurücklegt. Die mittlere Geschwindigkeit des Moleküls A relativ zu den Stoßpartnern lässt sich aus der Maxwell-Boltzmann-Verteilung ableiten.

$$v_{rel,av} = \left( \frac{8 \cdot k_B \cdot T}{\pi \cdot \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.60$$

Dabei ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante. Die Massen  $m_A$  und  $m_B$  der einzelnen Stoßpartner sind zur reduzierten Masse  $\mu$  zusammengefasst.

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad 2.61$$

Das mittlere Stoßvolumen in einem Zeitintervall ergibt sich somit zu:

$$MSV = v_{rel,av} \cdot \sigma_{AB} \cdot \Delta t \quad 2.62$$

Die Anzahl der Stoßpartner ( $\widehat{B}$ ), die sich innerhalb des Stoßvolumens befinden und damit auch die Anzahl der Stöße, lassen sich anhand der Konzentration von B berechnen.

$$\widehat{B} = c(B) \cdot N_A \cdot MSV \quad 2.63$$

Damit ergibt sich die Stoßfrequenz ( $f_{AB}$ ) zu:

$$f_{AB} = \frac{\widehat{B}}{\Delta t} = c(B) \cdot N_A \cdot \sigma_{AB} \cdot \left( \frac{8 \cdot k_B \cdot T}{\pi \cdot \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.64$$

Geht man davon aus, dass Luft nur aus Stickstoff ( $T = 300 \text{ K}$ ,  $p = 1000 \text{ mbar}$ ) besteht, so ergibt sich bei einem effektiven Moleküldurchmesser von  $d_{N_2} \approx 0,38 \text{ nm}$  [110] und einer molaren Masse von  $M_{N_2} = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  eine Stoßfrequenz von  $f_{N_2N_2} \approx 7 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ . Die Stoßquerschnitte und Massen und damit auch die Stoßfrequenzen von VOC Spurengasmolekülen liegen üblicherweise in einer vergleichbaren Größenordnung.

Aus dem Quotienten aus mittlerer Geschwindigkeit und Stoßfrequenz lässt sich die mittlere freie Weglänge ( $\lambda_{AB}$ ) zwischen zwei Stößen berechnen.

$$\lambda_{AB} = \frac{v_{rel,av}}{f_{AB}} = \frac{R \cdot T}{p_B \cdot N_A \cdot \sigma_{AB}} \quad 2.65$$

Diese ist im Rahmen dieser Arbeit von besonderem Interesse, da ein Ion zwischen zwei Kollisionen durch ein von außen angelegtes elektrisches Feld beschleunigt werden kann und somit Energie erhalten kann. Die nach diesem Ansatz berechnete mittlere freie Weglänge eines Stickstoffmoleküls ( $T = 300 \text{ K}$ ,  $p = 10^5 \text{ Pa}$ ) beträgt  $68 \text{ nm}$ , was in guter Übereinstimmung mit gemessenen Werten ist [111].

Die Stoßzahl ( $Z_{AB}$ ) errechnet sich durch Multiplikation der Stoßfrequenz eines Teilchens mit dessen Teilchendichte  $c(A) \cdot N_A$ .

$$Z_{AB} = f_{AB} \cdot c(A) \cdot N_A \quad 2.66$$

Damit kann Gleichung 2.58 umgeformt werden:

$$k \cdot c(A) \cdot c(B) = \overbrace{N_A \cdot \sigma_{AB} \cdot \left( \frac{8 \cdot k_B \cdot T}{\pi \cdot \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{p}{2} \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}}}_{k} \cdot c(A) \cdot c(B) \quad 2.67$$

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion lässt sich demnach aus der Aktivierungsenergie, der Temperatur, den Molekülmassen und dem Stoßquerschnitt berechnen. Allerdings liefert dies nur eine Abschätzung der Abhängigkeiten der Reaktion, da der Orientierungsfaktor insb. für komplexere Moleküle auch deutlich kleinere Werte als 1 annehmen kann. Zusätzlich treten beim Stoß zwischen Ionen und polarisierbaren Molekülen attraktive Kräfte auf, die den effektiven Stoßquerschnitt vergrößern. Diese Wechselwirkung spielt grundsätzlich auch beim Stoß zwischen neutralen Molekülen eine Rolle, der Effekt ist dort allerdings erheblich geringer [112]. Ein Ansatz von Langevin Geschwindigkeitskonstanten ( $k_L$ ) für die Kollision eines Ions mit einem neutralen Molekül zu beschreiben, basiert auf der Wechselwirkung des elektrischen Feldes des Ions (Ladung  $q$ ) mit dem induzierten Dipolmoment des neutralen Moleküls (Polarisierbarkeit  $\alpha$ ) [113]:

$$k_L = \left( \frac{\alpha \cdot \pi \cdot q^2}{\epsilon_0 \cdot \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.68$$

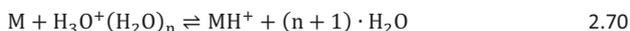
Dabei ist  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante. Hierbei handelt es sich um eine molekulare Geschwindigkeitskonstante. Dementsprechend sind die Konzentrationen in Teilchendichten anzugeben. Dieser Ansatz ist von Su und Bowers erweitert worden, um auch bereits polare Moleküle und deren Orientierung im Raum und die temperaturabhängige Geschwindigkeit der Teilchen zu berücksichtigen. Eine Beschreibung der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstante ( $k_{cap}$ ) eines Stoßes zwischen Ion und Molekül kann durch die Multiplikation der Geschwindigkeitskonstante nach Langevin mit einem empirisch ermittelten Faktor ( $K_{cap}$ ) erfolgen, der sowohl von der Temperatur ( $T$ ) als auch vom Dipolmoment ( $\mu_D$ ) abhängt [114].

$$k_{cap} = k_L \cdot K_{cap}(T, \mu_D) \quad 2.69$$

Aufgrund der vergleichsweise großen Stoßquerschnitte und der sehr geringen Aktivierungsenergie ergeben sich für exotherme Reaktionen zwischen Ionen und neutralen Molekülen Geschwindigkeitskonstanten, die wenigstens eine Größenordnung über denen von neutralen Molekülen sind. Eine ausführliche Auflistung von Geschwindigkeitskonstanten für Ionen Molekül Reaktionen ist in der Literatur zu finden [115].

### 2.3.3 Protonentransferreaktion

Der im Kontext der APCI am häufigsten diskutierte Ionisationsmechanismus ist der Austausch eines Protons zwischen einem protonengebundenen Wassercluster und einem Analytmolekül  $M$ , die Protonentransferreaktion (PTR).



Dabei werden positive und einfach geladene protonierte Analytionen gebildet, die nur sehr selten fragmentieren. Wie sehr das Gleichgewicht auf der Seite der Analytionen liegt, lässt sich gemäß Gleichung 2.50 anhand der freien Reaktionsenthalpie berechnen. Da sowohl Wasser als auch Analyt ein Proton aufnehmen können, können beide jeweils als Brønstedt-Base angesehen werden. Die freie Enthalpie bei der Aufnahme eines Protons ist dann jeweils durch die negative Gasphasenbasizität gegeben. Geht die PTR von einem Wassercluster aus, so muss zusätzlich die freie Enthalpie der Bildung des Wasserclusters berücksichtigt werden. Da die Entropieänderung bei der Protonentransferreaktion sehr klein ist, wird allerdings häufig die Protonenaffinität (PA) anstelle der Gasphasenbasizität verwendet [112].

$$\Delta G \approx \Delta H = PA((H_2O)_n) - PA(M) \quad 2.71$$

Die Protonierung des Analyten findet bevorzugt statt, wenn dessen PA größer ist, als die des Wassers bzw. des Wasserclusters. Für Wasser beträgt diese  $PA(H_2O) = 691 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$  [116]. Dieser Wert liegt über denen der Hauptbestandteile der Luft, aber unterhalb derer der meisten organischen Verbindungen, weshalb eine PTR mit  $H_3O^+$  als Reaktantion für die Ionisation organischer Spurengase besonders geeignet ist (siehe Abbildung 17). Mit steigender Anzahl an gebundenen Wassermolekülen steigt allerdings auch die PA [117]. Für den ersten Wassercluster beträgt diese bereits  $PA(H_3O^+(H_2O)) = 808 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$  [118]. Ob ein Analyt im Rahmen einer PTR ionisiert werden kann, hängt daher von der Anzahl der Wassermoleküle ab, aus denen das Reaktantion besteht. Die Protonenaffinitäten einiger relevanter Substanzen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Für eine ausführliche Auflistung sei u.a. auf Publikationen von Hunter und Lias verwiesen [116]. Die Geschwindigkeitskonstanten der PTR liegen üblicherweise in der Größenordnung  $k \geq 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  was bedeutet, dass es nahezu bei jeder Kollision auch zur Reaktion kommt. Eine PTR kann grundsätzlich auch zwischen einem protonierten Analyt  $AH^+$  und einem neutralen Analyt B ablaufen, wenn  $PA(A) > PA(B)$ . Diese konkurrierenden Ionisationsprozesse zwischen verschiedenen Analyten werden in Abschnitt 2.3.8 detaillierter behandelt.

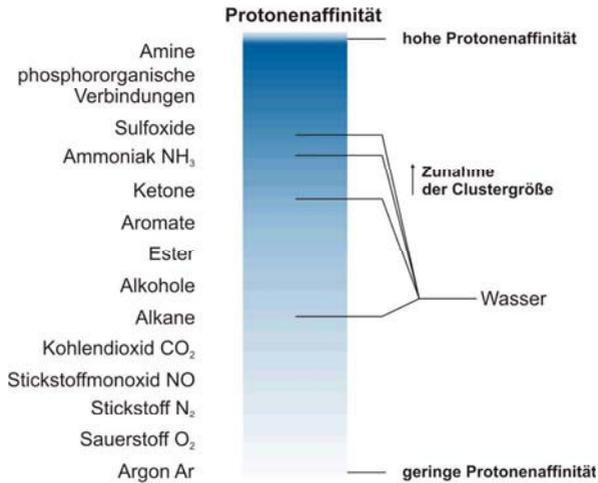
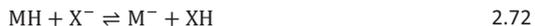


Abbildung 17: Graphische Darstellung der Protonenaffinitäten (PA) einiger Stoffklassen. Die Einteilung ist aus der Literatur entnommen [7]. Die Darstellung umfasst nicht alle Stoffklassen und eine Überschneidung ist möglich. Die Hauptbestandteile der Luft haben eine geringere PA als Wasser. Weiterhin nimmt die PA von Wasser mit zunehmender Clustergröße zu.

In einigen Fällen kann eine PTR beobachtet werden, in denen die PA der Analyte unterhalb derer der Reaktantionen liegt. Dies ist beispielsweise der Fall für einige Alkylbenzole wie etwa Toluol. Hier konnte mit einer speziellen Technologie (SIFT, engl. selected ion flow tube), welche den selektiven Einsatz definierter Reaktantionen erlaubt, eine PTR von Toluol mit  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$  beobachtet werden, obwohl diese thermodynamisch nicht favorisiert wird [119]. Der zugrunde liegende Mechanismus ist bisher noch nicht eindeutig geklärt, scheint aber entropisch angetrieben zu sein.

Weiterhin können auch negative Ionen, beispielsweise von Carbonsäuren oder Phenolen durch Deprotonierung gebildet werden [67].



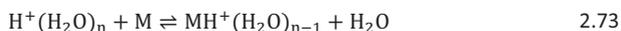
Dabei geht ein Proton des Analyten MH auf das Reaktantion X über.

Tabelle 2: Protonenaffinitäten (PA) einiger Substanzen [116] ( $\pm 1$  bis  $3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und <sup>a)</sup> [118] ( $\pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Molekül	Protonenaffinität in $\text{kJ mol}^{-1}$
O <sub>2</sub>	421
N <sub>2</sub>	494
NO	531
CO <sub>2</sub>	541
Methan	544
Propan	626
Butan	678
n-Nonan	684
H <sub>2</sub> O	691
Formaldehyd	712,9
Benzol	750
Ethanol	776,4
Toluol	784
2-Propanol	793
p-Xylol	794
o-Xylol	796
1-Heptanol	799
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	808 <sup>a)</sup>
Aceton	812
m-Xylol	812
Ethylamin	878

### 2.3.4 Ligandenaustauschreaktionen

Ein weiterer Reaktionsmechanismus ist die Ligandenaustauschreaktion (LS, engl. ligand switching). Als Ligand wird dabei ein Molekül bezeichnet, welches eine koordinative Bindung zu einem zentralen Ion aufweist [120]. Im Fall der hier betrachteten Reaktantionen sind dies üblicherweise Wassermoleküle. Beim LS wird ein Wassermolekül aus der Hydrathülle des Reaktantions gegen ein Analytmolekül ausgetauscht [121]:



Dadurch werden einfach geladene, protonierte und ggf. an weitere Wassermoleküle gebundene Analytionen erzeugt. Ist diese Reaktion hinreichend exotherm, so können auch noch weitere Wassermoleküle aus dem Verbund gelöst werden. Ob diese Reaktion abläuft, lässt sich nicht anhand der einzelnen PA ableiten. Vielmehr spielt auch die Polarität des Analyten eine Rolle. Je polarer eine Substanz ist, umso wahrscheinlicher ist deren Teilnahme an einer LS Reaktion [122]. Für Aceton wird beispielsweise eine LS Reaktion mit  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  beschrieben [121], obwohl Aceton eine deutlich geringere PA aufweist. Für unpolare Alkane wird hingegen keine LS beobachtet. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion liegt dabei in der Größenordnung der

Stoßzahl  $k_c$ , so dass jede Kollision auch zu einer Reaktion führen kann. Aufgrund der von der Anzahl gebundener Wassermoleküle abhängigen Masse, nimmt jedoch gemäß Gleichung 2.59 die Geschwindigkeitskonstante mit zunehmender Anzahl an gebundenen Wassermolekülen ab. Ähnlich wie bei der PTR, gibt es auch bei der LS Reaktion eine analytspezifische Obergrenze, bis zu welcher Wasserclustergröße diese Reaktion abläuft.

Prinzipiell ist auch der Austausch weiterer Liganden möglich, so dass sich komplexe Ionen bilden können. Bei relativ unpolaren Analyten kann ein an einen Wassercluster gebundenes Analyt auch durch ein Wasser substituiert werden.

### 2.3.5 Ladungstransfer

Bei der Bildung positiver Analytionen durch Ladungstransfer, wird ein Elektron vom Reaktantion  $X^+$  auf das Analytmolekül  $M$  übertragen.



Als Reaktantionen treten hier häufig  $NO^+$  oder  $O_2^+$  auf. Die freie Enthalpie dieser Reaktion ergibt sich unter Vernachlässigung der verhältnismäßig geringen Entropieänderung aus der Differenz der Ionisationsenergien (IE):

$$\Delta_R G \approx \Delta_R H = IE(M) - IE(X) \quad 2.75$$

Dabei ist die Ionisationsenergie als die geringste Energie definiert, die notwendig ist, ein positiv geladenes Ion durch Entfernen eines Elektrons zu erzeugen. Damit obige Reaktion stattfindet, muss die IE des neutralen „Reaktantmoleküls“  $X$  größer sein, als die IE des Analytmoleküls. Eine Liste verschiedener Ionisationsenergien ist in Tabelle 3 aufgeführt. Die Ionisationsenergie von  $O_2$  liegt mit 12,1 eV vergleichsweise hoch und über denen der meisten organischen Verbindungen, aber unterhalb derer von Stickstoff oder Wasser. Daher kann es insb. bei der Ionisation durch  $O_2^+$  zur Bildung von Fragmenten kommen [123]. Die Ionisationsenergie von  $NO$  ist mit 9,26 eV deutlich geringer, wodurch ein Teil der organischen Substanzen durch  $NO^+$  als Reaktantion nicht ionisiert werden kann, aber grundsätzlich weniger Fragmente entstehen.

Tabelle 3: Ionisationsenergien (IE) einiger Substanzen [124].

Molekül	Ionisationsenergie in eV
N <sub>2</sub>	15,6
H <sub>2</sub> O	12,6
O <sub>2</sub>	12,1
1-Heptanol	10,4
n-Nonan	9,71
Aceton	9,7
NO	9,26
Benzol	9,24
Toluol	8,83
o-Xylol	8,56
m-Xylol	8,55
p-Xylol	8,44

Über einen Ladungstransfer können auch negative Analytionen gebildet werden. Dabei entstehen die primären negativen Ionen durch den Einfang thermischer Elektronen.



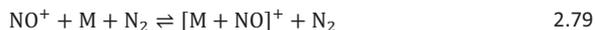
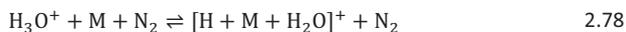
Damit die Reaktion 2.77 abläuft, muss die Elektronenaffinität (EA) des Analytmoleküls M größer sein, als die des neutralen „Reaktantmoleküls“ X. Die Elektronenaffinität ist definiert, als die negative Reaktionsenthalpie der Reaktion 2.76. Sie ist gleichzusetzen mit der Ionisationsenergie von X<sup>-</sup>. Eine Liste der Elektronenaffinitäten ist in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Elektronenaffinitäten (EA) einiger Substanzen. Die Werte sind aus der Literatur entnommen <sup>a</sup> [102], <sup>b</sup> [96], <sup>c</sup> [125], <sup>d</sup> [126].

Molekül	Elektronenaffinität in eV
NO <sub>2</sub>	3,91 <sup>a</sup>
Cl	3,61 <sup>a</sup>
O <sub>2</sub>	0,45 <sup>a</sup>
NO	0,026 <sup>b</sup>
Aceton	0,002 <sup>c</sup>
p-Xylol	0,002 <sup>d</sup>

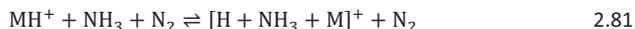
### 2.3.6 Assoziation und Dissoziation

Bei der Assoziationsreaktion (AR) wird das Reaktantion direkt an das Analytmolekül gebunden, wodurch ein einfach geladenes Addukt entsteht. Diese Reaktion kann sowohl mit protoniertem Wasser, als auch mit ionisiertem Stickstoffmonoxid ablaufen.

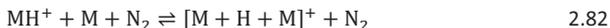


Dabei ist u.U. ein dritter Stoßpartner (häufig Stickstoff) nötig, auf den die Stoßenergie übertragen werden kann. Prinzipiell ist auch eine Assoziation von ionisiertem Sauerstoff möglich. Diese wird aber im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet, da aufgrund der hohen Ionisationsenergie von Sauerstoff bevorzugt ein Ladungstransfer (Reaktion 2.74) stattfindet. Eine Assoziationsreaktion tritt häufig auf, wenn die Ionisationsenergien der neutralen Reaktionspartner etwa gleich groß sind [127], wie es der Fall für Benzol, Toluol oder Xylol mit  $\text{NO}^+$  Reaktantionen ist. Die Bindung zwischen Reaktantion und Analytmolekül ist üblicherweise schwach, weshalb diese Addukte zur stoßinduzierten Dissoziation neigen.

Assoziationsreaktionen können auch zwischen Analytionen und weiteren Molekülen in der Gasphase stattfinden. Sind etwa Spuren von Ammoniak vorhanden, so wird eine Adduktbildung mit weiteren Analyten beobachtet [128]. Diese kann sowohl vom protonierten Ammoniak ausgehen (Reaktion 2.80), als auch vom protonierten Analyten (Reaktion 2.81).



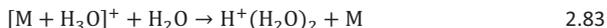
Insbesondere Analyte mit verhältnismäßig hoher PA neigen bereits bei geringen Konzentrationen zur Bildung stabiler Addukte mit den eigenen Analytionen.



Diese Ionen werden als Dimere des Analyten bezeichnet.

Prinzipiell können auch negativen Analytionen über eine AR gebildet werden [67].

Ein Mechanismus, der zum Abbau der Addukte führt, wird bei der AR von Alkanen mit  $\text{H}_3\text{O}^+$  beobachtet [127]. Bei dem Stoß des Adduktes mit einem Wassermolekül findet eine LS Reaktion statt, die zur Bildung eines protonengebundenen Wasserclusters und eines neutralen Analytmoleküls führt.



Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Ionisationsmechanismen, bei denen das Analytion entweder durch den Austausch eines Elektrons oder das Hinzufügen eines ionisierten Moleküls oder Protons gebildet wird, gibt es noch einen weiteren Mechanismus, bei dem das Analytmolekül dissoziiert. Beispiele hierfür sind die Ionisation von Alkoholen ( $\text{ROH}$ ,  $\text{R} \equiv$  organischer Rest mit mehr als 3 Kohlenstoffatomen) unter der Abspaltung eines Hydroxidions:



oder eines Hydridions [129]:



Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen können ebenfalls in der Größenordnung der Stoßzahl liegen.

### 2.3.7 Wassercluster

Wie in Abschnitt 2.3.1 eingeführt, liegt ein Großteil der Reaktantionen und ein Teil der Analytionen bereits bei verhältnismäßig trockenen Bedingungen ( $p_{\text{H}_2\text{O}} > 10^{-4}$  mbar) in einer Form vor, in der sich ein oder mehrere Wassermoleküle angelagert haben. Auch die Anlagerung anderer polarer Moleküle ist möglich, wird im Folgenden aber nicht behandelt, da die Konzentration von Wasser üblicherweise die Konzentration anderer polarer Substanzen deutlich übertrifft. Wie in den vorherigen Abschnitten aufgeführt, verhindert die Zunahme der Clustergröße die Bildung stabiler Analytionen durch verschiedene Mechanismen:

- 1) Die Protonenaffinität des Wasserclusters  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  steigt mit zunehmender Clustergröße [117]. Substanzen mit geringeren Protonenaffinitäten werden nicht mehr über eine Protonentransferreaktion ionisiert.
- 2) Die Tendenz zur Bildung eines Analytions im Zuge einer Ligandenaustauschreaktion nimmt mit steigender Clustergröße ab [122].
- 3) Nimmt die Anzahl der an ein bereits ionisiertes Analyt angelagerten Wassermoleküle zu, so steigt die Wahrscheinlichkeit beim Stoß mit einem weiteren Wassermolekül im Rahmen einer Ligandenaustauschreaktion einen protonengebundenen Wassercluster und ein neutrales Analyt zu bilden (Rückreaktion zu 2).
- 4) Die Reaktantionen  $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  und  $\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$  reagieren ab einer bestimmten Clustergröße im Rahmen einer Ligandenaustauschreaktion mit einem Wassermolekül zu einem protonengebundenen Wassercluster und einem neutralen  $\text{O}_2$  bzw.  $\text{HNO}_2$  und stehen so für den Ladungstransfer oder eine Assoziationsreaktion mit einem Analytmolekül nicht mehr zu Verfügung.

Daher sind bei einer konventionellen APCI möglichst trockene Bedingungen im Ionisationsraum von Vorteil, da sich die mittlere Größe der Wassercluster dadurch verringert. Weiterhin beeinflusst die Anzahl der an ein Ion gebundenen Wassermoleküle dessen Mobilität [130].

Bei der Anlagerung und bei der Abgabe eines Wassermoleküls handelt es sich um einen statistischen Prozess, der durch die Wasserkonzentration, die freie Reaktionsenthalpie und die Schwerpunktsenergie zwischen geladenem Wassercluster und dessen Stoßpartner bestimmt wird

[131]. Im thermischen Gleichgewicht bildet sich eine Verteilungsfunktion der Wassercluster aus, die abhängig von den oben aufgeführten Parametern und der jeweiligen Ionenspezies im Kern des Clusters ist. Im Folgenden wird diese Verteilungsfunktion für protonengebundene Wassercluster vorgestellt. Diese Zusammenhänge lassen sich qualitativ auch auf andere Liganden anwenden.

Die Bildung protonengebundener Wassercluster wird durch Reaktion 2.35 beschrieben. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Vorwärtsreaktion (Aufnahme eines Wassermoleküls) und der Rückreaktion (Abgabe eines Wassermoleküls) wird durch die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{Eq}}$  ausgedrückt, die abhängig von der freien Reaktionsenthalpie und der Temperatur  $T$  ist (Gleichung 2.50).  $\Delta_{\text{R}}G$  für die Aufnahme eines Wassermoleküls ist negativ (für  $n < 8$ ) [132], was bedeutet, dass die Bildung größerer Wassercluster thermodynamisch bevorzugt ist. Der Betrag der freien Enthalpie nimmt dabei jedoch mit zunehmender Clustergröße stetig ab, und die Stabilität verringert sich. In Abbildung 18 ist beispielhaft die Größenverteilung der verschiedenen Cluster als Funktion des Partialdrucks von Wasser in Argon im thermodynamischen Gleichgewicht im feldfreien Raum bei 300 K dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die mittlere Wasserclustergröße mit steigendem  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  zunimmt. In  $\text{N}_2$  oder Luft sind die qualitativen Zusammenhänge vergleichbar. In Luft liegen selbst unter relativ trockenen Bedingungen ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5 \text{ mbar}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $1000 \text{ mbar N}_2$ , dies entspricht  $\phi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5 \text{ ppm}_v$ ) die protonengebundenen Wassercluster nahezu vollständig in der Form  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  und  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  vor [133]. Die Reaktionszeit, nach der sich eine stabile Gleichgewichtsverteilung etabliert hat, liegt in diesem Fall deutlich unter  $3 \mu\text{s}$ . Mit steigender Wasserkonzentration wird der jeweilige Gleichgewichtszustand schneller erreicht [134].

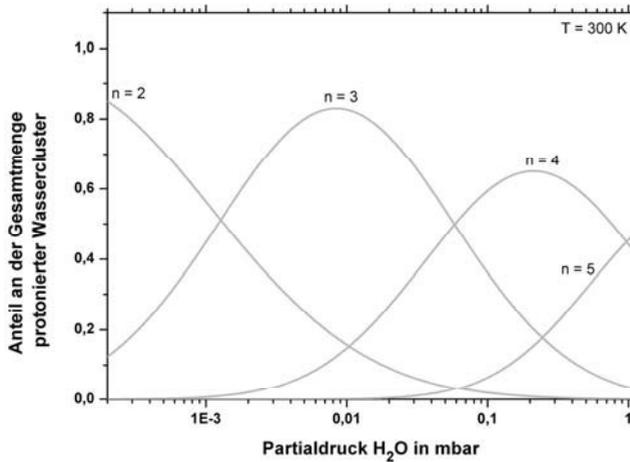


Abbildung 18: Größenverteilung der Wassercluster als Funktion von  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . Die Werte sind aus der Literatur [132] entnommen und sind berechnet anhand experimenteller Ergebnisse. Dargestellt ist der Anteil der protonengebundenen Wassercluster  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  an der Gesamtmenge aller Wassercluster im thermodynamischen Gleichgewicht im feldfreien Raum bei 300 K in Argon (6,5 mbar).

Durch eine Erhöhung der Temperatur ändert sich gemäß Gleichung 2.50 die Gleichgewichtskonstante der Reaktion zugunsten der Rückreaktion (Abgabe eines Wassermoleküls). Damit verschiebt sich obige Verteilungsfunktion in Richtung größerer Partialdrücke und die mittlere Clustergröße bei einem konstanten Partialdruck nimmt ab.

In Gegenwart eines elektrischen Feldes, in dem die „low field“ Bedingung nicht erfüllt ist, ist es notwendig, anstelle der thermodynamischen Temperatur  $T$  des Gasgemisches, die effektive Ionentemperatur  $T_{\text{eff}}$  bzw. die reduzierte Feldstärke  $E/N$  zu berücksichtigen (siehe Abschnitt 2.2.1.1). Eine Steigerung der reduzierten Feldstärke führt zu einer Steigerung der effektiven Temperatur und verschiebt das Gleichgewicht der Reaktion 2.35 in Richtung der Edukte und damit zu kleineren Wasserclustern. Dies kann erreicht werden durch eine Erhöhung der elektrischen Feldstärke oder eine Verringerung der Teilchendichte. In Abbildung 19 sind die Anteile verschiedener protonengebundener Wassercluster ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) für verschiedene reduzierte Feldstärken dargestellt.

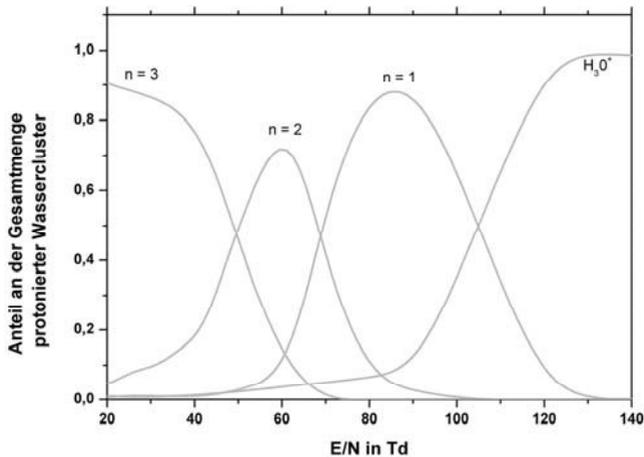


Abbildung 19: Größenverteilung der Wassercluster als Funktion von  $E/N$ . Die Werte sind aus der Literatur [135] entnommen. Dargestellt ist der Anteil der protonengebundenen Wassercluster  $H_3O^+(H_2O)_n$  an der Gesamtmenge der detektierten Wassercluster. Die Experimente wurden durchgeführt in  $O_2$  bei 2,6 mbar und  $p_{H_2O} = 3 \cdot 10^{-2}$  mbar.

Eine deutliche Tendenz zu Wasserclustern mit  $n < 3$  ist erst ab ungefähr  $E/N > 40$  Td zu erkennen. Dies entspricht bei  $p_0$  und  $T_0$  bereits einer elektrischen Feldstärke von 10 kV/cm. Im Vergleich dazu sind die reduzierten Feldstärken konventioneller Driftrohren-IMS mit  $E/N < 10$  Td deutlich geringer, wodurch sich dort weder eine merkliche Verbesserung der Ionisationseigenschaften durch eine Abnahme der mittleren Wasserclustergröße, noch signifikante Änderungen der Ionenmobilität gegenüber einem nahezu feldfreien Betrieb ( $E/N \rightarrow 0$ ) ergeben. In bestimmten IMS-Bauformen werden Wechselfelder mit höheren reduzierten Feldstärken verwendet. Dadurch lässt sich die mittlere Clustergröße verringern und die Ionenmobilität beeinflussen. Aufgrund des auch in diesen Bauformen nahezu feldfreien Ionisationsraumes lassen sich die Ionisationseigenschaften jedoch auch in diesen Bauformen nicht verbessern.

Eine Möglichkeit die Bildung von Wasserclustern zu unterdrücken und eine chemische Ionisation hauptsächlich über Protonentransfer durch  $H_3O^+$  stattfinden zu lassen, ist in den Ionisationskammern von Protonentransferreaktion-Massenspektrometern (PTR-MS) realisiert [15]. Diese Ionisationskammern werden bei einem Druck von ungefähr 2 mbar betrieben. So lassen sich für eine nahezu vollständige Unterdrückung größerer Wassercluster notwendigen, reduzierten Feldstärken ( $> 120$  Td) mit technisch einfach zu handhabenden elektrischen Feldstärken (600 V/cm bei  $20^\circ C$ ) realisieren. Dadurch ist eine sehr sensitive direkte Ionisation von organischen Substanzen auch in feuchten Probegasen möglich [136]. Diese Methode ist bisher jedoch nur in Kombination mit Massenspektrometern umgesetzt worden, was den insgesamt notwendigen instrumentellen Aufwand derartiger Messsysteme gegenüber der IMS deutlich erhöht. Im Rahmen der

Ionenmobilitätsspektrometrie wurde die Ionisation bei hohen reduzierten Feldstärken, in denen die Bildung größerer Wassercluster verhindert wird, bisher noch nicht untersucht. Ein entsprechendes IMS, das eine Ionisation von Analyten mit geringen Protonenaffinitäten in feuchtem Probegas zulässt, wird in dieser Arbeit und den zugehörigen Publikationen erstmalig beschrieben.

### 2.3.8 Konkurrerende Ionisationsprozesse in Gasmischungen

Um den Einfluss der Konzentrationen verschiedener Analyte auf die resultierende Analytionenverteilung zu beschreiben, wird zunächst eine Abschätzung der zur Verfügung stehenden Menge an Reaktantionen durchgeführt. Hierfür wird von einem Ionisationsraum ausgegangen, der eine Grundfläche von  $A_{\text{Quelle}} = 1 \text{ cm}^2$  hat. Die Eindringtiefe der primären Ionisationsquelle wird mit  $d_{\text{Quelle}} = 2 \text{ mm}$  abgeschätzt. Dies entspricht ungefähr der mittleren Eindringtiefe von Tritium in Luft bei Atmosphärendruck (1013 mbar) und Raumtemperatur (20 °C). Aufgrund der kontinuierlichen Neubildung von Ionen, der Diffusion der Ionen aus dem Ionisationsvolumen und der Rekombination, stellt sich mit der Zeit eine konstante Reaktantionenkonzentration ein. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes können die Reaktantionen auf eine Detektoroberfläche geleitet werden, was zu einem pulsformigen Ionenstrom führt. Wird davon ausgegangen, dass sich in dem Experiment keine Analytmoleküle und damit auch keine Analytionen befinden, so lässt sich die Menge der Reaktantionen, die zu diesem Stromimpuls führt, anhand der Ladung ( $Q_{\text{RIP}}$ ) abschätzen. Dabei wird von einfach geladenen Ionen ausgegangen (Ionenladung  $\approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ). Die Amplitude eines so gemessenen Stromimpulses liegt deutlich unter 10 nA bei einer Dauer von ungefähr 50  $\mu\text{s}$ . Die maximale Ladungsmenge ist somit  $Q_{\text{RIP}} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ C}$ . Die Verlustmechanismen zwischen Ionisationsvolumen und Detektoroberfläche lassen sich im Rahmen einer Finite-Elemente-Simulation beschreiben [46]. In einem experimentellen Aufbau, der zu oben aufgeführten Messergebnissen führt, betragen diese simulierten Verluste ungefähr 50 %. Damit errechnet sich ein oberer Schätzwert der molekularen Konzentration der positiven Reaktantionen  $c_{\text{RIP}} \cdot N_{\text{A}}$  in Teilchen pro  $\text{cm}^3$  zu:

$$c_{\text{RIP}} \cdot N_{\text{A}} = \frac{2 \cdot Q_{\text{RIP}}}{A_{\text{Quelle}} \cdot d_{\text{Quelle}} \cdot q} = \frac{2 \cdot 5 \cdot 10^{-13} \text{ C}}{0,2 \text{ cm}^3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}} \approx 3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3} \quad 2.86$$

Ausgehend von einem idealen Gas bei 1000 mbar entspricht dies ungefähr einem Volumenanteil von 1 ppt<sub>v</sub> ( $10^{-12}$ ). Liegt die Konzentration des untersuchten Analyten deutlich über diesem Wert, so kann davon ausgegangen werden, dass sich die Analytkonzentration im zeitlichen Verlauf der APCI nahezu nicht ändert und die Bildung der Analytionen durch die Reaktantionenkonzentration begrenzt ist. Aufgrund der kontinuierlichen Neubildung von Reaktantionen sowie der Rekombination von Ladungsträgern entspricht das sich einstellende Verhältnis von Analytionen und Reaktantionen jedoch nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht gemäß Gleichung 2.49,

sondern liegt immer etwas stärker auf der Seite der Edukte als aufgrund der freien Enthalpie der Ionisationsreaktion zu erwarten wäre.

Befinden sich mehrere verschiedene Analyte ( $M_i, i = \{1, 2, \dots\}$ ) gleichzeitig im Ionisationsraum einer APCI, so konkurrieren diese um die vorhandenen Ladungsträger. Hierfür sind zwei Mechanismen verantwortlich, die im Folgenden genauer beschrieben werden. Dabei wird jeweils nur eine Polarität der Ionen betrachtet und die Rekombination, Diffusion und die Neubildung von Reaktantionen sowie die Bildung von Clustern vernachlässigt.

- 1.) Es steht nur eine begrenzte Anzahl an Reaktantionen zur Verfügung. Aufgrund der Ladungserhaltung (Gesamtladung  $Q$ ) kann daher auch nur eine begrenzte Anzahl an Analytionen (Ladung der Analytionen  $Q_i$ ) gebildet werden, wobei die Menge der Reaktantionen entsprechend abnimmt.

$$Q = Q_{RIP} + \sum_i Q_i = \text{konstant} \quad 2.87$$

Gemäß Reaktion 2.48 verringert sich die Geschwindigkeit der Bildung der Analytionen entsprechend. Dadurch nimmt auch die Sensitivität der Ionisation (Anzahl der Analytionen geteilt durch die Anzahl der Analytmoleküle) eines Analyten mit steigender Analytkonzentration ab. Befinden sich gleichzeitig zwei verschiedene Analyte im Ionisationsraum, so kann die Sensitivität der Bildung von Analytionen des ersten Analyten (durch Stoß mit Reaktantionen) abhängig von der Konzentration des zweiten Analyten abnehmen, da die Anzahl der zur Verfügung stehenden Reaktantionen nun auch von dessen Anzahl beeinflusst wird.

- 2.) Bereits gebildete Analytionen können mit den neutralen Molekülen eines zweiten Analyten stoßen. Ist eine Ionisation des zweiten Analyten thermodynamisch gegenüber der Ionisation des ersten Analyten bevorzugt, so wird dabei der erste Analyt neutralisiert und der zweite ionisiert. Ausgehend von einer Protonentransferreaktion ist dies beispielsweise der Fall, wenn der zweite Analyt eine höhere Protonenaffinität aufweist ( $PA(M_2) > PA(M_1)$ ):



Handelt es sich um eine Ladungstransferreaktion, so sind die Ionisationsenergien der Analyte ausschlaggebend ( $IE(M_1) > IE(M_2)$ ):



Die Anzahl der bereits gebildeten Ionen des ersten Analyten verringert sich durch die Anwesenheit des zweiten Analyten.

Beide Mechanismen treten bei einer APCI gleichzeitig auf. Unter der Annahme, dass die Reaktionen 2.88 bzw. 2.89 ähnliche Geschwindigkeitskonstanten aufweisen wie Reaktion 2.70, wird im obigem Beispiel die Sensitivität für  $M_2$  nicht durch  $M_1$  beeinflusst, da  $M_1$  den Effekt der fehlenden Reaktantionen kompensieren kann. Die Sensitivität für  $M_1$  wird hingegen in Anwesenheit von  $M_2$  sowohl durch die Abnahme der zur Verfügung stehenden Reaktantionen, als auch durch die Reaktionen 2.88 bzw. 2.89 verringert.

Ein Beispiel für diesen Sachverhalt ist in Abbildung 20 (links) gegeben. Dort sind die normierten Amplituden des Benzolpeaks in einem IMS mit APCI bei der Detektion von 10 ppm Benzol und der Detektion von 10 ppm Benzol in Gegenwart von 30 ppb Toluol jeweils in trockener Luft (1 ppm Wasser) dargestellt. Dabei wird davon ausgegangen, dass die im IMS gemessenen Signale proportional zu den jeweils im Ionisationsraum vorliegenden Mengen an Analytionen sind. Es ist zu erkennen, dass bereits die Zugabe von 30 ppb Toluol, dessen Ionisation gegenüber der von Benzol aufgrund einer höheren Protonenaffinität und einer geringeren Ionisationsenergie thermodynamisch von Vorteil ist, zu einer Abnahme des Benzolsignals um 65 % führt.

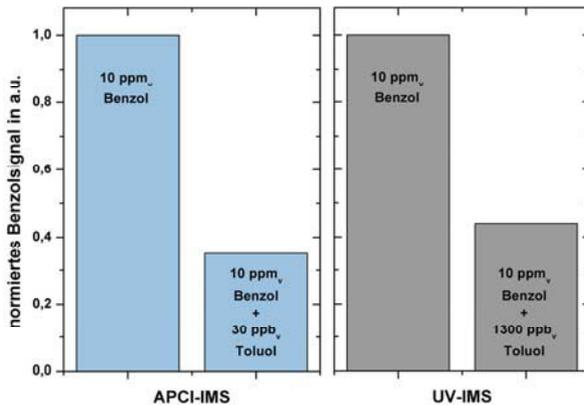


Abbildung 20: Beispiele für konkurrierende Ionisation in Gasgemischen. Dargestellt ist jeweils das Signal für 10 ppm Benzol in trockener Luft (1 ppm Wasser) in einem IMS mit APCI (links) und in einem IMS mit VUV Ionisation (rechts) jeweils bei etwa 1000 mbar. Eine quantitative Analyse des Gasgemisches ist in beiden Fällen nicht möglich.

Im Vergleich dazu sind in Abbildung 20 (rechts) jeweils die normierten Amplituden von 10 ppm Benzol und 10 ppm Benzol in Gegenwart von 1,3 ppm Toluol in einem IMS mit VUV-Ionisation in trockener Luft (1 ppm Wasser) gezeigt. Hierbei werden keine Reaktantionen gebildet, sondern Benzol und Toluol direkt durch die VUV Strahlung (10,6 eV) ionisiert (Photoionisation). Daher ist der Effekt einer Abnahme der zur Verfügung stehenden Reaktantionen nicht vorhanden. Das Benzolsignal nimmt allerdings auch in diesem Fall in Gegenwart von Toluol ab, da es beim Stoß zwischen ionisiertem Benzol und neutralem Toluol zu einem Ladungsaustausch kommt. Der

Einfluss ist weniger ausgeprägt und erst die Zugabe von 1,3 ppm, Toluol führen zu einer Abnahme des Benzolsignals von 55 %.

In beiden Fällen ist jedoch aufgrund der konkurrierenden Ionisationsprozesse eine Bestimmung der Konzentrationen beider Bestandteile des Gasgemisches ohne deren vorherige Separation beispielsweise durch einen GC nicht durchführbar. Daher kommen Messsysteme, die auf einer direkten Probengasanalyse mit konventioneller APCI oder VUV Ionisation bei Atmosphärendruck beruhen, vorwiegend zum Einsatz, wenn einzelne Analyte oder Substanzklassen nachgewiesen werden sollen, deren Ionisation gegenüber den anderen Bestandteilen in dem Gasgemisch thermodynamisch bevorzugt ist. Dies ist beispielsweise der Fall im Bereich sicherheitstechnischer Anwendungen von tragbaren IMS zur Detektion von z.B. Sprengstoffen oder chemischen Kampfstoffen [8].

Bei Anwendungen die längere Antwortzeiten tolerieren, kann auch eine Vortrennung durchgeführt werden. Dabei wird das Gasgemisch in die einzelnen Bestandteile separiert, die anschließend nacheinander ionisiert und analysiert werden [9]. Dadurch werden konkurrierende Ionisationsprozesse unterdrückt und eine quantitative Analyse der einzelnen Bestandteile ermöglicht. Eine solche Vortrennung erhöht allerdings den instrumentellen Aufwand und die Analysezeit. Ein derartiges Messsystem (GC-IMS) ist im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut worden und wird in Kapitel 3 detailliert beschrieben.

Um eine gleichzeitige quantitative Analyse verschiedener Analyte im Rahmen einer APCI auch ohne Vortrennung zu realisieren, muss ein entsprechendes optimiertes Ionisationsverfahren zwei Kriterien erfüllen:

- 1.) Die Anzahl der zur Verfügung stehenden, geeigneten Reaktantionen muss möglichst hoch sein. Dabei sollte sich deren Anzahl über den relevanten Konzentrationsbereich der Analyte kaum ändern. Eine entsprechende Ionisationsquelle muss also eine hohe Anzahl an Reaktantionen zur Verfügung stellen und den Aufbau größerer Wassercluster (siehe auch Abschnitt 2.3.7) verhindern.
- 2.) Das Ausmaß der Reaktionen nach 2.88 bzw. 2.89 muss möglichst gering gehalten werden. Da im Gleichgewicht die Bildung der thermodynamisch bevorzugten Ionen überwiegt, müssen Reaktionszeit und Reaktionsgeschwindigkeit so eingestellt sein, dass die entsprechenden Reaktionen deutlich kinetisch kontrolliert sind (siehe auch Abschnitt 2.3.2).

Dabei steht der zweite Punkt teilweise im Widerspruch mit den eigentlichen Zielen der APCI, nämlich der sensitiven Ionisation der Analyte. Eine Verkürzung der Reaktionszeit führt zum einen zu einer Verringerung der Ionisationsreaktionen zwischen zwei Analyten (Reaktion 2.88 bzw. 2.89), andererseits wird dadurch aber auch die Reaktionszeit für die Bildung der Analytionen durch Stoß

mit den Reaktantionen eingeschränkt. Dies muss durch die im Vergleich zur konventionellen APCI erhöhte Anzahl an Reaktantionen kompensiert werden. Dennoch stellt ein derartig optimiertes Ionisationsverfahren einen Kompromiss zwischen hoher Sensitivität und geringer Querempfindlichkeit dar, das hinsichtlich des jeweils zu ionisierenden Gasgemisches optimiert werden muss.

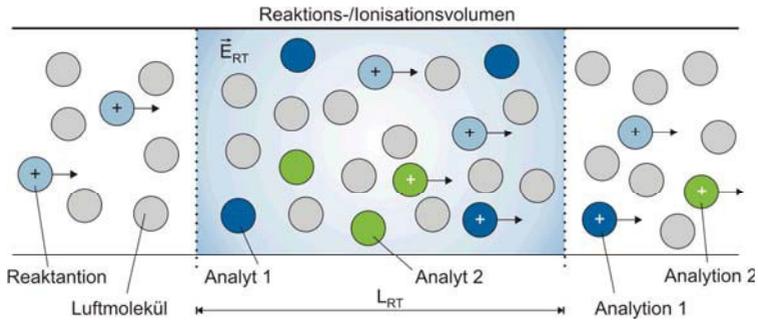


Abbildung 21: Reaktionsraum mit eingeschränkter Reaktionszeit. Die Analytmoleküle (Analyt 1 in blau, Analyt 2 in grün) befinden sich nur im Reaktionsvolumen. Die Reaktantionen durchqueren dieses Volumen (Länge  $L_{RT}$ ) aufgrund eines äußeren elektrischen Feldes ( $E_{RT}$ ) in einer festgelegten Driftzeit. Die dabei gebildeten Analytionen driften ebenfalls durch das Reaktionsvolumen. Die Reaktionszeit, die für eine direkte Reaktion zwischen Analyt und Analytion zur Verfügung steht, ist abhängig vom Ort, an dem das jeweilige Analytion gebildet wird und entspricht maximal der zum Durchqueren der Distanz  $L_{RT}$  benötigten Driftzeit.

Eine Verkürzung der für die verschiedenen Ionisationsreaktionen zur Verfügung stehenden Zeit kann durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes ( $E_{RT}$ ) im Reaktionsvolumen erfolgen. Ein entsprechender schematischer Aufbau für positive Ionen ist in Abbildung 21 dargestellt. Dabei befinden sich die Analytmoleküle idealerweise ausschließlich in dem Reaktionsvolumen (Länge  $L_{RT}$ ). Die Reaktantionen durchqueren dieses Volumen aufgrund des äußeren elektrischen Feldes mit einer definierten mittleren Driftgeschwindigkeit  $v_{d,RIP}$  und können durch APCI Analytionen bilden. Die dafür zur Verfügung stehende mittlere Reaktionszeit ( $\tau_{APCI}$ ) lässt sich gemäß Gleichung 2.19 aus der reduzierten Ionenmobilität der Reaktantionen ( $K_{0,RIP}$ ) berechnen:

$$\tau_{APCI} = \frac{L_{RT}}{v_{d,RIP}} = L_{RT} \cdot \left( K_{0,RIP} \cdot N_0 \left( \frac{E_{RT}}{N} \right) \right)^{-1} \quad 2.90$$

Die Analytionen driften ebenfalls durch das Reaktionsvolumen. Die maximale Reaktionszeit, die für Reaktionen zwischen Analytionen und Analytmolekülen zur Verfügung steht, lässt sich analog zur Gleichung 2.90 durch die entsprechenden reduzierten Ionenmobilitäten der verschiedenen Analytionen berechnen. Da nur ein Teil der Analytionen bereits zu Beginn der Driftstrecke  $L_{RT}$  gebildet wird, verkürzt sich die mittlere Reaktionszeit auf 50 % der maximalen Reaktionszeit. Dabei

wird davon ausgegangen, dass die Wahrscheinlichkeit zur Bildung der Analytionen auf der gesamten Driftstrecke gleichverteilt ist. Eine Verringerung der für konkurrierende Ionisationsprozesse vorhandenen Zeit lässt sich demnach, analog zur Verhinderung der Clusterbildung (siehe Abschnitt 2.3.7), durch eine Steigerung der reduzierten Feldstärke im Reaktionsvolumen  $E_{RT}/N$  erzielen.

Die Anzahl der konkurrierenden Ionisationsprozesse ist proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionszeit. Die Reaktionszeit ist nach Gleichung 2.19 und 2.90 proportional zum Druck. Gemäß Gleichung 2.48 gehen in die Reaktionsgeschwindigkeit jeweils die Konzentrationen der Reaktionspartner ein, die ihrerseits ebenfalls proportional zum Druck sind. Damit gilt:

$$\text{Reaktionsausmaß} \propto p^3 \qquad 2.91$$

Eine Verringerung des Drucks hat damit einen erheblichen Einfluss sowohl auf die Bildung der Analytionen durch Stoß mit Reaktantionen, als auch auf die konkurrierenden Ionisationsprozesse zwischen Analytionen und Analytmolekülen.

### **3 GC-IMS mit geschlossenem Gaskreislauf**

In diesem Kapitel wird das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte GC-IMS Messsystem mit geschlossenem Gaskreislauf beschrieben. Dabei wird in Abschnitt 3.1 zunächst auf den Aufbau des Messsystems, die Auslegung der wichtigsten Parameter und die erzielten analytischen Kenngrößen eingegangen. Da sowohl das hochauflösende IMS, als auch die elektronische Ansteuerung nicht im Kontext dieser Arbeit entwickelt wurden, stehen diese hier auch nicht im Fokus. Im Abschnitt 3.2 werden zwei Anwendungsbeispiele aus den Bereichen der Atemanalyse und der Analyse der Abluft von Bioprozessen vorgestellt und die jeweils notwendigen Schritte zur Adaption des GC-IMS sowie einige exemplarische Datensätze aufgeführt. Um eine bessere Zuordnung der erhaltenen IMS-Peaks zu chemischen Substanzen zu ermöglichen, ist eine parallele Kopplung (siehe auch Abschnitt 2.2.3.1) des GC-IMS an ein dafür modifiziertes Massenspektrometer vorgenommen worden. In Abschnitt 3.3 werden der Aufbau dieser Kopplung und die notwendige Modifikation des Massenspektrometers beschrieben und einige repräsentative Massenspektren aus einem Anwendungsbeispiel aufgeführt.

#### **3.1 Entwicklung des GC-IMS mit geschlossenem Gaskreislauf**

Grundlage des GC-IMS Messsystems ist ein hochauflösendes IMS mit einem Auflösungsvermögen von  $R_p = 90$  und einer 300 MBq Tritium Ionisationsquelle. Dieses IMS und die gesamte für den IMS-Betrieb notwendige Peripherie wurden am Institut für Grundlagen der Elektrotechnik und Messtechnik der Leibniz Universität Hannover entwickelt [64,137]. Um den Einsatz zur Analyse komplexer Gasgemische außerhalb des Laborumfelds zu ermöglichen, wird im Rahmen dieser Arbeit ein isothermer Gaschromatograph mit Probenschleife und zugehörigem Injektionsventil aufgebaut und an das IMS adaptiert. Weiterhin erfolgt der Aufbau eines Filterkreislaufes, durch den eine kontinuierliche Versorgung mit trockener und von Kohlenwasserstoffen gereinigter Luft gewährleistet wird, so dass ein Betrieb des GC-IMS ohne externe Gasversorgung erfolgen kann. Im folgenden Abschnitt 3.1.1 wird zunächst die Auslegung des Systems vorgenommen. Daran anschließend wird der Aufbau des GC-IMS vorgestellt (Abschnitt 3.1.2) und eine Charakterisierung des Messsystems durchgeführt (Abschnitt 3.1.3).

##### **3.1.1 Auslegung des Systems**

Bei der Entwicklung des Gesamtsystems sind unter anderem die einzelnen Gasflüsse, die Länge der GC-Säule, das Filtervolumen, die Strömungswiderstände und das Probenvolumen so auszulegen, dass die resultierenden messtechnischen Eigenschaften die anwendungsspezifischen Anforderungen erfüllen. Die sich so ergebenden Anforderungen an die Selektivität (1), die Sensitivität (2), die effektive Analysezeit (3) und die Reproduzierbarkeit (4) des Messsystems sind im Folgenden aufgeführt. Weiterhin erfolgt zu jeder Anforderung (1 ... 4) eine Analyse der

Einflussfaktoren. Die daraus abgeleiteten konkreten Betriebsparameter für den Betrieb des GC-IMS sind in 3.1.2 zusammengefasst.

### 1) Sensitivität

Die Sensitivität des Messsystems wird im Wesentlichen durch drei Faktoren beeinflusst. Dies sind die sich im Ionisationsraum des IMS ergebende Analytkonzentration (a), die Anzahl der gemittelten Spektren (b), sowie konkurrierende Ionisationsprozesse und die Bildung von Wasserclustern (c). Da das IMS in dieser Arbeit nicht modifiziert wird, werden weitere Effekte, wie das Verstärkerrauschen oder IMS-Repetitionsrate, hier nicht behandelt. Die resultierenden Nachweisgrenzen des GC-IMS sollen in der Größenordnung weniger ppbv liegen.

- a) Die sich im Ionisationsraum des IMS zur analytspezifischen Retentionszeit ergebende Analytkonzentration ist üblicherweise geringer, als dessen ursprüngliche Konzentration in der Probenschleife. Dies ist bedingt durch die diffusive Verbreiterung des initialen Probenvolumens in der GC-Kapillare, die zu einer Abnahme der maximalen Analytkonzentration bei zunehmender Retentionszeit führt. Eine Verkürzung der Retentionszeit und damit verbundene Erhöhung der Analytkonzentration im Ionisationsraum lässt sich daher bei vorgegebener GC-Temperatur durch eine Erhöhung des GC-Trägergasfluss oder Verkürzung der GC-Säule erreichen.
- b) Das Verhältnis von Messsignal zum Rauschen (S/N) steigt mit der Wurzel der Anzahl gemittelter Spektren (siehe 2.1.4). Die Mittelwertbildung ist dabei nur über IMS Spektren sinnvoll, die der gleichen Retentionszeit zuzuordnen sind. Der zur Verfügung stehende Zeitbereich zum Mitteln entspricht damit maximal der GC-Halbwertsbreite ( $w_{0,5 \text{ GC}}$ ). Eine Steigerung der GC-Halbwertsbreite und damit auch der Anzahl mittelbarer Spektren ist durch eine Verringerung des GC-Trägergasflusses, eine Verlängerung der GC-Säule oder eine Erhöhung des Probenvolumens möglich.
- c) Zur Minimierung der Wasserclustergroße und zur Vermeidung von konkurrierenden Ionisationsprozessen, ist die Bereitstellung von geeignet getrocknetem (max. 1 ppmv Wasser) und gereinigtem Driftgas und Trägergas notwendig. Dessen Qualität wird durch Größe und Art des Gasfilters bestimmt. Außerdem kann durch Undichtigkeiten oder Kontaminationsquellen, die im Gaskreislauf hinter dem Filter liegen, das Gas im Ionisationsraum wieder verunreinigt werden und damit die Sensitivität abnehmen. Um den Einfluss unvermeidbarer Undichtigkeiten zu minimieren, wird das IMS bei einem geringen Überdruck gegen den Umgebungsdruck betrieben. Weiterhin führt eine unvollständige Separation der Bestandteile des Gasgemisches in der GC-Säule zu konkurrierenden Ionisationsprozessen. Das Wasser aus der Gasprobe wird in der GC-Kapillare unter optimalen Bedingungen ebenfalls von den weiteren Bestandteilen des Gasgemisches getrennt und eluiert als Einzelsubstanz aus der GC-Säule. Andernfalls

führt die Bildung größerer Wassercluster dazu, dass die Sensitivität für den Nachweis von Substanzen sinkt. Eine optimale Separation ist durch eine entsprechende Wahl des GC-Trägergasflusses und durch eine möglichst lange GC-Säule zu erreichen.

## 2) *Selektivität*

Die Selektivität des GC-IMS wird durch das Auflösungsvermögen des IMS (a) und durch die GC-Auflösung (b) bestimmt.

- a) Das Auflösungsvermögen des IMS soll durch die Adaption des GCs und des Filterkreislaufes gegenüber dem vorhandenen Laboraufbau nicht verringert werden und weiterhin  $R_p = 90$  betragen. Hierfür ist die Bereitstellung von sauberem und trockenem Driftgas notwendig (s.o.). Weiterhin sind kurzfristige Druckschwankungen, die in einem gemittelten Spektrum aufgrund der Druckabhängigkeit der Ionenmobilität zur effektiven Abnahme des Auflösungsvermögens führen, zu vermeiden. Um dies zu erreichen, ist am Einlass und Auslass der entsprechenden Pumpe im Gaskreislauf jeweils ein Gasfilter angeschlossen, der neben der Aufbereitung des Gases die Funktion eines pneumatischen Tiefpasses übernimmt und etwaige Pumpstöße verringert.
- b) Die GC-Auflösung soll ausreichend sein, um die in den Anwendungsbeispielen auftretenden Substanzen voneinander separieren zu können. Als GC-Säule wird entsprechend eine RTX-Volatiles WCOT Kapillare (siehe 3.1.2) verwendet, die sich für die Analyse von VOCs in Luft besonders eignet. Als Trägergas kann im Kreislaufsystem weder Helium noch Wasserstoff eingesetzt werden. Die Verwendung von reinem Stickstoff ist ebenfalls nicht möglich, da die mit dem Probegas in das Gassystem gelangende Menge an Sauerstoff die Kapazität verfügbarer Sauerstofffilter übersteigt. Daher wird als Trägergas Luft eingesetzt, wodurch die maximale GC-Temperatur auf 50 °C beschränkt ist, um eine Degeneration der Säule zu vermeiden. Gemäß Herstellerangaben ergibt sich für die verwendete Kombination aus Trägergas und Kapillarsäule eine maximale Auflösung bei einem Volumenstrom von 0,9 bis 1,3 ml/min. Weitere Einflussfaktoren sind die Länge der GC-Säule und das Probenvolumen.

## 3) *Effektive Analysezeit*

Als effektive Analysezeit wird der kleinste zeitliche Abstand zwischen zwei Analysen bezeichnet. Diese entspricht ungefähr der Retentionszeit der Substanz, die zuletzt aus der GC-Säule eluiert und ist damit anwendungsspezifisch. Bei einem isothermen GC ist die effektive Analysezeit proportional zur Länge der GC-Kapillare und zur Trägergasgeschwindigkeit. Letztere ist abhängig von der zur Verfügung stehenden Pumpleistung. Um den zeitlichen Verlauf der Gaszusammensetzung eines Bioreaktors zu untersuchen, muss die effektive Analysezeit im Bereich von 20 min sein. Für die einmalige Atemanalyse hängt dieser Wert von der Anzahl der Patienten ab, die in einem bestimmten Zeitfenster untersucht werden sollen und bewegt sich im Bereich 20 min bis 60 min. Um

eine Verkürzung der Analysezeit zu erreichen, wird der Trägergasstrom im Verlauf der Messung erhöht. Dies ist zwar mit einer Verringerung des GC-Auflösungsvermögens verbunden, jedoch kann der Zeitpunkt der Erhöhung so gewählt werden, dass sich in dem entsprechenden Zeitfenster nur noch wenige Substanzen in der GC-Säule befinden, die auch bei geringerem Auflösungsvermögen noch separiert werden können.

#### 4) Reproduzierbarkeit

Um die Analyseergebnisse vergleichen zu können, ist es notwendig, dass die GC-Retentionszeit (a), die reduzierte Ionenmobilität (b) und die stoffspezifische Sensitivität (c) reproduzierbar sind. Prinzipiell ist eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit wünschenswert. Der dafür notwendige experimentelle Aufwand muss jedoch vertretbar sein und muss sich an den in der Anwendung zu erwartenden Stoffgemischen orientieren. Ausgehend von einem fiktiven Stoffgemisch, das aus 400 Substanzen besteht, die sich gleichmäßig auf den Retentionszeitbereich von  $t_{\text{ret}} = 1$  bis 21 min und auf reduzierte Mobilitäten im Bereich von  $K_0 = 1$  bis  $2 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  aufteilen, ist eine reproduzierbare Zuordnung einer einzelnen Substanz zu einem Wertepaar aus  $t_{\text{ret}}$  und  $K_0$  möglich, wenn die Messwerte verschiedener Messreihen eine Schwankung von maximal 5 % in der Retentionszeit und 2,5 % in der reduzierten Mobilität aufweisen. In realen Stoffgemischen sind diese Werte jedoch nicht gleichverteilt, weshalb in dieser Arbeit geringere Abweichungen gefordert werden.

- a) Die Retentionszeit wird beeinflusst durch die GC-Temperatur, deren Abweichung daher kleiner  $\pm 1 \text{ K}$  sein muss. Weiterhin ist die Retentionszeit proportional zur mittleren Trägergasgeschwindigkeit in der GC-Säule. Eine in diesem Bereich reproduzierbare Einstellung des entsprechenden Massenflusses ist mit kommerziell erhältlichen Massenflussreglern möglich. Jedoch darf zusätzlich der Absolutdruck maximal um  $\pm 10 \text{ mbar}$  zwischen verschiedenen Messungen schwanken, was geringer als die meteorologisch zu erwartende Schwankungsbreite ist. Da eine Stabilisierung des Drucks gegenüber einer Schwankung des Umgebungsdrucks nicht vorgesehen ist, wird der Absolutdruck für eine spätere Anpassung der Messwerte aufgezeichnet. Weiterhin kann eine Degenerierung der GC-Säule die Retentionszeit beeinflussen. Zur Vermeidung wird der GC bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  betrieben. Der Einfluss einer Variation der Trägergaszusammensetzung kann aufgrund der geringen Konzentrationen vernachlässigt werden.
- b) Die reduzierte Ionenmobilität errechnet sich bei konstanter Spannung und konstanten IMS-Abmessungen aus der Flugzeit, der Temperatur und dem Absolutdruck im IMS. Um einem Peak eine eindeutige reduzierte Mobilität zuweisen zu können, sollte diese in verschiedenen Messungen um maximal 2 % schwanken. Hierfür muss die IMS-Temperatur auf wenigsten  $\pm 1,5 \text{ K}$  genau geregelt werden. Der Druck im IMS wird nicht gegen den Umgebungsdruck stabilisiert, jedoch kontinuierlich aufgezeichnet, so dass eine spätere rechnerische Kompensation möglich ist. Der Drucksensor muss einen

Fehler kleiner  $\pm 10$  mbar aufweisen. Neben Druck und Temperatur beeinflusst der Wassergehalt des Driftgases die Flugzeiten der Ionen, wobei der Einfluss abhängig von der Ionensorte ist. Für das protonierte Monomer von Aceton ist beispielsweise eine deutliche Abnahme der Mobilität bereits bei geringer Zunahme der Wasserkonzentration festzustellen. Um eine reproduzierbare Messung zu gewährleisten, müssen die Filter so ausgelegt werden, dass innerhalb einer mehrmonatigen Messkampagne keine signifikante Veränderung der Ionenmobilität auftritt. Da in dem hier relevanten Bereich der Wasserkonzentration von wenigen ppm<sub>v</sub> Volumenanteil keine kostengünstigen Feuchtesensoren verfügbar sind, dient die reduzierte Mobilität des protonierten Monomers von Aceton als Indikator für einen Anstieg der Wasserkonzentration. Dies ist möglich, da in den zu untersuchenden Gasgemischen üblicherweise eine hierfür geeignete Konzentration von Aceton vorhanden ist.

- c) Aufgrund der ohnehin gegebenen deutlichen intra- und interindividuellen Schwankungen der Zusammensetzung der untersuchten Gasproben, ist bei den hier gegebenen Anwendungsbeispielen eine Stabilität der Sensitivität von  $\pm 10$  % verhältnismäßig. Die stoffspezifische Sensitivität hängt insbesondere von der Gaszusammensetzung im Ionisationsraum und der primären Ionisationsquelle ab. Bei der Verwendung eines Tritium Präparats als primäre Ionisationsquelle ist über den Zeitraum einer mehrmonatigen Messkampagne nicht von einer derartigen Variation der erzeugten Ladungsmenge auszugehen. Die Auslegung der Filter erfolgt derart, dass eine reproduzierbare Sensitivität für mehrere Monate gewährleistet ist. Als Indikatoren für eine Zunahme der Konzentration von Wasser oder VOCs im Gaskreislauf, die mit einer möglichen Abnahme der Sensitivität verbunden sind, können charakteristische Veränderungen im Spektrum genutzt werden. Diese sind sowohl die reduzierte Ionenmobilität des protonierten Aceton Monomers als auch die Amplitude des Reaktantionenpeaks zu Beginn einer Messung.

Die Maßnahmen, die zum Erreichen der einzelnen Anforderungen notwendig sind, sind teilweise gegensätzlich, so dass nicht gleichzeitig eine maximale GC-Auflösung bei minimalen Nachweisgrenzen und Analysezeiten möglich ist. Die Länge der GC-Säule und der Trägergasstrom werden daher so gewählt, dass eine zeitliche Trennung von Wasser und Aceton, welche als erste Substanzen aus der GC-Säule eluieren, erzielt wird. Die resultierenden Werte sind in 3.1.2 zusammengefasst.

### **3.1.2 Aufbau des Systems**

Der schematische Aufbau des GC-IMS ist in Abbildung 22 dargestellt. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Betriebsparameter ist in Tabelle 5 am Ende dieses Abschnitts gegeben. Die beiden

Hauptkomponenten sind das Driftströmen-IMS und der isotherme Gaschromatograph mit einer 10 m Kapillarsäule (Restek GmbH, RTX volatiles, 530  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$ ). Die Oberflächen des IMS und sämtlicher Verbindungselemente, die mit dem Gaskreislauf in Kontakt stehen, bestehen aus Edelstahllegierungen (Ringelektroden: 1.4571, Gitter: 1.4310, Rohre und Verschraubungen: 1.4401), PEEK (Polyetheretherketon) oder PTFE (Polytetrafluorethylen).

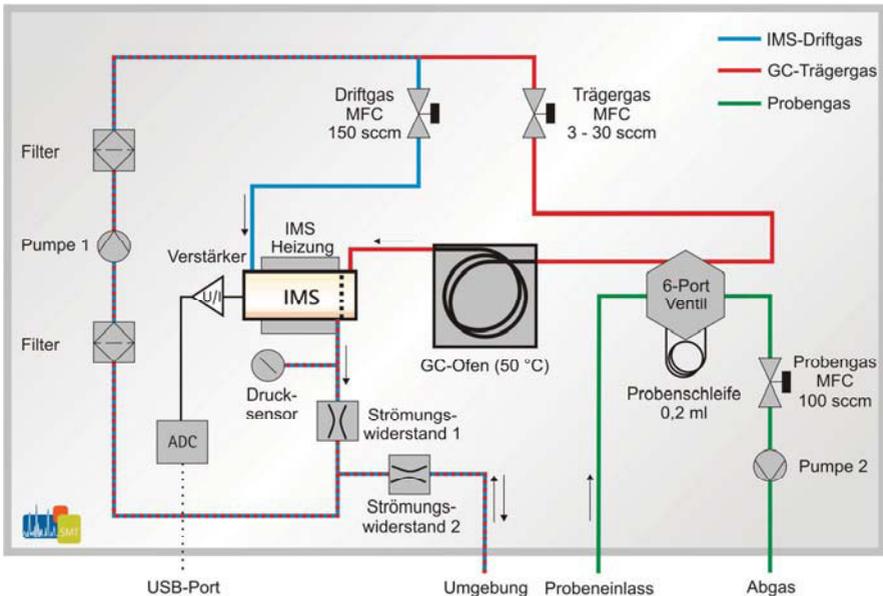


Abbildung 22: Schematischer Aufbau des GC-IMS mit Filterkreislauf.

Alle Komponenten des Systems, inkl. Elektronik und Spannungsversorgungen (LUH), Pumpen (KNF Neuberger GmbH, NMP 830 KNDC), Filter (Pure Gas Products, TTHM-100-4), IMS-Heizung (Caddock Electronics Inc., MP9100-20), GC-Heizung (Fried. Freck GmbH, 60 W), Drucksensor (Motorola, MPX4115AP), Temperatursensor (Maxim Integrated Products, DS18B20), 6-Port Ventil (Valco Instruments Co. Inc., H4C6WE), Verstärker (LUH, 4.77 G $\Omega$ , 26.5 kHz) und Massenflussregler (Bronkhorst High-Tech BV, Modellreihe F-201DV) sind in einem 19"-Gehäuse (Schroff GmbH, RatiopacPRO, 6 Höheneinheiten) untergebracht (Abbildung 23). Das System ist via USB mit einem Laptop (Lenovo, T530, Win7) verbunden. Eine Einstellung der GC-IMS Betriebsparameter erfolgt über die Kommunikation mit einer Labview (National Instruments) basierten Software. Durch diese werden auch die einzelnen Spektren, sowie alle zugehörigen Messwerte, wie Temperaturen, Massenflüsse und Druck, gespeichert.

Die Luft im Gaskreislauf wird kontinuierlich durch die beiden Filterpatronen (Volumen je 100 cm<sup>3</sup>, Material: 13X-Z8) gepumpt (Pumpe 1), dadurch getrocknet und von Kohlenwasserstoffen

weitgehend befreit. Durch einen Massenflussregler wird ein konstanter Massenfluss von 150 sccm als Driftgas in das IMS geleitet (blau). Dieser Wert kann im Zuge der Kopplung zwischen IMS und MS auf bis auf 500 sccm erhöht werden. Durch einen zweiten Massenflussregler wird der Trägergasfluss durch das 6-Port Ventil und die GC-Säule eingestellt (rot). Dieser kann während einer Messung automatisch variiert werden, um eine bessere Trennung leichtflüchtiger Substanzen bei gleichzeitig geringen Retentionszeiten schwerflüchtiger Substanzen zu erreichen. Während des Betriebs wird kontinuierlich Probengas (grün) durch den Probeneingang eingesaugt (Pumpe 2) und für  $t_{\text{ret}} < 0$  und  $t_{\text{ret}} > 15$  s durch die Probenschleife (0,2 ml, Edelstahl) geleitet. Der resultierende Probengasfluss wird durch einen Massenflussregler üblicherweise auf 100 sccm begrenzt, um zu verhindern, dass dem zu analysierenden Gasreservoir eine zu große Gasmenge entnommen wird. Zu Beginn der Analyse ( $t_{\text{ret}} = 0$ ) wird das Volumen der Probenschleife für 15 s durch das 6-Port Ventil in den Trägergasstrom geschaltet. Nach dem Durchlaufen des Gaschromatographen gelangen das Trägergas und die zeitlich separierten Bestandteile des zu analysierenden Gasgemisches durch eine Transfer-Kapillare (PEEK, ID 750  $\mu\text{m}$ , Länge ca. 10 cm) in den Ionisationsraum des IMS. Diese werden dort ionisiert und die sich ergebenden Ionenmobilitätsspektren aufgezeichnet. Die Temperatur des IMS ist auf einen konstanten Wert (40 °C) geregelt. Das Driftgas und das Trägergas inkl. der verschiedenen Analyte verlassen das IMS durch einen Gasauslass direkt hinter (bzgl. der Flugrichtung der Ionen) dem Injektionsgitter im Driftraum. Der Druck an dieser Stelle des Gaskreislaufes wird durch einen Absolutdrucksensor kontinuierlich aufgezeichnet und fließt in die Berechnung der reduzierten Ionenmobilität ein. Ein geringer und bei gleichen Messparametern konstanter Druckabfall am Gasauslass des IMS wird dabei vernachlässigt. Hinter dem Drucksensor ist ein Nadelventil (Swagelok, SS-SS2-VH) als Strömungswiderstand (1) angebracht, welches so eingestellt ist, dass das IMS bei einem Driftgasfluss von 150 sccm ungefähr 10 mbar über dem Umgebungsdruck betrieben wird. Dadurch werden Kontaminationen durch geringe Undichtigkeiten im IMS und den Zuleitungen verringert. Durch eine Kapillare, welche sich hinter dem Nadelventil befindet, sind ein Gasaustausch und damit ein Druckabgleich zwischen der Umgebung und dem Gaskreislauf möglich (Strömungswiderstand 2). Die Kapillare ist so ausgelegt (PEEK, ID 500  $\mu\text{m}$ , Länge ca. 15 cm), dass die Kontamination des Gaskreislaufes möglichst gering ist, aber Schwankungen des Umgebungsdrucks oder alterungsbedingte Veränderungen der Kennlinie der Kreislaufpumpe ausgeglichen werden. Die Pumpe (Pumpe 1) ist zwischen den beiden Filterpatronen angeordnet. Dies hat unter anderem den Vorteil, dass durch den Betrieb der Pumpe verursachte Druckstöße sowohl am Einlass, als auch am Auslass gedämpft werden.

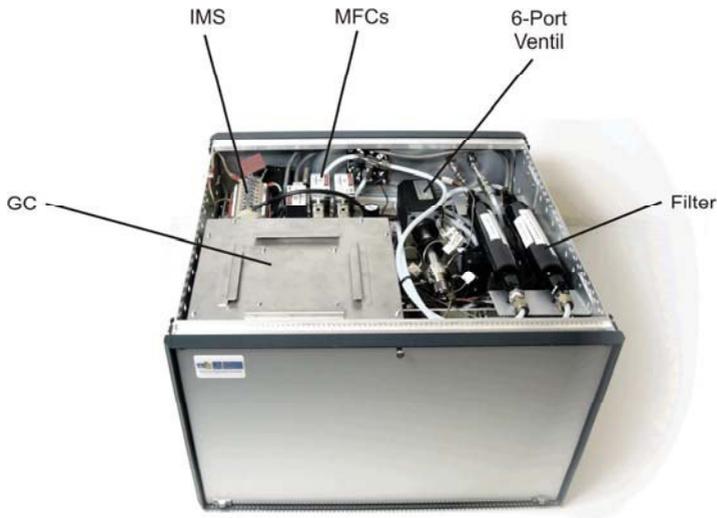


Abbildung 23: Foto des GC-IMS Messsystems im 19“-Gehäuse.

In Abbildung 23 ist ein Foto des Messsystems mit geöffnetem Gehäuse dargestellt. Die Kernkomponenten des Aufbaus sind jeweils beschriftet. Im unteren Teil des Gehäuses ist die Elektronik verbaut.

Tabelle 5: Parameter des autarken GC-IMS.

Parameter	Wert
Massenfluss IMS-Driftgas	150 sccm
Massenfluss Probengas	100 sccm
Massenfluss GC-Trägergas	3 bis 30 sccm
GC-Temperatur	50 °C
IMS-Temperatur	40 °C
Druck im IMS	Ca. 10 mbar über Umgebungsdruck
IMS-Driftraumlänge	7,56 cm
IMS-Driftraumspannung	5000 V
IMS-Repetitionsrate	16 Hz
GC-Abtastrate	2 Hz
Ionisationsquelle	Tritium, 300 MBq
Probenschleife	0,2 ml, Edelstahl
IMS-Modus	positiv

### 3.1.3 Charakterisierung des Systems

In diesem Abschnitt wird das vorgestellte GC-IMS hinsichtlich der wichtigsten analytischen Kenngrößen, wie Auflösungsvermögen  $R_p$ , Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeit

charakterisiert. In Abbildung 24 ist das Ionenmobilitätsspektrum dargestellt, welches sich ohne die Injektion eines zu analysierenden Gasgemisches ergibt. Der GC-Trägergasfluss ist 4 sccm. Das Spektrum ist 20-fach gemittelt (gleitender Durchschnitt) und auf die Amplitude des Reaktantionenpeaks (RIP) normiert. Da das Auflösungsvermögen aller Peaks im Spektrum in einem IMS annähernd gleich ist, genügt für eine Charakterisierung eine Betrachtung des RIPs. Hier ergibt sich ein Wert von  $R_p = 94$ . Dies bedeutet, dass die durchgeführte Integration des IMS in den Gaskreislauf und die Adaption an den Gaschromatographen zu keiner signifikanten Abnahme des Auflösungsvermögens im Vergleich zum IMS Betrieb mit direkter Probenzufuhr und Laborgasversorgung führt. Die Driftzeit des Reaktantionenpeaks beträgt 4,80 ms bei 1010 mbar, woraus sich eine reduzierte Ionenmobilität des RIPs von  $K_0 = 2,04 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  berechnet. In dem abgebildeten Spektrum sind hauptsächlich der RIP und zwei weitere Peaks ( $t_d = 4,36 \text{ ms}$  und  $4,55 \text{ ms}$ ,  $K_0 = 2,24 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  und  $2,15 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ) zu erkennen. Diese stammen wahrscheinlich aus geringen Verunreinigungen mit Ammoniak und Stickoxiden [138]. In dem Ausschnitt in Abbildung 24 ist eine Vergrößerung des Spektrums dargestellt. Dort ist ersichtlich, dass die Amplituden des Ammoniakpeaks und des Stickoxidpeaks weniger als 3 % der Amplitude des Reaktantionenpeaks betragen. Die Amplituden aller weiteren Verunreinigungen sind jeweils geringer als 1,5 %. Damit ist der Einfluss von Kontaminationen durch etwaige Undichtigkeiten des Gaskreislaufes, eine limitierte Leistungsfähigkeit der Filter oder durch verunreinigte Bauteile vernachlässigbar.

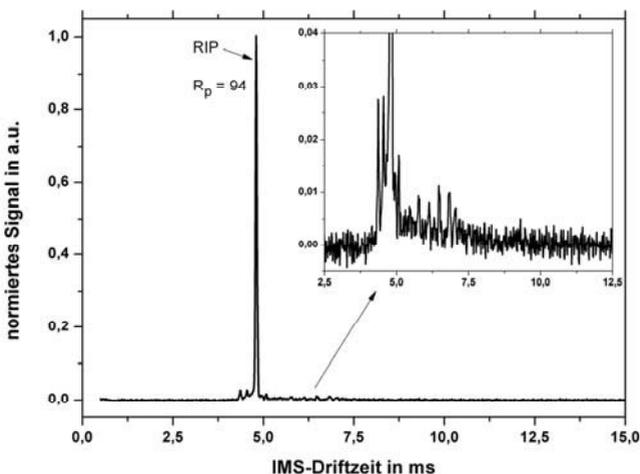


Abbildung 24: Spektrum der Kreislaufft im GC-IMS. Das abgebildete Spektrum ist 20-fach gemittelt. Das Auflösungsvermögen des Reaktantionenpeaks ist  $R_p = 94$ .

Wie in Abschnitt 3.1.1 diskutiert, sind für die Analyse eines Gasgemisches mit dem GC-IMS definierte und reproduzierbare Messbedingungen notwendig. In Abbildung 25 sind die zeitlichen Verläufe der GC-Temperatur, der IMS-Temperatur und des Drucks im IMS während einer Messung

dargestellt. Die Temperaturen sind jeweils durch Zu- und Abschalten der Heizung geregelt. Für die IMS-Temperatur ist eine reglungsbedingte Schwankung um  $\pm 0,1$  K zu erkennen. Die sich ergebenden Variationen der Temperaturen sind innerhalb einer Messung geringer, als in Abschnitt 3.1.1 gefordert. Weiterhin ist zu erkennen, dass der Druck im IMS aufgrund einer Erhöhung des GC-Trägergasflusses von 3 auf 30 sccm nach 1260 s um 5 mbar ansteigt. Die Standardabweichung des Drucks innerhalb eines Zeitbereiches mit konstantem Trägergasfluss beträgt 2 mbar, wodurch die Berechnung der reduzierten Mobilität anhand des Mittelwerts des Drucks in diesem Bereich mit einem dadurch bedingten statistischen Fehler von unter 0,3 % möglich ist. Von einer signifikanten Veränderung der chemischen Bedingungen im IMS durch Druck- oder Temperaturschwankungen ist demnach nicht auszugehen.

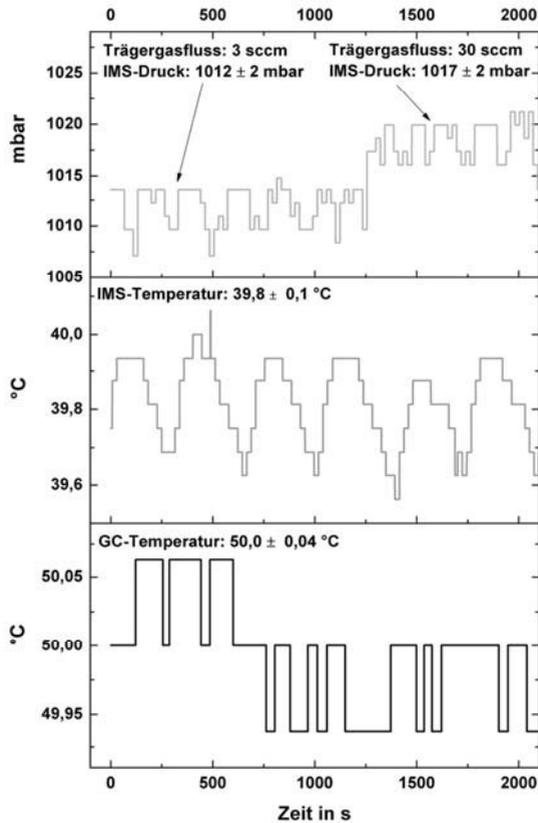


Abbildung 25: Zeitliche Verläufe der Messbedingungen des GC-IMS während einer Messung (Abtastung ca. alle 22 s abhängig der momentan verfügbaren Rechenkapazität, Auflösung des Drucks ca. 1 mbar, Auflösung der Temperatur ca. 0,06 K).

In Abbildung 26 sind die minimalen und maximalen GC-Temperaturen, sowie die Variationen der normierten RIP-Driftzeit und der RIP-Amplitude für 23 Messungen über einen Zeitraum von 68 Tagen dargestellt. Dabei werden die normierten RIP-Driftzeiten und die Amplituden jeweils zu Beginn einer Messung ( $t_{\text{ret}} = 0$  s) bestimmt und die prozentualen Abweichung gegenüber dem Mittelwert aus 23 Messungen aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die GC-Temperatur in dem dargestellten Zeitraum für jede Messung in einem Bereich von  $\pm 0,25$  K um die Solltemperatur von  $50$  °C liegt und damit den Vorgaben aus Abschnitt 3.1.1 entspricht. Die hier nicht dargestellte IMS-Temperatur liegt in allen betrachteten Messungen zwischen  $39,4$  °C und  $40,4$  °C und damit ebenfalls innerhalb der Anforderungen. Die normierte Driftzeit berechnet sich aus der gemessenen Driftzeit, die mit dem Quotienten aus Standarddruck ( $1013$  mbar) und gemessenem Druck multipliziert wird. Dabei kann der Druck aufgrund unterschiedlicher meteorologischer Bedingungen um mehrere Prozent schwanken. Es ist zu erkennen, dass die Variation der normierten Driftzeit des RIPs für alle betrachteten Messungen unterhalb von  $\pm 0,5$  % liegt und damit für eine reproduzierbare Bestimmung der reduzierten Ionenmobilität ausreichend ist. Die Amplitude des RIPs fällt in den ersten beiden Wochen etwa um  $6$  %, stabilisiert sich anschließend und steigt gegen Ende des betrachteten Zeitraums wieder an. Aufgrund der Ladungserhaltung ist eine Abnahme der RIP Amplitude (bei annähernd konstanter Flugzeit) sehr wahrscheinlich durch die Ionisation von im Reaktionsraum befindlichen VOCs zurückzuführen. Da es sich bei der beobachteten Veränderung jedoch um keine stetige Abnahme der Amplitude handelt, wird nicht von einer systematischen, akkumulierenden Kontamination des Systems und einer daraus resultierenden Abnahme der zur Verfügung stehenden Reaktantionen ausgegangen. Unter der Annahme, dass sich die chemische Zusammensetzung der freien Reaktantionen weitestgehend nicht ändert, ist somit auch die Reproduzierbarkeit der Amplituden der Analytionen im geforderten Bereich gegeben. Jedoch können Querempfindlichkeiten durch konkurrierende Ionisationsprozesse (siehe Abschnitt 2.3.8) oder andere chemische Reaktionen durch die Betrachtung der zeitlichen Variation der RIP-Amplitude nicht vollständig ausgeschlossen werden. Hierfür ist die wiederholte Untersuchung eines definierten Testgasgemisches über einen längeren Zeitraum notwendig, welche sich im Rahmen dieser Arbeit, aufgrund des externen Einsatzes des GC-IMS in Bereichen ohne die dafür notwendige Infrastruktur, nicht durchführen lässt.

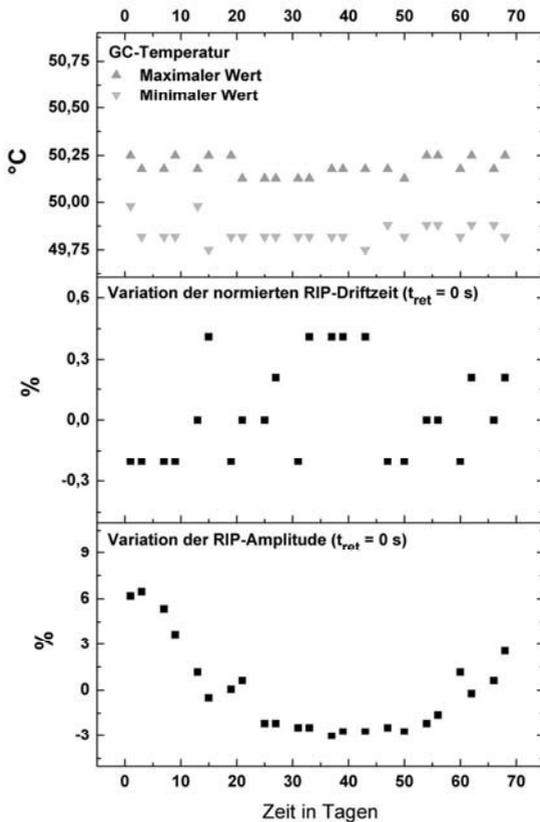


Abbildung 26: Reproduzierbarkeit der GC-IMS Messungen.

Da eine Bestimmung der Nachweisgrenzen für alle in Frage kommenden VOCs und deren Kombinationen nicht durchführbar ist, wird hier exemplarisch die Nachweisgrenze für Aceton in einem feuchten Probengas betrachtet. Für diese Substanz wird eine deutliche Verringerung der Sensitivität bei steigendem Wassergehalt erwartet, so dass Aceton diesbezüglich besonders kritisch ist und daher als Modellschubstanz geeignet ist. Weiterhin weisen Wasser und Aceton in der verwendeten Trennsäule nur geringfügig unterschiedliche Retentionszeiten auf. Durch die Bestimmung der Nachweisgrenze für Aceton in Testgasen mit unterschiedlichem Wassergehalt kann überprüft werden, ob eine geeignete Separation von Wasser und Aceton im GC erfolgt, eine Rückmischung bereits getrennter Substanzen im IMS oder in der Transferkapillare stattfindet und ob die Filter eine ausreichend trockene Gasversorgung gewährleisten. In Abbildung 27 ist das Ergebnis einer GC-IMS Analyse eines Probengases (synthetische Luft, r.H. > 90 % bei 20 °C, 380 ppb<sub>v</sub> Aceton) in Form einer Heatmap (siehe Abschnitt 2.2.3.1) dargestellt. Das

Probengasgemisch wird hierfür mit einem Aufbau gemäß Abschnitt 2.1.5 zur Verfügung gestellt und vor der Analyse durch die Probenschleife des GC-IMS geleitet. Die Betriebsparameter des GC-IMS sind dabei wie in Tabelle 5 aufgeführt. Der GC-Trägergasfluss beträgt 4 sccm, wodurch sich eine GC-Totzeit von 38 s ergibt. Das Aceton Dimer ist bei einer Retentionszeit von 53 s und einer IMS-Driftzeit von 5,62 ms ( $K_0 = 1,74 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ) zu erkennen. Das entsprechende Ionenmobilitätsspektrum für  $t_{\text{ret}} = 53 \text{ s}$  ist in Abbildung 28 dargestellt. Das Aceton Monomer kann nicht vom RIP getrennt werden, was ein Indiz für eine geeignet trockene Gasversorgung ist: Mit zunehmender Driftgasfeuchte würde die Mobilität des Aceton Monomers abnehmen (Assoziation von Wassermolekülen an das Aceton Monomer) und es würde dadurch vom RIP getrennt detektiert. Das Wasser ist nicht als separater Peak in der Heatmap zuerkennen, sondern durch eine Erhöhung der Driftzeit der Reaktantionen aufgrund der Bildung größerer Wassercluster mit geringer Mobilität.

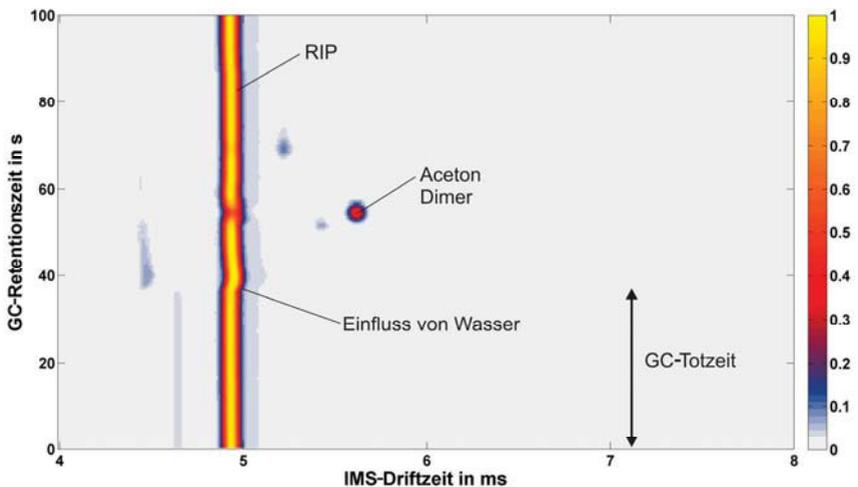


Abbildung 27: Heatmap einer GC-IMS Analyse von 380 ppb<sub>v</sub> Aceton in feuchtem Probengas.

Die Retentionszeiten für Wasser und für Aceton unterscheiden sich deutlich. Jedoch ist aufgrund der relativ hohen Wasserkonzentration davon auszugehen, dass das Wasser über einen längeren Zeitraum aus der GC-Säule eluiert bzw. von Innenwandungen der Transfersäule und des Ionisationsraums desorbiert und somit die Bildung von Analytionen auch noch einige Sekunden nach der Retentionszeit von Wasser beeinflusst wird.

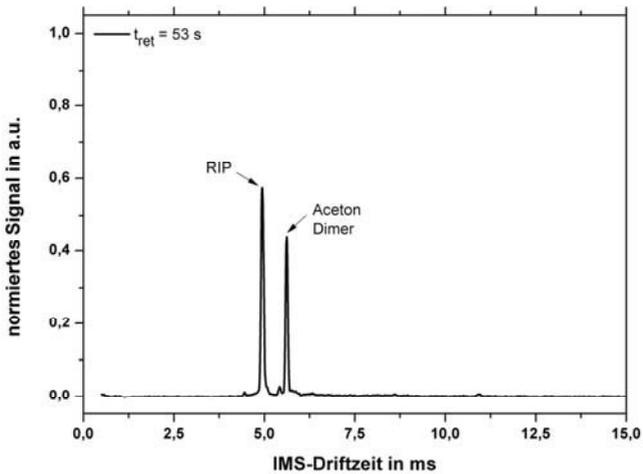


Abbildung 28: Spektrum von Aceton bei  $t_{ret} = 53 \text{ s}$ .

Durch eine schrittweise Erhöhung des Volumenanteils von Aceton von 1,2 bis 1750 ppb<sub>v</sub> in trockener (ca. 1 ppm<sub>v</sub> Wasser, entspricht r.H. < 0,1 %) und in feuchter Luft (r.H. > 90 %) bei 20 °C werden die Kennlinien (siehe Abschnitt 2.1.4) des GC-IMS für die Detektion des Aceton Dimers unter verschiedenen Bedingungen bestimmt. Diese sind in Abbildung 29 dargestellt. Die Amplituden zeigen für die Messungen in trockener und in feuchter Luft qualitativ ähnliche Verläufe, wobei die Werte in trockener Luft erwartungsgemäß insb. bei geringen Konzentrationen etwas höher sind.

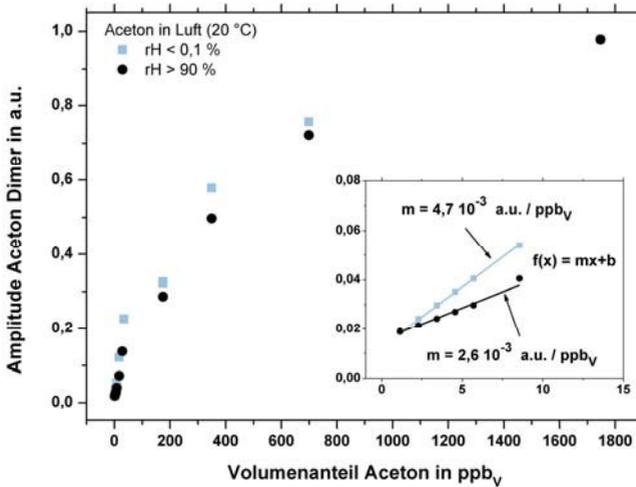


Abbildung 29: Kennlinien für die Detektion des Aceton Dimers im GC-IMS in trockener und in feuchter Luft.

Ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Amplitude des Aceton Dimers und dem Volumenanteil von Aceton ist bis etwa 100 ppb<sub>V</sub> gegeben. Ab 400 ppb<sub>V</sub> beträgt die Amplitude bereits über die Hälfte der ursprünglichen Amplitude des Reaktantenpeaks. Ab 1750 ppb<sub>V</sub> ist eine nahezu vollständige Sättigung erreicht. Die Steigung im linearen Bereich der Kennlinie beträgt  $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ ppb}_V^{-1}$  für trockene Luft und  $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ ppb}_V^{-1}$  für feuchte Luft. Die Standardabweichung des Rauschens wird anhand der Messwerte im Bereich zwischen 9 und 15 ms IMS-Driftzeit bestimmt (Abbildung 30). Sie beträgt 0,15 % der Amplitude des ursprünglichen Reaktantenpeaks. Damit ergibt sich eine rechnerische Nachweisgrenze für das Aceton Dimer von 1 ppb<sub>V</sub> in trockener Luft und 1,7 ppb<sub>V</sub> in feuchter Luft.

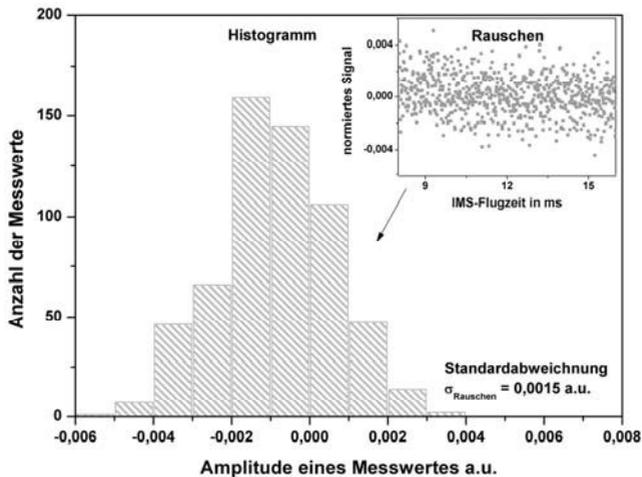


Abbildung 30: Rauschen des Nullsignals des GC-IMS.

Der Einfluss des Wassers auf die Bildung der Analytionen kann daher in dem vorliegenden GC-IMS nicht vollständig unterdrückt werden. Jedoch liegt die resultierende Nachweisgrenze für das Aceton Dimer deutlich unterhalb der im Rahmen dieser Arbeit zu erwartenden Konzentrationen.

## 3.2 GC-IMS mit geschlossenem Gaskreislauf in der Feldanwendung

In diesem Abschnitt werden zwei Anwendungsbeispiele des GC-IMS vorgestellt. Hierbei handelt es sich um die Analyse der Zusammensetzung der Abluft eines Bioreaktors im zeitlichen Verlauf einer Kultivierung sowie um die Analyse von menschlichem Atem.

### 3.2.1 Einsatz des GC-IMS am Bioreaktor

Im Folgenden wird die Adaption des GC-IMS an einen Bioreaktor beschrieben und die Ergebnisse der Analyse vorgestellt. Die theoretischen Grundlagen hinsichtlich der Analyse der Abluft von Bioprozessen sind in Abschnitt 2.1.3.2 aufgeführt. Die Untersuchungen wurden im Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover durchgeführt [3]. In Abbildung 31 ist der experimentelle Aufbau dargestellt. Der Bioreaktor (Sartorius AG, Biostat A+, 2 L) ist gefüllt mit einem Nährmedium, welches neben Wasser hauptsächlich aus Glukose, Laktose und Glycerin besteht. Durch einen Rührer mit Luftdüsen gelangen ca. 2 L/min aseptische Luft in das Nährmedium. Die Drehzahl des Rührers wird automatisch so geregelt, dass sich über den gesamten Verlauf der Kultivierung ein konstanter Sauerstoffgehalt ( $29,2 \pm 0,3$  % gelöst) einstellt. Die Temperatur im Reaktor liegt während des gesamten Prozesses bei  $37,0 \pm 0,1$  °C. Weiterhin wird durch die automatische Zugabe von NaOH Lösung ein pH-Wert von  $\text{pH} = 6,75 \pm 0,01$  gehalten. In regelmäßigen Abständen von ungefähr 60 bis 90 min werden geringe Mengen (etwa 20 ml) des

Reaktorinhalts für die Bestimmung der optischen Dichte (Wellenlänge 600 nm) und die Fluoreszenzanalyse zur Charakterisierung der aktuell ablaufenden Stoffwechselfase (Hitachi Ltd. Co., F-7000, Anregungswellenlänge 395 nm, Emissionswellenlänge 510 nm) entnommen. Die Prozessabluft wird zunächst durch eine Wasserfalle (ca. 12 °C) geleitet, wodurch die Bildung von Kondensat im weiteren Verlauf der Abluftstrecke verhindert wird. Anschließend werden 100 sccm der Abluft durch die Probenschleife des GC-IMS geleitet. Alle Oberflächen, die mit der Abluft bis dahin in Kontakt stehen, bestehen aus PTFE oder Edelstahl. Eine GC-IMS Analyse wird automatisch alle 20 Minuten gestartet. Der restliche Anteil der Abluft wird durch einen Sensor zur Bestimmung der Sauerstoff- und Kohlendioxidkonzentration geleitet (BlueSens, BlueinOne).

Zu Beginn der Kultivierung (Kultivierungszeit = 0 min) wird die Vorkultur (*E. coli*, BL21) in das Nährmedium injiziert. Während der Wachstumsphase wird zunächst hauptsächlich Glukose aus dem Nährmedium für den Stoffwechsel verwendet. Nachdem diese verbraucht ist, verändert sich der Metabolismus der Bakterien, um auch Laktose verarbeiten zu können. Im Zuge dieser Stoffwechseländerung wird außerdem ein fluoreszenzmarkiertes Protein erzeugt und in den Zellen eingelagert. Durch eine Fluoreszenzanalyse kann dadurch der jeweils ablaufende Stoffwechsel bestimmt werden. Eine detaillierte Beschreibung der Vorbereitung der Vorkultur und des Nährmediums ist in der Literatur zu finden [36]. Der gesamt Kultivierungsprozess dauert ungefähr 9 h. Danach sind die Glukose und die Laktose verbraucht und die Bakterien sterben ab.

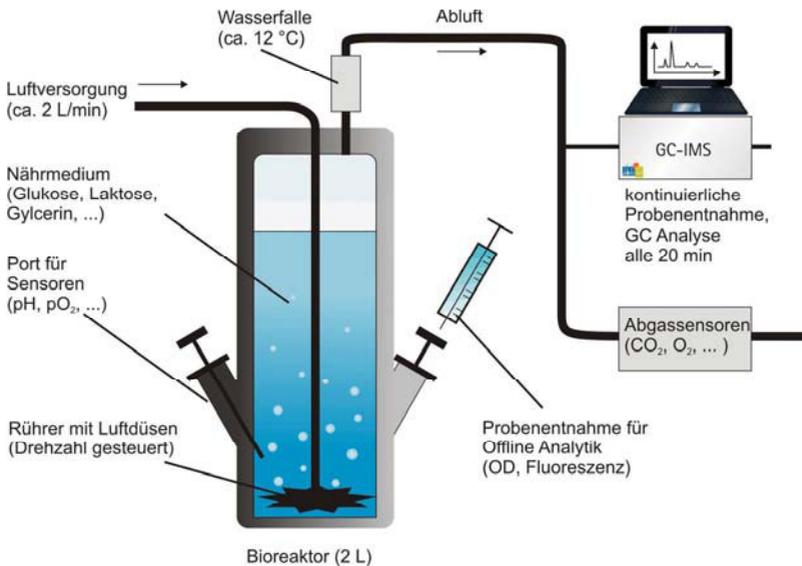


Abbildung 31: Adaption des GC-IMS an einen Bioreaktor.

Für die GC-IMS Analyse der Abluft wird in den ersten 315 s ein GC-Trägergasfluss von 3 sccm verwendet. Dieser Wert liegt unterhalb des Trägergasflusses aus Abschnitt 3.1.3, da dadurch eine bessere zeitliche Separation der verschiedenen Substanzen in der Abluft gewährleistet werden kann. Anschließend wird der Trägergasfluss auf 30 sccm erhöht, um sicherzustellen, dass nach 20 min alle Bestandteile aus der GC-Säule eluiert sind und eine neue Messung begonnen werden kann. Diese Wiederholrate ist notwendig, damit die zeitlichen Veränderungen im Kultivierungsprozess und damit auch in der Abluftzusammensetzung geeignet abgebildet werden können. In Abbildung 32 ist ein Ausschnitt einer GC-IMS Analyse nach einer Kultivierungszeit von ca. 6 h dargestellt. Es ist zu erkennen, dass neben dem Reaktantenpeak zwei weitere Peaks ( $t_d = 4,20$  ms und  $4,50$  ms mit  $K_0 = 2,33$  und  $2,17$   $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ ) bereits zu Beginn der Messung ( $t_{\text{ret}} = 0$  s) vorhanden sind. Bei einer der beiden Peaks ( $t_d = 4,50$  ms) handelt es sich wahrscheinlich um Spuren von Ammoniak, welches in den untersuchten Gasproben vorhanden ist. Dieses zeigt die Tendenz, sich an Oberflächen z.B. der Transferkapillare oder des Ionisationsraums anzulagern und über einen längeren Zeitraum hinweg nachweisbar zu sein. Nach einer Retentionszeit von  $t_{\text{ret}} = 43$  s eluiert Wasser als erste Substanz aus der GC-Säule, was zu einer charakteristischen Veränderung des Spektrums führt. Nach einer Retentionszeit von  $t_{\text{ret}} = 315$  s ist eine Zunahme der IMS-Driftzeit des RIPs zu erkennen. Diese ist bedingt durch eine Erhöhung des Drucks im IMS von  $1009 \pm 2$  mbar auf  $1017 \pm 2$  mbar und resultiert aus der Erhöhung des GC-Trägergasflusses.

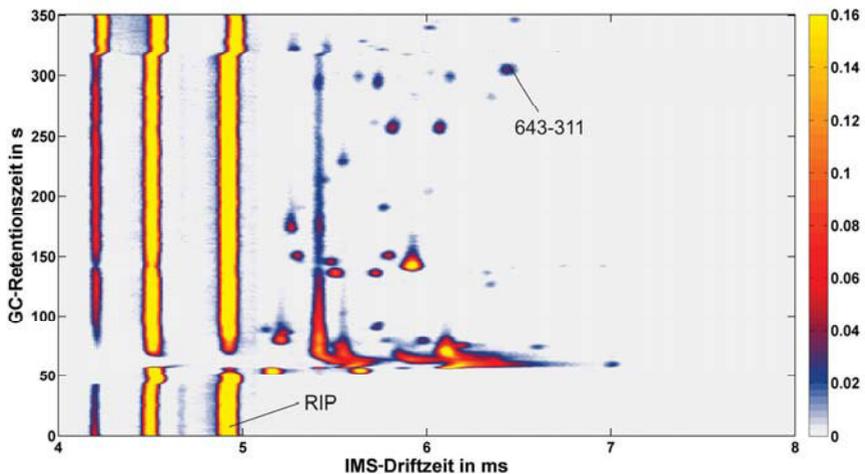


Abbildung 32: Heatmap einer GC-IMS Analyse von Bioreaktorabluft. Die entsprechende Gasprobe wurde nach einer Kultivierungszeit von ca. 6 h entnommen.

Weiterhin ist in Abbildung 32 ein Peak markiert (Bezeichnung 643-311,  $t_{\text{ret}} = 311$  s,  $t_d = 6,43$  ms,  $K_0 = 1,52$   $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ ), der im Laufe der Messreihe ein reproduzierbares und

möglicherweise für den Kultivierungsprozess charakteristisches Verhalten aufweist. Das entsprechende Ionenmobilitätsspektrum für  $t_{\text{ret}} = 311$  s ist in Abbildung 33 dargestellt.

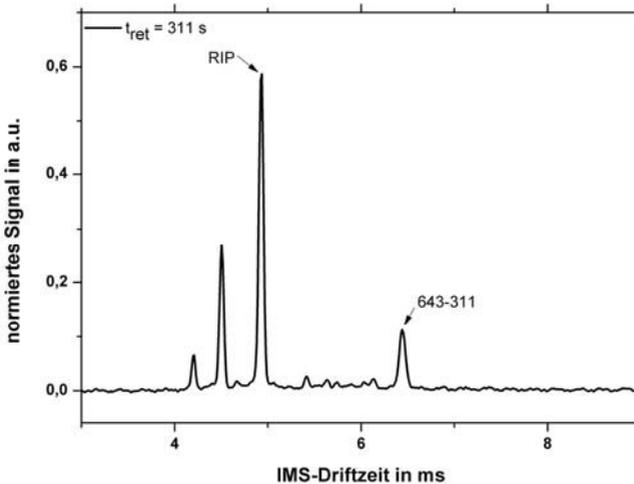


Abbildung 33: Ionenmobilitätsspektrum bei  $t_{\text{ret}} = 311$  s. Das Spektrum ist ein Auszug aus einer GC-IMS Analyse nach einer Kultivierungszeit von ca. 6 h.

In Abbildung 34 sind die zeitlichen Verläufe der normierten Amplituden einiger markanter Peaks als Funktion der Kultivierungszeit aufgetragen. Die Werte sind jeweils aus zwei Messreihen, die mit identischen Parametern durchgeführt wurden, entnommen. In a) ist der Verlauf des Peaks 643-311 gezeigt. Es ist eine gute quantitative Übereinstimmung der Ergebnisse aus zwei Messreihen zu erkennen. Der Peak ist sowohl vor der Injektion der Vorkultur als auch in den folgenden 40 min nicht im Spektrum vorhanden. Das bedeutet, dass die zugehörige Substanz nicht oder nur zu geringen Teilen aus dem Nährmedium oder der Vorkultur stammen kann, sondern erst aufgrund des Stoffwechsels der Bakterienkultur in signifikanten Konzentrationen in der Abluft nachweisbar ist. Die Amplitude steigt zunächst an und erreicht ein lokales Maximum bei einer Kultivierungszeit von ca. 200 min bis 240 min. Anschließend folgt eine geringe Abnahme und etwa ab 320 min erneut eine Zunahme, die bis zum Ende der Messreihe andauert. In Abbildung 34 b) ist der Verlauf des Ammoniakpeaks ( $t_{\text{ret}} = 50$  s,  $K_0 = 2,17 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ) als Funktion der Kultivierungszeit dargestellt. Dieser ist zu nahezu allen Retentionszeiten vorhanden, ein deutliches Maximum ist jedoch zu einer Retentionszeit von  $t_{\text{ret}} = 50$  s ausgeprägt. Es kann eine zunehmende Kontamination des Messsystems mit Ammoniak beobachtet werden, die sich allerdings zwischen zwei Messreihen (12 h) vollständig zurückbildet. In Abbildung 34 c) ist der Verlauf eines Peaks mit einer Retentionszeit von  $t_{\text{ret}} = 346$  s und einer Driftzeit von  $t_d = 5,43$  ms ( $K_0 = 1,81 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ) dargestellt. Dieser Peak ist bereits vor der Injektion der Vorkultur im Spektrum vorhanden, und die Amplitude

nimmt im Verlauf der ersten 100 min der Kultivierung vollständig ab. Dieser Verlauf ist beispielhaft für eine Substanz, deren Ursprung entweder das Nährmedium oder ein Reinigungsmittel ist.

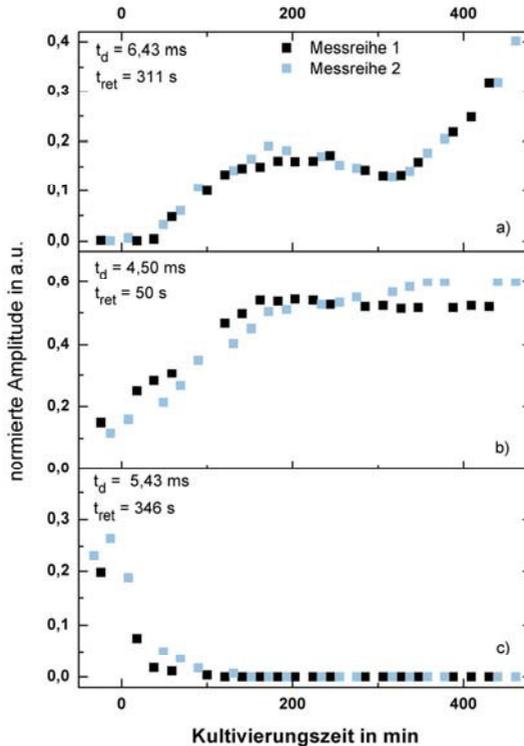


Abbildung 34: Amplituden ausgewählter Peaks als Funktion der Kultivierungszeit.

In Abbildung 35 sind einige der Messgrößen, die im Verlauf der Kultivierung aufgezeichnet werden, miteinander verglichen. In a) ist die Intensität der GFP Fluoreszenz aufgetragen, welche ein Indiz für die Metabolisierung von Laktose ist. Es ist zu erkennen, dass die Fluoreszenzintensität zwischen dem lokalen Maximum und dem lokalen Minimum der Amplitude des Peaks 643-311 in b) merklich steigt, welches jeweils durch eine unterbrochene, vertikale Linie markiert ist. Weiterhin ist eine deutliche Steigerung des Fluoreszenzsignals mit zunehmender Kultivierungszeit zu erkennen. Die optische Dichte c) des Nährmediums steigt aufgrund der Zunahme der Zellzahl mit steigender Kultivierungszeit an. Diese Zunahme ist jedoch nicht gleichmäßig ausgeprägt, da die Zellteilungsrate während der Anpassung des Metabolismus an neue Nahrungsquellen vermindert ist („lag phase“). Weiterhin ist zu erkennen, dass die Stoffwechselaktivität zwischen 250 min und 280 min Kultivierungszeit kurzfristig abnimmt, da die für die Erhaltung des Sauerstoffgehalts notwendige Drehzahl des Rührers d) abnimmt und die Zugabe von Base e), die den pH-Wert des

Nährmediums stabilisiert, nicht notwendig ist. Der Verlauf der Amplitude von 643-311 lässt sich somit nicht eindeutig aus den übrigen Messdaten ableiten. Dennoch scheinen die verschiedenen Phasen der Kultivierung durch diesen Peak abgebildet zu werden. Es handelt sich hiermit also möglicherweise um eine zusätzliche Information, die durch die GC-IMS Analyse über den Verlauf des Prozesses gewonnen werden kann

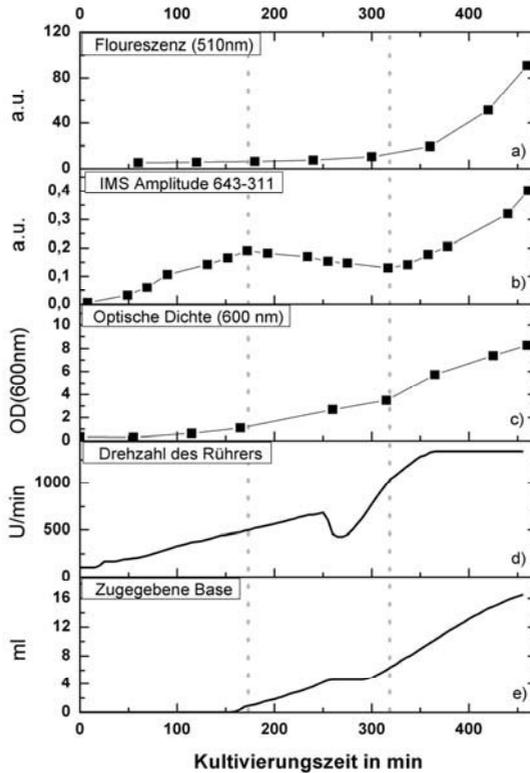


Abbildung 35: Vergleich verschiedener Messgrößen während der Kultivierung.

Mit dem oben aufgeführten Anwendungsbeispiel wird gezeigt, dass eine automatische Analyse der Abluft des Bioreaktors mit dem GC-IMS möglich ist. Die Wiederholrate der Analysen ist mit 20 min geeignet, um die dynamischen Vorgänge im Prozess abzubilden. In dem betrachteten Bioprozess wird mindestens ein Peak beobachtet, der einen quantitativ reproduzierbaren Verlauf hat und dessen Ursache ein Stoffwechselprodukt ist. Der charakteristische Verlauf der Amplitude dieses Peaks ist nicht aus einer Änderung der Kultivierungsbedingungen ableitbar. Durch eine wiederholte Analyse der Prozessabluft können zusätzliche Informationen über den Verlauf des

Prozesses generiert werden, die unter Umständen für eine Vorhersage des weiteren Verlaufs oder für eine Regelung des Prozesses herangezogen werden können.

### 3.2.2 Einsatz des GC-IMS in der Atemanalyse

In diesem Abschnitt wird die Verwendung des GC-IMS zur Atemanalyse beschrieben. Dabei wird zunächst auf den grundsätzlichen Aufbau zur Entnahme von Atemproben eingegangen und anschließend werden die Ergebnisse vorgestellt. Die Auswertung von Datensätzen, die mit dem GC-IMS im Rahmen von klinischen Studien entstanden sind, ist nicht Teil dieser Arbeit. Eine allgemeine Beschreibung der Grundlagen der Atemanalyse ist in Abschnitt 2.1.3.1 gegeben.

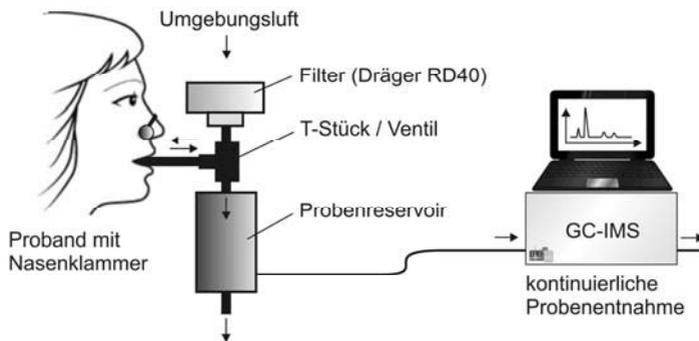


Abbildung 36: Aufbau zur Entnahme von Atemproben.

In Abbildung 36 ist der experimentelle Aufbau dargestellt, wie er zur Entnahme von Atemproben mit dem GC-IMS am Fraunhofer Institut für Toxikologie und Experimentelle Medizin (ITEM) verwendet wird. Ein Proband atmet gefilterte (Dräger Safety AG & Co. KGaA, RD40, Typ 940) Raumluft durch ein Ventil (Hans Rudolph Ing, 1410 Series) mit Mundstück ein. Um einen nasalen Gasaustausch mit der Umgebung zu unterbinden, wird dem Probanden eine Nasenklammer aufgesetzt. In der Ausatemphase gelangt die expiratorische Luft durch das Ventil in das Probenreservoir. Prinzipiell ist der Einsatz eines schnellen optischen Kohlendioxidsensors hinter dem Ventil möglich, durch den sich eine gezielte Separation des endexpiratorischen Atemvolumens durchführen lässt. Dieser wird allerdings im Rahmen der hier vorgestellten Messungen nicht verwendet. Im Probenreservoir sammelt sich die ausgeatmete Luft und kann kontinuierlich mit 100 sccm durch die Probenschleife des GC-IMS gesaugt werden. Dafür ist das Volumen des Probenreservoirs so gewählt, dass bei einer durchschnittlichen Anzahl von 15 Atemzügen pro Minute und einem Atemminutenvolumen von 10 L ein Einsaugen von Umgebungsluft in der Inspirationsphase vermieden wird. Weiterhin können an das Probenreservoir auch Thermodesorptionsröhrchen, die für eine weitergehende Analyse des Atems mit speziellen Massenspektrometern verwendet werden, angeschlossen werden [139]. Vor Beginn einer Analyse atmet der Proband zunächst einige Minuten in das Reservoir, damit sichergestellt

ist, dass sich keine Umgebungsluft mehr in der Kammer befindet. Weiterhin sollen dadurch z.B. VOCs, die der Proband vor Beginn des Experimentes über die Umgebungsluft in die Lungen aufgenommen hat, ausgewaschen werden.

Eine Analyse wird in der betrachteten Patientenstudie einmalig pro Visite oder im Abstand einiger Stunden durchgeführt. Da es nicht notwendig ist, zeitlich schnellere Veränderungen der Zusammensetzung des Atems abbilden zu können, können die GC-Parameter in dieser Studie so ausgelegt werden, dass sich Wiederholraten im Bereich einer Stunde ergeben. Für den Vergleich zwischen verschiedenen Probanden oder verschiedenen Visiten ist vielmehr eine Reproduzierbarkeit der Messergebnisse, wie sie bereits im Abschnitt 3.1.3 beschrieben wurde, entscheidend. In Abbildung 37 ist ein Ausschnitt einer GC-IMS-Atemanalyse dargestellt.

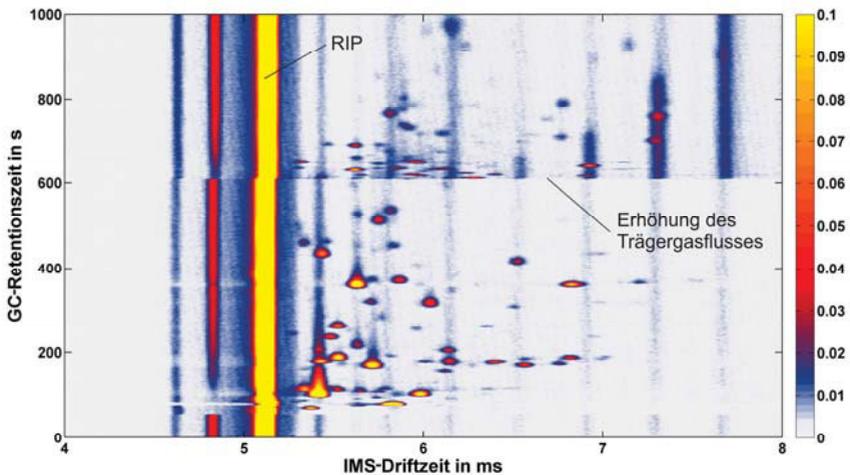


Abbildung 37: Heatmap einer Atemanalyse eines Nichtrauchers.

Der GC-Trägergasfluss ist 2 sccm für 615 s und wird dann auf 30 sccm für weitere 600 s erhöht, was in der Heatmap als charakteristische Verschiebung der Driftzeiten und durch eine Zunahme der Konzentration schwerflüchtiger Verunreinigungen erkennbar ist. Insgesamt lassen sich über 80 Peaks erkennen, von denen einige jedoch zu identischen Retentionszeiten auftreten.

In Abbildung 38 ist ein Ausschnitt der Heatmap dargestellt, in der das Ionenmobilitätsspektrum zu Beginn der Messung ( $t_{\text{ret}} = 0$  s) von allen folgenden Spektren abgezogen ist, um eine bessere Darstellung und Identifikation auch kleinerer Peaks zu ermöglichen. Bei den Signalen um  $t_d = 5,1$  ms handelt es sich um Artefakte, die durch eine geringfügige Verschiebung des Reaktantionenpeaks ( $< 10 \mu\text{s}$ ) während der Messung entstehen und daher nicht berücksichtigt

werden. In dem dargestellten Ausschnitt sind über 40 Peaks zu erkennen, von denen einige jedoch identische Retentionszeiten aufweisen.

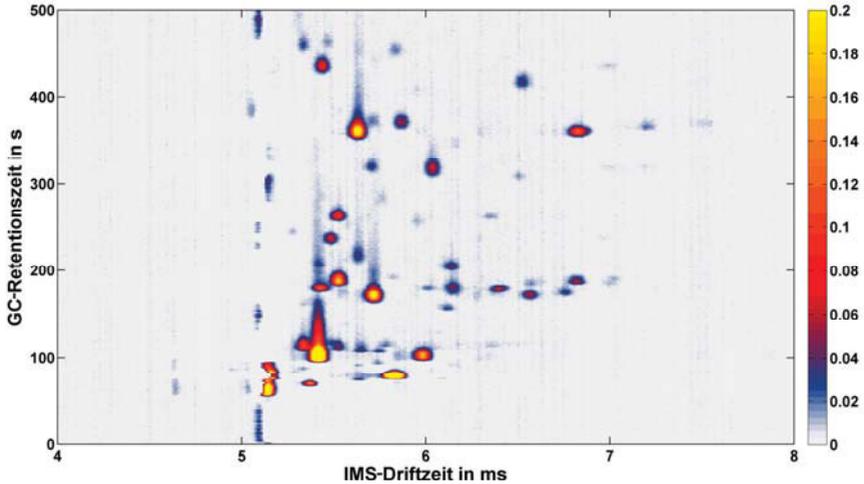


Abbildung 38: Ausschnitt einer GC-IMS Heatmap nach Abzug des Nullspektrums.

In Abbildung 39 sind beispielhaft einige Ionenmobilitätsspektren aus obiger Heatmap zu den angegebenen Retentionszeiten dargestellt. Der RIP ist in allen Spektren durch eine unterbrochene, vertikale Linie markiert. Es ist zu erkennen, dass nur die Spektren a) und b) durch einen einzigen Analytpeak gebildet werden. In allen weiteren Spektren sind jeweils wenigstens zwei Peaks erkennbar. Dabei kann es sich um verschiedene Substanzen mit identischen Retentionszeiten handeln oder um Dimere, Fragmente oder sonstige Reaktionsprodukte der gleichen Substanz, die bei der Ionisation entstehen. Die reduzierten Mobilitäten der einzelnen Peaks sind jeweils in Tabelle 6 aufgeführt.

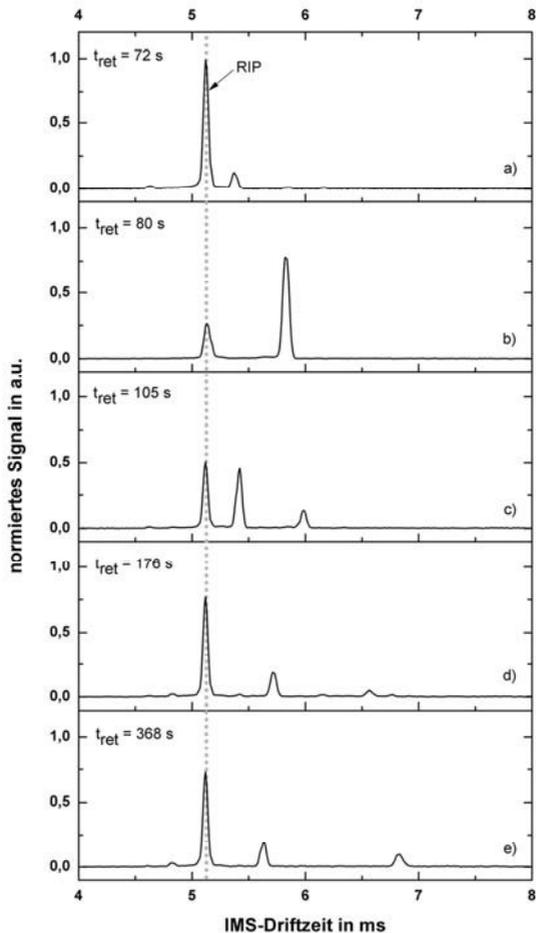


Abbildung 39: Ionenmobilitätsspektren zu verschiedenen Retentionszeiten.

Eine eindeutige Identifikation der chemischen Substanz anhand der Koordinaten ( $t_{ret}$ ,  $K_0$ ) eines Peaks ist trotz umfangreicher Literaturwerte (z.B. [55]) nicht ohne weiteres möglich, da die reduzierten Mobilitäten teilweise stark von der exakten Zusammensetzung des Driftgases abhängen, welche in IMS-Anwendungen üblicherweise nicht explizit überwacht oder geregelt wird. Weiterhin ist die Kombination aus reduzierter Mobilität und Retentionszeit mit dem verfügbaren Auflösungsvermögen und der verfügbaren Genauigkeit zu unspezifisch, um eine Substanz eindeutig identifizieren zu können. Daher werden zunächst einzelne Peaks oder Kombinationen mehrerer Peaks als Marker gesucht, die mit einem Krankheitsbild, einer

Behandlung oder einem ansonsten nur invasiv zugänglichen Messwert korrelieren. Diese Auswertung ist jedoch nicht Teil der vorliegenden Arbeit.

Tabelle 6: Reduzierte Mobilitäten zu den Spektren in Abbildung 39. Die korrespondierenden APCI-Massenspektren sind in Abschnitt 3.3 dargestellt.

Spektrum	$t_{ret}$ in s	$t_d$ in ms	$K_0$ in $cm^2/(Vs)$
RIP	-	5,12	1,97
a)	72	5,37	1,88
b)	80	5,82	1,74
c)	105	5,42 und 5,99	1,86 und 1,69
d)	176	5,71 und 6,56	1,81 und 1,57
e)	368	5,63 und 6,83	1,79 und 1,48

Werden Peaks gefunden, die den Kriterien für einen möglichen Marker entsprechen, ist eine Identifikation der zugrundeliegenden chemischen Substanzen notwendig. Hierbei können unterschiedliche analytische Methoden verwendet werden. Eine dieser Methoden besteht in der Anreicherung der VOCs im Atem mit Hilfe eines Thermodesorptionsmaterials und anschließender Analyse mit einem GC-MS. Da konventionelle MS häufig die Elektronenionisation (EI) verwenden, durch die eine erheblich geringere Sensitivität für VOCs gegeben ist und auch andere Substanzen ionisiert werden, ist eine Zuordnung eines Massenspektrums zu einem Ionenmobilitätsspektrum mit gleicher Retentionszeit auch unter der Verwendung identischer GC-Parameter nicht immer einwandfrei möglich. Eine alternative Methode wird in Abschnitt 3.3 vorgestellt.

### 3.3 Substanzidentifikation mit Hilfe der Massenspektrometrie

In diesem Abschnitt wird die strömungstechnische (parallele) Kopplung des GC-IMS an ein Massenspektrometer beschrieben und die Ergebnisse einer Atemanalyse vorgestellt. Dabei handelt es sich um ein modifiziertes Flugzeit-MS (Bruker Daltronik GmbH, micrOTOF II), dessen Ionentransfer so verändert wurde (spezieller RF Generator vom Hersteller), dass ein unterer Massenbereich bis etwa 35 u zugänglich ist. Weiterhin ist im Rahmen dieser Arbeit ein spezieller Ionisationsraum mit einem radioaktiven Präparat (Tritium, 300 MBq) entwickelt und an den Einlass des Massenspektrometers adaptiert worden, wodurch sich APCI-Bedingungen ergeben, die identisch mit denen des verwendeten IMS sind. Der Einfluss konkurrierender Ionisationsprozesse und die Reaktionskinetik sind dadurch vergleichbar und es lässt sich eine deutliche Steigerung der Sensitivität für VOCs gegenüber einer Elektronenionisation erzielen. Daher ist davon auszugehen, dass Substanzen, die sich mit dem IMS nachweisen lassen, ebenfalls mit dem modifizierten MS detektiert werden, sofern die entsprechenden Ionen durch den Ionentransfer gelangen. Die rechnerische Nachweisgrenze für die direkte (keine GC-Trennung) Detektion des Aceton Monomers mit dem MS bei einer Integrationszeit von 0,5 s beträgt 0,6 ppt<sub>v</sub> [140]. In Abbildung 40 ist eine Schnittansicht des Ionisationsraums dargestellt, der auf die Einlasskapillare des

Massenspektrometers montiert ist. Der Ionisationsraum ist aus PEEK gefertigt und es werden Dichtungen aus PTFE und FKM (Fluorkautschuk) verwendet. Die Tritium Ionisationsquelle wird mit dem Probengas umspült. Um den Druck im Ionisationsvolumen auf Umgebungsdruck zu halten, ist ein weiterer Anschluss vorgesehen, durch den gereinigte und getrocknete (1 ppm<sub>v</sub> Wasser) Luft zugeführt wird. Dies ist notwendig, da durch die Einlasskapillare des Massenspektrometers etwa 600 sccm Gas eingesaugt werden, um einen Transfer der Ionen in den Analysator des Massenspektrometers zu gewährleisten. Das Ionisationsvolumen beträgt etwa 0,1 ml. Der Ionisationsraum wird durch eine metallische Halterung, die an dem Massenspektrometer fixiert ist, gegen eine Dichtung (O-Ring 2) an der Stirnfläche der Einlasskapillare gedrückt, wodurch eine gasdichte Adaption gewährleistet ist. Weitere Dichtungen befinden sich auf der Rückseite des Tritium Präparates (Teflon Flächendichtung) und in der Deckelplatte des Ionisationsraums (O-Ring 1). Der Aufbau ist so konzipiert, dass geheizte Luft („dry gas“) aus dem MS den Ionisationsraum von außen umspült und diesen dadurch auf einer Temperatur von wenigstens 45 °C hält.

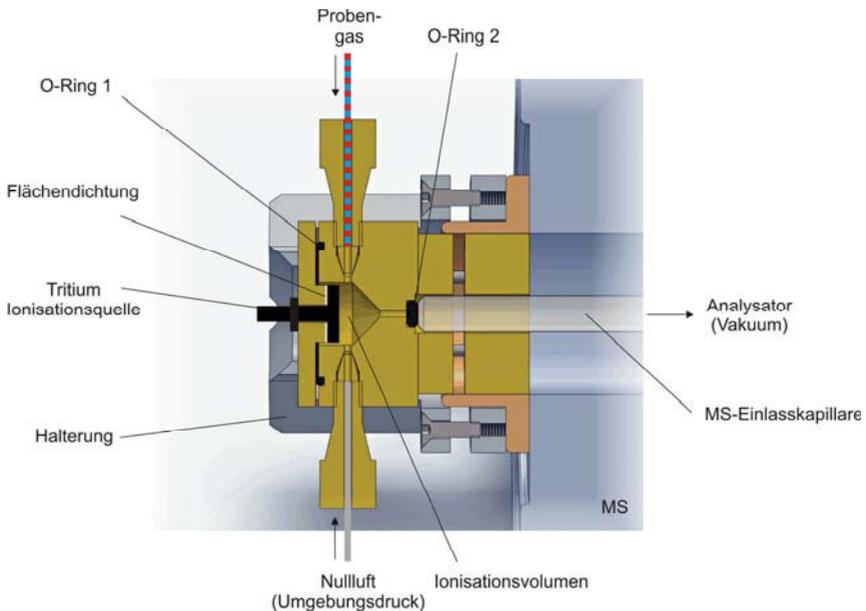


Abbildung 40: Schnittansicht des MS-Ionisationsraums.

In Abbildung 41 ist ein Massenspektrum dargestellt (positiv), das sich ohne die Zugabe eines Analyten ergibt. Da jeweils von einfach geladenen Ionen auszugehen ist, ist die Ionenmasse in u dargestellt. Die beiden intensivsten Signale stammen von protonengebundenen Wasserclustern  $[H_3O^+(H_2O)]$  mit 37 u und  $H_3O^+(H_2O)_2$  mit 55 u. Der Massenbereich unter 35 u ist nicht zugänglich, weshalb Ionen mit diesen Massen, wie  $H_3O^+$  (19 u) und  $O_2^+$  (32 u), nicht detektiert werden. Es ist

davon auszugehen, dass ein Großteil der im thermodynamischen Gleichgewichtszustand vorhandenen protonengebundenen Wassercluster im Ionentransfer zu  $\text{H}_3\text{O}^+$  zerfällt und nicht detektiert werden kann. Ein deutliches Indiz hierfür ist, dass durch die Zugabe eines Analyten, der stabile Ionen mit einer Masse über 35 u bildet, die Gesamtmenge an detektierten Ladungsträgern erhöht wird.

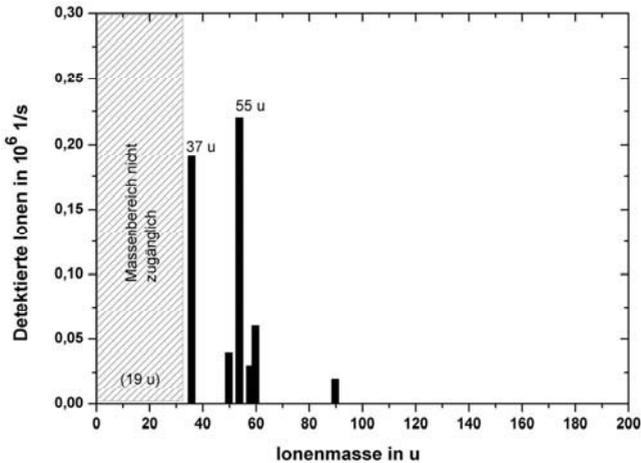


Abbildung 41: Nullspektrum des APCI-Massenspektrometers während der Kopplung. Die Massen 37 u und 55 u können den Reaktantionen (protonengebundene Wassercluster) zugeordnet werden. Bei den übrigen Massen handelt es sich um Verunreinigungen, die im Zuge der strömungstechnischen Kopplung an das GC-IMS auftreten.

Um das hier vorgestellte modifizierte Massenspektrometer als Hilfsmittel für die Identifikation der im GC-IMS gefundenen Substanzen zu verwenden, besteht die Möglichkeit, das MS an ein GC mit vergleichbaren Parametern zu koppeln und das Probegas jeweils mit dem GC-IMS und dem GC-MS zu analysieren. Hierfür ist es allerdings notwendig, identische Gasproben bereitzustellen und während des gesamten Prozesses identische Bedingungen einzuhalten. Weiterhin können Alterungsprozesse der GC-Säule zu einer Verschiebung der Retentionszeiten führen, wodurch sich unter Umständen unterschiedliche Einflüsse konkurrierender Ionisationsprozesse ergeben oder eine Zuordnung von Signalen des GC-MS zu denen des GC-IMS erschwert wird. In der vorliegenden Arbeit wird daher eine strömungstechnische Kopplung von GC-IMS und MS durchgeführt, die in Abbildung 42 schematisch dargestellt ist (parallele Kopplung). Das GC-IMS wird mit Trägergas und Driftgas aus einem Nullluftgenerator versorgt. Der Gasauslass des IMS ist hinter dem Drucksensor über eine Kapillare (PEEK, Länge 70 cm, Innendurchmesser 1 mm) mit dem Ionisationsraum des MS verbunden. Das Volumen der Zuleitungen zwischen dem Ionisationsraum des IMS und dem des MS ist kleiner als 4 ml. Der Driftgasfluss des IMS ist auf 500 sccm angehoben, wodurch sich eine Transferzeit zwischen IMS und MS von unter 0,5 s ergibt und eine Verschiebung der

Retentionszeiten zwischen IMS und MS Messungen oder eine erneute Durchmischung von Substanzen, die im GC zeitlich separiert wurden, vernachlässigbar ist.

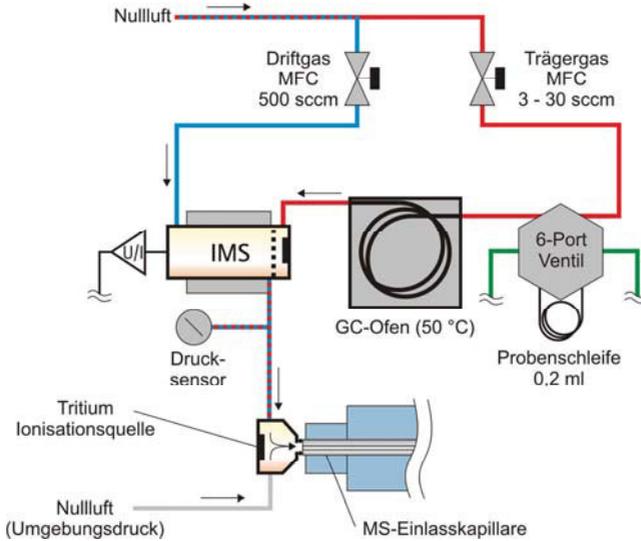


Abbildung 42: Schematischer Aufbau der parallelen IMS-MS-Kopplung.

In Abbildung 43 ist das Ergebnis der Analyse einer Atemprobe gezeigt, wobei die Retentionszeit des GC-IMS und die im MS detektierten Ionenmassen aufgetragen sind. Es handelt sich dabei um die identische Probe, die auch mit GC-IMS (Abbildung 37 und 38) analysiert wurde. Das Massenspektrum zu Beginn der Messung ist von allen folgenden Spektren abgezogen worden, um eine einfachere Identifikation der relevanten Peaks zu ermöglichen. Die Ionenmassen sind jeweils auf ganzzahlige Werte gerundet. Es lassen sich über 30 Peaks erkennen, von denen einige jedoch zu identischen Retentionszeiten auftreten. Dabei kann es sich um Dimere, Fragmente oder andere Reaktionsprodukte handeln, die in Folge der Ionisation oder des Ionentransfers entstehen.

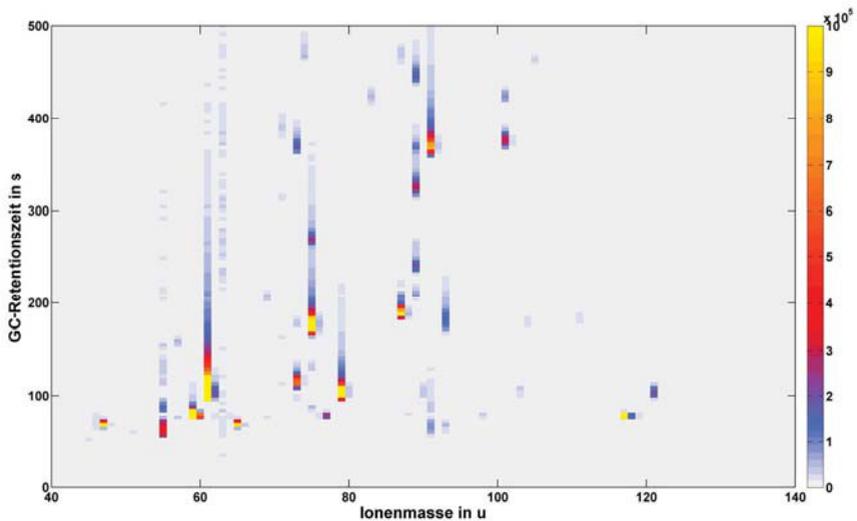


Abbildung 43: Heatmap der Massenspektren nach Abzug des Nullspektrums.

Da nicht mit der 70 eV EI Methode ionisiert wird, ist eine automatische Substanzidentifikation durch einen Abgleich mit Standardbibliotheken nicht möglich und muss anhand einer Interpretation der Massenverteilung erfolgen. In Abbildung 44 sind die vom Offset bereinigten Massenspektren zu den gegebenen Retentionszeiten dargestellt. Die jeweils korrespondierenden Ionenmobilitätsspektren sind in Abbildung 39 gezeigt. In a) sind neben einigen Reaktantionen hauptsächlich die Massen 47 u und 65 u zu erkennen. Bei der zugehörigen chemischen Substanz handelt es sich sehr wahrscheinlich um Ethanol (46 u), das jeweils in protonierter Form (47 u) und an ein  $\text{H}_3\text{O}^+$  gebunden (65 u) detektiert wird. Das in b) abgebildete Massenspektrum wird Aceton (58 u) zugeordnet, welches ein protoniertes Monomer (59 u) und ein protonengebundenes Dimer (117 u) bildet. Diese Annahmen werden dadurch gestützt, dass beide Substanzen in deutlich nachweisbaren Konzentrationen im Atem vorkommen. Das in c) dargestellte Spektrum ist nicht eindeutig zuzuordnen. Es stammt möglicherweise von einem Propanol-isomer oder von Ethansäure (jeweils 60 u), die als protoniertes Monomer (61 u), protonengebundenes Dimer (121 u) und an  $\text{H}_3\text{O}^+$  gebunden (79 u) auftreten. Für die folgenden Spektren d) und e) wird eine Substanzidentifikation anhand des Massenspektrums zunehmend schwieriger. In d) handelt es sich möglicherweise um protoniertes Butanon (73 u) und in e) handelt es sich unter Umständen um Fragmente einer Siloxan-Verbindung, die beispielsweise in Kosmetika verwendet werden. Durch eine Bestimmung des Isotopenverhältnisses (das Verhältnis der Intensitäten 92 u zu 91 u ist 3,3 %) konnte diese Annahme jedoch bestätigt werden.

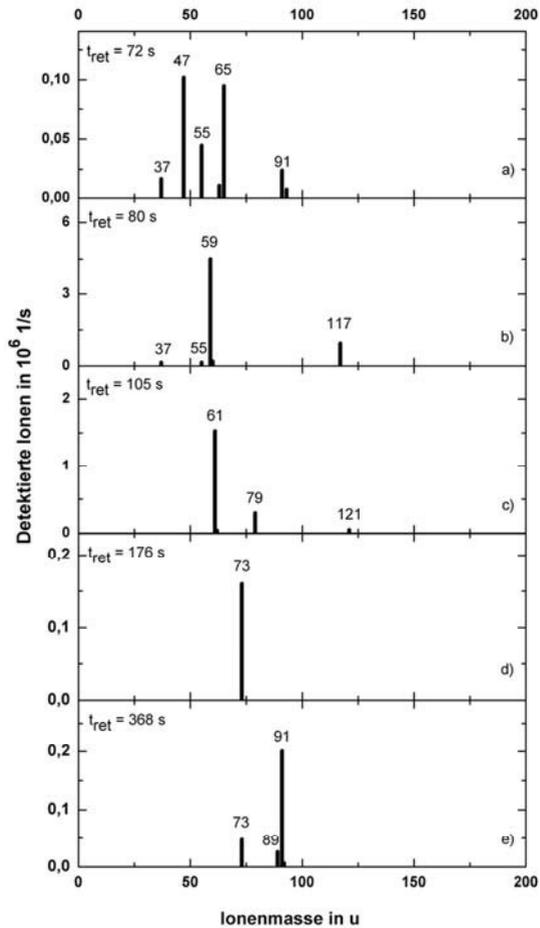


Abbildung 44: Massenspektren zu verschiedenen Retentionszeiten.

Eine Analyse mit dem vorliegenden Massenspektrometer kann Indizien für eine Identifikation einer chemischen Substanz und den jeweils vorliegenden Ionisationsmechanismus liefern. Eine eindeutige Bestimmung ist jedoch in vielen Fällen nur durch den Vergleich mit dem Spektrum der Reinsubstanz möglich.

### 3.4 Leistungsdaten und Kurzresümee zum GC-IMS

Im Folgenden werden die Leistungsdaten für das in dieser Arbeit entwickelte GC-IMS zusammengefasst. Dabei handelt es sich um ein kompaktes (Breite 45 cm, Höhe 27 cm, Tiefe 43 cm) Messsystem mit schwach-radioaktiver Tritiumquelle (300 MBq), welches über einen geschlossenen Gaskreislauf verfügt. Dieses GC-IMS wird im Rahmen zweier medizinischer Studien für Atemanalysen eingesetzt, wobei gezeigt wird, dass ein mehrmonatiger Betrieb vor Ort ohne externe Gasversorgung möglich ist. Drift- und Trägergaszusammensetzung, Gasflüsse, IMS-Temperatur, GC-Temperatur, RIP Amplitude und  $K_{0,RIP}$  sind während dieser Zeit ausreichend konstant, um reproduzierbare Messergebnisse zu gewährleisten.

Das IMS Auflösungsvermögen ist mit  $R_p = 94$  deutlich höher als bei bisher beschriebenen GC-IMS Kreislaufsystemen. Die GC-Parameter (Säule RTX-Volatiles, ID 530  $\mu\text{m}$ , Länge 10 m, 50 °C isotherm, 0,2 ml Probenschleife, 4 sccm initialer Trägergasfluss) ermöglichen eine ausreichende Separation zwischen Wasser im Probengas und relevanten VOCs. Dies wird am Beispiel von Aceton gezeigt, für das sich in sehr feuchtem Probengas (90 % r.H. bei 20 °C) eine für die angestrebte Anwendung ausreichende Nachweisgrenze (Dimer) von 1,7 ppbv ergibt.

Eine Erhöhung des GC-Trägergasflusses (30 sccm nach 315 s) im Verlauf der Messung ermöglicht die quantitative Analyse komplexer Gasgemische, wie ausgeatmete Luft oder der Abluft eines Bioreaktors. Messungen in zeitlichen Abständen von 20 min zeigen, dass so dynamische Veränderungen des physiologischen Zustandes von Patienten oder aber der Abluftzusammensetzung als charakteristische Steuergröße eines Bioreaktors detektiert werden können.

Für eine ausführliche Zusammenfassung und Diskussion wird auf Kapitel 5 verwiesen.

## 4 Hochenergie-Ionenmobilitätsspektrometer

In diesem Kapitel wird eine spezielle Bauform eines Ionenmobilitätsspektrometers vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Dabei handelt es sich grundsätzlich um ein Driftröhren-IMS mit speziellem Ionisationsraum und direktem Probeneinlass, das bei vermindertem Druck und hohen kinetischen Ionenenergien bzw. hohen reduzierten Feldstärken betrieben wird. Dadurch lassen sich konkurrierende Ionisationsprozesse in einem gewissen Rahmen kontrollieren und eine quantitative Analyse wird auch in Stoffgemischen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen ohne zeitaufwendige Vortrennung ermöglicht. Weiterhin ist der Reaktionsraum so ausgelegt, dass stabile Ionen von Substanzen mit vergleichsweise niedriger Protonenaffinität gebildet werden können, wodurch ein direkter Nachweis beispielsweise von Benzol in feuchten Probegasen möglich ist. Durch den Betrieb bei hohen kinetischen Energien treten zudem bei einigen Substanzen weitere Effekte auf, wie eine deutlich erkennbare feldabhängige Ionenmobilität oder die Bildung von Fragmenten. Das in diesem Kapitel vorgestellte Hochenergie-Ionenmobilitätsspektrometer (HiKE-IMS, engl. high kinetic energy - IMS) ermöglicht damit neben der direkten Probenanalyse ohne Vortrennung auch eine Substanzcharakterisierung anhand weiterer feldabhängiger Effekte, die über die Bestimmung der Ionenmobilität hinausgeht.

Zu Beginn dieses Kapitels wird in Abschnitt 4.1 auf die Entwicklung des HiKE-IMS eingegangen und eine grundsätzliche Charakterisierung durchgeführt. Dabei wird zunächst der Aufbau des Systems beschrieben und eine theoretische Betrachtung der sich daraus ergebenden Ladungsverteilung im Reaktionsraum durchgeführt. Weiterhin werden die gemessenen Reaktantionenspektren vorgestellt. In Abschnitt 4.2 wird eine Untersuchung einzelner Substanzen durchgeführt. Dabei werden die Ionenmobilitätsspektren in trockenen und feuchten Testgasen vorgestellt und der Einfluss der reduzierten Feldstärke auf die Ionisation und die Bildung von Fragmenten beschrieben, sowie die Nachweisgrenzen einiger Stoffe bestimmt. Weiterhin folgt in Abschnitt 4.3 die Untersuchung von Gasgemischen. Dabei wird als Anwendungsbeispiel die Bestimmung der Benzolkonzentration in einem feuchten Testgas in Gegenwart relativ hoher Konzentrationen von Toluol und Xylol durchgeführt.

### 4.1 Entwicklung eines Hochenergie-IMS

Im Abschnitt 4.1.1 erfolgt eine Beschreibung des verwendeten experimentellen Aufbaus. Daran anschließend wird in Abschnitt 4.1.2 eine theoretische Betrachtung der sich in diesem Aufbau ergebenden lokalen Ladungsdichten durchgeführt. Daraus wird die lokale Größenverteilung der Wassercluster abgeleitet und eine Abschätzung der sich ergebenden Dichte stabiler Analytionen vorgenommen. Im Abschnitt 4.1.3 werden die Spektren der Reaktantionen, die sich ohne die Zugabe organischer Spurengase in sauberer Luft ergeben, dargestellt. Dabei wird sowohl das

positive, als auch das negative Reaktantionenspektrum bei verschiedenen reduzierten Feldstärken dargestellt und eine Charakterisierung des HiKE-IMS hinsichtlich des erreichbaren Auflösungsvermögens, der maximalen Ionenströme und der Rauschamplitude vorgenommen.

#### 4.1.1 Aufbau eines Hochenergie-IMS

Der grundsätzliche Aufbau des HiKE-IMS ist in Abbildung 45 dargestellt. Die Hauptkomponenten sind der Reaktionsraum und der Driftraum, die durch ein schaltbares Ionentor miteinander verbunden sind. Die prinzipielle Funktionsweise basiert auf der Bildung von Analytionen im Reaktionsraum und der Bestimmung der charakteristischen Flugzeit im Driftraum (siehe auch Abschnitt 2.2.2) bei reduziertem Gasdruck und vergleichsweise hohen reduzierten Feldstärken. Dafür sind der Reaktionsraum und der Driftraum mit metallischen Ringelektroden versehen, die jeweils an einen Spannungsteiler angeschlossen sind, wodurch sich im Inneren des HiKE-IMS ein näherungsweise homogenes elektrisches Feld erzeugen lässt.

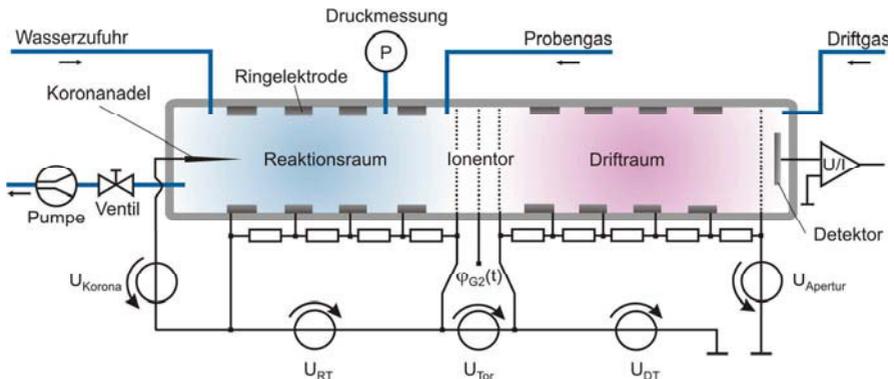


Abbildung 45: Schematischer Aufbau des HiKE-IMS.

Die Feldstärken im Reaktionsraum ( $E_{RT}$ ) und im Driftraum ( $E_{DT}$ ) können separat eingestellt werden. Dabei werden reduzierte Feldstärken im Reaktionsraum ( $E_{RT}/N$ ) von 120 Td und im Driftraum ( $E_{DT}/N$ ) von 110 Td erreicht. Im Vergleich dazu liegen die mittleren reduzierten Feldstärken konventioneller Driftröhren-IMS, unter Vernachlässigung von inhomogenen Feldverläufen, wie beispielsweise an Gittern oder an der Spitze der Koronanadel, deutlich unter 10 Td. Die Betriebsparameter und die relevanten Abmessungen sind in Tabelle 7 und Tabelle 8 aufgeführt. Die Materialien im Innenraum des HiKE-IMS sind Edelstahl (Legierung: Gitterelektroden 1.4310, Ringelektroden 1.4571) und PEEK. Die Zuleitungen und die Dichtungen bestehen aus PEEK und PTFE. Im Folgenden wird zunächst detailliert auf die elektrischen Komponenten und die Bewegung der Ionen eingegangen und anschließend auf die Gasflüsse.

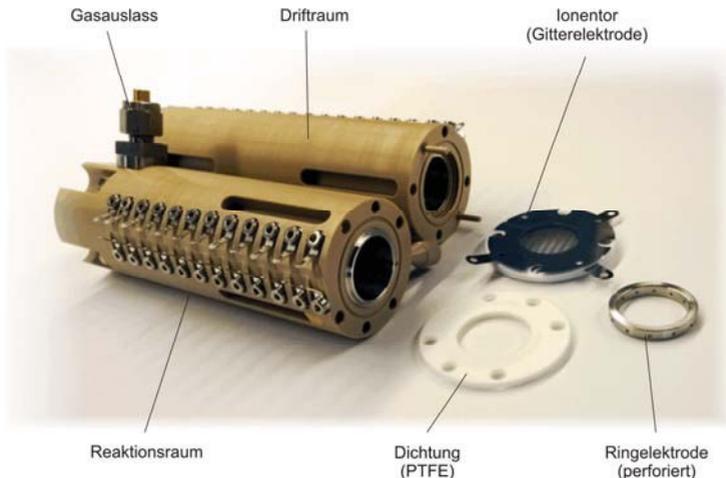


Abbildung 46: Fotografie der Einzelteile des HiKE-IMS vor der Montage.

#### 4.1.1.1 Elektrische Komponenten

Als primäre Ionisationsquelle im Reaktionsraum wird eine Koronanadel (Agilent Technologies, APCI Koronanadel) verwendet, die konzentrisch zur ringförmigen Gegenelektrode angebracht ist. Die dort kontinuierlich erzeugten Ionen migrieren aufgrund des elektrischen Feldes durch den Reaktionsraum in Richtung des Ionentores, wobei es zu den in Abschnitt 2.3 aufgeführten Ionisationsreaktionen mit neutralen Molekülen kommen kann. Weiterhin ist auch eine Entladung der Ionen an den Ringelektroden oder eine Fragmentierung möglich. Das Ionentor besteht aus drei geätzten (Ätztec GmbH) Gitterelektroden (G1, G2 und G3), von denen das Potential der mittleren Elektrode (G2), wie in Abbildung 47 dargestellt, periodisch zwischen zwei Werten geschaltet wird. Im geschlossenen Zustand ist der Feldverlauf im Ionentor derart, dass die Ionen an der ersten Elektrode (G1) entladen werden. Im geöffneten Zustand können die Ionen durch das Ionentor in den Driftraum gelangen, an dessen Ende sie sich auf einer Detektorplatte entladen und dadurch detektiert werden. Ein Vorteil dieser Bauform des Ionentores im Gegensatz zu den gebräuchlichen Bauformen nach Tyndall [69] oder nach Bradbury und Nielsen [68] besteht darin, dass während des Schaltvorgangs weder das Feld im Reaktionsraum noch das Feld im Driftraum beeinflusst werden und weiterhin ein Übersprechen des Schaltimpulses auf den Detektor minimiert wird. Der Detektor ist mit einem rauscharmen analogen Stromverstärker (LUH, Verstärkung:  $3 \cdot 10^5$  V/A, Grenzfrequenz: 150 kHz) verbunden, durch den der Ionenstrom in eine zeitabhängige Spannung umgewandelt und anschließend digitalisiert (Keysight Technologies, Aquiris AP240) und aufgezeichnet (National Instruments, Labview) wird. Die Zeit zwischen dem Öffnen des Ionentores und der Detektion entspricht der Driftzeit  $t_d$  der Ionen. Zwischen der letzten Ringelektrode und dem Detektor befindet sich das Aperturgitter, durch das der Effekt einer sich durch eine

bewegende Ionenverteilung auf dem Detektor influenzierten Spiegelladung minimiert wird. Alle angegebenen Spannungen können invertiert werden, wodurch eine sequentielle Analyse von Ionen mit beiden Polaritäten möglich ist. Die Ansteuerung der hierfür notwendigen Netzteile (FuG Elektronik GmbH) ist in die Labview Software zur Steuerung des HiKE-IMS und zur Datenaufnahme integriert.

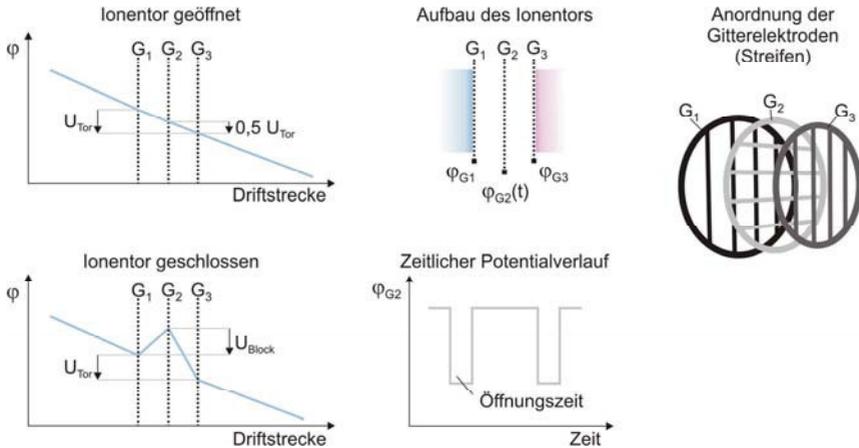


Abbildung 47: Potentialverlauf am Ionentor des HiKE-IMS bei der Analyse positiver Ionen.

#### 4.1.1.2 Gasflüsse

Wenn nicht anders aufgeführt, ist das gesamte HiKE-IMS auf 35 °C geheizt. Der Reaktionsraum und der Driftraum werden über eine Membranpumpe (Pfeiffer Vacuum GmbH, MVP 003-2), die am äußeren Ende des Reaktionsraums angeschlossen ist, evakuiert. Dabei wird die Saugleistung der Pumpe über ein Nadelventil (Pfeiffer Vacuum GmbH, EVN 116) einmalig so eingestellt, dass sich unter Berücksichtigung aller Zuflüsse im HiKE-IMS ein Druck von etwa 20 mbar ergibt. Der momentane Druck im HiKE-IMS wird kontinuierlich über einen kapazitiven Drucksensor (Pfeiffer Vacuum GmbH, CMR 362) gemessen und die Spannungen  $U_{RT}$  und  $U_{DT}$  jeweils automatisch so angepasst, dass sich auch bei Druckschwankungen bis ungefähr 1 mbar jeweils konstante reduzierte Feldstärken ergeben. Der Aufbau ist über eine Kapillare (Länge 15 cm, ID 250  $\mu\text{m}$ ) mit einem Wasserreservoir verbunden, durch die unter den gegebenen experimentellen Bedingungen kontinuierlich ca. 1 sccm Wasserdampf in den Reaktionsraum gelangt. Dadurch soll die Umwandlung der in der Koronaentladung erzeugten primären Ionen in wasserbasierte Reaktantionen beschleunigt werden. Weiterhin wird dadurch die Wasserkonzentration im Reaktionsraum dominiert und der Einfluss einer Schwankung des Wassergehalts des Probengases minimiert.

Der Detektor ist von einem perforierten Halter umgeben, durch den eine konstante Menge Driftgas (5 sccm Luft, ca. 1 ppm<sub>v</sub> Wasser) in den Driftraum strömt und somit dessen Kontamination verhindert. Dabei wird der Driftgasfluss mit einem Massenflussregler (Bronkhorst High-Tech BV, Modellreihe F-201DV) eingestellt. Das Probengas gelangt aufgrund des Druckunterschieds zwischen dem Probenreservoir (Umgebungsdruck) und dem Inneren des HiKE-IMS (20 mbar) durch eine Einlasskapillare in den Reaktionsraum und durchmischt sich dort mit dem Driftgas. Die Länge und der Innendurchmesser der Einlasskapillare sind so ausgelegt, dass sich unter den gegebenen experimentellen Bedingungen (Probengas besteht hauptsächlich aus Luft mit Raumtemperatur und Umgebungsdruck, HiKE-IMS auf 20 mbar) ein Massenfluss des Probengases von 6,5 sccm ergibt. Ein Vorteil dieser passiven Probengasentnahme besteht darin, dass keine weiteren Pumpen benötigt werden, und dass das Probengas nur mit den Innenwänden der Einlasskapillare in Kontakt kommt. Aufgrund des geringen Volumens der Einlasskapillare erfolgt der Transfer des Probengases in den Reaktionsraum des IMS in ungefähr 0,6 s.

Tabelle 7: HiKE-IMS Betriebsparameter. Die Standardwerte gelten, falls nicht explizit anders angegeben. Alle Spannungen können invertiert werden. (DT: Driftraum, RT: Reaktionsraum)

Parameter	Standardwert
Temperatur (RT und DT)	35,0 bis 35,5 °C
Druck (RT und DT)	19,5 bis 20,5 mbar
Koronaspannung ( $U_{\text{Korona}}$ )	1000 V
Reaktionsraumspannung ( $U_{\text{RT}}$ )	1500V bis 6050 V
Reduzierte Feldstärke RT ( $U_{\text{RT}}/N$ )	30 bis 120 Td
Driftraumspannung ( $U_{\text{DT}}$ )	650 V bis 7400 V
Reduzierte Feldstärke DT ( $U_{\text{DT}}/N$ )	10 bis 110 Td
Aperturspannung ( $U_{\text{Apertur}}$ )	20 V
Ionentorspannung ( $U_{\text{Tor}}$ )	12 V
Blockspannung ( $U_{\text{Block}}$ )	12 V
Öffnungszeit des Ionentores	6 $\mu$ s
Repetitionsrate	500 Hz
Wasserezufuhr (Gas)	ca. 1 sccm
Driftgas	5 sccm (Luft, ca. 1 ppm <sub>v</sub> Wasser)
Probengaszufuhr	ca. 6,5 sccm (Einlasskapillare)
Mittelwerte pro Spektrum	1000 (2 s Integrationszeit)

Tabelle 8: HiKE-IMS Abmessungen.

Name	Abmessung
Länge RT (Spitze der Koronanadel bis G1)	107,5 mm
Länge DT (G3 bis Detektor)	145 mm
Innendurchmesser (RT und DT)	21 mm
Abstand der Gitter im Ionentor	Je 0,5 mm
Stegbreite (G1, G2 und G3)	80 $\mu\text{m}$
Dicke (G1, G2 und G3)	100 $\mu\text{m}$
Stegabstand (G1, G2 und G3)	450 $\mu\text{m}$
Anzahl der Driftringe RT	23
Anzahl der Driftringe DT	32
Länge der Probeneinlasskapillare	2700 mm
Innendurchmesser der Probeneinlasskapillare	250 $\mu\text{m}$

#### 4.1.2 Simulation der Ionisationsbedingungen

In diesem Abschnitt wird eine Abschätzung der Ionisationsbedingungen im Reaktionsraum des HiKE-IMS vorgenommen. Dafür wird zunächst eine Simulation des Aufbaus mit Hilfe der Finiten Elemente Methode (FEM) (Comsol Multiphysics 4.3b und 5.0) durchgeführt. Aus den so gewonnenen Daten wird auf Basis einer Monte-Carlo Berechnung die Häufigkeitsverteilung verschiedener protonengebundener Wassercluster  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  bestimmt.

Im Rahmen der FEM Simulation wird ein hinreichend vereinfachtes, stationäres Modell der relevanten Komponenten des HiKE-IMS erstellt, wobei in verschiedenen Schritten die Gasströmungen, die Diffusion, die Ionenmobilität, die Ionenerzeugung um die Koronanadel, die Entladung an Oberflächen, die Feldverteilung und die Raumladung berücksichtigt werden. Eine detaillierte Beschreibung der Modellierung von IMS mit der FEM ist in der Literatur gegeben [46].

##### 4.1.2.1 Konzentrationsverhältnisse im HiKE-IMS

In Abbildung 48 ist der geometrische Aufbau der Simulation gezeigt. Weiterhin sind dort die simulierten Volumenanteile des neutralen Analyts und des Wassers dargestellt. Es wird eine vereinfachte Geometrie verwendet, die aus einem zylinderförmigen Reaktionsraum und Driftraum besteht, an die die Einlässe für das Driftgas, das Probegas und das Wasser sowie die Absaugung angeschlossen sind. Der Detektor und das Ionentor werden nicht berücksichtigt und sind nur zur Orientierung eingezeichnet. Die Reynoldszahl liegt bei den im vorherigen Abschnitt eingeführten Betriebsparametern und Abmessungen mit  $\text{Re} = 3$  deutlich unterhalb der kritischen Reynoldszahl von  $\text{Re}_{\text{krit}} = 2300$ , weshalb laminare Strömungsverhältnisse angenommen werden.

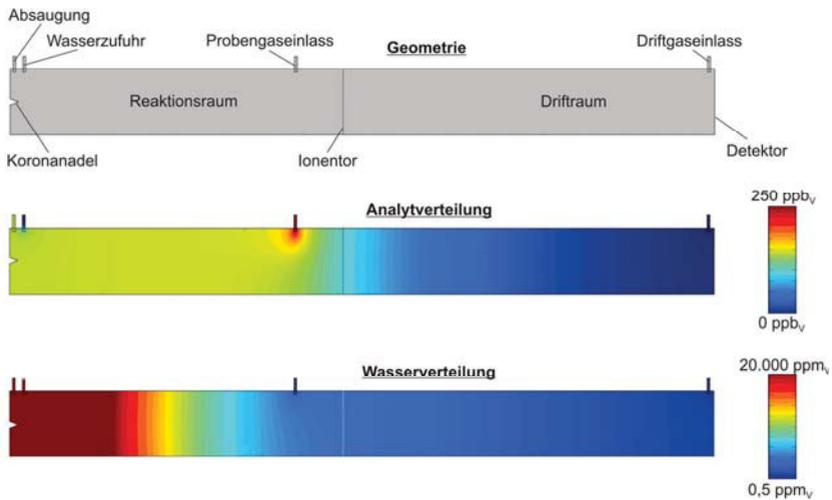


Abbildung 48: FEM Simulation der Analytverteilung und der Wasserverteilung im HiKE-IMS.

Für die Berechnung der Analytverteilung wird von einem Probengas mit 250 ppb<sub>v</sub> Aceton ausgegangen, das über den Probengaseinlass in den Reaktionsraum des HiKE-IMS gelangt und sich dort mit dem Driftgas vermischt. In Abbildung 48 ist zu erkennen, dass es zu einer Verdünnung und zu einer überwiegend homogenen Verteilung des Analyten im Reaktionsraum kommt. Dies ist vorteilhaft für eine Abschätzung der Ionisationsprozesse und Ratenkonstanten, da somit näherungsweise von einer konstanten Analytkonzentration im Reaktionsraum ausgegangen werden kann, die sich aus der Analytkonzentration im Probengas und dem Verhältnis des Probengaszuflasses zum Gesamtgaszufluss berechnen lässt. Weiterhin ist zu erkennen, dass es zu einer geringfügigen Diffusion des Analyten in den Driftraum kommt. Dadurch können prinzipiell unerwünschte Ionisationsreaktionen im Driftraum stattfinden, welche zu einer Verringerung des Auflösungsvermögens des IMS führen. Da die Durchmischung jedoch nicht besonders ausgeprägt ist und davon auszugehen ist, dass sie im realen Aufbau aufgrund der effektiven Verringerung des Strömungsquerschnitts durch die Elektroden des Ionentores weiter begrenzt wird, wird nicht von einer erheblichen Beeinträchtigung der Trennleistung des HiKE-IMS durch die Analyten im Driftraum ausgegangen. Weiterhin könnte dieser Effekt bei Bedarf durch eine Erhöhung des Driftgaszuflusses ohne konstruktive Veränderungen weiter minimiert werden. Eine entsprechende Zunahme der Auflösung bei der Erhöhung des Driftgasflusses wird am experimentellen Aufbau jedoch nicht beobachtet.

In Abbildung 48 (unten) ist zu erkennen, dass die Wasserkonzentration im Reaktionsraum stark variiert. Die abgebildete Verteilung ist für trockenes Probengas (0,5 ppm<sub>v</sub> Wasser) berechnet. Im Zuge einer besseren Darstellung des Simulationsergebnisses ist der gesamte

Konzentrationsbereich oberhalb von 2 % vol. rot eingefärbt. Die Wasserkonzentration ist im Bereich der Koronanadel erwartungsgemäß maximal und beträgt bis zu 6 % vol., wodurch ein möglichst hoher Anteil an wasserbasierten Reaktantionen bereits am Anfang des Reaktionsraums gebildet wird. In Abbildung 49 sind die lokalen Wasserkonzentrationen entlang der Symmetrieachse ( $r=0$ ) für trockenes (0,5 ppm<sub>v</sub> Wasser) und feuchtes (5000 ppm<sub>v</sub> Wasser) Probengas dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der relative Einfluss einer derartigen Variation der Probengasfeuchte im Reaktionsraum geringer ist, als im Driftraum. Durch eine Erhöhung der Probengasfeuchte um Faktor 1000 nimmt die mittlere Wasserkonzentration im Reaktionsraum um den Faktor 1,17 und im Driftraum um den Faktor 1,55 zu, was einen deutlich geringeren Einfluss, als in konventionellen IMS mit direktem Probengaseinlass darstellt, bei denen die Feuchte im Reaktionsraum üblicherweise der Feuchte im Probengas entspricht. Weiterhin ist zu erkennen, dass der Konzentrationsgradient über das gesamte Volumen des HiKE-IMS ausgeprägt ist. Der Volumenanteil des Wassers im Driftgas ist mit durchschnittlich etwa 300 ppm<sub>v</sub> deutlich höher, als es in konventionellen IMS (< 10 ppm<sub>v</sub> Wasser) üblich ist.

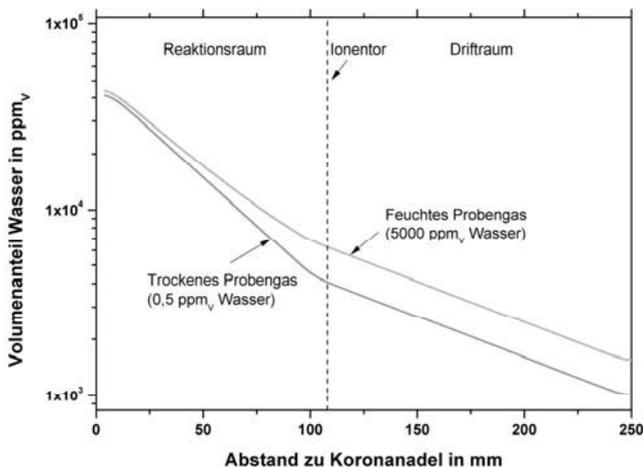


Abbildung 49: Auswertung der Wasserverteilung im HiKE-IMS für verschiedene Probengasfeuchten.

#### 4.1.2.2 Reaktantenverteilung im HiKE-IMS

In Abbildung 50 ist die Konzentration positiver Ionen im Reaktionsraum für verschiedene  $E_{RT}/N$  dargestellt. Dabei wird von einem Koronastrom von 1  $\mu\text{A}$  ausgegangen, der in der Simulation zur Erzeugung von Ionen mit einer reduzierten Mobilität von  $K_0 = 2,4 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  im Radius von 1 mm um die Koronanadel führt. Die reduzierte Mobilität entspricht ungefähr dem zu erwartenden Wert für Reaktantionen bei 80 Td. Auf eine detaillierte Modellierung der Ring- und Gitterelektroden wird

verzichtet und stattdessen von einem idealisierten Potentialverlauf an den Grenzflächen ausgegangen. Dabei wird das Ionentor als Äquipotentialfläche und ein linearer Potentialverlauf entlang der Seitenwände des Reaktionsraumes angenommen. Chemische Gasphasenreaktionen, wie die Bildung verschiedener Wassercluster, werden nicht berücksichtigt, da diese den Simulationsaufwand erheblich erhöhen würde, der resultierende Einfluss auf die reduzierte Mobilität aber nur ungefähr 20 % beträgt. Die Raumladung der Ionenverteilung führt zu einer zusätzlichen radialen Komponente des elektrischen Feldes, durch das die Ionen in Richtung der Ringelektroden abgelenkt und dort entladen werden. Mit Ausnahme des Bereiches in unmittelbarer Nähe zur Koronanadel ist die Volumenanteil der Reaktantionen im gesamten Reaktionsraum deutlich unter 0,5 ppbv und liegt damit unterhalb des nachzuweisenden Volumenanteils neutraler Analytmoleküle. Eine signifikante Abnahme der Analytmoleküle durch Bildung von Anlytionen kann also vernachlässigt werden. Durch eine Erhöhung der reduzierten Feldstärke im Reaktionsraum treten zwei Effekte auf, die in der Summe der radialen Verbreiterung der Ionenverteilung entgegenwirken und zu einer Zunahme des Ionenstroms am Eingang (G1) des Ionentores führen:

- 1) Durch eine Erhöhung von  $E_{RT}/N$  wird der Abstand der Ladungsträger in axialer Richtung erhöht, was zu einer Abnahme der radial wirkenden Feldstärke aufgrund der verringerten Raumladung führt.
- 2) Durch eine Erhöhung von  $E_{RT}/N$  werden die Ionen stärker in die Richtung des Ionentores gelenkt.

Daher ist davon auszugehen, dass der am Detektor des HiKE-IMS gemessene Ionenstrom bei zunehmender Reaktionsraumfeldstärke zunimmt. Im Gegensatz dazu führt eine Erhöhung des Koronastroms zu keiner Steigerung des detektierten Ionenstroms, da dieser durch die radialen Verluste kompensiert wird. Beide Annahmen werden experimentell bestätigt.

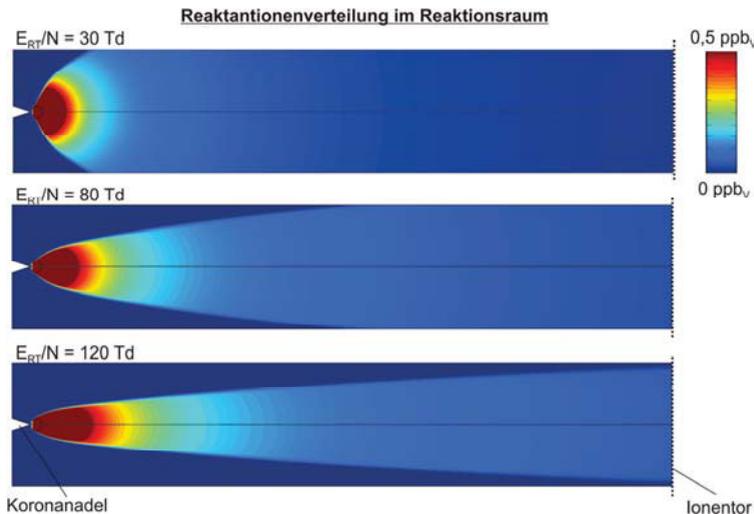


Abbildung 50: FEM Simulation der Reaktantionenverteilung im Reaktionsraum des HiKE-IMS

#### 4.1.2.3 Größenverteilung protonengebundener Wassercluster

Für die Bildung der Analytione ist neben der Verteilung der Reaktantionen und der neutralen Analytismoleküle ebenfalls die Anzahl der Wassermoleküle entscheidend, die an die Reaktantionen gebunden sind. Diese Verteilung lässt sich für das HiKE-IMS im Rahmen einer Monte-Carlo Berechnung als Funktion der reduzierten Feldstärke im Reaktionsraum abschätzen. Dabei wird ausschließlich von  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n < 5$ ) Reaktantionen ausgegangen und Stickoxide oder andere Reaktionspartner mit Ausnahme von Wasser vernachlässigt. Weiterhin handelt es sich um eine eindimensionale Betrachtung, bei der die radiale Verbreiterung der Ionenverteilung, energieabhängige Stoßquerschnitte und Mehrkörperprozesse nicht berücksichtigt werden, und durch die somit hauptsächlich qualitative Aussagen möglich sind. Ausgangspunkt der Simulation ist jeweils ein  $\text{H}_3\text{O}^+$  Reaktantion, welches im elektrischen Feld beschleunigt wird und nach einer zufälligen Distanz (gemäß der exponentiellen Verteilungsfunktion der freien Weglänge) mit einem Teilchen stößt. Ob es sich dabei um ein Stickstoffmolekül oder ein Wassermolekül handelt, wird anhand des in Abbildung 49 dargestellten Verlaufs der Wasserkonzentration im Reaktionsraum berechnet, der durch eine exponentielle Funktion angenähert wird. Je nach kinetischer Energie des Teilchens und Art der Stoßpartner kann es beim Stoß zur Anlagerung oder Dissoziation eines Wassermoleküls kommen, wodurch die Größe des Wasserclusters zu- oder abnehmen kann. Dabei wird bei jedem Stoß von einer vollständigen Dissipation der Energie ausgegangen und das Ion erneut beschleunigt. Dieser Vorgang wird so häufig wiederholt, bis die insgesamt zurückgelegte Strecke der Reaktionsraumlänge entspricht. Die der Größe des Wasserclusters wird gespeichert und die Berechnung beginnt erneut. In Abbildung 51 ist die sich so ergebende Größenverteilung

der Wassercluster dargestellt. Es ist zu erkennen, dass trotz der verhältnismäßig hohen Wasserkonzentration im Reaktionsraum für  $E_{RT}/N$  im Bereich von über 100 Td mit der Anwesenheit signifikanter Mengen von  $H_3O^+$  Reaktantionen zu rechnen ist, wodurch eine Ionisation auch von Substanzen mit vergleichsweise geringen Protonenaffinitäten möglich ist.

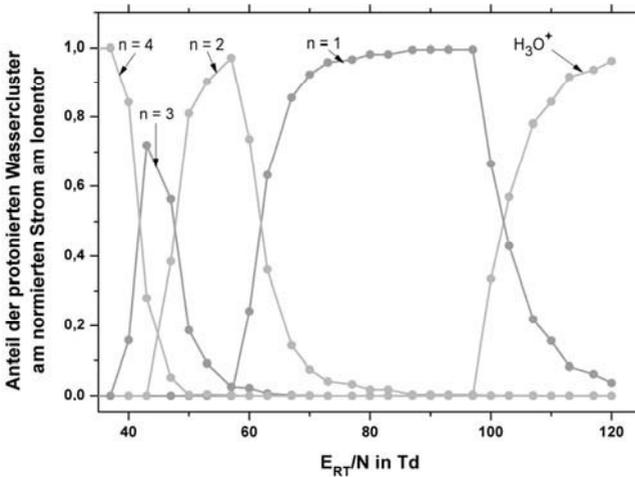


Abbildung 51: Simulation der Wasserclusterverteilung am Ionentor des HiKE-IMS für verschiedene  $E_{RT}/N$  für trockenes Probengas (0,5 ppm<sub>v</sub> Wasser).

### 4.1.3 Reaktantionenspektrum

In diesem Abschnitt werden die Reaktantionenspektren, die sich bei verschiedenen Betriebsbedingungen im HiKE-IMS ergeben, vorgestellt und ausgewertet. Dabei wird jeweils trockene und saubere Luft als Probengas verwendet (Nullspektrum). Als RIP wird im Folgenden der Peak bezeichnet, der sich hauptsächlich aus protonengebundenen Wasserclustern zusammensetzt.

In Abbildung 52 ist das gemittelte positive Nullspektrum ( $E_{RT}/N = 120$  Td,  $E_{DT}/N = 90$  Td) des HiKE-IMS dargestellt, dass sich bei einer Repetitionsrate von 500 Hz nach einer Aufnahmezeit von 2 s ergibt (1000 Mittelungen). Ein deutlich ausgeprägter RIP mit einer Amplitude von 26 nA und einer Flugzeit von  $t_d = 248 \mu s$  ist neben einem weiteren Peak (Vorpeak1, Amplitude = 5,1 nA,  $t_d = 213 \mu s$ ) erkennbar. Vorpeak1 verschwindet bei der Verwendung von Stickstoff anstelle von Luft als Driftgas und als Probengas, weshalb davon ausgegangen wird, dass es sich dabei entweder um Stickoxidionen oder um Sauerstoffionen (siehe Abschnitt 2.3.1) handelt. Der RIP ist nicht symmetrisch und in Richtung kleinerer Flugzeiten leicht angehoben (Fronting), was möglicherweise durch eine Abspaltung von Wassermolekülen im Driftraum verursacht wird. Die genaue Form, das Auflösungsvermögen und das Amplitudenverhältnis zwischen Vorpeak1 und RIP

sind deutlich von den reduzierten Feldstärken im Driftraum und im Reaktionsraum abhängig, worauf im Folgenden detaillierter eingegangen wird.

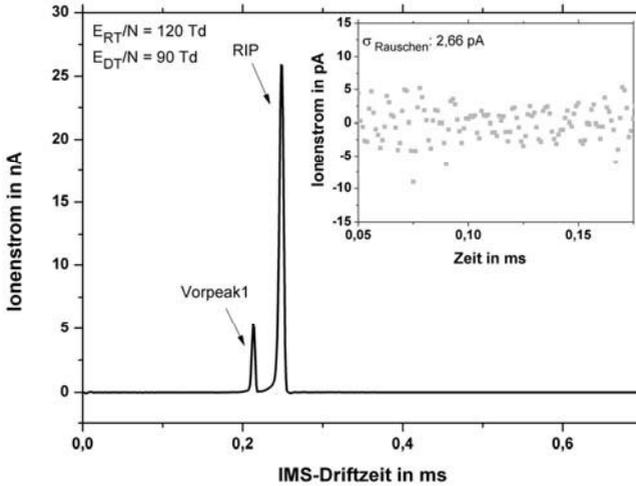


Abbildung 52: Positives Nullspektrum des HiKE-IMS. Im Ausschnitt (rechts) ist der vordere Teil des Spektrums vergrößert dargestellt.

Im Ausschnitt (rechts) in Abbildung 52 ist das Spektrum zwischen  $t_d = 50 \mu\text{s}$  bis  $175 \mu\text{s}$  vergrößert dargestellt. In diesem Bereich sind keine Kontaminationen zu erwarten und weiterhin kein Übersprechen des Schaltimpulses des Ionentores zu erkennen, so dass die Standardabweichung  $\sigma_{\text{Rauschen}}$  des Signalrauschens in diesem Zeitbereich bestimmt wird. Es ergibt sich ein Wert von  $\sigma_{\text{Rauschen}} = 2,66 \text{ pA}$ , der unabhängig von den Betriebsparametern des HiKE-IMS ist und in die Berechnung der Nachweisgrenzen in den folgenden Abschnitten eingeht.

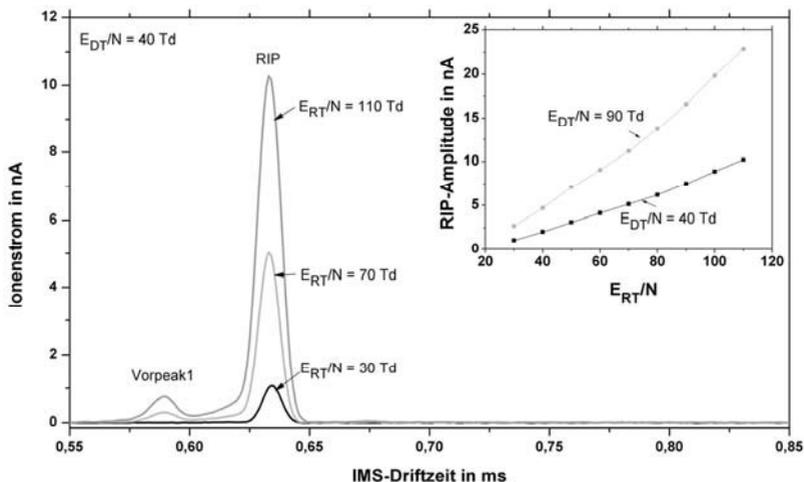


Abbildung 53: Nullspektrum des HiKE-IMS bei verschiedenen  $E_{RT}/N$ . Im Ausschnitt (rechts) ist die RIP-Amplitude bei verschiedenen  $E_{RT}/N$  und  $E_{DT}/N$  dargestellt.

In Abbildung 53 ist der Einfluss von  $E_{RT}/N$  auf das Nullspektrum ( $E_{DT}/N = 40$  Td) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Amplitude des RIPs mit steigendem  $E_{RT}/N$  zunimmt, was gemäß Abschnitt 4.1.2.2 durch eine Abnahme von Wandverlusten im Reaktionsraum zu erklären ist. Dieser Zusammenhang ist im Ausschnitt (rechts) für zwei verschiedene  $E_{DT}/N$  detaillierter aufgeführt. Eine ausführliche Beschreibung des Einflusses von  $E_{DT}/N$  ist weiter unten gegeben. Im Spektrum ist weiterhin zu erkennen, dass bei  $E_{RT}/N = 30$  Td kein Vorpeak1 vorhanden ist. Dies liegt wahrscheinlich an dem Abbau von freien Sauerstoffionen oder Stickoxidionen durch Anlagerung mehrerer Wassermoleküle, die bei 30 Td nicht effizient dissoziiert werden (siehe Abschnitt 2.3.7). Auf das genaue Verhältnis der Amplituden von RIP und Vorpeak1 wird im Abschnitt 4.2 eingegangen. Es ist außerdem zu erkennen, dass die Asymmetrie des RIPs mit steigendem  $E_{RT}/N$  in Richtung kleinerer Flugzeiten zunimmt, was möglicherweise durch die Anwesenheit kleinerer und damit mobilerer Wassercluster zu erklären ist. Diese werden im Reaktionsraum bei hohen  $E_{RT}/N$  erzeugt und können zumindest für kurze Zeit auch im Driftraum existieren, bevor sich dort die für 40 Td statistisch zu erwartende Verteilung (siehe Abschnitt 2.3.7) einstellt.

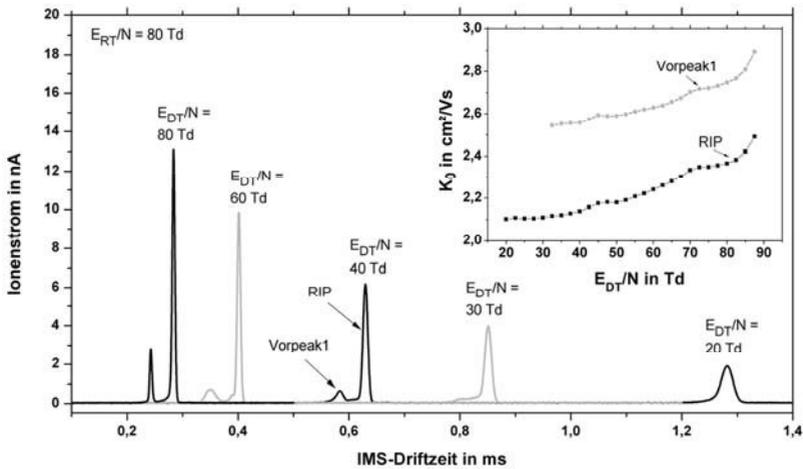


Abbildung 54: Nullspektrum des HiKE-IMS bei verschiedenen  $E_{DT}/N$ . Im Ausschnitt (rechts) ist die reduzierte Ionenmobilität des RIPs und des Vorpeak1 als Funktion von  $E_{DT}/N$  dargestellt.

In Abbildung 54 ist der Einfluss von  $E_{DT}/N$  auf das Nullspektrum dargestellt. Neben der erwarteten Abnahme der Flugzeit mit steigendem  $E_{DT}/N$  ist weiterhin zu erkennen, dass sich auch der Verlauf des Spektrums ändert. Ein ausgeprägter Vorpeak1 ist erst ab  $E_{DT}/N = 40$  Td zu erkennen, was wahrscheinlich wiederum auf den Abbau von freien Sauerstoffionen und Stickstoffionen durch die Anlagerung von Wassermolekülen bei geringeren reduzierten Feldstärken zurückzuführen ist. Weiterhin kommt es zu einer Zunahme der Amplitude aufgrund der sich verringernden Peakbreite bei gleichzeitig konstant bleibender Ladungsmenge. Im Ausschnitt (rechts) in Abbildung 54 ist die reduzierte Ionenmobilität des Vorpeak1 und des RIPs als Funktion von  $E_{DT}/N$  dargestellt. Es ist eine deutliche Zunahme der reduzierten Mobilität mit steigendem  $E_{DT}/N$  zu erkennen, die sich aus der Verschiebung der Größenverteilung der Wassercluster hin zu kleineren Werten ergibt. Bei 45 Td und 70 Td sind jeweils Plateaus angedeutet, die ein Indiz für eine bei dieser reduzierten Feldstärke vorherrschende Wasserclustergröße sind.

In Abbildung 55 ist der Einfluss von  $E_{RT}/N$  und  $E_{DT}/N$  auf das Auflösungsvermögen des RIPs im HiKE-IMS dargestellt. Unter optimalen Bedingungen ( $E_{RT}/N = E_{DT}/N = 40$  Td) lässt sich ein hohes Auflösungsvermögen von  $R_p = 72$  erzielen, was sogar über den üblichen Werten konventioneller IMS mit maximal  $R_p = 60$  liegt. Bei einer Zunahme von  $E_{DT}/N$  wird die Halbwertsbreite  $w_{0,5}$  des detektierten Peaks zunehmend durch die konstante Dauer ( $6 \mu\text{s}$ ) der Injektion der Ionen in den Driftraum dominiert. Bei steigendem  $E_{DT}/N$  und damit abnehmender Flugzeit, verringert sich somit auch das resultierende Auflösungsvermögen und ist bei  $E_{DT}/N = 90$  Td nur noch  $R_p = 39$ . Eine ausführliche Analyse dieses Zusammenhangs ist in der Literatur gegeben [64]. Ein verstärkender Effekt, der insbesondere beim RIP auftritt, ist die Verbreiterung des Peaks durch unterschiedliche

Mobilitäten verschiedener Wassercluster. Es zeigt sich, dass stabile Analytionen mit einem verbesserten Auflösungsvermögen als der RIP detektiert werden können, welches auch bei  $E_{DT}/N = 90$  Td noch bei  $R_p = 60$  liegt. Weiterhin ist das Auflösungsvermögen des RIP abhängig von  $E_{RT}/N$ . Dies kann durch die zunehmende Ladungsmenge mit zunehmendem  $E_{RT}/N$  erklärt werden, welche aufgrund ihrer Raumladung zu einer Verbreiterung des Peaks führt [46]. Dieser Einfluss von  $E_{RT}/N$  ist jedoch weniger stark ausgeprägt, als der von  $E_{DT}/N$ .

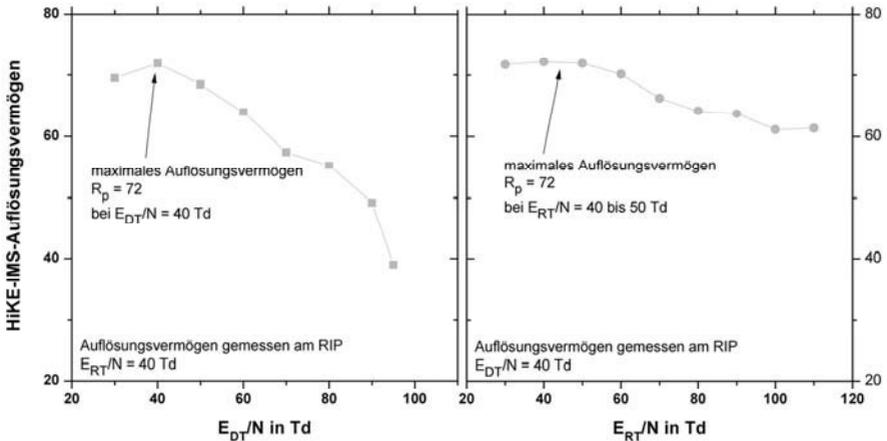


Abbildung 55: HiKE-IMS Auflösungsvermögen für verschiedene  $E_{RT}/N$  und  $E_{DT}/N$ . Ausgewertet ist jeweils der positive Reaktantionenpeaks im Nullspektrum.

In Abbildung 56 ist das negative Nullspektrum des HiKE-IMS dargestellt ( $E_{RT}/N = 90$  Td,  $E_{DT}/N = 60$  Td). Dieses ist aufgrund der Vielzahl möglicher stabiler Reaktantionen (siehe Abschnitt 2.3.1.4) bei der Verwendung einer Koronaentladung wesentlich komplexer, als das positive Nullspektrum. Im Rahmen dieser Arbeit werden hauptsächlich die Spektren positiver Analytionen untersucht, weshalb im Folgenden keine Analyse des Einflusses der reduzierten Feldstärken vorgenommen wird. Bei den gegebenen Parametern sind wenigstens 4 deutlich differenzierbare Peaks ( $n_1$  bis  $n_4$ ) im Spektrum zu erkennen, deren Flugzeiten und reduzierte Mobilitäten in Tabelle 9 angeben sind. Weiterhin ist im negativen Spektrum ein Peak mit einer Flugzeit von ungefähr  $8 \mu s$  zu erkennen, der nicht auf ein Artefakt des Verstärkers oder eine elektromagnetische Störquelle zurückzuführen ist. Bei einer Verlängerung der Öffnungszeit des Ionentores verbreitert sich dieser Peak entsprechend. Mit einem Verstärker mit höherer Bandbreite (Femto Messtechnik GmbH, DLPCA-200, 200 kHz) kann dieser Peak weiter aufgelöst werden und es kann eine repetierende Abfolge von kurzen Strompulsen, die in dieser Form auch bei Koronaentladungen auftreten können, beobachtet werden. Daher wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um freie Elektronen handelt. Diese Annahme wird dadurch belegt, dass im Spektrum eine Anhebung der

Basisline vor den Reaktantionen auftritt, die durch eine Bildung von Ionen durch die freien Elektronen im Driftraum verursacht werden kann.

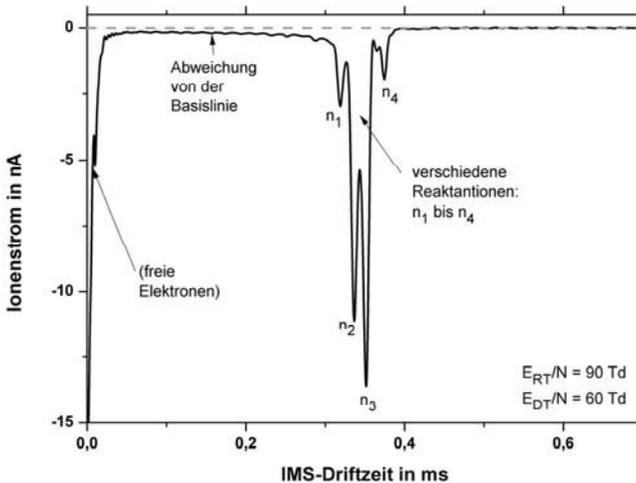


Abbildung 56: Negatives Nullspektrum des HiKE-IMS.

Tabelle 9: Flugzeiten und reduzierte Mobilitäten im negativen Nullspektrum.

Bezeichnung	$t_d$ in $\mu\text{s}$ bei $E_{DT}/N = 60 \text{ Td}$	$K_0$ in $\text{cm}^2/(\text{Vs})$
$n_1$	318	2,62
$n_2$	337	2,47
$n_3$	350	2,38
$n_4$	373	2,23
(freie Elektronen)	< 8	> 95

## 4.2 Untersuchung von Einzelsubstanzen

In diesem Abschnitt werden jeweils einzelne VOCs in trockenen oder feuchten Probengasen mit dem HiKE-IMS untersucht. Im Zentrum steht dabei die Charakterisierung der analytischen Leistungsfähigkeit des HiKE-IMS anhand von verschiedenen Beispielsubstanzen. Diese sind ein Keton (Aceton), ein Alkohol (1-Heptanol), ein Alkan (n-Nonan), sowie ein aromatischer Kohlenwasserstoff (Benzol) und ein Chlorkohlenwasserstoff (1,1,2-Trichlorethan).

Eine Liste der in diesem und im folgenden Abschnitt mit dem HiKE-IMS untersuchten Chemikalien ist in Tabelle 10 zusammengefasst. Die zugehörigen und für die Beschreibung der möglichen Ionisationsprozesse relevanten Stoffeigenschaften sind in den Abschnitten 2.3.3 bis 2.3.6 aufgeführt.

Tabelle 10: Liste der mit dem HiKE-IMS untersuchten Chemikalien.

Name	Formel	CAS	Distributor
<b>Wasser</b>	H <sub>2</sub> O	7732-18-5	Fluka, GC headspace tested
<b>Aceton</b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	67-64-1	Sigma-Aldrich, for HPLC 99.9%
<b>1-Heptanol</b>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	111-70-6	Fluka, analytical standard
<b>n-Nonan</b>	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	111-84-2	Fluka, analytical standard
<b>Benzol</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	71-43-2	Fluka, analytical standard
<b>1,1,2-Trichlorethan</b>	Cl <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	79-00-5	Fluka, analytical standard
<b>Toluol</b>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	108-88-3	Sigma-Aldrich, for HPLC 99.9%
<b>p-Xylol</b>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106-42-3	Fluka, analytical standard
<b>o-Xylol</b>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	95-47-6	Fluka, analytical standard
<b>m-Xylol</b>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	108-38-3	Fluka, analytical standard

#### 4.2.1 Keton

Bei Aceton (Propanon) handelt es sich um das einfachste Molekül aus der Stoffgruppe der Ketone, welches in der Natur beispielsweise als Stoffwechselprodukt im Atem (siehe Abschnitt 2.1.3.1) vorkommt oder als polares Lösungsmittel verwendet wird. Die Protonenaffinität von Aceton liegt oberhalb der des ersten Wasserclusters (siehe Tabelle 2), so dass ein Protonentransfer von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> oder H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O) möglich ist. Weiterhin werden auch Ligandenaustauschreaktionen mit höheren Wasserclustern bis n = 3 beschrieben [121]. Die Ionisationsenergie von Aceton (siehe Tabelle 3) liegt geringfügig oberhalb derer von NO<sup>+</sup>, so dass es nicht zur Ionisation im Rahmen eines direkten Ladungsaustausches mit NO<sup>+</sup> kommt. Eine Assoziationsreaktion und die Bildung eines Aceton NO<sup>+</sup> Adduktes ist jedoch möglich [141]. Außerdem existieren bei geeignet hohen Acetonkonzentrationen protonengebundene Aceton Dimere. Ein Ladungstransfer durch O<sub>2</sub><sup>+</sup> ist prinzipiell möglich, führt aufgrund der hohen Differenz der Ionisationsenergien jedoch auch zur Fragmentierung [141].

In Abbildung 57 ist das Spektrum von trockenem Probegas (< 1 ppm<sub>v</sub> Wasser) mit 2,6 ppm<sub>v</sub> Aceton im HiKE-IMS dargestellt. Neben dem Vorpeak1 und dem RIP sind drei weitere Peaks zu erkennen (Ac1, Ac.NO<sup>+</sup> und Ac2), deren Amplituden jeweils mit steigender Acetonkonzentration zunehmen. Hierbei handelt es sich vermutlich um das protonierte Aceton Monomer (Ac1, t<sub>d</sub> = 301 μs, K<sub>0</sub> = 2,21 cm<sup>2</sup>/(Vs)), das NO<sup>+</sup> Addukt (Ac.NO<sup>+</sup>, t<sub>d</sub> = 319 μs, K<sub>0</sub> = 2,08 cm<sup>2</sup>/(Vs)) und das protonengebundene Aceton Dimer (Ac2, t<sub>d</sub> = 368 μs, K<sub>0</sub> = 1,81 cm<sup>2</sup>/(Vs)). Die Signalintensität des Aceton Dimers ist deutlich geringer ausgeprägt, als es bei vergleichbaren Konzentrationen in konventionellen APCI-IMS der Fall ist. Dies ist auf die begrenzte Reaktionszeit und den Betrieb des Reaktionsraumes bei 20 mbar, wodurch die Wahrscheinlichkeit für eine Kollision zwischen einem Aceton Monomer und einem neutralen Aceton um ca. 1:2500 gegenüber Atmosphärendruck verringert wird, zurückzuführen.

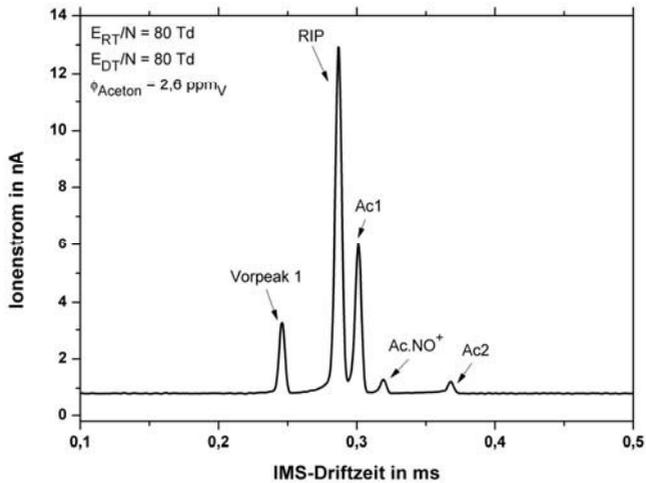


Abbildung 57: Spektrum von Aceton im HiKE-IMS.

In Abbildung 58 sind die reduzierten Mobilitäten von Ac1, Ac2 und des RIPs für verschiedene  $E_{DT}/N$  im HiKE-IMS dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die reduzierte Mobilität von Ac1 deutlich feldabhängig ist. Unterhalb von  $E_{DT}/N = 50 \text{ Td}$  sind der RIP und das Aceton Monomer im Spektrum nicht voneinander trennbar. Während die reduzierte Mobilität des RIPs in dem betrachteten Bereich kontinuierlich steigt, ist zu erkennen, dass der Wert für Ac1 bis  $95 \text{ Td}$  zunimmt, was wahrscheinlich auf die Dissoziation von an das Aceton Monomer gebundenen Wassermolekülen zurückzuführen ist. Oberhalb von  $E_{DT}/N = 95 \text{ Td}$  fällt die reduzierte Mobilität tendenziell ab, was gemäß Formel 2.23 durch eine Zunahme der kinetischen Ionenenergie bzw. der effektiven Iontemperatur bei konstantem Wirkungsquerschnitt zu erklären ist. Für das Aceton Dimer ist der Effekt der feldabhängigen Ionenmobilität nicht signifikant ausgeprägt, da es ab  $E_{DT}/N = 95 \text{ Td}$  im Driftraum dissoziiert und nicht mehr nachweisbar ist.

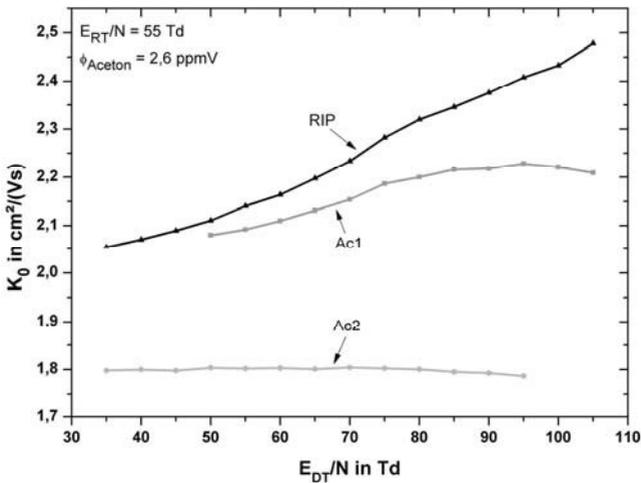


Abbildung 58: Reduzierte Ionenmobilität von Aceton im HiKE-IMS.

Für alle im HiKE-IMS untersuchten  $E_{RT}/N$  von 30 Td bis 120 Td ist wenigstens ein acetonspezifischer Peak im Spektrum präsent. Demnach ist ein genügend großer Anteil der Reaktantionen im Reaktionsraum bereits ab  $E_{RT}/N = 30$  Td in Form von  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  oder kleineren Wasserclustern vorhanden und eine Ionisation von Aceton über die verschiedenen aufgeführten Mechanismen ist möglich. Die absolute Amplitude des Aceton Monomers nimmt analog zur RIP-Amplitude (siehe Abschnitt 4.1.3) mit steigendem  $E_{RT}/N$  im betrachteten Bereich kontinuierlich zu. Jedoch führt eine Erhöhung von  $E_{RT}/N$  zu einer Abnahme der für die Ionisationsreaktionen zur Verfügung stehenden Reaktionszeiten, was eine Abnahme des relativen Anteils der Ac1 und Ac2 Ionen am gesamten Spektrum zur Folge hat. In Abbildung 59 sind die relativen Amplituden von Ac1, Ac2, Ac.NO<sup>+</sup> und dem Vorpeak1 für verschiedene  $E_{RT}/N$  dargestellt. Dafür wird die Amplitude des jeweils betrachteten Peaks durch die Summe der Amplituden aller vorhandenen Peaks dividiert. Der Einfluss der Peakflächen kann für eine qualitative Betrachtung vernachlässigt werden. Es ist zu erkennen, dass der relative Anteil von Ac1 mit steigendem  $E_{RT}/N$  fällt, was ein Indiz für die kinetische Kontrolle der Ionisationsreaktion ist. Die Ac2 Amplitude zeigt einen ähnlichen Verlauf, wobei das Verhältnis von Ac2 zu Ac1 deutlich abnimmt. Dies ist durch die Dissoziation von Dimeren bei steigender effektiver Ionentemperatur im Reaktionsraum zu erklären. Ab 95 Td existieren keine stabilen Aceton Dimere mehr. Ab  $E_{RT}/N = 50$  Td ist eine Zunahme der relativen Amplitude von Vorpeak1 zu erkennen. Unter der Annahme, dass es sich bei Vorpeak1 um Stickstoffmonoxidionen handelt, kann dieser Anstieg darauf zurückgeführt werden, dass die Bildung größerer  $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  Wassercluster und damit Reaktion 2.38 (siehe Abschnitt 2.3.1.2) ab  $E_{RT}/N = 50$  Td zunehmend verhindert wird. Ab  $E_{RT}/N = 50$  Td ist ebenfalls eine Zunahme der Ac.NO<sup>+</sup> Amplitude zu erkennen, was obige Annahme stützt. Ab etwa  $E_{RT}/N = 80$  Td wird jedoch eine

Abnahme sowohl der relativen, als auch der absoluten  $\text{Ac.NO}^+$  Amplitude beobachtet, was durch die Dissoziation der verhältnismäßig schwach gebundenen Addukte bei steigender effektiver Iontemperatur verursacht wird.

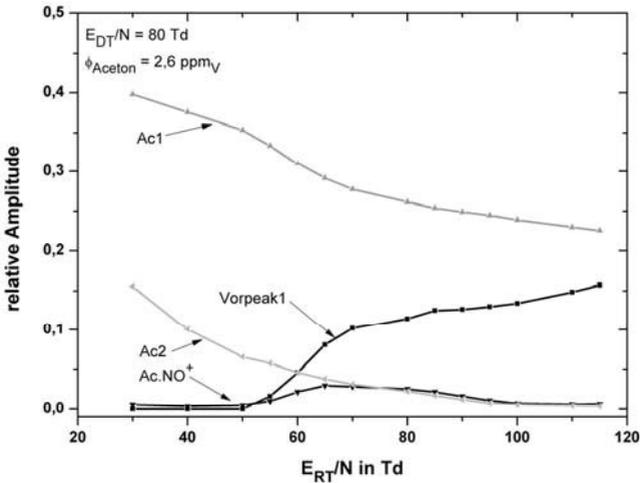


Abbildung 59: Relative Amplituden der Peaks im Acetonspektrum als Funktion von  $E_{RT}/N$ .

Anhand der Amplituden von Ac1 und RIP für verschiedene  $E_{RT}/N$  wird gemäß Gleichung 2.56 (Abschnitt 2.3.2.2) eine Abschätzung der mittleren Reaktionsratenkonstante für die Bildung von Ac1 im HiKE-IMS durchgeführt. Dabei wird davon ausgegangen, dass eine Ionisationsreaktion im gesamten Reaktionsraum möglich ist und die Reaktantionen mit  $K_0 = 2,2 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  durch den Reaktionsraum driften. Der resultierende Verlauf ist in Abbildung 60 dargestellt. Die Ratenkonstante pseudo-erster Ordnung  $\tilde{k}$  wird aus der negativen Geradensteigung berechnet. Bei dem gegebenen Volumenanteil von Aceton im Reaktionsraum von  $2,6 \text{ ppm}_V$  ergibt sich eine Reaktionsratenkonstante von  $k = (1,26 \pm 0,02) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ , was in der Größenordnung der in der Literatur gegebenen Werte ( $k = 3,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ ) [142] liegt. Die Abweichung ist ein Indiz dafür, dass eine Reaktion nicht im gesamten Reaktionsraum stattfindet, was durch die sehr hohe Wasserkonzentration im Bereich der Koronanadel und eine im realen Aufbau ggf. nicht optimale Verteilung des Probengases begründet werden kann. Weiterhin ist der Effekt der abnehmenden Ratenkonstante bei zunehmender Wasserclustergröße nicht berücksichtigt.

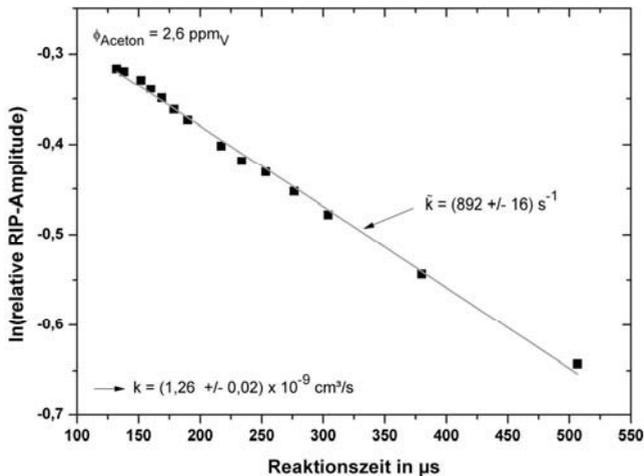


Abbildung 60: Berechnung der Reaktionsratenkonstante für die Bildung von Acetonionen (Ac1).

In Abbildung 61 ist die Amplitude des Aceton Monomers (Ac1) für verschiedene Volumenanteile von Aceton in feuchtem (21,4 % r.H. bei 20 °C, entspricht > 5000 ppm<sub>v</sub> Wasser) und in trockenem (< 1 ppm<sub>v</sub> Wasser) Probengas dargestellt. Der logarithmische Verlauf ist in dem Ausschnitt (rechts) eingefügt. Im Gegensatz zu konventionellen IMS mit direktem Probengaseinlass ist im HiKE-IMS keine signifikante Abnahme der Ac1 Amplituden bei der Erhöhung der Probengasfeuchte zu erkennen. Für die Bestimmung der Nachweisgrenzen wird eine lineare Regression (siehe 2.1.4) der Werte bis  $\phi_{\text{Aceton}} = 550 \text{ ppb}_v$  durchgeführt (schwarze Linie). Ab einem Volumenanteil von ungefähr 1 ppm<sub>v</sub> ist eine geringe Abweichung vom extrapolierten linearen Verlauf (grau gestrichelte Linie) zu erkennen. Damit setzt die Sättigung des Signals deutlich später ein, als in konventionellen IMS mit APCI und direktem Probengaseinlass oder dem in Kapitel 3 beschriebenen GC-IMS mit 0,2 ml Probenschleife (beginnende Sättigung des Aceton Dimers bei unter 100 ppb<sub>v</sub>). Anhand der Steigung ergibt sich eine Nachweisgrenze für ein über 2 Sekunden gemitteltes Signal von 2 ppb<sub>v</sub> in trockenem und in feuchtem Probengas. Dieser Wert ist mit dem des GC-IMS vergleichbar, wobei die notwendige Analysezeit gegenüber einer 20-minütigen GC-IMS Messung um den Faktor 600 verringert ist.

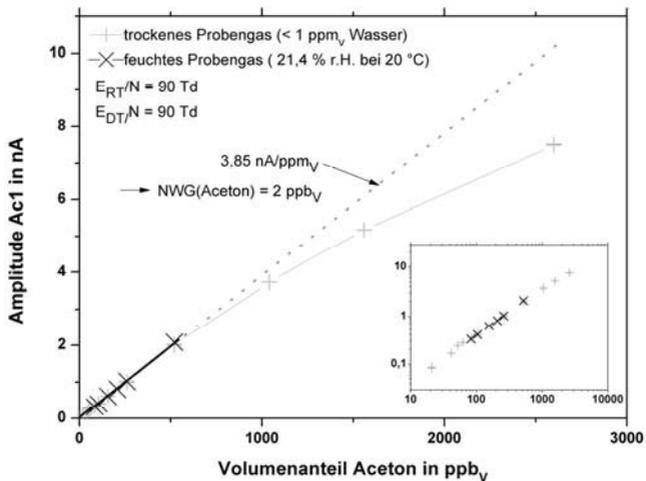


Abbildung 61: Bestimmung der Nachweisgrenze von Aceton (Ac1) im HiKE-IMS in trockenem und in feuchtem Driftgas. Im Ausschnitt (rechts) sind die Daten in doppelt-logarithmischer Darstellung aufgetragen.

#### 4.2.2 Alkohol

Alkohole können über eine Protonentransferreaktion mit  $\text{H}_3\text{O}^+$  oder durch eine Ligandenaustauschreaktion mit größeren Wasserclustern ionisiert werden [141]. Dabei findet eine stabile Protonierung nur bei kleinen Alkoholen mit weniger als  $C = 3$  Kohlenstoffatomen statt. Ab  $C = 3$  kommt es im Zuge der Protonentransferreaktion zu einer Abspaltung der OH-Gruppe. Weiterhin ist der Ladungstransfer via  $\text{NO}^+$  und  $\text{O}_2^+$  möglich. Bei der Reaktion mit  $\text{NO}^+$  wird ein Wasserstoffatom abgespalten und dadurch  $(\text{M}-\text{H})^+$  und  $\text{HNO}$  gebildet. Stabile Addukte mit  $\text{NO}^+$  oder  $\text{O}_2^+$  werden in der Literatur nicht beschrieben. Alkohole sind verhältnismäßig instabil und neigen aufgrund der exothermen Ionisationsreaktion insbesondere mit  $\text{O}_2^+$  sowie bei einer erhöhten effektiven Ionentemperatur zur Fragmentierung.

In Abbildung 62 ist das Spektrum von 1-Heptanol im HiKE-IMS bei verschiedenen  $E_{RT}/N$  von 40 Td bis 110 Td dargestellt. Für 40 Td ist neben dem RIP ein weiterer Peak ( $h_1$ ) zu erkennen, der abhängig von der 1-Heptanolkonzentration ansteigt. Da bei diesen Bedingungen im Reaktionsraum davon auszugehen ist, dass kein signifikanter Anteil an  $\text{H}_3\text{O}^+$  Reaktantionen existiert, handelt es sich bei  $h_1$  daher wahrscheinlich um einen protonengebundenen Cluster aus 1-Heptanol und Wasser.

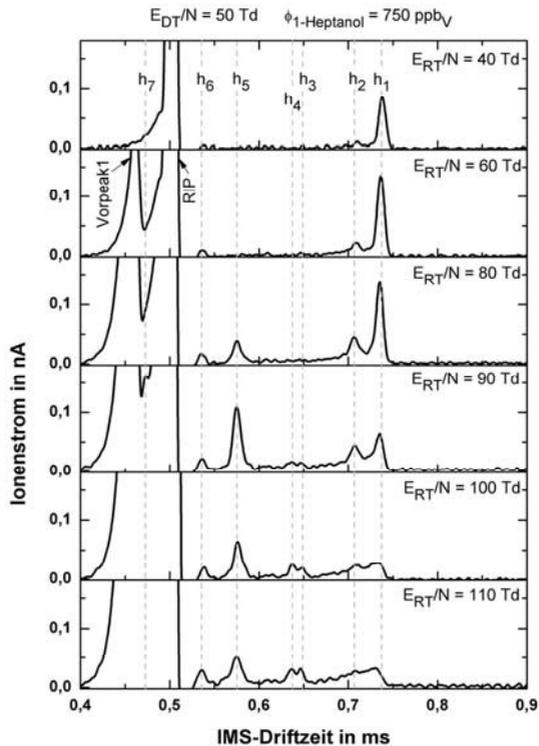


Abbildung 62: Fragmentierung von 1-Heptanol im HiKE-IMS bei verschiedenen  $E_{RT}/N$  von 40 Td bis 110 Td.

Bei einer Steigerung von  $E_{RT}/N$  nimmt die absolute Amplitude von  $h_1$  zunächst geringfügig zu und fällt anschließend ab. Weiterhin wird die Basislinie in Richtung geringerer Driftzeiten angehoben. Dies spricht für eine Fragmentierung von  $h_1$ . Zusätzlich sind im Spektrum abhängig vom jeweiligen  $E_{RT}/N$  weitere diskrete Peaks  $h_2$  bis  $h_7$  zu erkennen. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um stabile Fragmente von 1-Heptanol. Die Driftzeiten der einzelnen Peaks und deren reduzierten Mobilitäten sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Eine detaillierte Zuordnung der Peaks zu bekannten Fragmenten wird im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Durch die Bestimmung der relativen Amplituden der Fragmente, sowie deren Verlauf bei veränderlichem  $E_{RT}/N$  besteht jedoch die Möglichkeit, mit dem HiKE-IMS eine Substanz zusätzlich zur Angabe der reduzierten Mobilität zu charakterisieren und ggf. zu identifizieren.

Tabelle 11: Flugzeiten und reduzierte Mobilitäten im 1-Heptanolspektrum.

Bezeichnung	$t_d$ in $\mu\text{s}$ bei $E_{DT}/N = 50 \text{ Td}$	$K_0$ in $\text{cm}^2/(\text{Vs})$
<b>h<sub>1</sub></b>	738	1,44
<b>h<sub>2</sub></b>	708	1,50
<b>h<sub>3</sub></b>	648	1,64
<b>h<sub>4</sub></b>	637	1,67
<b>h<sub>5</sub></b>	576	1,85
<b>h<sub>6</sub></b>	538	1,98
<b>h<sub>7</sub></b>	472	2,25

### 4.2.3 Alkan

Ein Großteil der Alkane kann im Rahmen einer Protonentransferreaktion mit  $\text{H}_3\text{O}^+$  nicht ionisiert werden [127]. Es besteht zwar die Möglichkeit der Assoziation von  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; die dadurch entstehenden Ionen reagieren jedoch beim Stoß mit einem weiteren Wassermolekül sofort durch Ligandenaustauschreaktionen zu einem protonengebundenem Wassercluster und dem neutralen Alkan. Aufgrund der vergleichsweise hohen Feuchte im Reaktionsraum des HiKE-IMS ist daher nicht davon auszugehen, dass Alkane detektiert werden, die über eine Ionisationsreaktion mit Wasserclustern gebildet werden. Die Ionisationsenergie des hier betrachteten Alkans (n-Nonan) liegt oberhalb der von NO, weshalb eine Ionisation nur durch Ladungsaustausch mit  $\text{O}_2^+$  oder durch die Bildung eines Adduktes mit  $\text{NO}^+$  oder  $(\text{M-H})^+$  und HNO möglich ist [127].

In Abbildung 63 ist das Spektrum von n-Nonan im HiKE-IMS bei verschiedenen  $E_{RT}/N$  von 60 Td bis 110 Td dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Länge des verwendeten Driftraums für diese Messung 101 mm beträgt. Erst ab  $E_{RT}/N = 80 \text{ Td}$  sind Peaks zu erkennen (non<sub>1</sub> bis non<sub>5</sub>), die im Nullspektrum nicht vorhanden sind. Die Driftzeiten und die relativen Mobilitäten sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Das Einsetzen des n-Nonansignals ist dadurch zu erklären, dass bei geringeren reduzierten Feldstärken keine  $\text{NO}^+$  oder  $\text{O}_2^+$  Ionen im Reaktionsraum vorhanden sind. Aufgrund der relativ ausgeprägten Fragmentierung handelt es sich hierbei möglicherweise um eine Ionisation durch  $\text{O}_2^+$ . Dies kann jedoch nicht abschließend geklärt werden.

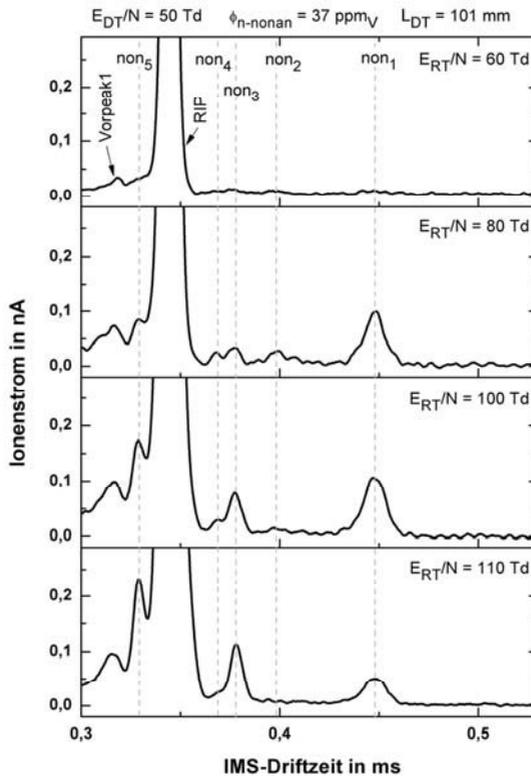


Abbildung 63: Fragmentierung von n-Nonan im HIKE-IMS. bei verschiedenen  $E_{RT}/N$  von 60 Td bis 110 Td.

Tabelle 12: Flugzeiten und reduzierte Mobilitäten im n-Nonanspektrum.

Bezeichnung	$t_d$ in $\mu\text{s}$ bei $E_{DT}/N = 50 \text{ Td}$	$K_0$ in $\text{cm}^2/(\text{Vs})$
non <sub>1</sub>	447	1,67
non <sub>2</sub>	398	1,88
non <sub>3</sub>	377	1,98
non <sub>4</sub>	368	2,03
non <sub>5</sub>	329	2,27

#### 4.2.4 Aromatischer Kohlenwasserstoff

Aromatische Kohlenwasserstoffe sind weitgehend unpolare Moleküle. Bei Benzol handelt es sich um den einfachsten aromatischen Kohlenwasserstoff, gefolgt von Toluol und Xylol. Eine Ionisation von Benzol ist über eine Protonentansferreaktion mit  $\text{H}_3\text{O}^+$  möglich. Eine Ligandenaustauschreaktion mit Wasserclustern wird jedoch nicht beobachtet [122]. Weiterhin kann Benzol über einen Ladungstransfer von  $\text{O}_2^+$  oder  $\text{NO}^+$  ionisiert werden, sowie ein Addukt mit

$\text{NO}^+$  bilden [127]. In konventionellen IMS mit APCI ist die Ionisation von Benzol deutlich abhängig von der Feuchte des Probengases.

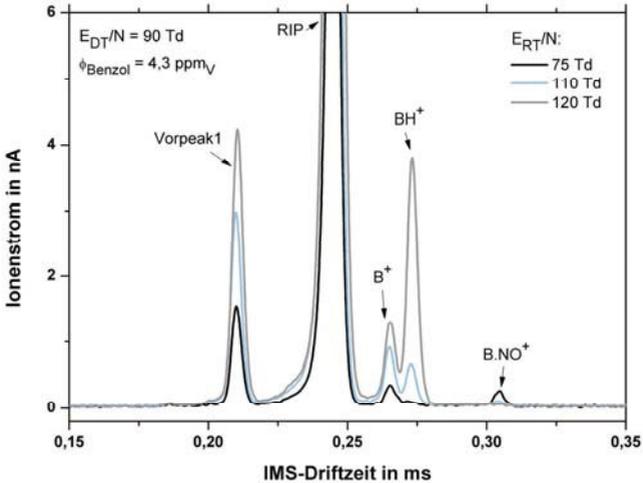


Abbildung 64: Spektrum von Benzol im HiKE-IMS bei verschiedenen  $E_{RT}/N$  von 75 Td bis 120 Td.

In Abbildung 64 ist das Spektrum von trockenem ( $< 1\text{ppm}_v$  Wasser) Probengas mit Benzol im HiKE-IMS bei verschiedenen  $E_{RT}/N$  von 75 Td bis 120 Td dargestellt. Je nach  $E_{RT}/N$  sind insgesamt drei Peaks ( $\text{B}^+$ ,  $\text{BH}^+$ ,  $\text{B}\cdot\text{NO}^+$ ) zu erkennen, die auf die verschiedenen Ionisationsmechanismen und die daraus folgenden verschiedenen Analytationen zurückzuführen sind. Dabei handelt es sich um einfach geladenes Benzol ( $\text{B}^+$ ,  $t_d = 265 \mu\text{s}$ ,  $K_0 = 2,18 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ), um protoniertes Benzol ( $\text{BH}^+$ ,  $t_d = 272 \mu\text{s}$ ,  $K_0 = 2,12 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ) und um das Addukt aus Benzol und  $\text{NO}^+$  ( $\text{B}\cdot\text{NO}^+$ ,  $t_d = 304 \mu\text{s}$ ,  $K_0 = 1,90 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ). Dies kann aus der folgenden Betrachtung der relativen Amplituden der einzelnen Peaks bei verschiedenen  $E_{RT}/N$  abgeleitet werden. In Abbildung 65 ist zu erkennen, dass unterhalb von  $E_{RT}/N = 55 \text{ Td}$  zunächst nahezu keine Benzolpeaks im Spektrum vorhanden sind, was auf das erwartungsgemäße Fehlen von  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}^+$  und  $\text{O}_2^+$  im Reaktionsraum des HiKE-IMS unter diesen Bedingungen zurückzuführen ist. Ab  $55 \text{ Td}$  steigen mit zunehmendem  $E_{RT}/N$  die relativen Amplituden von  $\text{B}\cdot\text{NO}^+$  und  $\text{B}^+$  gleichzeitig mit dem Vorpeak1. Während sich  $\text{B}^+$  im betrachteten Bereich der reduzierten Feldstärken jedoch analog zum Vorpeak1 verhält, ist für  $\text{B}\cdot\text{NO}^+$  ab  $E_{RT}/N = 70 \text{ Td}$  eine Abnahme der relativen Amplitude zu erkennen. Dies ist ein Indiz dafür, dass es sich bei  $\text{B}\cdot\text{NO}^+$  um das Addukt handelt, welches mit zunehmender effektiver Ionentemperatur dissoziiert. Demnach entsteht  $\text{B}^+$  durch einen Ladungstransfer mit  $\text{NO}^+$ .

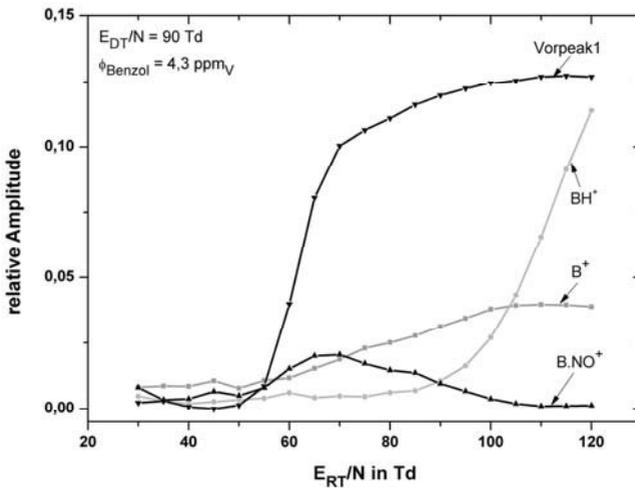


Abbildung 65: Relative Amplitudenhöhen der Peaks im Benzolspektrum als Funktion von  $E_{RT}/N$ .

Ein signifikanter Anstieg der relativen  $BH^+$  Amplitude ist erst ab  $E_{RT}/N = 90 \text{ Td}$  zu erkennen. Aufgrund der von  $B^+$  unterschiedlichen Ionenmobilität wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei somit um protoniertes Benzol handelt, welches durch eine Protonentransferreaktion entstanden ist. Hierdurch kann die Existenz signifikanter Konzentrationen von  $H_3O^+$  im Reaktionsraum des HiKE-IMS nachgewiesen werden. Ab  $E_{RT}/N = 105 \text{ Td}$  ist  $BH^+$  das dominierende Analyt.

In Abbildung 66 (links) ist die  $BH^+$  Amplitude als Funktion der Benzolkonzentration in trockenem ( $< 1 \text{ ppm}_V$  Wasser) und in feuchtem (16 % r.H. bei  $20^\circ\text{C}$ , entspricht  $> 3700 \text{ ppm}_V$  Wasser) Probengas dargestellt. Der Zusammenhang ist über den gesamten betrachteten Bereich von  $80 \text{ ppb}_V$  bis  $4,3 \text{ ppm}_V$  nahezu linear mit einer geringfügigen Sättigung ab  $3,2 \text{ ppm}_V$ . Anhand der Geradensteigung im linearen Bereich lässt sich für ein über 2 Sekunden gemitteltes Signal eine Nachweisgrenze von  $8 \text{ ppb}_V$  in trockenem und  $12 \text{ ppb}_V$  in entsprechend feuchtem Probengas berechnen. Der Einfluss der Probengasfeuchte ist damit gegenüber einer bei Atmosphärendruck betriebenen APCI erheblich verringert. Diese Abhängigkeit des Benzolsignals von der Probengasfeuchte kann weiter reduziert werden, wenn anstelle von  $BH^+$  die Amplitude des einfach geladenen Benzols  $B^+$  ausgewertet wird. In Abbildung 66 (rechts) sind jeweils die Nachweisgrenzen für  $B^+$  und  $BH^+$  bei einer Probengasfeuchte bis zu 90 % der maximalen relativen Luftfeuchte bei  $20^\circ\text{C}$  aufgetragen. Eine Zunahme der Nachweisgrenze entspricht dabei einer vergleichbaren Abnahme der Sensitivität. Die absolute Nachweisgrenze ist für alle betrachteten Probengasfeuchten für  $BH^+$  geringer, als für  $B^+$ . Die relative Änderung bei einer Steigerung der Probengasfeuchte ist für  $B^+$  jedoch geringer, da sich eine erhöhte Wasserkonzentration im

Reaktionsraum stärker auf die  $\text{H}_3\text{O}^+$  Konzentration auswirkt, als auf die Konzentration der Stickoxidionen. Für eine Bestimmung der Benzolkonzentration bei unbekannter Probengasfeuchte ist eine Auswertung von  $\text{B}^+$  daher sinnvoller.

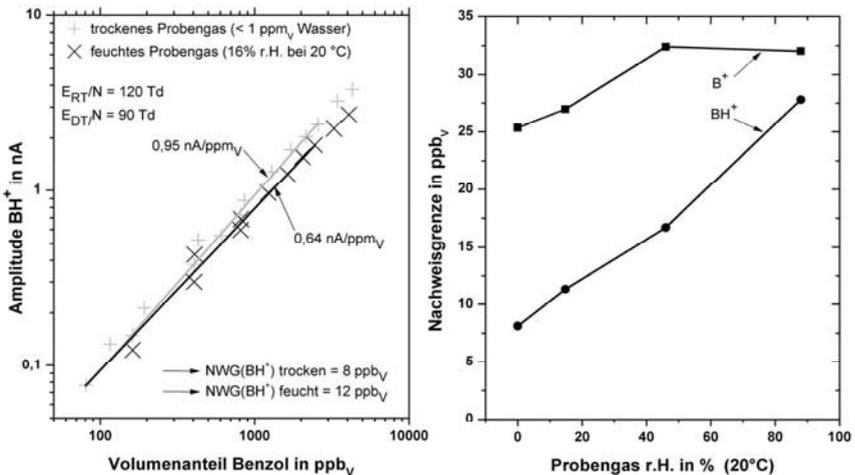


Abbildung 66: Bestimmung der Nachweisgrenze von Benzol im HiKE-IMS (links) und Abhängigkeit der Nachweisgrenze von der Probengasfeuchte (rechts).

#### 4.2.5 Chlorkohlenwasserstoff

Ein Großteil der relevanten VOCs bildet im Rahmen einer APCI hauptsächlich stabile positive Molekülonen. Ausnahmen hiervon stellen unter anderem die chlorierten Kohlenwasserstoffe dar, die bedingt durch die vergleichsweise hohe Elektronenaffinität von Chlor auch stabile negative Molekülonen bilden. Häufig kommt es dabei durch den exothermen Ladungsaustausch zur Fragmentierung des Analytens. Aufgrund der Vielzahl der möglichen Reaktantionen (siehe Abschnitt 2.3.1.4) und den daraus abzuleitenden Ionisationsreaktionen wird an dieser Stelle keine detaillierte Betrachtung der einzelnen Ionisationsmechanismen vorgenommen. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Substanz 1,1,2-Trichlorethan werden in der Literatur bei Verwendung einer Koronaionisation zwei Analytionen beschrieben. Dabei handelt es sich um das Chloridion ( $\text{Cl}^-$ ) und ein Addukt aus  $\text{Cl}^-$  und Trichlorethan [143].

In Abbildung 67 sind die Spektren von gereinigter Luft (schwarz) und von Luft mit 2 ppm<sub>V</sub> 1,1,2-Trichlorethan (blau) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich in Gegenwart des Analyten ein zusätzlicher Peak  $\text{Cl}^-$  ( $t_d = 183 \mu\text{s}$ ,  $K_0 = 3,23 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ) ausbildet. Dieser Peak weist eine deutlich Abhängigkeit der reduzierten Mobilität von  $E_{\text{DT}}/N$  auf (siehe Einschub, rechts). Aufgrund der vergleichsweise großen Werte für  $K_0$  wird davon ausgegangen, dass es sich um das Chloridion handelt. Ein Addukt wird nicht beobachtet. Möglicherweise ist dies im betrachteten Bereich der

reduzierten Feldstärke nicht stabil oder nicht von den verschiedenen Peaks im Nullspektrum zu unterscheiden.

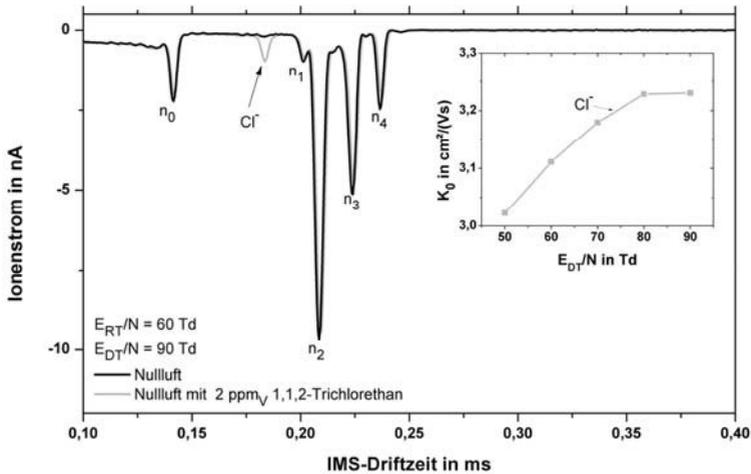


Abbildung 67: Spektrum von 1,1,2-Trichlorethan (blau) und sauberer Luft (schwarz) im HiKE-IMS. Die negativen Reaktantionen sind analog zu Abbildung 56 bezeichnet.

In beiden Spektren ist weiterhin ein Peak n<sub>0</sub> ( $t_d = 141 \mu s$ ,  $K_0 = 4,19 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ) zu erkennen, der erst bei einer reduzierten Feldstärke im Driftraum von EDT/N > 65 Td sichtbar ist und von den übrigen Peaks im Nullspektrum separiert ist. Dieser Peak stellt den Übergang zwischen dem vermutlich durch freie Elektronen verursachten Offset und der Basislinie dar.

### 4.3 Untersuchung von Gasgemischen

In diesem Abschnitt wird die Analyse von Gasgemischen im HiKE-IMS anhand des Beispiels von Benzol, Toluol und Xylol (BTX) beschrieben. Benzol steht dabei für eine Substanz, die in Gasgemischen in konventionellen IMS mit APCI oder VUV Ionisation aufgrund konkurrierender Ionisationsprozesse (siehe Abschnitt 2.3.8) nur mit einer zeitaufwändigen GC-Vortrennung nachweisbar ist. Wie in Abschnitt 2.1.3.3 aufgeführt, ist jedoch die kontinuierliche Bestimmung der Benzolkonzentration in gefährdeten Bereichen aufgrund der für den Menschen krebserregenden Wirkung notwendig. Toluol und Xylol stellen Substanzen mit einer höheren Protonenaffinität und einer geringeren Ionisationsenergie dar, die in Gasgemischen tendenziell auf Kosten der Benzolionenkonzentration ionisiert werden.

Im Folgenden wird zunächst gezeigt, dass die einzelnen Bestandteile des technisch relevanten Gasgemisches BTX im HiKE-IMS separiert werden können (Abschnitt 4.3.1). Anschließend wird der Einfluss von Toluol und Xylol auf die Amplituden der unterschiedlichen Benzolpeaks im HiKE-IMS untersucht (Abschnitt 4.3.2).

### 4.3.1 Separation von Benzol, Toluol und Xylol im HiKE-IMS

Toluol und Xylol bilden vergleichbar mit dem chemisch verwandten Benzol jeweils einfach geladene Ionen ( $T^+$  und  $X^+$ ), protonierte Ionen ( $TH^+$  und  $XH^+$ ) sowie Addukte ( $T.NO^+$  und  $X.NO^+$ ). Letztere zerfallen jedoch mit zunehmendem  $E_{RT}/N$  und sind in den folgenden Betrachtungen daher nicht signifikant vorhanden. Xylol tritt in Form von drei Isomeren (m, p und o) auf. Wird anstelle eines Isomerengemisches eine spezifische isomere Struktur untersucht, so wird diese im Folgenden entsprechend mit m-X, p-X und o-X abgekürzt. In Abbildung 68 ist ein Spektrum von Benzol, Toluol und o-Xylol im HiKE-IMS dargestellt. Es ist zu erkennen, dass eine zur Identifikation der einzelnen Substanzen geeignete Separation der verschiedenen Ionen im HiKE-IMS vorliegt. Weiterhin ist im Gegensatz zu konventionellen IMS mit direktem Probengaseinlass ein deutliches Benzolsignal auch in Gegenwart von vergleichsweise hohen Volumenanteilen ( $> 1 \text{ ppm}_V$ ) von Toluol und Xylol vorhanden (siehe Abschnitt 2.3.8). Die Driftzeiten und die reduzierten Mobilitäten der Peaks sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

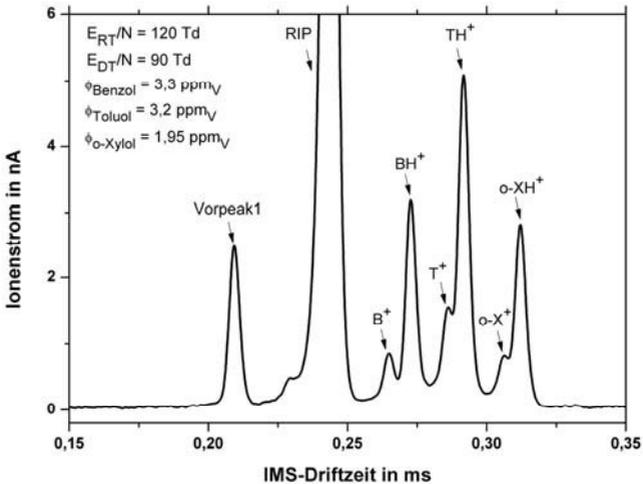


Abbildung 68: Spektrum eines Gemisches aus Benzol, Toluol und o-Xylol (BTX) im HiKE-IMS.

Tabelle 13: Flugzeiten und reduzierte Mobilitäten im BTX-Spektrum. <sup>a)</sup> Die reduzierten Mobilitäten der protonierten Xylol Isomere sind nicht unterscheidbar.

Bezeichnung	$t_d$ in $\mu\text{s}$ bei $E_{DT}/N = 90$ Td	$K_0$ in $\text{cm}^2/(\text{Vs})$
<b>B<sup>+</sup></b>	265	2,18
<b>BH<sup>+</sup></b>	272	2,12
<b>T<sup>+</sup></b>	286	2,02
<b>TH<sup>+</sup></b>	281	1,98
<b>o-X<sup>+</sup></b>	307	1,88
<b>m-X<sup>+</sup></b>	308	1,87
<b>p-X<sup>+</sup></b>	305	1,89
<b>XH<sup>+</sup></b> <sup>a)</sup>	312	1,85

Die Mechanismen, die für Toluol oder Xylol zu einem Ladungsaustausch bzw. zu der Bildung von Addukten führen, sind vergleichbar mit denen für Benzol. Die Bildung von protonierten Analytationen unterscheidet sich jedoch und ist für Toluol oder Xylol auch durch größere Wassercluster möglich.

In Abbildung 69 sind jeweils die relativen Amplituden der verschiedenen protonierten Analytationen für unterschiedliche  $E_{RT}/N$  von 30 Td bis 120 Td dargestellt. Es sind jeweils die einzelnen Substanzen untersucht worden. Bereits ab  $E_{RT}/N = 55$  Td ist ein Ansteigen der m-XH<sup>+</sup> Amplitude zu erkennen. Dies beruht darauf, dass die Protonenaffinität von m-Xylol größer ist, als die der übrigen Isomere. Sie liegt über der des ersten Wasserclusters. Die relativen Amplituden von o-XH<sup>+</sup> und p-XH<sup>+</sup> steigen jeweils erst ab  $E_{RT}/N = 65$  Td an. Somit ist es im HiKE-IMS möglich, Substanzen mit identischer Ionenmobilität aufgrund des Verhaltens bei einer Veränderung von  $E_{RT}/N$  zu unterscheiden. Ein Ansteigen von der relativen TH<sup>+</sup> Amplitude ist ebenfalls bereits ab  $E_{RT}/N = 65$  Td zu erkennen, wobei der Wert jeweils unterhalb derer aller Xylol Isomere liegt. Dies ist möglicherweise dadurch zu erklären, dass die Protonenaffinität von Toluol geringer ist, als die aller Xylol Isomere. Für BH<sup>+</sup> ergibt sich der bereits bekannte Verlauf mit einem Anstieg ab  $E_{RT}/N = 90$  Td.

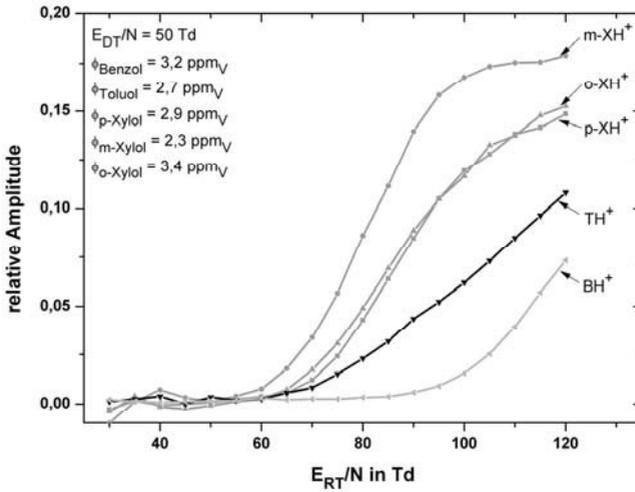


Abbildung 69: Relative Amplitudenhöhen der protonierten Ionen im BTX Spektrum als Funktion von  $E_{RT}/N$ .

#### 4.3.2 Bestimmung der Querempfindlichkeit im HiKE-IMS

In Abbildung 70 sind die Spektren eines Probengases mit 850 ppb<sub>v</sub> Benzol und unterschiedlichen Volumenanteilen Toluol von 0 bis 2,1 ppm<sub>v</sub> dargestellt. Die Erhöhung des Volumenanteils von Toluol hat einen Einfluss auf die Höhe von Vorpeak1 und vom RIP (nicht dargestellt), die Amplituden von B<sup>+</sup> und BH<sup>+</sup> verändern sich jedoch nur geringfügig. Im Folgenden wird eine detaillierte Untersuchung der Querempfindlichkeit der Benzolpeaks über einen Bereich von 0 bis 12,4 ppm<sub>v</sub> Toluol und 0 bis 9 ppm<sub>v</sub> Xylol durchgeführt. Hierfür ist es notwendig, neben den konkurrierenden Ionisationsprozessen, die zu einem Abbau der verschiedenen Benzolpeaks führen, auch die Fragmentierung der Toluol und Xylol Ionen zu berücksichtigen.

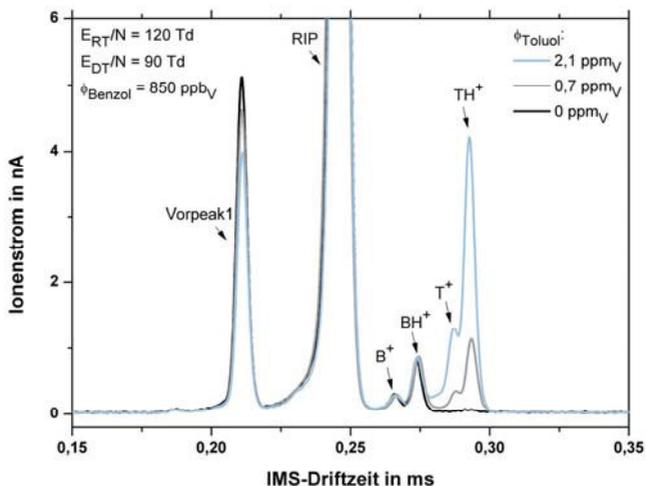


Abbildung 70: Spektrum von Benzol und Toluol im HiKE-IMS bei verschiedenen Toluolkonzentrationen.

In Abbildung 71 ist ein Ausschnitt des Spektrums von Probengas mit unterschiedlichen Volumenanteilen o-Xylol im Probengas dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es zu einer Anhebung des Signals zwischen RIP und o-XH<sup>+</sup> kommt, die abhängig vom Volumenanteil ist und wobei sich wenigstens drei Peaks (X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>) mit diskreten Driftzeiten signifikant hervorheben. Es wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei nicht um eine Kontamination des Xylols oder ein Abwaschen von Wandverunreinigungen, sondern um eine Fragmentierung des Xylols handelt. Die Fragmente für die verschiedenen Xylol Isomere sind nicht unterscheidbar und werden daher nicht gesondert betrachtet. Die reduzierte Mobilität von X<sub>2</sub> entspricht der von BH<sup>+</sup>, die von X<sub>3</sub> der von TH<sup>+</sup>. Dies ist ein Indiz dafür, dass es zu einer Dissoziation einer oder beider Methylgruppen des Xylols kommt. Weiterhin ist auch eine Anhebung der Basislinie an der Position von B<sup>+</sup> und T<sup>+</sup> zu erkennen. Die reduzierte Mobilität von X<sub>1</sub> (t<sub>d</sub> = 261 μs, K<sub>0</sub> = 2,21 cm<sup>2</sup>/(Vs)) kann keinem bisher untersuchten Analyten zugeordnet werden. Bei der Analyse von Toluol im HiKE-IMS kann ebenfalls eine Fragmentierung und eine damit verbundene Anhebung des Benzolsignals beobachtet werden.

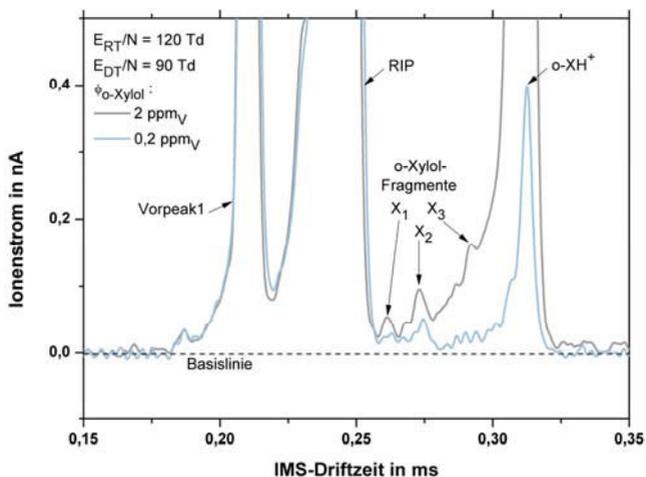


Abbildung 71: Fragmentierung von o-Xylol im HIKE-IMS.

Für eine genaue Bestimmung des Volumenanteils von Benzol in einem Gasgemisch mit Toluol und Xylol muss daher ein Offset bestimmt und von der gemessenen Amplitude von  $B^+$  und  $BH^+$  abgezogen werden. Die Amplituden des Offsets von  $B^+$  und  $BH^+$  sind als prozentualer Anteil des protonierten Analytpeaks der jeweils fragmentierenden Substanz in Tabelle 14 zusammengefasst. Sind sowohl Toluol als auch Xylol mit einem deutlichen Volumenanteil ( $> 1 \text{ ppm}_v$ ) vorhanden, so können die Amplituden der Fragmente näherungsweise addiert werden.

Tabelle 14: Offset der Benzolpeaks ( $E_{RT}/N = 120 \text{ Td}$ ,  $E_{DT}/N = 90 \text{ Td}$ ).

Einzelsubstanz ( $> 1 \text{ ppm}_v$ )	$B^+$ Offset	$BH^+$
<b>Toluol</b>	1 % von $TH^+$	2 % von $TH^+$
<b>Xylol</b>	1,5 % von $XH^+$	3 % von $XH^+$

In Abbildung 72 ist der Einfluss des Volumenanteils von Toluol (links) und o-Xylol (rechts) im Probengas auf die gemessenen und vom Offset korrigierten relativen Amplituden von  $B^+$  und  $BH^+$  dargestellt. Dabei entspricht eine relative Amplitude von 1 dem Wert, der in trockenem Probengas mit Benzol ohne o-Xylol und ohne Toluol gemessen wird. Es ist zu erkennen, dass sowohl  $B^+$  als auch  $BH^+$  jeweils mit steigendem Volumenanteil von Toluol und Xylol abnehmen. Die relative Abnahme ist dabei jedoch deutlich weniger ausgeprägt, als in konventionellen IMS ohne Vortrennung (2.3.8). Die Amplitude von  $BH^+$  zeigt einen geringeren Einfluss gegenüber einer Erhöhung des Volumenanteils von Toluol oder Xylol, als die von  $B^+$ . Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Menge der für eine Bildung von  $BH^+$  geeigneten Reaktantionen ( $H_3O^+$ ) insgesamt größer ist, als die von  $O_2^+$  und  $NO^+$ .

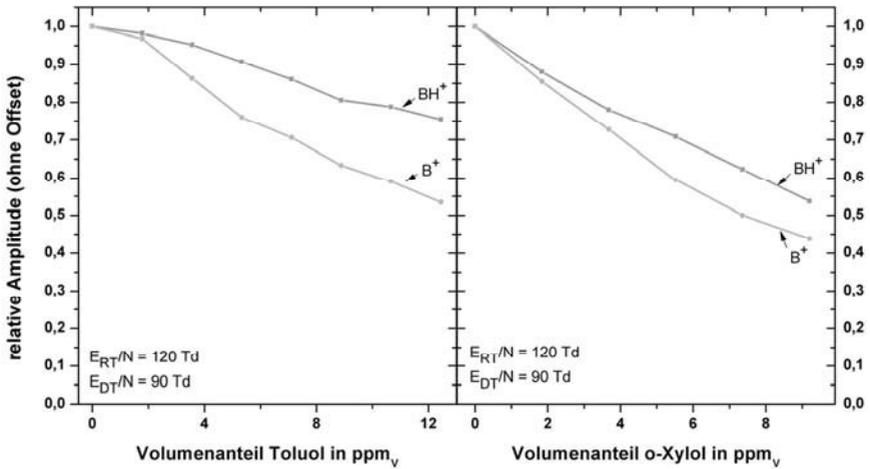


Abbildung 72: Einfluss von Toluol und o-Xylol auf das Benzolsignal.

In dem betrachteten Konzentrationsbereich ist es näherungsweise möglich, die Einflüsse von Xylol, Toluol und Probengasfeuchte (siehe Abschnitt 4.2.4) auf die unterschiedlichen Benzolpeaks jeweils getrennt voneinander zu betrachten und additiv zu überlagern. Unter Berücksichtigung aller aufgeführten Einflüsse ergibt sich somit im HiKE-IMS für einen direkten Probengaseinlass und eine Integrationszeit von 2 s eine rechnerische Nachweisgrenze für Benzol anhand der BH<sup>+</sup> Amplitude in feuchtem Probengas (> 90 % r.H. bei 20 °C) mit 12,4 ppm<sub>v</sub> Toluol und 9 ppm<sub>v</sub> o-Xylol von 70 ppb<sub>v</sub>. Damit eignet sich das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte HiKE-IMS prinzipiell für den schnellen Nachweis potentiell gesundheitsgefährdender Benzolkonzentrationen in technisch relevanten Gasgemischen.

#### 4.4 Leistungsdaten und Kurzsüme zum HiKE-IMS

Im Folgenden werden die Leistungsdaten für das in dieser Arbeit entwickelte HiKE-IMS zusammengefasst. Es handelt sich um ein kompaktes Messsystem (Länge Driftraum und Reaktionsraum 25,3 cm, Innendurchmesser 2,1 cm) mit nicht-radioaktiver Koronaionisationsquelle, welches bei 20 mbar betrieben wird und in dem hohe reduzierte Feldstärken von bis zu 110 Td im Driftraum und 120 Td im Reaktionsraum möglich sind.

Unter diesen Bedingungen ist eine Ionisation von VOCs auch in sehr feuchten Gasgemischen ohne Vortrennung möglich, was zu Antwortzeiten von wenigen Sekunden führt. Für Aceton ergibt sich nach 2 s Integrationszeit eine Nachweisgrenze (Monomer) von 2 ppb<sub>v</sub> sowohl in trockener (< 1 ppm<sub>v</sub> Wasser) als auch in feuchter (21,4 % r.H. bei 20 °C) Luft. Zudem vergrößert sich der dynamische Bereich mit einer linearen Kennlinie für Aceton bis zu einem Volumenanteil von etwa 1 ppm<sub>v</sub> im Probegas.

Ein weiterer Vorteil des HiKE-IMS sind die zusätzlichen Ionisationswege über verschiedene Reaktantionen (z.B. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> oder NO<sup>+</sup>), wodurch auch Substanzen mit einer vergleichsweise niedrigen Protonenaffinität ionisiert werden können. Für den Nachweis von Benzol (BH<sup>+</sup>) in einem technisch relevanten Gasgemisch aus sehr feuchter (> 90 % r.H. bei 20 °C) Luft mit 12,4 ppm<sub>v</sub> Toluol, 9 ppm<sub>v</sub> Xylol ergibt sich bei 2 s Integrationszeit eine Nachweisgrenze von nur 70 ppb<sub>v</sub>. Bisher ist kein derart kompaktes, kontinuierlich messendes System für einen schnellen quantitativen Nachweis von Benzol in besagter Atmosphäre und mit derart niedriger Nachweisgrenze verfügbar.

Aufgrund des verhältnismäßig einfachen Aufbaus lassen sich die Betriebsspannungen schnell umpolen, so dass sowohl positive als auch negative Ionen detektiert werden können. Das Auflösungsvermögen ist abhängig von den Betriebsparametern und liegt üblicherweise zwischen  $R_p = 60$  und  $R_p = 72$ , was bereits oberhalb des Auflösungsvermögens konventioneller IMS ( $R_p = 60$ ) ist. Weiterhin liefern ionenspezifische, feldabhängige Effekte (feldabhängige Ionenmobilität, Fragmentierung und Ionisationseffekte) zusätzliche Informationen für eine sichere Substanzidentifikation, die mit konventionellen Driftröhren-IMS nicht zugänglich sind.

Für eine ausführliche Zusammenfassung und Diskussion wird auf Kapitel 5 verwiesen.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden zwei Messsysteme zur hochsensitiven ( $\text{ppb}_V$ ) Detektion von organischen Spurengasen auf Basis der Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) entwickelt, aufgebaut und in verschiedenen Einsatzbereichen charakterisiert. Dabei handelt es sich zum einen um ein kompaktes und portables Messsystem aus einem hochauflösenden IMS, welches an einen Gaschromatographen (GC) gekoppelt ist und durch einen integrierten Filterkreislauf mit gereinigtem Driftgas und Trägergas versorgt wird (GC-IMS, Kapitel 3). Hierdurch ist die automatische quantitative vor-Ort-Analyse komplexer Gasgemische wie Atemluft oder Abluft von Bioprozessen unabhängig von einer externen Gasversorgung möglich.

Zum anderen handelt es sich um ein ebenfalls sehr kompakt aufbaubares Messsystem, welches auf der Ionisation und Separation von Substanzen bei vermindertem Druck und vergleichsweise hohen kinetischen Ionenenergien beruht (HiKE-IMS, Kapitel 4). Hiermit ist ein sehr schneller quantitativer Nachweis von organischen Spurengasen in einfachen Gasgemischen ohne Vortrennung möglich, da der Einfluss der Probengasfeuchte und konkurrierender Ionisationsprozesse zwischen verschiedenen Analyten gegenüber bisher bekannten IMS deutlich verringert wird. Im HiKE-IMS können weiterhin Effekte, wie die Fragmentierung oder eine feldabhängige Ionenmobilität beobachtet und gezielt untersucht werden, die mit konventionellen Driftröhren-IMS nicht zugänglich sind. Im Folgenden wird eine separate Zusammenfassung für die einzelnen Messsysteme durchgeführt.

## 5.1 GC-IMS

In dieser Arbeit wird ein sehr kompaktes GC-IMS Messsystem für vor-Ort-Anwendungen auf Basis eines bereits bestehenden, hochauflösenden Driftröhren-IMS mit Tritium Ionisationsquelle (300 MBq) konzeptioniert, aufgebaut und anhand von mehreren Anwendungsbeispielen charakterisiert. Dabei liegt der Fokus auf der Entwicklung eines portablen Messsystems, welches für die wiederholte Analyse von sehr komplexen Gasgemischen mit einem hohen Wassergehalt (> 90 % r.H. bei 20 °C) wie Atemluft oder Abluft von Bioprozessen außerhalb der Laborumgebung eingesetzt werden kann. Hierfür wird ein Gaskreislauf, bestehend aus einer Pumpe, Filtern für Kohlenwasserstoffe und für Wasser, sowie Massenflussreglern für Driftgas und Trägergas, so ausgelegt, dass ein langfristig stabiler Betrieb ohne externe Gasversorgung möglich ist. Langzeitmessungen in verschiedenen Anwendungen zeigen, dass die resultierende Qualität des Gases im Filterkreislauf über einen Zeitraum von mehreren Monaten ausreichend hoch ist, um den sensitiven Nachweis von organischen Spurengasen mit reproduzierbaren Messergebnissen zu ermöglichen. Das Probenvolumen (0,2 ml), die Parameter des Gaschromatographen (Säule RTX-Volatiles, ID 530 µm, Länge 10 m, 50 °C isotherm, 0,2 ml Probenschleife, 4 sccm initialer Trägergasfluss) und die Datenerfassung (IMS 20-fach gemittelt, gleitender Durchschnitt, 2 Hz GC-Abtastrate) sind so gewählt, dass eine ausgezeichnete Nachweisgrenze für Aceton (Dimer) als Modellsubstanz in einem feuchten Probengas (> 90 % r.H. bei 20 °C) von 1,7 ppb<sub>v</sub> erreicht wird. Durch ein Anheben des Trägergasflusses auf 30 sccm nach 315 s, um so auch die schwerflüchtigen Substanzen aus der Trennsäule zu eluieren, kann die komplette Analyse einer Gasprobe innerhalb von 20 min durchgeführt werden. Für ein 20-fach gemittelttes Spektrum im IMS ergibt sich ein hohes Auflösungsvermögen von  $R_p = 94$ . Dies bedeutet u.a., dass kurzfristige Druckschwankungen, die auf den Betrieb der Kreislaufpumpe zurückzuführen sind, durch die Positionierung der Pumpe zwischen den Filterkartuschen effizient gedämpft werden und eine Integration des IMS in den Gaskreislauf ohne Einbußen des Auflösungsvermögens gegenüber dem eigenständigen Betrieb realisiert ist. Langfristige Veränderungen des Drucks werden über einen Absolutdrucksensor aufgezeichnet und können bei der Auswertung der Messdaten nachträglich berücksichtigt werden. Die Temperatur des GC-Ofens und des IMS variieren im Laufe einer Messung lediglich um 0,04 K bzw. 0,1 K, was innerhalb der geforderten Spezifikationen liegt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das GC-IMS u.a. an den Abluftstrom eines Bioreaktors (2 L) adaptiert und die Abluft eines Beispielprozesses (Kultivierung von *E. coli*) untersucht. Dabei wird gezeigt, dass die Sensitivität und die Selektivität des GC-IMS für eine Analyse dieses Gasgemisches ausreichend sind. Die Messdauer einer GC-IMS Analyse von 20 min ist geeignet, dynamische Vorgänge während der Kultivierung abzubilden und somit eine nahezu kontinuierliche Überwachung des Prozesses am Bioreaktor durchzuführen. Es wird wenigstens eine Substanz

gefunden, die ein möglicher Indikator für eine beginnende Umstellung des Metabolismus der Zellkultur ist.

Weiterhin wird das GC-IMS zur Analyse des menschlichen Atems im Rahmen zweier klinischer Studien eingesetzt. Hierbei zeigt sich ebenfalls, dass die Selektivität und die Sensitivität ausreichend sind. Es können über 80 Peaks im Spektrum einer Atemprobe differenziert werden. Einige Peaks treten jedoch zu identischen Retentionszeiten auf. Es ist nicht auszuschließen, dass es sich dabei nicht um koeluiierende Substanzen, sondern um verschiedene Analytionen der gleichen Substanz handelt.

Um eine bessere Zuordnung von Peaks zu einzelnen chemischen Substanzen zu ermöglichen, wird im Rahmen dieser Arbeit ein Massenspektrometer modifiziert und strömungstechnisch an das GC-IMS gekoppelt. Dafür wird ein Ionisationsraum konstruiert und an das MS adaptiert, in dem prinzipiell die gleichen Ionisationsprozesse wie im IMS ablaufen und vergleichbare Ionen gebildet werden. Mit dem so modifizierten MS werden geringe Nachweisgrenzen im Bereich von ppq für flüchtige organische Substanzen erreicht. Die somit parallel zu den Ionenmobilitätsspektren erzeugten Massenspektren sollen bei der Substanzidentifikation helfen. Aufgrund der notwendigen Modifikation des Massenspektrometers und der Ionisationsmethode ist ein Abgleich mit Datenbanken jedoch nicht möglich.

Die mit dem GC-IMS durchgeführten Analysen beschränken sich auf das positive Ionenspektrum, da ein Großteil der relevanten Substanzen im Rahmen einer APCI stabile positive Molekülionen bildet. Für zukünftige Arbeiten ist die parallele Detektion der negativen Ionen sinnvoll, die im Bereich der Abluft von Bioprocessen und des Atems bisher nicht ausführlich untersucht wurden. Da ein schnelles Umschalten der für den Betrieb notwendigen Hochspannungen innerhalb der Dauer eines GC-Peaks in einem portablen Messsystem nicht realistisch ist, ist der Aufbau eines hochauflösenden IMS mit zwei Drifträumen und Detektoren für jeweils positive und negative Ionen anzustreben.

Im Rahmen der Analyse der Prozessabluft von Bioreaktoren führen vergleichsweise hohe Ammoniakkonzentrationen zu einer temporären Kontamination des IMS. Für zukünftige Untersuchungen kann unter Umständen der Einsatz von Denuder Röhren [144], in denen Ammoniak ein Salz bildet und sich somit die Konzentration in der Gasphase deutlich verringert, von Vorteil sein. Weiterhin ist es sinnvoll, alle mit dem Probegas in Kontakt stehenden Oberflächen zu heizen, um Kontaminationen möglichst schnell zu eliminieren und ein Kondensieren von Substanzen im Bereich der Probenezufuhr zu verhindern.

## 5.2 HiKE-IMS

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein neuartiges Driftröhren-Ionenmobilitätsspektrometer entwickelt, aufgebaut und charakterisiert, welches erstmalig den Betrieb bei vergleichsweise hohen kinetischen Ionenenergien ermöglicht. Das Ziel dieser Entwicklung ist die schnelle (2 s) Detektion geringer Konzentrationen (ppb<sub>V</sub> Volumenanteil) von Substanzen mit einer niedrigen Protonenaffinität in einfachen aber sehr feuchten (> 90 % r.H. bei 20 °C) Gasgemischen. Diese sind in konventionellen IMS aufgrund konkurrierender Ionisationsprozesse und der Bildung größerer protonengebundener Wassercluster nur mit einer zeitaufwändigen Vortrennung nachweisbar.

Mit dem HiKE-IMS werden reduzierte Feldstärken im Driftraum ( $E_{DT}/N$ ) von 110 Td und im Reaktionsraum ( $E_{RT}/N$ ) von 120 Td hergestellt; damit werden die in der PTR-MS typischerweise vorliegenden Bedingungen erreicht. Somit können viele der aus der PTR-MS bekannten Phänomene und Zusammenhänge auf das chemische Verhalten des HiKE-IMS übertragen werden. Unter diesen Bedingungen wird durch energetische Stöße die Größenverteilung protonengebundener Wassercluster ( $H_3O^+(H_2O)_n$ ) in Richtung kleinerer Cluster verschoben. Daher ist die Ionisation von Substanzen, die aufgrund ihrer geringen Protonenaffinität oder ihres geringen Dipolmomentes nur mit  $H_3O^+$  oder kleinen Wasserclustern im Rahmen eines Protonentransfers oder eines Ligandenaustausches reagieren, auch in feuchten Gasen möglich. Analog wird die Bindung von mehreren Wassermolekülen an  $O_2^+$  und  $NO^+$  gehemmt und somit deren Abbau verhindert. Diese Ionen stehen daher ebenfalls für die Bildung von Analytationen durch Ladungsaustausch oder für die Bildung von Addukten zur Verfügung. Beispielsweise zeigt das Spektrum von Benzol in Luft drei verschiedene Analytpeaks ( $B^+$ ,  $BH^+$ ,  $B.NO^+$ ), die auf die unterschiedlichen Ionisationsmechanismen im HiKE-IMS zurückzuführen sind.

Das Auflösungsvermögen des HiKE-IMS liegt für nahezu alle untersuchten Messbedingungen im Bereich von  $R_p = 50$  bis 72 und ist damit vergleichbar mit denen kommerziell erhältlicher Desktop-IMS. Die Länge des Driftraumes beträgt dabei  $L_{DT} = 145$  mm. Die Ionenmobilität der vermessenen Substanzen ist teilweise deutlich abhängig von  $E_{DT}/N$ , was eine zusätzliche Möglichkeit der Charakterisierung der vermessenen Substanzen bietet, die bisher mit Driftröhren-IMS in dieser Form nicht zugänglich war. Dieser Effekt wird für positive und für negative Ionen festgestellt, die beide mit dem HiKE-IMS untersucht werden können. Die Abhängigkeit der Mobilität von  $E_{DT}/N$  kann auf die Dissoziation von an die Analytationen gebundenen Wassermolekülen und auf den von Mason und Schamp beschriebenen Einfluss der effektiven Ionentemperatur zurückgeführt werden.

Der Druck im Reaktionsraum und Driftraum des HiKE-IMS beträgt ( $20 \pm 0,5$ ) mbar. Die Reaktionsgeschwindigkeiten von Reaktionen zweiter Ordnung werden dadurch um den Faktor 2500 gegenüber einer Reaktion bei Atmosphärendruck (1013 mbar) verringert. Die

Reaktionszeiten liegen je nach  $E_{RT}/N$  bei 1 ms und darunter. Unter diesen Bedingungen ist für relevante Konzentrationen der verschiedenen Analyte eine weitgehende kinetische Kontrolle der Reaktionsprozesse und damit auch der konkurrierenden Ionisationsprozesse möglich. Die gemessene Ratenkonstante für die Bildung des Aceton Monomers ist  $k = (1,26 \pm 0,02) \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$ , was in der Größenordnung der in der Literatur angegebenen Werte liegt. Die Nachweisgrenze für Aceton (Monomer) in einem über 2 s gemittelten Signal beträgt 2 ppb<sub>v</sub> ( $E_{RT}/N = 90 \text{ Td}$ ,  $E_{DT}/N = 90 \text{ Td}$ ). Im Gegensatz zu konventionellen IMS mit APCI und direktem Probengaseinlass wird kein signifikanter Einfluss der Probengasfeuchte bis zu 90 % r.H. (bei 20 °C) auf die Aceton Nachweisgrenze beobachtet. Für alle untersuchten Substanzen ist ein linearer Zusammenhang zwischen der Amplitude des Analytions im HiKE-IMS und dem Volumenanteil des Analyten im Probengas bis wenigstens 1 ppm<sub>v</sub> festzustellen. Der lineare Dynamikbereich ist damit gegenüber einem konventionellen IMS mit APCI um wenigstens eine Größenordnung erhöht.

Aufgrund der kinetischen Kontrolle der Ionisationsreaktionen, und aufgrund der Anwesenheit ausreichend hoher Konzentrationen von  $\text{H}_3\text{O}^+$  Reaktantionen, ist im HiKE-IMS eine Ionisation von unpolaren Substanzen mit vergleichsweise geringen Protonenaffinitäten auch in Anwesenheit anderer Substanzen mit höherer Protonenaffinität möglich. Dies wird in der vorliegenden Arbeit am Beispiel von Benzol gezeigt, welches in technisch relevanten Anwendungen im Gemisch mit Toluol und Xylol auftritt, die einen direkten Nachweis niedriger Benzolkonzentrationen in konventionellen IMS verhindern. Die Nachweisgrenze für Benzol ( $\text{BH}^+$ ) in einem feuchtem Probengas (> 90 % r.H. bei 20 °C) mit 12,4 ppm<sub>v</sub> Toluol und 9 ppm<sub>v</sub> o-Xylol in einem über 2 s gemittelten Signal beträgt 70 ppb<sub>v</sub> ( $E_{RT}/N = 120 \text{ Td}$ ,  $E_{DT}/N = 90 \text{ Td}$ ). Dies ist für die schnelle vor Ort Detektion von Benzol in gefährdeten Bereichen ausreichend.

Das HiKE-IMS stellt somit für einfache Gasgemische aus einer überschaubaren Anzahl von Substanzen eine sehr schnelle und sensitive Alternative zum GC-IMS dar. Weiterhin ist der instrumentelle Aufwand nur geringfügig höher als bei konventionellen IMS, was in einfachen Gasgemischen einen Vorteil gegenüber den ansonsten leistungsfähigeren Messsystemen wie dem Protonentransfer-Massenspektrometer ist.

Ein besonderer Vorteil des HiKE-IMS besteht darin, dass durch eine gezielte Untersuchung von Effekten wie der Fragmentierung, der relativen Amplitudenhöhe oder der Ionenmobilität jeweils als Funktion der reduzierten Feldstärken  $E_{RT}/N$  und  $E_{DT}/N$  eine zusätzliche Dimension zur Charakterisierung einer Substanz untersucht werden kann, die mit konventionellen Driftröhren-IMS nicht zugänglich ist. Allerdings kann sich je nach untersuchtem Gasgemisch unter Umständen eine Überlagerung von Fragmenten und Molekülionen verschiedener Substanzen im Spektrum ergeben, die insbesondere bei der quantitativen Analyse berücksichtigt werden muss.

Aufgrund der kontinuierlichen Ionenerzeugung im HiKE-IMS und dem Aufbau des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Ionentores ist es nicht zwangsläufig notwendig, die Ionenmobilität anhand der Flugzeit eines einzelnen Ionenpaketes im Driftraum zu bestimmen. Bei der Verwendung eines entsprechend modulierten Ionentores [70] und der Rücktransformation des gemessenen Ionenstromes am Detektor ist potentiell eine weitere Steigerung der Sensitivität zu erwarten.

In der vorliegenden Arbeit werden reduzierte Feldstärken bis 120 Td untersucht. Bei einer weiteren Erhöhung der reduzierten Feldstärke kommt es zu einem elektrischen Durchbruch zwischen den Ringelektroden. Dies ist wahrscheinlich auf die lokal überhöhte Feldstärke zwischen benachbarten Elektroden zurückzuführen. Im Zuge einer Weiterentwicklung des HiKE-IMS wird daher der Einsatz geometrisch veränderter Elektroden vorgeschlagen. Eine weitere Alternative stellt der Aufbau eines HiKE-IMS auf Basis von resistiven Glasröhren dar.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] Amann A., Miekisch W., Schubert J., Buszewski B., Ligor T., Jezierski T. et al., Analysis of exhaled breath for disease detection. *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2014;7:455–82.
- [2] Amann A., Smith D., *Volatile biomarkers: Non-invasive diagnosis in physiology and medicine.* Amsterdam, Boston: Elsevier; 2013.
- [3] Langejuergen J., Wagner C., Beutel S., Hopmeier T., Scheper T., Zimmermann S., Non-invasive monitoring of bacterial growth and auto-induced protein production in a bioreactor with a closed-loop GC-IMS. *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2014:online first.
- [4] Jünger M., Vautz W., Kuhns M., Hofmann L., Ulbricht S., Baumbach J.I. et al., Ion mobility spectrometry for microbial volatile organic compounds: a new identification tool for human pathogenic bacteria. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2012;93:2603–14.
- [5] Halbfeld C., Ebert B.E., Blank L.M., Multi-capillary column-ion mobility spectrometry of volatile metabolites emitted by *Saccharomyces cerevisiae*. *Metabolites* 2014;4:751–74.
- [6] Jessel W., *Gase - Dämpfe - Gasmesstechnik: Ein Kompendium für die Praxis.* Lübeck: Dräger Safety AG & Co. KGaA; 2001.
- [7] Eiceman G.A., Karpas Z., Hill H.H., *Ion Mobility Spectrometry.* 3rd ed. Boca Raton: Taylor & Francis; 2013.
- [8] Eiceman G.A., Stone J.A., Peer Reviewed: Ion Mobility Spectrometers in National Defense. *Anal. Chem.* 2004;76:390 A.
- [9] Vautz W., Baumbach J.I., Exemplar application of multi-capillary column ion mobility spectrometry for biological and medical purpose. *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2008;11:35–41.
- [10] Kunze N., Göpel J., Kuhns M., Jünger M., Quintel M., Perl T., Detection and validation of volatile metabolic patterns over different strains of two human pathogenic bacteria during their growth in a complex medium using multi-capillary column-ion mobility spectrometry (MCC-IMS). *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2013;97:3665–76.
- [11] Hansel A., Jordan A., Holzinger R., Prazeller P., Vogel W., Lindinger W., Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1995;149-150:609–19.
- [12] Leonhardt J.W., A new ppb-gas analyzer by means of GC-ion mobility spectrometry (GC-IMS). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2003;257:133–9.
- [13] Cottingham K., Product Review: Ion mobility spectrometry rediscovered. *Anal. Chem.* 2003;75:435 A.
- [14] Sielemann S., *Detektion flüchtiger organischer Verbindungen mittels Ionenmobilitätsspektrometrie und deren Kopplung mit Multi-Kapillar-Gas-Chromatographie.* Dissertation. Dortmund: Universität Dortmund; 1999.

- [15] Lagg A., Taucher J., Hansel A., Lindinger W., Applications of proton transfer reactions to gas analysis. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1994;134:55–66.
- [16] Langejuergen J., Allers M., Oermann J., Kirk A.T., Zimmermann S., High Kinetic Energy Ion Mobility Spectrometer: Quantitative analysis of gas mixtures with ion mobility spectrometry. *Anal. Chem.* 2014;86:7023–32.
- [17] Langejuergen J., Allers M., Oermann J., Kirk A.T., Zimmermann S., Quantitative Detection of Benzene in Toluene- and Xylene-Rich Atmosphere Using High Kinetic Energy IMS. *Anal. Chem.* 2014;86:11841–6.
- [18] Atkins P.W., Trapp C.A., Zillgitt M., *Physikalische Chemie*. 4th ed. Weinheim: VCH; 2006.
- [19] Wallace J.M., Hobbs P.V., *Atmospheric science: An introductory survey*. 2nd ed. Amsterdam, Boston: Elsevier Academic Press; 2006.
- [20] Pauling L., Robinson A.B., Teranishi R., Cary P., Quantitative Analysis of Urine Vapor and Breath by Gas-Liquid Partition Chromatography. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 1971;68:2374–6.
- [21] Szulejko J.E., McCulloch M., Jackson J., McKee D.L., Walker J.C., Solouki T., Evidence for Cancer Biomarkers in Exhaled Breath. *IEEE Sens. J.* 2010;10:185–210.
- [22] Miekisch W., Schubert J.K., Noeldge-Schomburg, Gabriele F. E., Diagnostic potential of breath analysis-focus on volatile organic compounds. *Int. J. Clin. Chem.* 2004;347:25–39.
- [23] Mochalski P., King J., Klieber M., Unterkofler K., Hinterhuber H., Baumann M. et al., Blood and breath levels of selected volatile organic compounds in healthy volunteers. *The Analyst* 2013;138:2134–45.
- [24] de Lacy Costello, B., Amann A., Al-Kateb H., Flynn C., Filipiak W., Khalid T. et al., A review of the volatiles from the healthy human body. *J. Breath Res.* 2014;8:014001.
- [25] Phillips M., Herrera J., Krishnan S., Zain M., Greenberg J., Cataneo R.N., Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans. *J. Chromatogr. B* 1999;729:75–88.
- [26] Yates D.H., Role of exhaled nitric oxide in asthma. *Immunol. Cell. Biol.* 2001:178–90.
- [27] Phillips M., Cataneo R. N., Saunders C., Hope P., Schmitt P., Wai J., Volatile biomarkers in the breath of women with breast cancer. *J. Breath Res.* 2010;4:026003.
- [28] Miekisch W., Herbig J., Schubert J.K., Data interpretation in breath biomarker research: pitfalls and directions. *J. Breath Res.* 2012;6:036007.
- [29] Holz O., Gaida A., Schuchardt S., Langejuergen J., Zimmermann S., Hohlfeld J., The Effect Of Flow Rate On The Level Of Volatile Organic Compounds (VOC) in Exhaled Breath. *Proc. 2014 Ann. Meeting American Thoracic Soc.*, A4254, San Diego, USA.
- [30] Holz O., Gaida A., Schuchardt S., Lavae-Mokhtari B., Biller H., Rosano M. et al., Volatile Organic Compounds (VOC) In Exhaled Breath After Experimental Ozone Exposure. *Proc. 2014 Ann. Meeting American Thoracic Soc.*, A4101-A4101, San Diego, USA.
- [31] Villadsen J., Nielsen J., Lidén G., *Bioreaction engineering principles*. 3rd ed. New York: Springer; 2011.

- [32] Landgrebe D., Haake C., Höpfner T., Beutel S., Hitzmann B., Scheper T. et al., On-line infrared spectroscopy for bioprocess monitoring. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2010;88:11–22.
- [33] Vautz W., Baumbach J.I., Analysis of Bio-Processes using Ion Mobility Spectrometry. *Eng. Life Sci.* 2008;8:19–25.
- [34] Kolehmainen M., Rönkkö P., Raatikainen O., Monitoring of yeast fermentation by ion mobility spectrometry measurement and data visualisation with Self-Organizing Maps. *Anal. Chim. Acta* 2003;484:93–100.
- [35] Perl T., Jünger M., Vautz W., Nolte J., Kuhns M., Borg-von Zepelin M. et al., Detection of characteristic metabolites of *Aspergillus fumigatus* and *Candida* species using ion mobility spectrometry - metabolic profiling by volatile organic compounds. *Mycoses* 2011;54:e828.
- [36] Li Z., Kessler W., van den Heuvel, Joop, Rinas U., Simple defined autoinduction medium for high-level recombinant protein production using T7-based *Escherichia coli* expression systems. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2011;91:1203–13.
- [37] International Agency for Research on Cancer, Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs volumes 1 to 42: International Agency for Research on Cancer Lyon, France; 1987.
- [38] Wideqvist U., Vesely V., Johansson C., Potter A., Brorström-Lundén E., Sjöberg K. et al., Comparison of measurement methods for benzene and toluene. *Atmos. Environ.* 2003;37:1963–73.
- [39] Warneke C., van der Veen, C, Luxembourg S., de Gouw, J. A, Kok A., Measurements of benzene and toluene in ambient air using proton-transfer-reaction mass spectrometry: calibration, humidity dependence, and field intercomparison. *Int. J. Mass Spectrom.* 2001;207:167–82.
- [40] Baumbach J.I., Sielemann S., Xie Z., Schmidt H., Detection of the Gasoline Components Methyl tert -Butyl Ether, Benzene, Toluene, and m -Xylene Using Ion Mobility Spectrometers with a Radioactive and UV Ionization Source. *Anal. Chem.* 2003;75:1483–90.
- [41] Sabo M., Matejčík Š., Corona discharge ion mobility spectrometry with orthogonal acceleration time of flight mass spectrometry for monitoring of volatile organic compounds. *Anal. Chem.* 2012;84:5327–34.
- [42] Zimmermann S., Gunzer F., Simultaneous detection of benzene and toluene using a pulsed ion mobility spectrometer. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2013;188:106–10.
- [43] Sydoryk I., Lim A., Jäger W., Tulip J., Parsons M.T., Detection of benzene and toluene gases using a midinfrared continuous-wave external cavity quantum cascade laser at atmospheric pressure. *Appl. Optic* 2010;49:945–9.
- [44] Girschikofsky M., Rosenberger M., Belle S., Brutschy M., Waldvogel S.R., Hellmann R., Optical planar Bragg grating sensor for real-time detection of benzene, toluene and xylene in solvent vapour. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2012;171-172:338–42.

- [45] O'Keeffe A.E., Ortman G.C., Primary Standards for Trace Gas Analysis. *Anal. Chem.* 1966;38:760–3.
- [46] Langejuergen J., Cochems P., Zimmermann S., Results of a transient simulation of a drift tube ion mobility spectrometer considering charge repulsion, ion loss at metallic surfaces and ion generation. *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2012;15:247–55.
- [47] M. P. Langevin, Une formule fondamentale de theorie cinetique. *Ann. Chem. Phys.* 1905;1905:245–88.
- [48] Mason E.A., Schamp H.W., Mobility of gaseous Ions in weak electric fields. *Annals of Physics* 1958;4:233–70.
- [49] McDaniel W., Collision phenomena in ionized gases. New York: Wiley; 1964.
- [50] Revercomb H.E., Mason E.A., Theory of plasma chromatography/gaseous electrophoresis. Review. *Anal. Chem.* 1975;47:970–83.
- [51] La Viehland, Mason E.A., Transport properties of gaseous ions over a wide energy range, IV. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 1995;60:37–95.
- [52] Kanu A.B., Dwivedi P., Tam M., Matz L., Hill H.H., Ion mobility-mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* 2008;43:1–22.
- [53] Fenn L.S., McLean J.A., Biomolecular structural separations by ion mobility-mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 2008;391:905–9.
- [54] Lin S.L., Viehland L.A., Mason E.A., Three-temperature theory of gaseous ion transport. *Chem. Phys.* 1979;37:411–24.
- [55] Shumate C., St. Louis R.H., Hill Jr. H., Table of reduced mobility values from ambient pressure ion mobility spectrometry. *J. Chromatogr.* 1986;373:141–73.
- [56] Buryakov I.A., Krylov E.V., Nazarov E.G., Rasulev U., A new method of separation of multi-atomic ions by mobility at atmospheric pressure using a high-frequency amplitude-asymmetric strong electric field. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1993;128:143–8.
- [57] Krylov E.V., Nazarov E.G., Electric field dependence of the ion mobility. *Int. J. Mass Spectrom.* 2009;285:149–56.
- [58] Karasek F.W., Plasma Chromatography. *Anal. Chem.* 1974;46:710A.
- [59] Cohen M.J., Karasek F.W., Plasma Chromatography -A New Dimension for Gas Chromatography and Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. Sci.* 1970;8:330–7.
- [60] David Carroll, Martin Cohen, Henry Gibson, Roger Wernlund, inventors, Apparatus and methods employing ion analysis apparatus with enhanced gas flow.
- [61] David Carroll, Martin Cohen, Wallace Kilpatrick, Roger Wernlund, inventors, Apparatus and methods for separating, concentrating, detecting, and measuring trace gases.
- [62] Karasek F.W., Keller R.A., Gas Chromatograph/Plasma Chromatograph Interface and Its Performance in the Detection of Musk Ambrette. *J. Chromatogr. Sci.* 1972;10:626–8.
- [63] Spangler G.E., Carrico J.P., Membrane inlet for ion mobility spectrometry (plasma chromatography). *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* 1983;52:267–87.

- [64] Kirk A.T., Allers M., Cochems P., Langejuergen J., Zimmermann S., A compact high resolution ion mobility spectrometer for fast trace gas analysis. *Analyst* 2013;138:5200–7.
- [65] Zimmermann S., Abel N., Baether W., Barth S., An ion-focusing aspiration condenser as an ion mobility spectrometer. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2007;125:428–34.
- [66] Shvartsburg A.A., *Differential ion mobility spectrometry: Nonlinear ion transport and fundamentals of FAIMS*. Boca Raton: CRC Press; 2009.
- [67] Harrison A., *Chemical ionization mass spectrometry*. Boca Raton: CRC Press; 1983.
- [68] Bradbury N., Nielsen R., Absolute Values of the Electron Mobility in Hydrogen. *Phys. Rev.* 1936;49:388–93.
- [69] Tyndall A.M., *The mobility of positive ions in gases*. Cambridge: Cambridge University Press; 1938.
- [70] Clowers B.H., Siems W.F., Hill H.H., Massick S.M., Hadamard transform ion mobility spectrometry. *Anal. Chem.* 2006;78:44–51.
- [71] Kirk A.T., Zimmermann S., Bradbury-Nielsen vs. Field switching shutters for high resolution drift tube ion mobility spectrometers. *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2014;17:131–7.
- [72] Cochems P., Langejuergen J., Heptner A., Zimmermann S., Towards a miniaturized non-radioactive electron emitter with proximity focusing. *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2012;15:223–9.
- [73] Kirk A.T., Zimmermann S., Pushing a compact 15 cm long ultra-high resolution drift tube ion mobility spectrometer with  $R = 250$  to  $R = 425$  using peak deconvolution. *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2015:online first.
- [74] Rokushika S., Hatano H., Baim M.A., Hill H.H., Resolution measurement for ion mobility spectrometry. *Anal. Chem.* 1985;57:1902–7.
- [75] Kanu A.B., Gribb M.M., Hill H.H., Predicting optimal resolving power for ambient pressure ion mobility spectrometry. *Anal. Chem.* 2008;80:6610–9.
- [76] Siems W.F., Wu C., Tarver E.E., Hill, Herbert H. Jr., Larsen P.R., McMinn D.G., Measuring the Resolving Power of Ion Mobility Spectrometers. *Anal. Chem.* 1994;66:4195–201.
- [77] Kirk A.T., Aufbau eines Versuchsstandes zur Ionenmobilitätsspektrometrie bei reduziertem Druck. Masterarbeit. Hannover: Leibniz Universität; 2013.
- [78] Snyder A.P., Harden C.S., Brittain A.H., Kim M.G., Arnold N.S., Meuzelaar, Henk L. C., Portable hand-held gas chromatography/ion mobility spectrometry device. *Anal. Chem.* 1993;65:299–306.
- [79] Li F., Xie Z., Schmidt H., Sielemann S., Baumbach J., Ion mobility spectrometer for online monitoring of trace compounds. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2002;57:1563–74.
- [80] Baumbach J.I., Process analysis using ion mobility spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 2006;384:1059–70.

- [81] Heptner A., Reinecke T., Langejuergen J., Zimmermann S., A gated atmospheric pressure drift tube ion mobility spectrometer-time-of-flight mass spectrometer. *J. Chromatogr. A* 2014;1356:241–8.
- [82] Borsdorf H., Determination of n-alkanes and branched chain alkanes by Corona discharge ion mobility spectrometry. *Int. J. Ion Mobil. Spec.*;1999:9–14.
- [83] Stach J., Baumbach J.I., Ion Mobility Spectrometry - Basic Elements and Applications. *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2002;2002:1–21.
- [84] Leonhardt J.W., New detectors in environmental monitoring using tritium sources. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* 1996;206:333–9.
- [85] Paakanen H., About the applications of IMCELL™ MGD-1 Detector. *Int J Ion Mobil Spectrom*;2001:136.
- [86] Cochems P., Gunzer F., Langejuergen J., Heptner A., Zimmermann S., Selective ion suppression as a pre-separation method in ion mobility spectrometry using a pulsed electron gun. *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2012;15:31–9.
- [87] Na N., Zhao M., Zhang S., Yang C., Zhang X., Development of a Dielectric Barrier Discharge Ion Source for Ambient Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 2007;18:1859–62.
- [88] Vautz W., Michels A., Franzke J., Micro-plasma: a novel ionisation source for ion mobility spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 2008;391:2609–15.
- [89] Shahin M.M., Mass-Spectrometric Studies of Corona Discharges in Air at Atmospheric Pressures. *J. Chem. Phys.* 1966;45:2600.
- [90] Sabo M., Klas M., Wang H., Huang C., Chu Y., Matejčík Š., Positive corona discharge ion source with IMS/MS to detect impurities in high purity Nitrogen. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2011;55:13808.
- [91] Crawford C.L., Hill H.H., Comparison of reactant and analyte ions for <sup>63</sup>Nickel, corona discharge, and secondary electrospray ionization sources with ion mobility-mass spectrometry. *Talanta* 2013;107:225–32.
- [92] Skalny J.D., Mikoviny T., Matejčík S., Mason N.J., An analysis of mass spectrometric study of negative ions extracted from negative corona discharge in air. *Int. J. Mass Spec.* 2004;233:317–24.
- [93] Maggs R.J., Joynes P.L., Davies A.J., Lovelock J.E., Electron capture detector. New mode of operation. *Anal. Chem.* 1971;43:1966–71.
- [94] Ewing R.G., Waltman M.J., Mechanisms for negative reactant ion formation in an atmospheric pressure corona discharge. *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2009;12:65–72.
- [95] Good A., Ion–Molecule Reactions in Pure Nitrogen and Nitrogen Containing Traces of Water at Total Pressures 0.5–4 torr. Kinetics of Clustering Reactions Forming H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>. *J. Chem. Phys.* 1970;52:212.
- [96] Bowers M.T., Gas phase ion chemistry. New York: Academic Press; 1979.

- [97] Held B., Peyrous R., Physical and chemical studies of corona discharges in air. Czech. J. Phys. 1999;49:301–20.
- [98] Borsdorf H., Eiceman G.A., Ion Mobility Spectrometry: Principles and Applications. Appl. Spectrosc. Rev. 2006;41:323–75.
- [99] French M.A., Hills L.P., Kebarle P., Kinetics and Temperature Dependence of the Hydration of  $\text{NO}^+$  in the Gas Phase. Can. J. Chem. 1973;51:456–61.
- [100] Pavlik, M. and Skalny, J. D., Generation of  $[\text{H}_3\text{O}]^+(\text{H}_2\text{O})_n$  clusters by positive corona discharge in air. Rapid Commun. Mass Spectrom. 1997;11:1757–66.
- [101] Howard C.J., Kinetics and Mechanism of the Formation of Water Cluster Ions from  $\text{O}_2^+$  and  $\text{H}_2\text{O}^*$ . J. Chem. Phys. 1972;57:3491.
- [102] Hill C.A., Thomas, C. L. P., A pulsed corona discharge switchable high resolution ion mobility spectrometer-mass spectrometer. Analyst 2003;128:55–60.
- [103] Sekimoto K., Takayama M., Influence of needle voltage on the formation of negative core ions using atmospheric pressure corona discharge in air. Int. J. Mass Spectrom. 2007;261:38–44.
- [104] Nagato K., Matsui Y., Miyata T., Yamauchi T., An analysis of the evolution of negative ions produced by a corona ionizer in air. Int. J. Mass Spectrom. 2006;248:142–7.
- [105] Sekimoto K., Sakai M., Takayama M., Specific interaction between negative atmospheric ions and organic compounds in atmospheric pressure corona discharge ionization mass spectrometry. J. Am. Soc. Mass. Spectrom. 2012;23:1109–19.
- [106] Eiceman G.A., Krylov E.V., Krylova N.S., Nazarov E.G., Miller R.A., Separation of ions from explosives in differential mobility spectrometry by vapor-modified drift gas. Anal. Chem. 2004;76:4937–44.
- [107] Puton J., Nousiainen M., Sillanpää M., Ion mobility spectrometers with doped gases. Talanta 2008;76:978–87.
- [108] Mortimer M., Taylor P., Chemical Kinetics and Mechanism. Cambridge: Royal Society of Chemistry; 2002.
- [109] Klee S., Charakterisierung und Optimierung von Corona-Mikroplasma initiierten Ionisationsprozessen zur Anwendung in der Atmosphärendruckionisations-Massenspektrometrie. Dissertation. Wuppertal: Bergische Universität Wuppertal; 2014.
- [110] Lechner MD, editor, Taschenbuch für Chemiker und Physiker: Band I Physikalisch-chemische Daten. 4th ed. Berlin: Springer Berlin; 2014.
- [111] Jennings S., The mean free path in air. J. Aerosol Sci. 1988;19:159–66.
- [112] Ellis A.M., Mayhew C.A., Proton transfer reaction mass spectrometry: Principles and applications. Sussex: Wiley; 2014.
- [113] Gioumousis G., Stevenson D.P., Reactions of Gaseous Molecule Ions with Gaseous Molecules. V. Theory. J. Chem. Phys. 1958;29:294–9.

- [114] Su T., Parametrization of kinetic energy dependences of ion–polar molecule collision rate constants by trajectory calculations. *J. Chem. Phys.* 1994;100:4703.
- [115] Zhao J., Zhang R., Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) and volatile organic compounds. *Atmos. Environ.* 2004;38:2177–85.
- [116] Hunter, E. P. L., Lias S.G., Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1998;27:413–656.
- [117] Wróblewski T., Ziemczonek L., Karwasz G.P., Proton transfer reactions for ionized water clusters. *Czech. J. Phys.* 2004;54:C747.
- [118] Goebbert D.J., Wentold P.G., Water dimer proton affinity from the kinetic method: dissociation energy of the water dimer. *Eur. J. Mass Spectrom.* 2004;10:837–46.
- [119] Midey A.J., Williams S., Arnold S.T., Viggiano A.A., Reactions of  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{0,1}$  with Alkylbenzenes from 298 to 1200 K. *J. Phys. Chem. A* 2002;106:11726–38.
- [120] Nič M, Jiráť J, Košata B, Jenkins A, McNaught A, editors, IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Research Triangle Park, NC: IUPAC; 2009.
- [121] Bohme D.K., Mackay G.I., Tanner S.D., An experimental study of the gas-phase kinetics of reactions with hydrated hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions ( $n = 1-3$ ) at 298 K. *J. Am. Chem. Soc.* 1979;101:3724–30.
- [122] Spáňel P., Smith D., Reactions of Hydrated Hydronium Ions and Hydrated Hydroxide Ions with Some Hydrocarbons and Oxygen-Bearing Organic Molecules. *J. Phys. Chem.* 1995;99:15551–6.
- [123] Blake R.S., Wyche K.P., Ellis A.M., Monks P.S., Chemical ionization reaction time-of-flight mass spectrometry: Multi-reagent analysis for determination of trace gas composition. *Int. J. Mass Spectrom.* 2006;254:85–93.
- [124] Lias S.G., Ionization Energy Evaluation. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No. 69: National Institute of Standards and Technology Gaithersburg MD; 1998.
- [125] Desfrancois C., Abdoul-Carime H., Khelifa N., Schermann J., From  $1/r$  to  $1/r^2$  Potentials: Electron Exchange between Rydberg Atoms and Polar Molecules. *Phys. Rev. Lett.* 1994;73:2436–9.
- [126] Hammer N.I., Diri K., Jordan K.D., Desfrancois C., Compton R.N., Dipole-bound anions of carbonyl, nitrile, and sulfoxide containing molecules. *J. Chem. Phys.* 2003;119:3650.
- [127] Španěl P., Smith D., Selected ion flow tube studies of the reactions of  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}^+$ , and  $\text{O}_2^+$  with several aromatic and aliphatic hydrocarbons. *Int. J. Mass Spectrom.* 1998;181:1–10.
- [128] Keough T., Destefano A.J., Factors affecting reactivity in ammonia chemical ionization mass spectrometry. *Org. Mass Spectrom.* 1981;16:527–33.
- [129] Španěl P., Ji Y., Smith D., SIFT studies of the reactions of  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}^+$  and  $\text{O}_2^+$  with a series of aldehydes and ketones. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1997;165-166:25–37.
- [130] Mayer T., Borsdorf H., The accuracy of ion mobility measurements dependent on the influence of humidity. *Anal. Chem.* 2014.

- [131] Lau Y.K., Ikuta S., Kebarle P., Thermodynamics and kinetics of the gas-phase reactions  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ . J. Am. Chem. Soc. 1982;104:1462–9.
- [132] Kebarle P., Searles S.K., Zolla A., Scarborough J., Arshadi M., Solvation of the hydrogen ion by water molecules in the gas phase. Heats and entropies of solvation of individual reactions. J. Am. Chem. Soc. 1967;89:6393–9.
- [133] Wissdorf W., Simulation of Ion Dynamics in Atmospheric Pressure Ionization Sources. Dissertation. Wuppertal: Bergische Universität Wuppertal; 2014.
- [134] Wissdorf W., Seifert L., Derpmann V., Klee S., Vautz W., Benter T., Monte Carlo simulation of ion trajectories of reacting chemical systems: mobility of small water clusters in ion mobility spectrometry. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2013;24:632–41.
- [135] Young C.E., Water Cluster Ions: Formation and Decomposition of Cluster Ions in the Oxygen-Water System. J. Chem. Phys. 1972;57:918.
- [136] Lindinger W., Jordan A., Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels. Chem. Soc. Rev. 1998;27:347.
- [137] Cochems P., Kirk A., Zimmermann S., In-circuit-measurement of parasitic elements in high gain high bandwidth low noise transimpedance amplifiers. Rev. Sci. Instrum. 2014;85:124703.
- [138] Eiceman G.A., Nazarov E.G., Rodriguez J.E., Bergloff J., Positive Reactant Ion Chemistry for Analytical, High Temperature Ion Mobility Spectrometry IMS Effects of Electric Field of the Drift Tube and Moisture, Temperature, and Flow of the Drift Gas. Int. J. Ion Mobil. Spec.;1998.
- [139] Proceedings of the 14th International Meeting on Chemical Sensors. Wunstorf: AMA Service GmbH; 2012.
- [140] Langejuergen J., Cochems P., Zimmermann S., Online trace gas detection - pushing a Bruker microTOF II towards ppq-detection limits using simple atmospheric pressure ionization sources. In: Tagungsband AHMT-Symposium. Karlsruhe; 2011. p. 199–210 .
- [141] Smith D., Spanel P., Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis. Mass. Spectrom. Rev. 2005;24:661–700.
- [142] Smith D., Wang T., Spaněl P., Analysis of ketones by selected ion flow tube mass spectrometry. Rapid Commun. Mass Spectrom. 2003;17:2655–60.
- [143] Ewing R.G., Atkinson D.A., Daum K.A., Miller C.J., Schmitt N.C., Ionization mechanisms of chlorinated ethanes with relevance to the production of molecular ion species. Int. J. Ion Mobil. Spec.;2001.
- [144] Paul Thomas, C. L., Denuder tubes for sampling of gaseous species. A review. Analyst 1989;114:759–69.



## A. Betreute Arbeiten

- 1) **M. Allers**, Optimization of a High Kinetic Energy Ion Mobility Spectrometer (HiKE-IMS) Masterarbeit Nanotechnologie, Hannover 2014
- 2) **T. Hopmeier**, Assembly and Characterization of a Gas Chromatograph Coupled to an Ion Mobility Spectrometer, Bachelorarbeit Mechatronik, Hannover 2014
- 3) **J. Oermann**, Characterization of a Novel IMS Operation Mode (HiKE-IMS) Bachelorarbeit Elektrotechnik und Informationstechnik, Hannover 2014
- 4) **T. Last**, Characterization of Local Ionization Sources in Air Based on a Barrier Discharge Ionization in Glass Capillaries, Bachelorarbeit Nanotechnologie, Hannover 2014
- 5) **C.-R. Raddatz**, Assembly and Characterization of an Experimental Setup for the Investigation of Optically Induced Chemical Gas Phase Ionization, Bachelorarbeit Nanotechnologie, Hannover 2013
- 6) **A. Kirk**, Aufbau eines Versuchsstandes zur Ionenmobilitätsspektrometrie bei reduziertem Druck, Masterarbeit Mechatronik, Hannover 2013
- 7) **J. Beis**, VOC emission from pneumocytes, Bachelorarbeit Elektrotechnik, Hannover 2013
- 8) **M. Lippmann**, Low Pressure APCI-MS coupling, Bachelorarbeit Elektrotechnik, Hannover 2013
- 9) **C.-R. Raddatz**, Simulation of different concepts of a mass spectrometer with a two-dimensional detector array using SIMION, Studienarbeit Nanotechnologie, Hannover 2013
- 10) **U. Günay**, Charakterisierung eines Sicherheitssystems in einem Laser für die Augen Chirurgie (ROWIAK GmbH), Diplomarbeit Elektrotechnik, Hannover 2013
- 11) **M. Allers**, Optimization of a drift tube ion mobility spectrometer based on a simulation, Bachelorarbeit Nanotechnologie, Hannover
- 12) **A. Ahrens**, Assembly, characterization and optimization of a miniaturized reflectron-time-of-flight mass spectrometer and a coupling to an atmospheric pressure ionization source, Bachelorarbeit Elektrotechnik, Hannover
- 13) **L. Schubert**, Assembly and characterization of a quasi-atmospheric pressure ionization chamber based on a pulsable electron emitter and a coupling to a time-of-flight mass spectrometer, Studienarbeit Mechatronik, Hannover
- 14) **J. Müller**, Assembly and characterization of a miniaturized prototype for mass separation and detection of ions, Bachelorarbeit Elektrotechnik, Hannover
- 15) **T. Meinders**, Analysis of intraoperatively sampled breath with an atmospheric pressure ionization mass spectrometer, Bachelorarbeit Elektrotechnik, Hannover
- 16) **S. Meinen**, Analysis of human breath using thermal desorption tubes and an atmospheric pressure ionization mass spectrometer, Studienarbeit Nanotechnologie, Hannover

- 17) **T. Hopmeier**, Assembly of a small breath sampling unit and analysis of sampled breath with a mass spectrometer, Studienarbeit Mechatronik, Hannover 2012
- 18) **M. Allers**, Design and assembly of a system for sampling volatile organic compounds emitted from human skin and measurement of these compounds with an atmospheric pressure ionization mass spectrometer, Studienarbeit Nanotechnologie, Hannover 2012
- 19) **N. Derschewsky**, Characterization and simulation of a miniaturized mass spectrometer, Bachelorarbeit Mechatronik, Hannover 2011
- 20) **N. J. Prüßing**, Ion transfer from a low pressure ionization chamber to a miniaturized mass spectrometer, Bachelorarbeit Mechatronik, Hannover 2011
- 21) **U. Günay**, Simulation eines Ionenmobilitätsspektrometers mit COMSOL 4.1 unter Berücksichtigung von Diffusions- und Raumladungseffekten, Studienarbeit Elektrotechnik, Hannover 2011
- 22) **S. Bosselmann** Aufbau und Charakterisierung eines zweistufigen Interfaces mit Ringelektroden für den Ionentransfer in baukleine Massenspektrometer, Bachelorarbeit Wirtschaftsingenieurwissenschaften, Hannover 2011
- 23) **N. Derschewsky**, Aufbau und Charakterisierung eines Ioneneinlasssystems für die Massenspektrometrie, Studienarbeit Mechatronik, Hannover 2010
- 24) **J. Lucht**, Design eines Atmosphärendruck Ionisationsraumes sowie Weiterentwicklung eines Ioneneinlasssystems für die Massenspektrometrie, Bachelorarbeit Wirtschaftsingenieurwissenschaft, Hannover 2010

## B. Eigene Veröffentlichungen

### B1 Journale

- 1) **J. Langejuergen, C. Wagner, S. Beutel, T. Hopmeier, T. Scheper and S. Zimmermann (2014):** Non-invasive monitoring of bacterial growth and auto-induced protein production in a bioreactor with a closed-loop GC-IMS, *Int. J. Ion Mobil. Spec.*, online first.
- 2) **J. Langejuergen, M. Allers, J. Oermann, A. Kirk and S. Zimmermann (2014):** Quantitative detection of benzene in toluene- and xylene-rich atmosphere using high kinetic energy IMS, *Anal. Chem.*, 86(23), 11841-11846.
- 3) **A. Heptner, T. Reinecke, J. Langejuergen and S. Zimmermann (2014):** A gated atmospheric pressure drift tube ion mobility spectrometer–time-of-flight mass spectrometer, *J. Chromatogr. A*, 1356, 241-248.
- 4) **J. Langejuergen, M. Allers, J. Oermann, A. Kirk and S. Zimmermann (2014):** High kinetic energy ion mobility spectrometer: Quantitative analysis of gas mixtures with ion mobility spectrometry, *Anal. Chem.*, 86(14), 7023-7032
- 5) **A. Kirk, M. Allers, P. Cochems, J. Langejuergen and S. Zimmermann (2013):** A compact high resolution ion mobility spectrometer for fast trace gas analysis, *Analyst*, 138(18), 5200-5207.
- 6) **A. Heptner, P. Cochems, J. Langejuergen, F. Gunzer and S. Zimmermann (2012):** Investigation of ion-ion-recombination at atmospheric pressure with a pulsed electron gun, *Analyst*, 137(21), 5105-5112.
- 7) **J. Langejuergen, P. Cochems and S. Zimmermann (2012):** Results of a transient simulation of a drift tube ion mobility spectrometer considering charge repulsion, ion loss at metallic surfaces and ion generation, *Int. J. Ion Mobil. Spec.*, 15(4), 247-525.
- 8) **P. Cochems, F. Gunzer, J. Langejuergen, A. Heptner and S. Zimmermann (2012):** Selective ion suppression as a pre-separation method in ion mobility spectrometry using a pulsed non-radioactive electron gun, *Int. J. Ion Mobil. Spec.*, 15(1), 31-39.
- 9) **P. Cochems, J. Langejuergen, A. Heptner and S. Zimmermann (2012):** Towards a miniaturized non-radioactive electron emitter with proximity focusing, *Int. J. Ion Mobil. Spec.*, 15(4), 223-229.

### B2 Patente

- 1) **S. Zimmermann, P. Cochems, J. Langejuergen, A. Kirk,** Gasanalyseeinrichtung und Verfahren zur Gasanalyse, WO 2015/091146 A1, Europäisches Patentamt
- 2) **S. Zimmermann, T. Reinecke, J. Langejuergen,** Verfahren und Sensor zur Gasanalyse, DE 10 2013 113 249 A1 2015.06.03, Deutsches Patent und Markenamt

- 3) **S. Zimmermann, P. Cochems, J. Langejuergen, A. Kirk**, Verfahren zur Gasanalyse und Vorrichtung, DE 10 2013 114 421 A1 2015.06.25, Deutsches Patent und Markenamt

### **B3 Konferenzbeiträge**

- 1) **M. Allers, J. Langejuergen, A. Gaida, O. Holz, S. Schuchardt, J.M. Hohlfeld and S. Zimmermann (September 2015)**: Measurement of exhaled volatile organic compounds from patients with chronic obstructive pulmonary disease (COPD) using a closed-loop GC-IMS, 10<sup>th</sup> International Association of Breath Research Summit, Vienna, Austria, (submitted).
- 2) **A. T. Kirk, J. Langejuergen, M. Allers, J. Oermann and S. Zimmermann (July 2015)**: Simultaneous detection of benzene, toluene and xylene and further advances in High Kinetic Energy Ion Mobility Spectrometry (HiKE-IMS), 24<sup>th</sup> International Conference on Ion Mobility Spectrometry, Cordoba, Spain (submitted).
- 3) **E. G. Nazarov, J. Langejuergen, A. T. Kirk, M. Allers, J. Oermann and S. Zimmermann (July 2015)**: Comparison of alpha parameters obtained from DMS and HiKE-IMS: Fundamental considerations and experiments, 24<sup>th</sup> International Conference on Ion Mobility Spectrometry, Cordoba, Spain (submitted).
- 4) **A. T. Kirk, J. Langejuergen, M. Allers, J. Oermann and S. Zimmermann (June 2015)**: Sensitive detection of benzene in the presence of interferents by High Kinetic Energy Ion Mobility Spectrometry, 17<sup>th</sup> International Conference on Sensors and Measurement Technology, Nuremberg, Germany (accepted).
- 5) **A. Kirk, J. Langejuergen, M. Allers, J. Oermann and S. Zimmermann (August 2014)**: Direct sample ionization and separation using a High Kinetic Energy Ion Mobility Spectrometer (HiKE-IMS), International Mass Spectrometry Conference, Geneva, Switzerland.
- 6) **A. Gaida, O. Holz, S. Schuchardt, J. Langejuergen, S. Zimmermann, K. Heusser, J. Jordan, J. Tank, C. Schindler and J.M. Hohlfeld (July 2014)**: Analysis of volatile organic compounds in exhaled breath of healthy volunteers exposed to ozone and ultrafine particles, Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Conference on Breath Analysis & Cancer Diagnosis, 82-83, Torun, Poland.
- 7) **J. Langejuergen, A. Gaida, O. Holz, S. Schuchardt, J.M. Hohlfeld and S. Zimmermann (July 2014)**: Ultra-sensitive atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for breath analysis, Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Conference on Breath Analysis & Cancer Diagnosis, 116, Torun, Poland.
- 8) **J. Langejuergen, M. Allers, J. Oermann, A. Kirk and S. Zimmermann (July 2014)**: High Kinetic Energy Ion Mobility Spectrometry (HiKE-IMS) - Quantitative detection in IMS with direct sample inlets, 23<sup>rd</sup> International Conference on Ion Mobility Spectrometry, Asheville, North Carolina, USA.

- 9) **J. Langejuergen, C.-R. Raddatz and S. Zimmermann (June 2014):** Pulsed optically induced chemical gas phase ionization at low pressure using an UV-LED, Proceedings of the 62<sup>nd</sup> ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Baltimore, Maryland, USA.
- 10) **O. Holz, A. Gaida, S. Sven, J. Langejuergen and S. Zimmermann and J.M. Hohlfeld (May 2014):** The effect of flow rate on the level of volatile organic compounds (VOC) in exhaled breath, Proceedings of the 2014 Annual Meeting of the American Thoracic Society, A4254, San Diego, USA.
- 11) **J. Langejuergen, M. Buering, C. Wagner, S. Beutel, T. Scheper and S. Zimmermann (December 2013):** Non-invasive monitoring of bioreactors using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, Tagungsband des 11. Dresdener Sensor-Symposiums, 399-402, Dresden, Germany.
- 12) **A. Kirk, M. Allers, P. Cochems, J. Langejuergen and S. Zimmermann (December 2013):** Application of high resolution ion mobility spectrometers for fast trace gas analysis, Tagungsband des 11. Dresdener Sensor-Symposiums, 127-132, Dresden, Germany.
- 13) **J. Langejuergen, M. Allers and S. Zimmermann (July 2013):** Towards ultra-high resolution: Transient 3D-simulations of moving ion clouds in drift tube IMS, 22<sup>nd</sup> International Conference on Ion Mobility Spectrometry, Boppard, Germany
- 14) **A. Heptner, J. Langejuergen, P. Cochems and S. Zimmermann (July 2013):** Gated IMS-ToF-MS for peak identification in IMS demonstrated for BTX, 22<sup>nd</sup> International Conference on Ion Mobility Spectrometry, Boppard, Germany.
- 15) **A. Kirk, M. Allers, P. Cochems, J. Langejuergen and S. Zimmermann (July 2013):** Compact 10 cm long atmospheric pressure drift tube IMS with high resolution of  $R > 180$  and ppt detection limits, 22<sup>nd</sup> International Conference on Ion Mobility Spectrometry, Boppard, Germany
- 16) **J. Langejuergen and S. Zimmermann (June 2013):** Ultra-low detection limits for trace gas analysis using a tunable non-radioactive electron emitter in APCI-MS, Proceedings of the 62<sup>nd</sup> ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Minneapolis, Minnesota, USA.
- 17) **J. Langejuergen, C.R. Raddatz and S. Zimmermann (June 2013):** Simulation of a novel two-dimensional mass separation method based on CCD imaging of spiral ion patterns, Proceedings of the 62<sup>nd</sup> ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Minneapolis, Minnesota, USA.
- 18) **J. Langejuergen, J. Ringer and S. Zimmermann (March 2013):** Chemical gas phase ionization using a pulsed non-radioactive electron source, Tagungsband der 46. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie, 183, Berlin, Germany.
- 19) **J. Langejuergen, T. Hopmeier, S. Meinen, E. Carstens, G. Theilmeier, W. Koppert and S. Zimmermann (Mai 2012):** Analysis of exhaled breath during surgery, Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Meeting on Chemical Sensors, 588-591, Nürnberg, Deutschland.
- 20) **J. Langejuergen and S. Zimmermann (April 2012):** Transient simulation of moving ion clouds in drift tube ion mobility spectrometers, 4. IMS Anwendertreffen, Berlin, Germany.

- 21) **J. Langejuergen, P. Cochems and S. Zimmermann (December 2011):** A simple atmospheric pressure ionization source coupled to a time-of-flight mass spectrometer for breath analysis, Tagungsband des 10. Dresdener Sensor-Symposiums, 87-90, Dresden, Germany.
- 22) **J. Langejuergen, P. Cochems and S. Zimmermann (September 2011):** Online trace gas detection - pushing a Bruker micrOTOF II towards ppq-detection limits using simple atmospheric pressure ionization sources, Tagungsband des Messtechnischen Symposiums des Arbeitskreises der Hochschullehrer für Messtechnik, 199-210, Karlsruhe, Germany.
- 23) **J. Langejuergen, P. Cochems, M. Allers and S. Zimmermann (October 2011):** Using COMSOL 4.1 to build a transient model of a drift tube ion mobility spectrometer with improved performance, Proceedings of the 2011 COMSOL Conference, Stuttgart, Germany.
- 24) **J. Langejuergen, P. Cochems, U. Guenay, M. Allers and S. Zimmermann (July 2011):** Transient FEM-simulation of a drift tube ion mobility spectrometer considering coulomb repulsion, diffusion, field inhomogeneities and wall losses, 20<sup>th</sup> International Conference on Ion Mobility Spectrometry, Edinburgh, Scotland.
- 25) **P. Cochems, J. Langejuergen, A. Heptner and S. Zimmermann (July 2011):** A non-radioactive electron emitter based on field emission from carbon nano tubes for atmospheric pressure ionization, 20<sup>th</sup> International Conference on Ion Mobility Spectrometry, Edinburgh, Scotland.
- 26) **S. Zimmermann, P. Cochems, J. Langejuergen, F. Gunzer and W. Baether (July 2011):** Selective ion suppression as a novel pre-separation method in ion mobility spectrometry using a pulsed electron gun for ionization, 20<sup>th</sup> International Conference on Ion Mobility Spectrometry, Edinburgh, Scotland.

## C. Wissenschaftlicher Werdegang

Dipl.-Phys. Jens Langejürgen

Charlottenstr. 94  
30449 Hannover

Geboren am 21.08.1981 in Bad Oeynhausen  
jens.langejuergen (at) gmail.com



09/2009 - 12/2014 **Institut für Grundlagen der Elektrotechnik und Messtechnik der Leibniz Universität Hannover, Fachgebiet Sensorik und Messtechnik**  
Arbeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich der Gasmesstechnik

6/2008 - 06/2009 **Institut für Biomedizinische Optik der Universität zu Lübeck**  
Arbeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter auf dem Gebiet der Photoakustik und Ophthalmologie im BMBF Förderprojekt „AutoPhoN“

04/2007- 04/2008 **Drägerwerk AG & Co. KGaA in Lübeck**  
Diplomarbeit: „Modellierung und Aufbau eines Körperkerntempertursensors auf Halbleiterbasis“

10/2002- 04/2008 **Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen**  
Diplom in Physik (Note: sehr gut)

09/2001 - 03/2002 **Feuer- und Rettungswache Bad Oeynhausen**  
Zivildienst als Rettungshelfer

09/1992 - 06/2001 **Immanuel-Kant-Gymnasium Bad Oeynhausen**  
Abitur (Note: 1,6)