



Hochschule Anhalt

Anhalt University of Applied Sciences

Fachbereich 7 - Angewandte Biowissenschaften und Prozesstechnik

Fernstudium Verfahrenstechnik

Bachelorarbeit

**Konstruktion, Aufbau und Erprobung eines
hochtemperaturfähigen
Ionenmobilitätsspektrometers**

Betreuer:

Prof. Dr. J. Hartmann

Dr. habil. H. Borsdorf

eingereicht von:

Thomas Mayer

Hermann-Landmann-Str. 7

04416 Markkleeberg

Matrikelnummer: 4051458

E-Mail: tmayer85@gmail.com

Tel.: 0172/3713552

Abgabetermin: 21.03.2014

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Markkleeberg, 21.03.2014

.....
Thomas Mayer

Danksagung

Auf diesem Wege möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. J. Hartmann für die Begutachtung meiner Bachelorarbeit bedanken. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. habil. H. Borsdorf für die Vergabe und die Betreuung der durchgeführten Arbeiten am Helmholtz Zentrum für Umweltforschung in Leipzig sowie für seine Anregungen und Ratschläge.

Sehr herzlich möchte ich mich an dieser Stelle auch bei meiner Familie für die verständnisvolle und geduldige Unterstützung bedanken, mit der sie mich in dieser Zeit begleitet hat.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Abbildungsverzeichnis | I |
| Tabellenverzeichnis | II |
| Symbole und Abkürzungen | III |
| 1 Motivation und Zielstellung | 1 |
| 2 Einleitung | 1 |
| 2.1 Geschichte der Ionenmobilitätsspektrometrie..... | 2 |
| 2.2 Funktionsweise der Ionenmobilitätsspektrometrie..... | 3 |
| 3 Stand der Technik | 4 |
| 3.1 Einlasssysteme..... | 5 |
| 3.2 Konfigurationen von Driftstrecken..... | 7 |
| 3.2.1 Die klassische Driftröhre..... | 7 |
| 3.2.2 Hochfeldbasierte Driftstrecken..... | 8 |
| 3.2.3 Flussbasierte Driftstrecken..... | 10 |
| 3.3 Messbedingungen..... | 11 |
| 4 Technische Realisierung des Hochtemperatur IM-Spektrometers | 12 |
| 4.1 Auswahl hochtemperaturbeständiger Materialien..... | 12 |
| 4.2 Konstruktion..... | 13 |
| 4.2.1 Auslegung der elektrostatischen Felder und Simulation der Ionentrajektorien..... | 14 |
| 4.2.2 Fluiddynamische Simulationen..... | 17 |
| 4.2.3 Realisierung..... | 20 |
| 4.2.4 Auslegung der Elektronik..... | 28 |
| 5 Optimierung der Geräteparameter | 30 |
| 6 Experiment | 33 |
| 6.1 Probendosierung..... | 33 |
| 6.2 Messergebnisse..... | 34 |
| 7 Fazit | 38 |
| Literaturverzeichnis | IV |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 1: a) biddirektionaler Einlass b) unidirektionaler Einlass | 6 |
| Abbildung 2: Aufbau eines Ionenmobilitätsspektrometers | 7 |
| Abbildung 3: Beispiel eines Ionenmobilitätsspektrums | 8 |
| Abbildung 4: Funktionsweise eines differentiellen IMS | 9 |
| Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines AIMS | 11 |
| Abbildung 6: Simulation der Ionentrajektorien in Abhängigkeit der Geometrie der Driftröhre | 16 |
| Abbildung 7: Ergebnis der fluiddynamischen Simulation des Driftgas-Einlasses | 18 |
| Abbildung 8: Vergleich der Feuchteverteilung in der Driftröhre eines kommerziell erhältlichen IM-Spektrometers und des eigens konstruierten IM-Spektrometers | 19 |
| Abbildung 9: Ionenquelle und Carriergas-Einlass | 20 |
| Abbildung 10: Ioneneinlassgitter | 23 |
| Abbildung 11: Drift- und Isolatorringe | 25 |
| Abbildung 12: Abschirmgitter | 25 |
| Abbildung 13: Einheit aus Driftgas-Einlass und Detektor | 26 |
| Abbildung 14: Halbschnitt des IM-Spektrometers | 27 |
| Abbildung 15: Einfluss der Spannungsdifferenz zwischen den beiden Gittern des Ioneneinlasses | 30 |
| Abbildung 16: Einfluss der Gitteröffnungszeit | 31 |
| Abbildung 17: Einfluss der Abschirmgitterspannung auf die Signalintensität | 32 |
| Abbildung 18: Schema der Probegaserzeugung | 33 |
| Abbildung 19: Verlauf des Wasserclustergrades der Reaktant-Ionen in Abhängigkeit der Temperatur | 36 |
| Abbildung 20: Ionenmobilitätsspektren der Messung von Chlorhexan bei 800 ppm Feuchtegehalt im Probegas in Abhängigkeit von der Temperatur | 37 |
| Abbildung 21: Verlauf des Wasserclustergrades der Cl-Ionen in Abhängigkeit der Temperatur | 38 |
| Abbildung 22: Laboraufbau des IM-Spektrometers | 39 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|-----------------------------------------------------------|----|
| Tabelle 1: Charakteristik verschiedener Ionenquellen..... | 21 |
| Tabelle 2: Charakteristiken des IM-Spektrometers..... | 28 |

Symbole und Abkürzungen

| | |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A | Fläche |
| a | Beschleunigung |
| α | Korrekturfaktor |
| α_i | Parameter zur Beschreibung der Mobilitätsabhängigkeit von Ionen in starken elektrischen Feldern |
| ADE | Adiabatic Detachment Energy |
| CFD | Computational Fluid Dynamics |
| c_{MK1} | Substanzkonzentration in Mischkammer 1 |
| c_{MK2} | Substanzkonzentration in Mischkammer 2 |
| c_p | Substanzkonzentration im Permeationsstrom |
| c_{Probe} | Substanzkonzentration im Probegas |
| E | elektrische Feldstärke |
| e^- | Elektron |
| F_L | Lorentz-Kraft |
| F_C | Coloumb-Kraft |
| h | Planck'sches Wirkungsquantum $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$ |
| IM | Ionenmobilität |
| IMS | Ionenmobilitätsspektrometrie |
| k | Boltzmann-Konstante $1,3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ |
| K_i | Ionenmobilitätskonstante |
| K_{i0} | stoffspezifische und auf Standardbedingungen normierte Ionenmobilitätskonstante |
| μ | reduzierte Masse (bezogen auf Ionen und Driftgasmoleküle) |
| m | Masse |
| m_i | molare Masse der Ionen |
| M | Molekül |
| M^+ | Kation des Moleküls |

| | |
|------------------|-----------------------------------------------------------------|
| MFC | Mass Flow Controller |
| MFM | Mass Flow Meter |
| M_G | molare Masse der Driftgasmoleküle |
| n | Anzahl der an das entsprechende Ion angelagerten Wassermoleküle |
| N | Gasdichte |
| Ω_D | Stoßquerschnitt |
| p_0 | Standarddruck 1013,25 hPa |
| p_1 | Absolutdruck im Ionenmobilitätsspektrometer |
| ppm _v | Parts per Million auf das Volumen bezogen |
| q | Anzahl der Ladungen |
| ρ | Dichte |
| Re | Reynolds-Zahl |
| η | dynamische Viskosität |
| T_0 | Standardtemperatur 273,15 K |
| T_1 | Temperatur im Ionenmobilitätsspektrometer |
| UV | Ultraviolett |
| \dot{V} | Volumenstrom |
| \dot{V}_C | Volumenstrom des Carriergases |
| \dot{V}_D | Volumenstrom des Driftgases |
| $\dot{V}_{Vd.1}$ | Verdünnungsgasstrom 1 |
| $\dot{V}_{Vd.2}$ | Verdünnungsgasstrom 2 |
| $\dot{V}_{Vd.3}$ | Verdünnungsgasstrom 3 |
| \dot{V}_F | Summe aus \dot{V}_T und \dot{V}_W |
| \dot{V}_{MK1} | aus Mischkammer 1 in Mischkammer 2 überführter Volumenstrom |
| \dot{V}_P | Volumenstrom durch die Permeationszelle |
| \dot{V}_{PA} | Aliquot von \dot{V}_P |
| \dot{V}_T | Volumenstrom des trockenen Stickstoffs |
| \dot{V}_W | Volumenstrom des befeuchteten Stickstoffs |

- v Geschwindigkeit eines Partikels
- v_D Driftgeschwindigkeit der Ionen
- \bar{w} mittlere Strömungsgeschwindigkeit in einem Rohr
- X Halogen-Atom
- X^- Anion des Halogens

1 Motivation und Zielstellung

Das steigende Bevölkerungswachstum und die damit verbundene Zunahme an menschlichen Aktivitäten führen global gesehen zu einer immer größeren Belastung für die Umwelt. Um die natürlichen Lebensgrundlagen auf der Erde auch für nachfolgende Generationen zu sichern, werden am Helmholtz Zentrum für Umweltforschung die Interaktionen zwischen Mensch und Umwelt erforscht sowie Verfahren und Konzepte für ein nachhaltiges Leben entwickelt.

Ziel der Arbeitsgruppe Vor-Ort Analytik im Department Monitoring- und Erkundungstechnologien ist die Bereitstellung und Entwicklung von Methoden und Messsystemen zum Schadstoff-Monitoring in verschiedenen Umweltkompartimenten. Einen Forschungsschwerpunkt bildet dabei die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS). Sie gestattet eine schnelle und einfache Bestimmung verschiedenster organischer Verbindungen. Im Gegensatz zur konventionellen Laboranalytik liegen die Messergebnisse innerhalb weniger Sekunden vor und es können quantitative als auch qualitative Aussagen bezüglich vorliegender Schadstoffe / Umweltkontaminationen getroffen werden. Diesen Vorteil gilt es sich für umweltanalytische Fragestellungen zu Nutze zu machen. Da die IMS eine vergleichsweise junge analytische Methode ist, werden in der Arbeitsgruppe Vor-Ort Analytik deren theoretische Grundlagen im Detail untersucht und methodische Weiterentwicklungen dieser Technologie realisiert.

In der vorangegangenen Projektarbeit wurde am Beispiel von halogenierten n-Hexanen der Einfluss des Feuchtegehaltes des Probegases auf die Ionenbildung bei Atmosphärendruck untersucht. Es zeigte sich, dass mit steigendem Wassergehalt im Probegas das Nachweisvermögen gegenüber halogenierten Substanzen abnimmt und die Komplexität der IM-Spektren durch Ausbildung neuer Peaks zunimmt. Auf Messungen im Feld übertragen bedeutet dieses Verhalten einen erheblichen Nachteil, da Luftfeuchte allgegenwärtig ist und außerdem natürlichen Schwankungen unterliegt, was wiederum zu Fehlinterpretationen der generierten Messergebnisse führen kann.

Um eben diesen Einfluss auf die Ionenbildung zu reduzieren und die Einsatzfähigkeit von IM-Spektrometern mit Direkteinlasssystem unter Feldbedingungen zu verbessern, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit die Entwicklung eines hochtemperaturfähigen IM-Spektrometers.

2 Einleitung

Obwohl weltweit über 90.000 IM-Spektrometer im Einsatz sind, ist die IMS als handgehaltene Messtechnik eine vergleichsweise junge analytische Methode und folglich in der alltäglichen Praxis der Umweltanalytik noch relativ wenig verbreitet. Die IMS gestattet die einfache und schnelle

Bestimmung der verschiedensten Verbindungsklassen in der Gasphase mit Hilfe handgehaltener Geräte. Eine kompakte Bauweise der Spektrometer, die Durchführung der Messungen bei Normaldruck, die einfache Stromversorgung der Geräte mit Hilfe von Batterien bzw. Akkus und ein geringes Gewicht der Geräte von wenigen Kilogramm prädestinieren die IMS für die Vor-Ort-Analytik. Die hohe Empfindlichkeit und die Erzeugung von Messergebnissen innerhalb weniger Sekunden gestatten die schnelle Detektion von Spurenkonzentrationen eines Analyten (wie bspw. von Giftgasen). Ein wesentlicher Vorteil der IMS im Vergleich zu anderen Sensor-Techniken ist, dass über das erhaltene Ionenmobilitätsspektrum substanzspezifische Informationen erhalten werden, während heute häufig eingesetzte Sensoren in der Regel nur ein Summensignal liefern.

2.1 Geschichte der Ionenmobilitätsspektrometrie

Mit der Entdeckung der Röntgenstrahlen 1895 durch Wilhelm Röntgen wurden auch die Grundlagen für die ersten Messungen der Beweglichkeit von Ionen in elektrischen Feldern gelegt. Zwei Jahre später nutzten John Thomson und Ernst Rutherford diese Entdeckung. Mit Hilfe einer gepulsten Röntgen-Quelle ionisierten sie Luft zwischen zwei Metallplatten (Rutherford, 1897). Zwischen diesen beiden Metallplatten wurde ein elektrisches Feld angelegt, indem eine der Platten mit einer Spannung beaufschlagt wurde, während die andere Platte mit einem Elektrometer verbunden war. Dieses elektrische Feld führte zu einer Bewegung der Ionen in Richtung der Platte, die mit dem Elektrometer verbunden war und es wurde die Zeit gemessen, die die Ionen benötigten, um die Platte zu erreichen. Auf Basis dieser ersten Messungen der Beweglichkeit von Ionen in einem inerten Gas wurden grundlegende Beziehungen zwischen dem Mobilitätskoeffizienten, der elektrischen Feldstärke und der Driftgeschwindigkeit abgeleitet. In den folgenden Jahren folgten weitere Untersuchungen zur Ionenmobilität, allerdings reduzierten sich diese mit Einführung der Massenspektrometrie. Dies lag aber auch daran, dass grundlegende Kenntnisse über die Ionenchemie und den Einfluss experimenteller Parameter in der IMS zu diesem Zeitpunkt fehlten (Eiceman und Karpas, 2005).

Im zweiten Weltkrieg wurde erstmals versucht, die IMS praktisch anzuwenden. Es sollten Diesellabgase von deutschen U-Booten detektiert werden (Eiceman und Karpas, 2005). Damit rückte die IMS wieder in den Fokus zahlreicher Forschungsaktivitäten.

Diese Arbeiten erhielten wesentlichen Auftrieb, als 1948 der Elektroneneinfangdetektor durch James Lovelock eingeführt wurde (Lovelock, 1981). Auf dessen Grundlage wurden die Arbeiten zur ablaufenden Ionenchemie und zum Einfluss experimenteller Parameter, die sich auch auf die IMS übertragen lassen, forciert. Besonders Earl McDaniel und Edward Mason, die die

Transporteigenschaften von Ionen in Gasen studierten, leisteten wertvolle Beiträge zur Aufklärung der in IM-Spektrometern ablaufenden Mechanismen (Mason und McDaniel, 1988).

In den 70iger Jahren des letzten Jahrhunderts erfolgte die Einführung der IMS als eigenständige analytische Technik. Dies ist in erster Linie den umfangreichen Arbeiten von Francis Karasek zu verdanken (Karasek und Denney, 1974, Karasek et al., 1976, Karasek und Kane, 1974). Schon in dieser Zeit zeigte sich, dass sich Stoffklassen, die als chemische Kampfstoffe und Sprengstoffe Anwendung finden, mit Hilfe der IMS schnell und sehr sensitiv nachweisen lassen. Die kommerzielle Einführung von IM-Spektrometern wurde aus diesem Grund sehr extensiv vom Militär gefördert und forciert.

Eine Vielzahl der heute im Einsatz befindlichen IM-Spektrometer wird noch in diesen traditionellen Anwendungsgebieten eingesetzt. Bspw. sind in der Bundesrepublik die ABC-Spürpanzer „Fuchs“ der Bundeswehr mit IM-Spektrometern ausgestattet (Eiceman und Stone, 2004), ebenso die ABC-Wagen der Feuerwehr zur Substanzidentifikation bei Gefahrstoffunfällen. Drogenkontrollen an Flughäfen (sowohl bei der Personen- als auch der Gepäckkontrolle) werden mittels IMS durchgeführt (Cottingham, 2003). Die permanente Überwachung der Innenraumlufte des Berliner Reichstages als auch das Monitoring der Kabinenluft der internationalen Raumstation erfolgt auch durch IMS.

Neben diesen traditionellen Anwendungen wird die IMS auch aktuell für neue Applikationen weiterentwickelt. Dies umfasst zum einen ihre Anwendung als Sensortechnik, wo sie aufgrund ihres Informationsgehaltes und der exzellenten Nachweisgrenzen Vorteile gegenüber anderen Techniken aufweist, zum anderen als schnelle Vortrenntechnik für die Massenspektrometrie.

2.2 Funktionsweise der Ionenmobilitätsspektrometrie

Die IMS ist ein rein physikalisches Messverfahren. Es basiert auf der Messung der Flugzeit von Ionen, welche sich entgegen der Strömungsrichtung eines inerten Gases in einem elektrischen Feld bewegen. Diese Bewegung führt in Verbindung mit ständigen Stößen zwischen Ionen und Inertgas-Molekülen zu konstanten Driftgeschwindigkeiten einer Ionenspezies. Folglich haben Ionen unterschiedlicher Masse und/oder Struktur unterschiedliche Driftzeiten und werden vor dem Auftreffen auf einen Detektor voneinander getrennt (Abbildung 2). Das Verhältnis zwischen Ionengeschwindigkeit (v_D) und der Stärke des elektrischen Feldes (E) beschreibt die Ionenmobilitätskonstante (K_i).

$$K_i = \frac{v_D}{E}$$

Gleichung (1)

Die Trennung der Ionen aufgrund unterschiedlicher Driftgeschwindigkeiten innerhalb einer definierten Wegstrecke wird als IMS bezeichnet. Durch die Normierung der Ionenmobilitätskonstante (K_i) gemäß Gleichung 2 auf Standarddruck ($p_0 = 101,325 \text{ kPa}$) und –temperatur ($T_0 = 273,15 \text{ K}$), ergibt sich die für konstante Experimentalbedingungen stoffspezifische Ionenmobilitätskonstante (K_{i0}).

$$K_{i0} = K_i \cdot \left(\frac{p_1}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T_1} \right) \quad \text{Gleichung (2)}$$

T_1 und p_1 sind die in der Driftröhre herrschende Temperatur und der Druck. Der K_{i0} -Wert ermöglicht somit einen Vergleich zwischen unterschiedlich konstruierten Geräten, sowie Temperaturen und Drücken.

Die theoretische Beschreibung der Ionenmobilitäten erfolgt über die Mason-Schamp-Gleichung (Mason und Schamp, 1958, Revercomb und Mason, 1975).

$$K_i = \left(\frac{3q}{16N} \right) \cdot \left(\frac{2\pi}{\mu kT} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{1+\alpha}{\Omega_D} \right) \quad \text{Gleichung (3)}$$

Darin sind q die Anzahl der Ladungen der Ionen, N die Gasdichte, μ die reduzierte Masse bezogen auf die Ionen und die Driftgasmoleküle, $\mu = \frac{(m_i \times M_G)}{(m_i + M_G)}$, k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und Ω_D der Stoßquerschnitt der Ionen. α ist ein eingeführter Korrekturfaktor bezüglich des Verhältnisses zwischen Ionenmasse und Masse der Driftgasmoleküle, der aber $< 0,02$ ist und somit vernachlässigt werden kann, wenn die Masse der Ionen größer ist als die der Driftgasmoleküle. Die Konsequenz der Mason-Schamp-Gleichung ist, dass Ionenmobilitäten im Wesentlichen durch drei Parameter bestimmt werden. Zum einen sind dies die experimentellen Bedingungen (Druck, Temperatur, Driftgasdichte), die aber mit modernen IM-Spektrometern konstant gehalten werden können. Bezüglich der Eigenschaften der zu untersuchenden Analyten sind dies die Ionenmasse (ausgedrückt durch μ) und der Stoßquerschnitt (Ω_D). Der Stoßquerschnitt der Ionen umfasst dabei die räumliche Ausdehnung als auch deren Ladungsverteilung. Dieser beschreibt folglich die auftretenden Interaktionen zwischen gebildeten Ionen und Driftgasmolekülen.

3 Stand der Technik

Die ursprünglich entwickelten und auch heute am weitesten verbreiteten IM-Spektrometer basieren auf der Messung der Driftzeit. Im letzten Jahrzehnt gab es jedoch weitere Entwicklungsarbeiten mit dem Ziel, die Spektrometer zu miniaturisieren. Klassische Driftröhren lassen sich aber nur bis zu einem gewissen Maß verkleinern, da sonst die Homogenität des elektrischen Feldes nicht mehr

gewährleistet werden kann. Im Ergebnis dieser Arbeiten entstanden neue Prinzipien der Messung von Ionenmobilitäten, die auch heute, wenn auch im eingeschränkten Maße, angewendet werden. Dabei handelt es sich um die DMS (Differential Mobility Spectrometry) bzw. die FAIMS (Field Asymmetric Waveform IMS) und die fluss-basierte IMS (Aspirator IMS). Auch wenn die letztgenannten Methoden nicht Bestandteil dieser Arbeit sind, sollen sie der Vollständigkeit halber im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Generell muss im ersten Schritt jedoch immer die Zufuhr der Probe in das Spektrometer erfolgen. Entweder werden die Proben direkt in das Spektrometer geleitet oder diese sind an geeignete Probenvorbereitungstechniken gekoppelt.

3.1 Einlasssysteme

Sollen gasförmige Proben direkt in das IM-Spektrometer geleitet werden, kann dies zum einen über Kapillareinlässe erfolgen oder über Membranen. Membraneinlässe finden häufig bei handgehaltenen Geräten Anwendung, da diese die IM-Spektrometer vor äußeren Umwelteinflüssen wie Feuchte und Staub schützen. Obwohl dies ein enormer Vorteil für die Langzeitstabilität der Geräte bei Feldmessungen ist, geht es jedoch mit einer erheblichen Verschlechterung der Nachweisgrenzen einher. Zudem haben Analyten mit unterschiedlichen physiko-chemischen Eigenschaften unterschiedliche Permeabilitäten durch die Membranmaterialien, was die Quantifizierung zusätzlich erschwert. Da manche Substanzen nicht permeieren, ist zudem das nachweisbare Substanzspektrum eingeschränkt.

Der Direkteinlass wird über kurze Kapillarstücken realisiert, mit denen das Probegas in unmittelbare Nähe der Ionenquelle geleitet wird. Obwohl wesentlich geringere Konzentrationen detektiert werden können, ist eine Beeinflussung der Spektren durch die äußeren Umweltbedingungen möglich.

In Abhängigkeit des zur Anwendung kommenden Einlasssystems muss bei traditionellen IM-Spektrometern das Flussregime angepasst werden. Das in Abbildung 1a gezeigte bidirektionale Flusssystem kommt hauptsächlich in Kombination mit Membraneinlässen zur Anwendung. Die durch die Membran permeierten neutralen Substanzen werden zunächst pneumatisch in die Ionenquelle transportiert, dort ionisiert und anschließend durch das anliegende elektrische Feld zum Schaltgitter geleitet. Der Probegasstrom und das Driftgas haben also eine entgegengesetzte Flussrichtung. Bei der Anwendung von Direkteinlässen wird in der Regel ein unidirektionales Flussregime angewendet (Abbildung 1b), bei dem der gesamte Gasfluss in einer einheitlichen Richtung von hinten nach vorne strömt. Oftmals wird die Probe zwischen Ionenquelle und Schaltgitter injiziert und mit dem Driftgasstrom in die Ionenquelle geleitet. Es zeigt sich also, dass die IM-Spektrometer entsprechend des verwendeten Einlasses angepasst werden müssen.

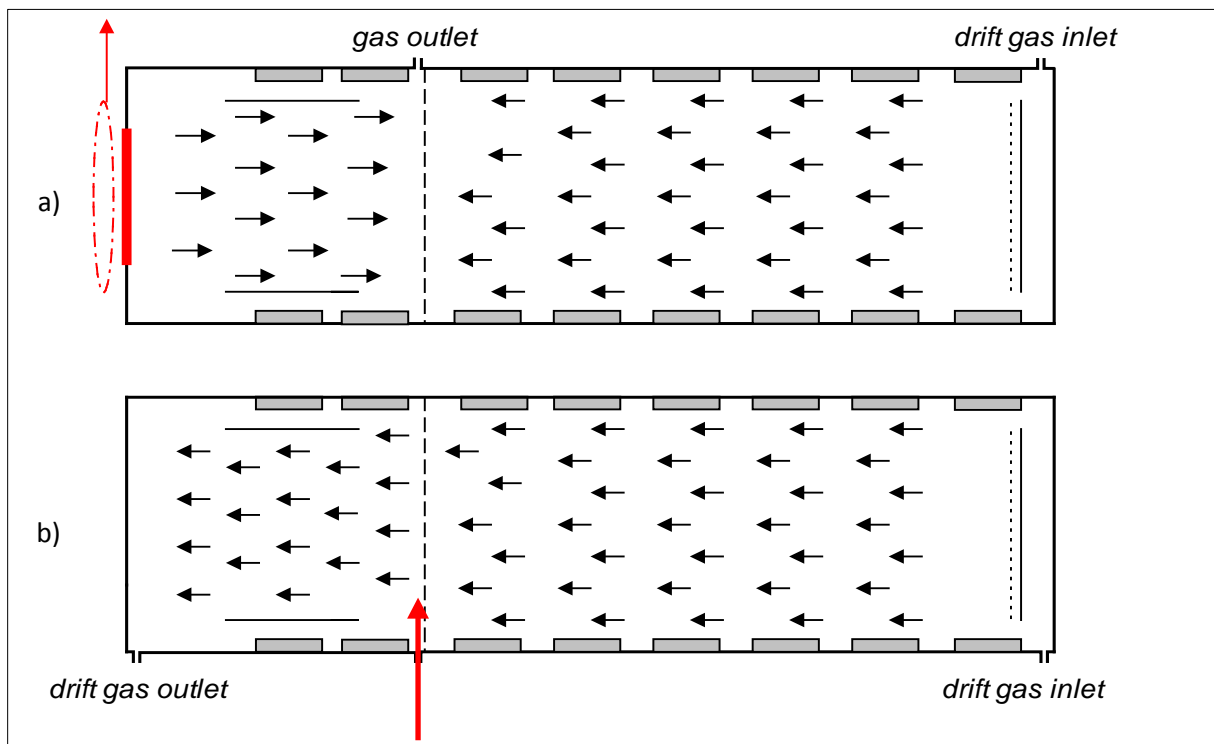


Abbildung 1: a) biddirektionaler Einlass b) unidirektionaler Einlass (Borsdorf und Eiceman, 2006)

Die gezeigten Konfigurationen sind die für tragbare und feldtaugliche IM-Spektrometer entwickelten und angewendeten. Der Vollständigkeit halber sei darauf verwiesen, dass für spezielle Anwendungen zur Untersuchung matrixbeladener und sehr komplexer Proben oder für Analysen im Spurenbereich die IMS mit externen Verfahren gekoppelt wird.

Insbesondere bei der Anwendung der IMS im Bereich der klinischen Diagnostik wird der Analyse eine gaschromatographische Trennung vorgeschaltet (Baumbach, 2009). Die Kapillarsäulen werden dann mit dem direkten Einlass des IM-Spektrometers verbunden. Die Vorteile dieser Kopplung liegen darin, dass die zu erwartenden komplexen Gemische in ihre Einzelsubstanzen aufgetrennt werden können, Feuchtigkeit (z.B. bei der Analyse von Atemluft) durch die Trennsäulen zurückgehalten wird und zur Auswertung detailliertere Informationen in Form einer dreidimensionalen Datenmatrix (Retentionszeit, IM-Spektrum und Intensität) vorliegen. Letzteres erfordert aber einen wesentlich höheren Aufwand an die Datenverarbeitung.

Weiterhin erwähnenswert ist die Ankopplung von Thermo-Desorptions-Einheiten an die IMS. Diese ermöglichen die Nutzung weiterer Anreicherungstechniken, bspw. der Festphasenextraktion, der Festphasenmikroextraktion (Telgheder et al., 2009) oder die Nutzung herkömmlicher Adsorptionsröhrchen. Vorteil dieser Techniken ist, dass bei Vorliegen der Analyten in Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze des IM-Spektrometers die Proben zunächst angereichert bzw. aufkonzentriert werden können. Der Ursprung dieser Entwicklungen liegt

allerdings in der Drogenanalytik an Flughäfen, wo Wischtests an Gepäckstücken oder der Hautoberfläche der Reisenden entnommen werden und die verwendeten Teflonblättchen dann thermodesorbiert werden.

3.2 Konfigurationen von Driftstrecken

3.2.1 Die klassische Driftröhre

Auf Driftröhren basierende IM-Spektrometer sind die am weitesten verbreiteten. Generell bestehen sie aus dem Probeneinlass, der Ionenquelle, dem Ioneneinlassgitter zur Injektion eines Ionenschwarms in die Driftröhre, der Driftröhre selbst und dem Detektor. In nachfolgender Abbildung ist der Aufbau eines IM-Spektrometers dargestellt. Das gesamte Spektrometer arbeitet bei Normaldruck und alle Prozesse finden folglich bei diesem statt.

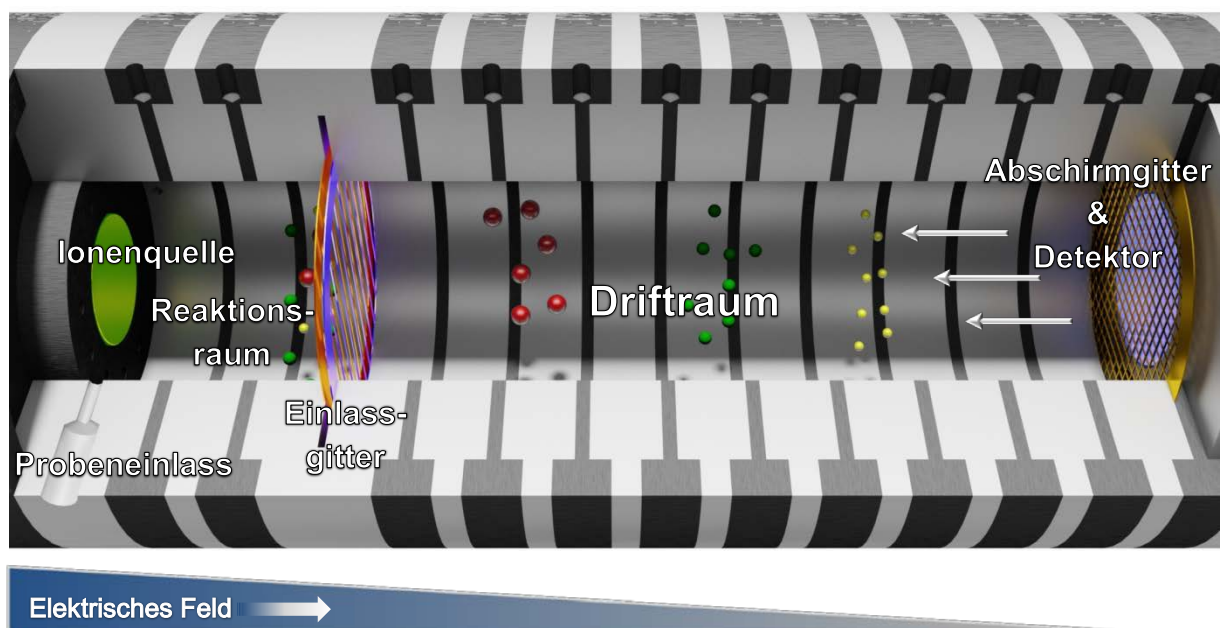


Abbildung 2: Aufbau eines Ionemobilitätspektrometers

Das zu untersuchende Gas gelangt über den Probeneinlass direkt in den Reaktionsraum. Dort werden die Analyt-Moleküle bspw. durch UV- oder beta-Strahlung ionisiert. Die so entstehenden Ionen bewegen sich entlang des Feldgradienten in Richtung des sogenannten Einlassgitters, welches aus zwei einzelnen Gittern besteht. Im geschlossenen, d.h. für die Ionen nicht passierbaren, Zustand besitzen diese beiden Gitter eine Spannungsdifferenz von 50-200 V, wodurch es zu einer Verzerrung des elektrischen Feldes zwischen den Gitterstäben kommt. Die Ionen werden dadurch in ihrer Flugrichtung abgelenkt, so dass diese schließlich mit den Gitterstäben kollidieren und neutralisiert werden. Die Gitteröffnungszeit beträgt 100 – 300 μ s, währenddessen sind die Spannungen beider

Gitter gleich geschaltet und die Ionen gelangen nahezu ungehindert in den Driftraum. In dem dort herrschenden homogenen Feldgradienten von ca. 300 V cm^{-1} fliegen, je nach Polarität des elektrischen Feldes, die positiv oder negativ geladenen Ionen entgegen der Strömungsrichtung eines inerten Driftgases zum Detektor. Dieser befindet sich ca. 1 mm hinter dem sogenannten Abschirmgitter, welches der kapazitiven Entkopplung des Detektors von der sich annähernden Ionenwolke dient. Dadurch werden unerwünschte Peak-Verbreiterungen minimiert und somit die Auflösung des IM-Spektrometers verbessert.

Durch ständige Zusammenstöße mit Inertgas-Molekülen erfolgt eine Trennung der Ionen nicht nur nach ihrer Masse, sondern auch nach ihrer Struktur. Das Ergebnis einer solchen Messung ist ein Ionenmobilitätsspektrum, beispielhaft in Abbildung 3 dargestellt.

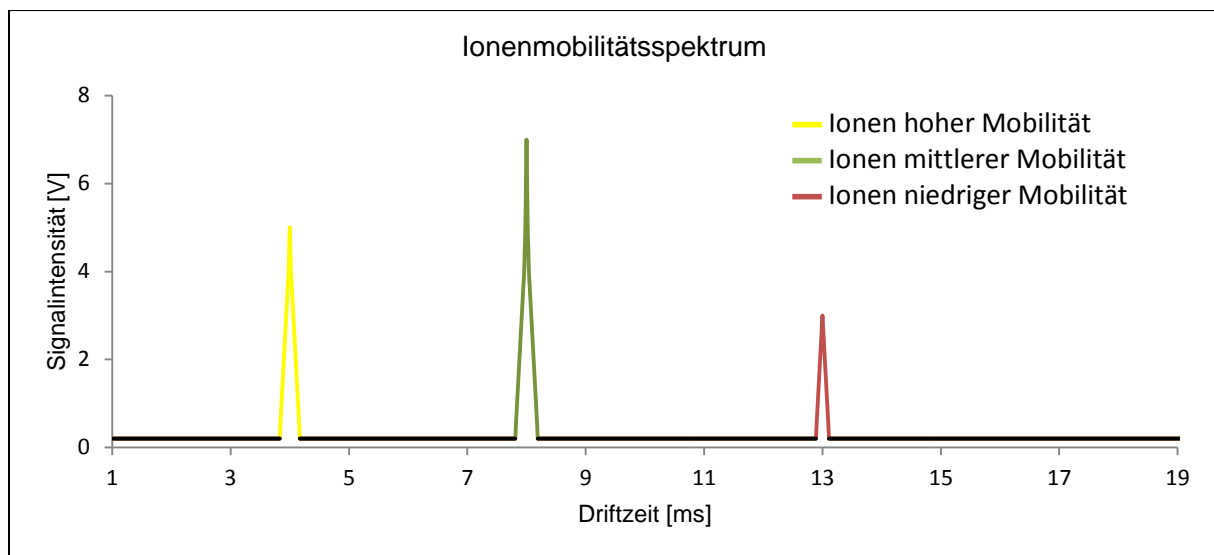


Abbildung 3: Beispiel eines Ionenmobilitätsspektrums

3.2.2 Hochfeldbasierte Driftstrecken

Im Jahr 1993 wurde in einem wissenschaftlichen Artikel (Buryakov et al., 1993) zum erstem Mal über die Messung der Ionenmobilität unter Hochfeldbedingungen berichtet. In den Jahren danach wurde diese Methode unter den Namen Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry (FAIMS) und Differential Mobility Spectrometry (DMS) bekannt. Dabei macht man sich zu Nutze, dass nicht wie bei der klassischen Flugzeit IMS die Mobilität der Ionen konstant bleibt, sondern diese je nach Stärke des elektrischen Feldes verändert wird. Alternierend werden dabei, wie in Abbildung 4 gezeigt, hohe und niedrige Feldstärken angewendet. Die Beschreibung der Mobilität bei Anwendung niedriger Feldstärken erfolgt dabei gemäß den Gleichungen 1 - 3. Der α -Parameter beschreibt die

Abhängigkeit der Mobilität K_i von der Feldstärke E bei Anwendung hoher Feldstärken. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 4 dargestellt.

$$K_i \left(\frac{E}{N} \right) = K_{i0} \left[1 + \alpha_i \left(\frac{E}{N} \right) \right] \quad \text{Gleichung (4)}$$

Die durch den α_i -Parameter beschriebene Abhängigkeit der Ionenmobilität bei Anwendung sehr hoher elektrischer Feldstärken ergibt sich aus zusätzlich ablaufenden Prozessen. Während in der klassischen IMS die Bewegung der Ionen durch Diffusionsprozesse, den Einfluss des elektrischen Feldes, der Gasdichte und durch die Interaktionen zwischen Produkt-Ionen und Driftgasmolekülen beschrieben werden, ist bei sehr hohen Feldstärken mit zusätzlichen Cluster-Decluster-Mechanismen und Deformationsprozessen zu rechnen.

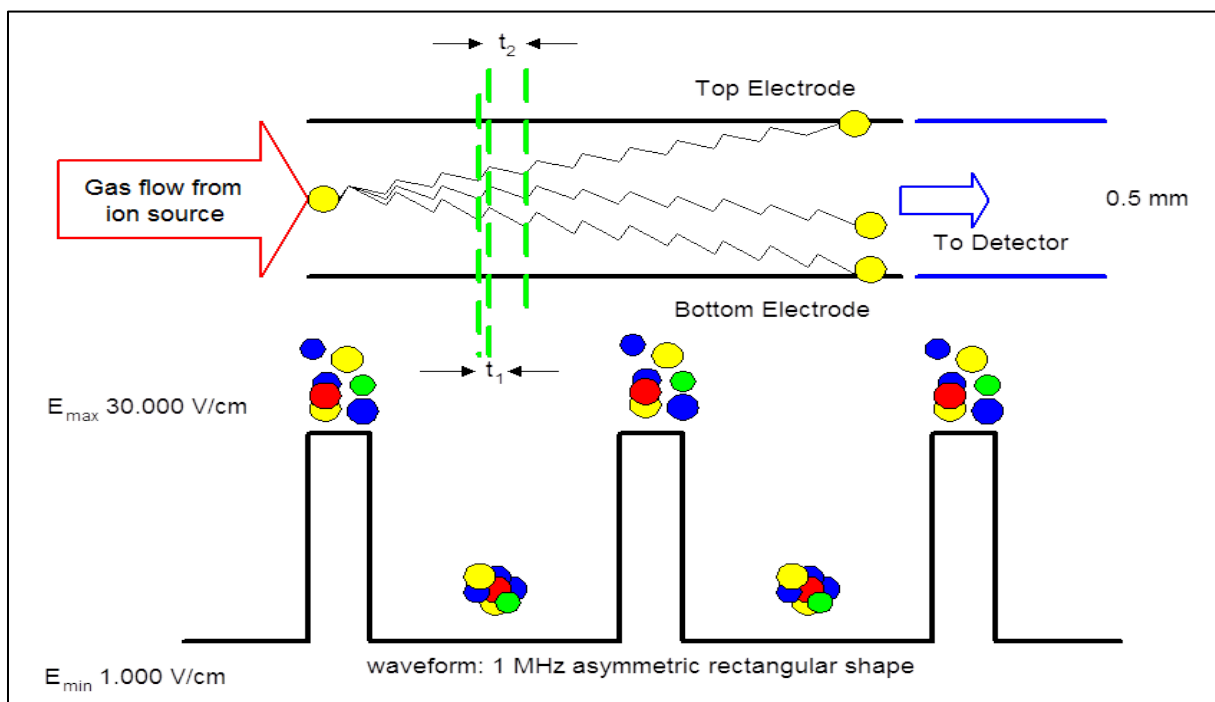


Abbildung 4: Funktionsweise eines differentiellen IMS (Borsdorf et al., 2011)

Bei dieser Technik gelangen die Ionen über das Trägergas in einen Spalt mit leitenden Oberflächen, der entweder aus konzentrischen Zylindern (FAIMS) oder parallel angeordneten Platten (DMS) besteht. Das Anlegen eines asymmetrischen, hochfrequenten, elektrischen Wechselfeldes von mehr als 20 kV cm^{-1} (positiver Amplitude) und -1 kV cm^{-1} (negativer Amplitude) führt dazu, dass Ionen deren Mobilität nicht von der Feldstärke abhängig ist, ungehindert durch den Spalt fliegen und den Detektor erreichen. Im Gegensatz dazu werden Ionen mit einer hochfeldabhängigen Mobilität

während des Fluges durch den Spalt abgelenkt und an der Oberfläche neutralisiert. Um mehrere Ionenspezies während einer Messung zu detektieren, kann dieses hochfrequente Wechselfeld mit einer Gleichspannung (auch Kompensationsspannung genannt) überlagert werden. Mit dem Durchstimmen dieser Gleichspannung bei konstantem Wechselfeld, können die Flugbahnen der Ionen so beeinflusst werden, dass diese zum Detektor gelangen.

Die Funktionsweise eines hochfeldbasierten IM-Spektrometers ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt. Im Gegensatz zur klassischen IMS werden im Diagramm keine Driftzeiten angegeben, sondern die entsprechenden Kompensationsspannungen, bei denen ein Signal erfasst wird.

Zusammenfassend sollen hier noch einmal die Unterschiede zur klassischen Flugzeit-IMS hervorgehoben werden: Die elektrischen Felder sind orthogonal zur Flugrichtung der Ionen angelegt, welche nicht durch das elektrische Feld an sich, sondern pneumatisch mit dem Carriergas-Strom durch die Driftregion transportiert werden. Des Weiteren werden die Ionen kontinuierlich in das Spektrometer geleitet und nicht gepulst. Die angelegten elektrischen Felder sind zeitlich variabel mit z.T. wesentlich höheren Feldstärken.

Der wesentlichste Vorteil dieser Verfahren ist, dass die entsprechende Gerätetechnik verhältnismäßig einfach hergestellt werden kann, da bspw. die Driftregion lediglich aus zwei Bauteilen besteht.

Allerdings haben die bisherigen Arbeiten mit diesen Geräten gezeigt, dass die erhoffte Verbesserung der analytischen Performance nicht realisiert werden konnte, so dass diese Methoden sich nicht als alleinstehende Analysetechnik durchgesetzt haben. Derzeit werden DMS und FAIMS hauptsächlich in Kombination mit der Massenspektrometrie eingesetzt und dienen dort als Ionenfilter zur schnellen Vortrennung komplexer Stoffgemische.

3.2.3 Flussbasierte Driftstrecken

Die flussbasierten Designs, zu denen bspw. das Aspiration IMS (AIMS) gehört, zeichnen sich durch einen einfachen Aufbau aus und lassen sich leicht miniaturisieren. Abbildung 5 zeigt den typischen Aufbau eines modernen AIMS. Der Probegasstrom wird kontinuierlich und laminar zwischen zwei parallel angeordnete Platten geleitet und gelangt zunächst in die Ionisierungsregion (Tuovinen et al., 2001). Dort werden die Probenmolekülen durch Anwendung von radioaktiven Strahlern, wie z.B. Tritium (^3T), Americium (^{241}Am) oder Nickel (^{63}Ni), ionisiert und anschließend in die Driftregion überführt. Darin befinden sich gegenüberstehende Paare von Ablenk- und Detektorelektroden. Die in dem laminaren Gasstrom mitgerissenen Ionen werden durch das ausgebildete elektrische Feld in Richtung der Detektorelektroden gestoßen. Die Mobilität der Ionen wird über den Abstand zwischen der Ioneneinlassöffnung und der Elektrode, auf der die Ionen detektiert werden, bestimmt. Ionen mit

einer großen Mobilität erfahren eine stärkere Ablenkung und werden dadurch von den Detektorelektroden erfasst, die sich näher an der Einlassöffnung befinden im Gegensatz zu Ionen mit einer kleinen Mobilität. Die Flugweite ist abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases und der Stärke des angelegten elektrischen Feldes.

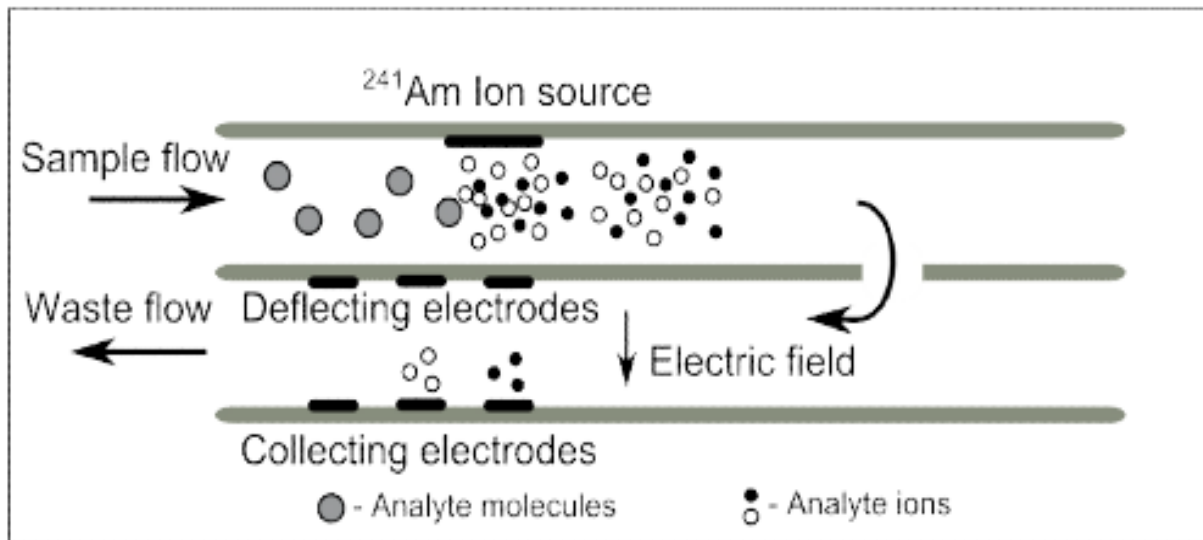


Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines AIMS (Adamov, 2011)

Das Ergebnis der Messung mit einem AIMS ist kein Ionenmobilitätsspektrum, sondern ein Mobilitätshistogramm. Darin ist die Signalintensität gegen die Nummer der Detektorelektroden aufgetragen. Eine Verbesserung des Nachweisvermögens eines AIMS lässt sich über ein durchstimmbares elektrisches Feld und eine höhere Anzahl von Detektorelektroden realisieren.

3.3 Messbedingungen

Kommerziell erhältliche IM-Spektrometer sind hauptsächlich in zwei Ausführungen erhältlich. Zum einen als Gefahrstoffdetektor für den zivilen und militärischen Bereich sowie als Vortrenntechnik in Kombination mit der Massenspektrometrie im Live Science Bereich. Zuletzt genannte können in der Regel nicht separat als Sensortechnik eingesetzt werden, da diese für den Betrieb bei reduzierten Drücken ausgelegt sind. Aufgrund der zu erwartenden Absatzzahlen im militärischen bzw. zivilen Bereich sind die Spektrometer nur teilweise für andere Anwendungen geeignet. Dies gilt insbesondere in zweierlei Hinsicht. Einerseits ist der konstruktive Aufbau fest vorgegeben und lässt keine nachträglichen Adaptionen zu. Andererseits sind auch die Geräteparameter definiert, bspw. werden ^{63}Ni – Ionenquellen verwendet, die keinen zusätzlichen Strombedarf benötigen. Ebenfalls aus energetischen Gründen werden die meisten IM-Spektrometer bei moderaten Temperaturen

betrieben und bestehen folglich aus Werkstoffen, die einen Betrieb bei hohen Temperaturen nicht zulassen. Hinzu kommt, dass für diese Anwendungen stark vereinfachte Benutzeroberflächen der Steuer- und Auswertesoftware zur Verfügung stehen, die weder eine Kontrolle noch die Einstellung der Betriebsparameter zulassen.

Die Notwendigkeit eines modularen, hochtemperaturfähigen IM-Spektrometers in der Arbeitsgruppe Vor-Ort Analytik resultiert aus den Ergebnissen der vorangegangenen Projektarbeit. Aus diesen konnte abgeleitet werden, dass die Anwendung der Hochtemperatur-IMS eine Minimierung des Einflusses von Umgebungsfeuchte auf die Peakintensitäten erwarten lässt. Weiterhin soll dieser experimentelle Prototyp die Grundlage für spätere Arbeiten bilden. Insbesondere ist die Ankopplung einer Elektrospray-Ionisationsquelle geplant, um auch wässrige Proben mit der IMS messen zu können. Aufgrund der dabei ablaufenden Desolvatationsvorgänge sind dafür zwingend Arbeitstemperaturen von über 200 °C erforderlich. Aus diesen Überlegungen resultieren folgende Anforderungen an das zu konstruierende IM-Spektrometer:

- Hochtemperaturfähige und miteinander kompatible Werkstoffe
- Steuerung des Einlassgitters und der angelegten Feldstärke
- Temperaturregelung
- Variable Flussraten des Drift- und Carriergases.

4 Technische Realisierung des Hochtemperatur IM-Spektrometers

4.1 Auswahl hochtemperaturbeständiger Materialien

Es gibt eine Vielzahl von Materialien auf dem Markt, welche bei Temperaturen von über 200°C einsetzbar sind. Die Herausforderung bestand darin, jene zu finden, die ausgasungsfrei und somit für den analytischen Einsatz geeignet sind. Aus diesem Grund musste auf die Verwendung von Kunststoffen als Isolationsmaterialien und Gummidichtungen gänzlich verzichtet werden. Als Ersatz für Kunststoffe wurde eine spanend bearbeitbare Glaskeramik ausgewählt, die auch unter den Namen MACOR® oder VITRONIT® bekannt ist. Mit einer maximalen Arbeitstemperatur von 700°C bietet sie genügend Spielraum, um Experimente durchzuführen, die bei Temperaturen von weit über 200°C stattfinden. Die elektrische Durchschlagsfestigkeit von 12 kV mm⁻¹ macht sie außerdem zu einem idealen elektrischen Isolator. Insgesamt erfüllt sie damit alle Anforderungen und kann zudem mit Dreh- und Fräsmaschinen bearbeitet werden.

Für die Herstellung der Driftringe und allen anderen metallischen Bauteilen wurde der martensitische Chrom-Stahl 1.4028 verwendet. Dieser besitzt einen mittleren Wärmeausdehnungskoeffizienten (im Bereich 100 – 200°C) von $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, welcher dem des VITRONIT® mit $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sehr nahe liegt.

Der Standard-Konstruktions-Edelstahl 1.4301 dagegen hat einen mittleren Wärmeausdehnungskoeffizienten von $16,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, was die Wahrscheinlichkeit von eventuell auftretenden Wärmespannungen und Undichtigkeiten bei höheren Temperaturen gesteigert hätte. Die genaue Kontrolle aller Parameter als auch die Reproduzierbarkeit der Messungen wäre damit gefährdet worden.

Um die Dichtheit aller Gasanschlüsse, die in das IM-Spektrometer führen, zu gewährleisten, fiel die Wahl der Dichtungen auf eine bewährte Technik aus der Gaschromatographie. Anstelle von O-Ringen aus Silikon oder Fluorkarbon-Kautschuk wurden Graphit-Ferrule mit einer maximalen Arbeitstemperatur von 450°C verwendet. Die Driftgas-Zuleitung wurde mit einer Edelstahlkapillare realisiert und die Zuführung des Carriergases mit Hilfe einer unbeschichteten Quarzkapillare .

4.2 Konstruktion

Für eine spätere optimale Funktionsweise des IM-Spektrometers ist nicht nur die Berücksichtigung der zuvor genannten Anforderungen und der zur Verfügung stehenden Materialien ausschlaggebend. Es musste bei der Konstruktion außerdem auf die mechanische Umsetzbarkeit, die Möglichkeit der Einstellung einer laminaren Strömung und die Homogenität des elektrischen Feldes geachtet werden. In enger Zusammenarbeit mit der hausinternen Werkstatt des Helmholtz Zentrum für Umweltforschung gelang es, Limitationen in der Genauigkeit der Herstellung bestimmter Bauteile zu erkennen und nach Alternativen zu suchen. Im Ergebnis konnten alle Fräs- und Dreh- sowie Schweißarbeiten bewerkstelligt werden. Einzig die Anfertigung der Ioneneinlassgitter und des Abschirmgitters ist von Drittfirmen übernommen wurden.

Neue Entwicklungen ermöglichen es Driftröhren herzustellen, welche ein nahezu perfektes homogenes elektrisches Feld ausbilden können. Sie bestehen aus Glas- oder Keramikröhren, die mit einer elektrisch leitenden Tinte beschichtet sind. Da das Verfahren zur Herstellung solcher Driftröhren sehr aufwändig ist und keine nachträglichen Modifikationen der gefertigten Driftröhren durch ihre vorgegebene Länge möglich sind, wurde für die Konstruktion das klassische Design, bestehend aus Drift- und Isolatorringen, festgelegt.

Vor der eigentlichen Konstruktion wurden jedoch eine Reihe von Voruntersuchungen durchgeführt, mit dem Ziel, die Bauteile so auszulegen, dass bezüglich der Homogenität des elektrischen Feldes, der Strömungsverhältnisse und einer vollständigen Ionentransmission optimale Ergebnisse erhalten werden. Diese Voruntersuchungen schlossen die Simulation der Ionentrajektorien und die Auslegung der elektrischen Felder ein, ebenso fluiddynamische Simulationen. Im Ergebnis dieser Vorarbeiten wurde die Geometrie der Bauteile festgelegt sowie die Gaseinlass- und Auslasssysteme konfiguriert,

so dass die eigentliche Konstruktion auf Basis der optimierten Geometrien angegangen wurde. Die folgenden Abschnitte 4.2.1 und 4.2.2 beschreiben diese durchgeführten Voruntersuchungen.

Die grundlegendste Entscheidung für die Konstruktion war es, zunächst die Breite der Drift- und Isolatorringe festzulegen.

4.2.1 Auslegung der elektrostatischen Felder und Simulation der Ionentrajektorien

Aus der IMS Literatur ist bekannt, dass die Geometrie der Drift- und Isolatorringe bzw. deren Verhältnis zueinander, einen wesentlichen Einfluss auf die Homogenität des elektrischen Feldes sowie die Fokussierung der Ionen und deren Transport zum Detektor haben (Liu et al., 2012). Für die Auslegung dieser Geometrien können Computerprogramme, wie z.B. Comsol, Gaussian oder SIMION zu Hilfe genommen werden. Da in der Arbeitsgruppe Vor-Ort-Analytik das Programm SIMION vorhanden ist, wurde die Auslegung des zu konstruierenden IM-Spektrometers damit vorgenommen. SIMION ist ein Programm zur Auslegung von Ionenoptiken. Es bietet die Möglichkeit, Elektroden-Geometrien in einzelnen sogenannten Potenzial-Arrays maßstäblich nachzubilden und diese einer definierten Spannung zuzuordnen. Das Programm berechnet die Feldstärken der ausgebildeten elektrostatischen Felder durch das Lösen der Laplace-Gleichung unter Anwendung einer Finite-Differenzen-Methode. Dies geschieht in der sogenannten Ionen-Optik-Werkbank. Dort können erstellte Elektroden zu komplexen dreidimensionalen Geometrien zusammengefügt und die dazwischen ausgebildeten elektrostatischen Felder bestimmt werden. Auf dieser Grundlage können im nächsten Schritt die Trajektorien geladener Partikel in diesen Feldern berechnet werden. Hierbei wird die an einem Punkt im dreidimensionalen Raum auf einen Partikel wirkende Kraft, die Lorentz-Kraft (F_L), verwendet, um die dort herrschende Beschleunigung des Partikels wie folgt zu ermitteln:

$$F_L = q(E + v \cdot B). \quad \text{Gleichung (5)}$$

Hierbei sind q die Anzahl der Ladungen und v die Geschwindigkeit des Partikels, E die elektrische Feldstärke und B die magnetische Flussdichte. Da in einem IM-Spektrometer keine Magnetfelder vorhanden sind und nur die elektrische Komponente betrachtet wird, kann man die dort wirkende Kraft im weitesten Sinne auch als Coulomb-Kraft (F_C) bezeichnen und es ergibt sich:

$$F_C = q \cdot E \quad \text{Gleichung (6)}$$

Durch Anwenden des zweiten Newtonschen Gesetzes

$$F = m \cdot a \quad \text{Gleichung (7)}$$

wird dann die Beschleunigung (a) des Partikels nach Gleichung 8 bestimmt.

$$a = \frac{q \cdot E}{m} \quad \text{Gleichung (8)}$$

Mit der ermittelten Beschleunigung kann eine Vorhersage über die Geschwindigkeit und Position des Partikels für den nächsten Berechnungsschritt getroffen werden.

SIMION bietet zudem die Möglichkeit durch selbsterstellte Benutzerprogramme in die laufenden Berechnungen innerhalb der Ionen-Optik-Werkbank einzugreifen. Dies ermöglicht es z.B. zeitabhängige Spannungen der Elektroden zu definieren, eine iterative Geometrie-Optimierung (bei komplexen Konstruktionen) durchzuführen oder fluiddynamische Einflüsse zu berücksichtigen.

Liu et al. (Liu et al., 2012) haben in vorangegangenen Arbeiten im Detail untersucht, wie das Verhältnis der Stärke zwischen Drift- und Isolatorringen gestaltet sein muss, um möglichst homogene elektrische Felder in der Driftröhre zu realisieren. Dabei zeigte sich, dass mit dünneren Driftringen bessere Ergebnisse erzielt werden können. Aus einer verbesserten Homogenität des elektrischen Feldes resultiert eine verbesserte Auflösung infolge einer gleichmäßigeren, geradlinigeren Flugbahn der Ionen. Dem sprechen allerdings praktische Belange entgegen, da die elektrische Kontaktierbarkeit der Driftringe eine Mindest-Materialstärke voraussetzt.

Für die Modellierung des IM-Spektrometers wurde eine Gesamtlänge von 10 cm und ein Außendurchmesser von 4 cm festgelegt. Es besteht insgesamt aus 15 Driftringen (DR), 16 Isolatorringen (IR), einer Ionenquelle (Q), dem Ioneneinlassgitter (IE), dem Abschirmgitter (AG) und dem Detektor (D). Die Spannungsdifferenzen zwischen den Elektroden betragen 150 V, um eine in der IMS gängige Feldstärke von 300 V cm^{-1} in der Driftröhre zu erhalten. Da in SIMION, wie gerade beschrieben, die Ionentrajektorien auf Grundlage des Coulombschen Gesetzes berechnet werden und somit nur Gültigkeit im Vakuum besitzen, war es für die Genauigkeit der Berechnungen unbedingt notwendig, eine Gasatmosphäre zu simulieren. Dies konnte mit der Anwendung eines adaptierten Benutzerprogrammes, dem Statistical Diffusion Simulation Collision Model (Appelhans und Dahl, 2005), realisiert werden. Auf die Funktionsweise dieses Benutzerprogrammes wird in dieser Arbeit jedoch nicht genauer eingegangen.

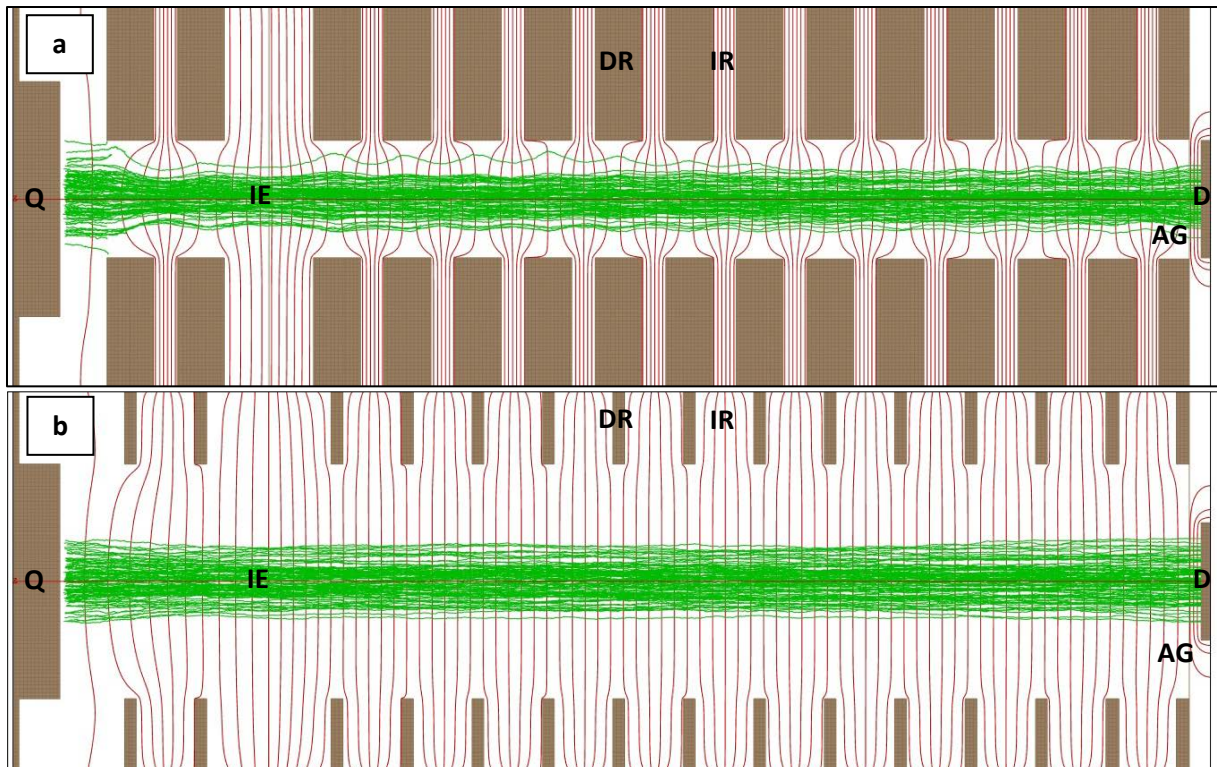


Abbildung 6: Simulation der Ionentrajektorien in Abhängigkeit der Geometrie der Driftröhre

Viele kommerziell erhältliche Geräte sind mit Driftringen ausgestattet, die eine Stärke von 5 mm oder mehr sowie einen kleinen Innendurchmesser von weniger als 1,5 cm aufweisen. Aus diesem Grund wurde im ersten Ansatz (Abbildung 6a) ein Modell erstellt, in dem der Innendurchmesser der Driftröhre 1 cm und die Stärke der einzelnen Driftringe 3 mm beträgt. Die Isolatoren zwischen den Driftringen haben dabei eine Stärke von 2 mm. Es ist sehr gut zu erkennen, dass der geringe Innendurchmesser und die 3 mm starken Driftringe, die Feldlinien (rote Linien) des elektrischen Feldes krümmen und dies wiederum zu wellenförmigen Flugbahnen der Ionen (grüne Linien) führt.

Im Vergleich dazu wurde ein in Anlehnung an Liu et al. (Liu et al., 2012) optimiertes Modell erstellt (Abbildung 6b), bei dem die Stärke der Driftringe 1 mm und die der Isolatorringe 4 mm beträgt. Der Innendurchmesser der Driftröhre wurde außerdem auf 2 cm vergrößert. Alle anderen definierten Parameter wurden konstant gehalten. Wie in Abbildung 6b deutlich zu erkennen ist, führte die Änderung der Geometrien zu der Ausbildung von geradlinigen und homogen verteilten Feldlinien innerhalb der Driftröhre. Damit einhergehend verbesserten sich außerdem die Ionentrajektorien. Im Vergleich zum ersten Modell (Abbildung 6a), in dem die Ionen eher in wellenförmigen Bahnen zu Detektor gelangten, konnten mit dem zweiten Modell (Abbildung 6b) sehr gerade Ionentrajektorien erzeugt werden. Ein Vorteil gleichmäßiger und gerader Flugbahnen der Ionen ist eine höhere Auflösung des IM-Spektrometers. Deutlich wird dies, wenn man die Streuung der Driftzeiten der beiden Modelle miteinander vergleicht. In beiden Simulationen wurden 100 Ionen mit einer molaren Masse von 100 g mol^{-1} und einer einfach positiven Ladung definiert. Der Startpunkt der Ionen war

dabei eine kreisrunde Ebene ($d = 1 \text{ cm}$), die $0,2 \text{ mm}$ vor der Oberfläche der Ionenquelle lokalisiert war. Die Ionen wurden bei jedem Start einer Simulation zufällig in dieser Ebene angeordnet. Für das erste Modell ergab sich eine durchschnittliche Driftzeit der Ionen von $13,07 \text{ ms}$ mit einer Standardabweichung von $0,38 \text{ ms}$ und für das zweite Modell von $12,55 \text{ ms}$ mit $0,088 \text{ ms}$ Standardabweichung.

Es zeigte sich, dass eine optimale Geometrie der Driftröhre die Ausbildung von sehr homogenen elektrischen Feldern ermöglicht. Damit verbunden beschreiben die Ionen wesentlich gleichmäßigere Flugbahnen, die wiederum zu kürzeren Driftzeiten und zu einem verbesserten Auflösungsvermögen des IM-Spektrometers führen.

4.2.2 Fluidodynamische Simulationen

Neben einer möglichst guten Homogenität des elektrischen Feldes ist jedoch für eine optimale Funktionsweise des IM-Spektrometers das Strömungsverhalten und die Verteilung der strömenden Medien (Drift- und Carriergas) ausschlaggebend. Auf Grundlage des in dem CAD-Programm Autodesk Inventor 2014 erstellten Modells, wurden dazu fluiddynamische Untersuchungen angestellt. Diese konnten mit dem ebenfalls von Autodesk angebotenen Programm Simulation CFD 2013 realisiert werden. Dazu wurde das dreidimensionale Modell des Gerätes bzw. einzelne Baugruppen in das Programm importiert und anschließend die entsprechenden Fluidkörper und dazugehörige Randbedingungen, wie Druck, Temperatur und Volumenstrom, definiert.

Die numerische Fluiddynamik ist eine Herangehensweise der Strömungsmechanik, um strömungsmechanische Probleme mit numerischen Methoden iterativ zu lösen. Dazu dienen Modellgleichungen, wie die Navier-Stokes-Gleichungen, Euler-Gleichungen, Bernoulli-Gleichung u.a.. Da es sich bei diesen Modellen meist um partielle Differentialgleichungen handelt und diese nur für wenige praktische Probleme eine analytische Lösung bieten, werden auch hier spezielle Verfahren angewendet, um eine numerische Lösung zu erhalten. In dem Programm Autodesk Simulation CFD 2013 wird dafür die Finite-Elemente-Methode genutzt. Diese basiert auf einer robusten Mathematik und kann für die meisten praktischen Probleme genutzt werden (Schnipke, 1986, White, 1991).

Da das benutzte Programm eher für den Anwendungsbereich konzipiert und das Gebiet der numerischen Fluiddynamik nicht Thema der vorliegenden Arbeit ist, soll an dieser Stelle nicht näher auf die Grundlagen eingegangen werden.

Ziel bei der Konstruktion des Driftgas-Einlasses war es, eine einfache Geometrie zu finden, die das Driftgas gleichmäßig in die Driftröhre einströmen lässt, so dass sich darin schnellstmöglich eine laminare Propfenströmung einstellt und alle Ionen denselben Widerstand erfahren. Aus praktischen Gründen sollte der Anschluss für das Driftgas mit einem seitlich am Gerät angeordneten Stahlrohr

realisiert werden. Dies setzte jedoch voraus, dass im Anschluss das Driftgas so abgelenkt und verteilt wird, dass es gleichmäßig in die Driftröhre einströmt. Dazu wurde eine Geometrie festgelegt, in der das Driftgas zunächst in einen zylindrischen Teil strömt, in dessen Mitte sich ein Kegelstumpf befindet, der zum einen als Prallplatte dient und zum anderen das Driftgas zur Driftröhre führt. Die zylindrische Außenwandung des Einlasses hat einen Durchmesser von 34 mm. Der Kegelstumpf verjüngt sich auf einer Strecke von 14,5 mm in Richtung der Driftröhre von 25 auf 15 mm. Durch das Aufsetzen eines Isolatorrings mit einem Innendurchmesser von 19 mm auf den Driftgas-Einlass (siehe Abbildung 7), entsteht zwischen diesem und dem Ende des Kegelstumpfs ein ringförmiger Spalt mit einer Weite von 2 mm, durch den das Driftgas in die Driftröhre gelangen kann.

Wie bereits erwähnt, wurde das in Autodesk Inventor 2014 erstellte CAD-Modell des Driftgas-Einlasses inklusive einem Teil der Driftröhre in Autodesk Simulation CFD importiert und mit der Funktion Hohlraumfüllung der zu untersuchende Fluidkörper erstellt. Zur Ermittlung des Strömungsprofils wurden dann im nächsten Schritt die Randbedingungen definiert. Dafür genügte es, den Anfang des seitlich angeordneten Stahlrohrs als Einlass und den letzten Driftring als Auslass zu definieren. Am Einlass wurde ein konstanter Volumenstrom von 1000 ml min^{-1} Luft eingestellt und am Auslass ein Überdruck von 0 bar. Damit war gleichzeitig die Strömungsrichtung festgelegt. Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 7 dargestellt. Für eine bessere Darstellung der Verteilung des Strömungsprofils im IM-Spektrometer wurde die zur Simulation genutzte Baugruppe und vier Ergebnisebenen in Autodesk Showcase 2014 kombiniert und somit die Abbildung erstellt.

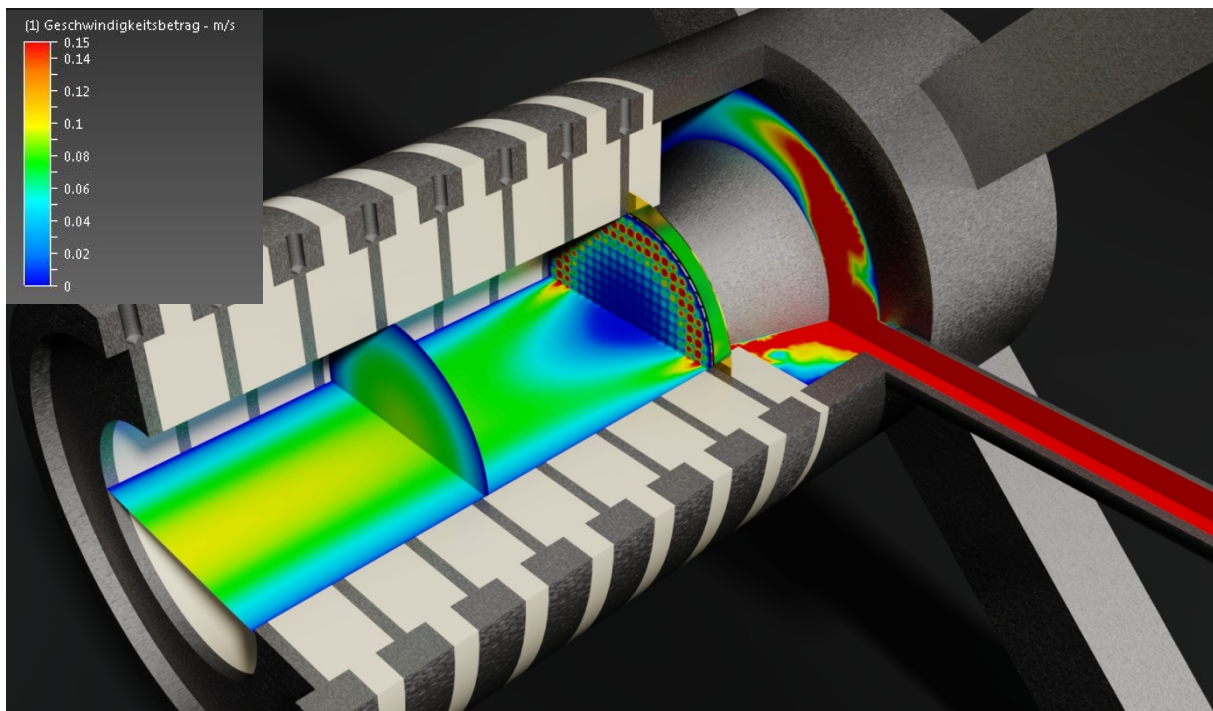


Abbildung 7: Ergebnis der fluiddynamischen Simulation des Driftgas-Einlasses

Mit Hilfe der x-Ebene ist das Strömungsprofil entlang der Driftröhre dargestellt, während durch die drei z-Ebenen der Querschnitt des Strömungsprofils an unterschiedlichen Stellen der Baugruppe beschrieben wird. Die Farben geben dabei die an einem Punkt herrschende Strömungsgeschwindigkeit wieder. Dunkelblau eingefärbt sind Strömungsgeschwindigkeiten von nahezu 0 m s^{-1} und rot sind Strömungsgeschwindigkeiten von über $0,15 \text{ m s}^{-1}$. Da die Strömungsgeschwindigkeiten in den einzelnen Abschnitten der Baugruppe sehr unterschiedlich sind, musste, um auch geringe Änderungen der Strömungsgeschwindigkeiten sichtbar zu machen, die Farbskala auf $0,15 \text{ m s}^{-1}$ begrenzt werden. Mit diesen Einstellungen wird, wie in der Abbildung 7 dargestellt, sehr gut deutlich, dass die gewählte Geometrie des Driftgas-Einlasses die Anforderungen sehr gut erfüllt. Die über das Stahlrohr eingeleitete Luft wird um den Kegelstumpf herum verteilt und strömt über den Spalt am Isolatorring durch das Abschirmgitter in die Driftröhre, wo sich schon nach 1 cm eine Propfenströmung ausbildet. Die mit Hilfe von Gleichung 9 berechnete Reynolds-Zahl von 74 belegt zudem, dass in der Driftröhre ein laminares Strömungsverhalten herrscht.

$$Re = \frac{\bar{w} \cdot d \cdot \rho}{\eta}$$

Gleichung (9)

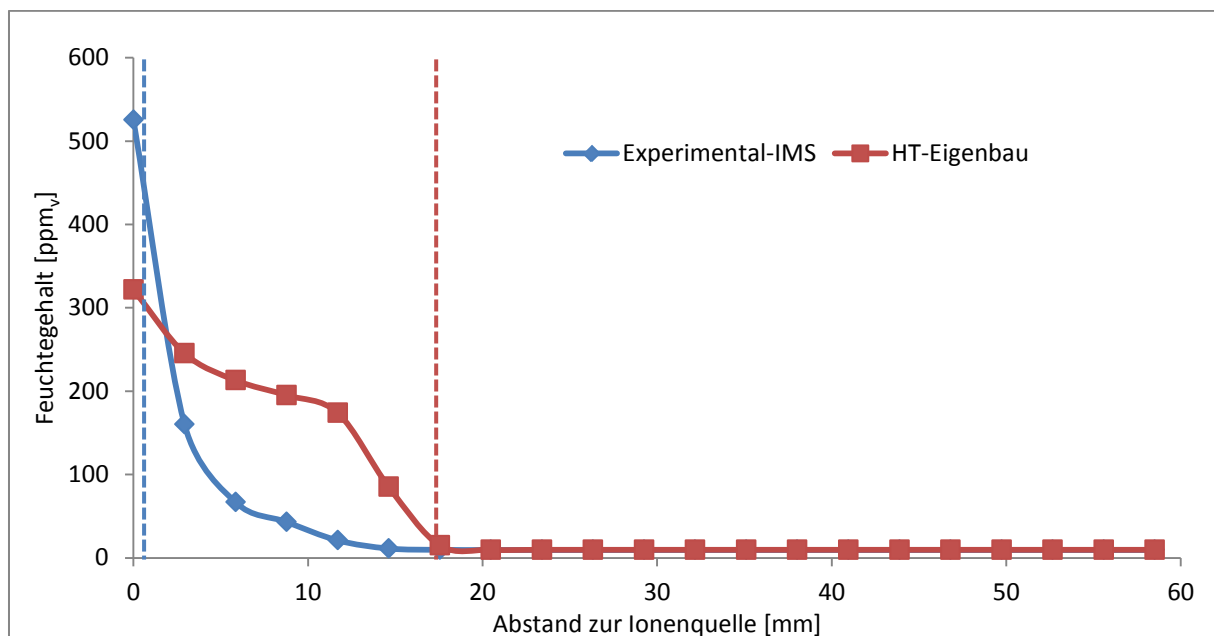


Abbildung 8: Vergleich der Feuchteverteilung in der Driftröhre eines kommerziell erhältlichen IM-Spektrometers und des eigens konstruierten IM-Spektrometers

Wie in der vorangegangenen Projektarbeit wurde auch für das in dieser Arbeit konstruierte IM-Spektrometer die Verteilung der Feuchte innerhalb der Driftröhre untersucht, wenn diese über das Carriergas eingetragen wird. Abbildung 8 zeigt den Vergleich zwischen dem kommerziell erhältlichen IM-Spektrometers welches für die Untersuchungen während der Projektarbeit benutzt wurde und

dem hochtemperaturfähigen IM-Spektrometer, welches im Rahmen der vorliegenden Arbeit konstruiert wurde.

Dargestellt ist der Feuchtegehalt im Zentrum der Driftröhre, beginnend bei der Ionenquelle. Hier ist auch der Feuchtegehalt am größten, da in beiden Fällen das Carriergas unmittelbar über die Oberfläche der Ionenquelle strömt. Die Konzentration ist bei dem kommerziell erhältlichen Gerät größer, da sich der Gas-Auslass des IM-Spektrometers direkt hinter dem Ionen-Einlassgitter befindet und somit keine Verdünnung durch das trockene Driftgas stattfindet, wie es bei dem konstruierten IM-Spektrometer der Fall ist. Die gestrichelten Linien stellen die Position des Ionen-Einlassgitters des jeweiligen Gerätes dar. Hierbei wird eine weitere Verbesserung deutlich. Im Vergleich zu dem kommerziellen Gerät herrscht in der Driftstrecke nur der Feuchtegehalt des Driftgases. Dadurch können weitere beeinflussende Reaktionen, die durch einen erhöhten Feuchtegehalt entstehen, ausgeschlossen werden.

4.2.3 Realisierung

Ionenquelle und Carriergas-Einlass

Diese Baugruppe ist komplex, neben der Halterung für die Ionenquelle und den Carriergas-Einlass muss über dieses Element auch das aus Richtung des Detektors kommende Driftgas abgeführt werden. Da es sich zudem um eine endständige Baugruppe handelt, ist es auch für die Halterung bzw. mechanische Stabilität des gesamten IM-Spektrometers zuständig.

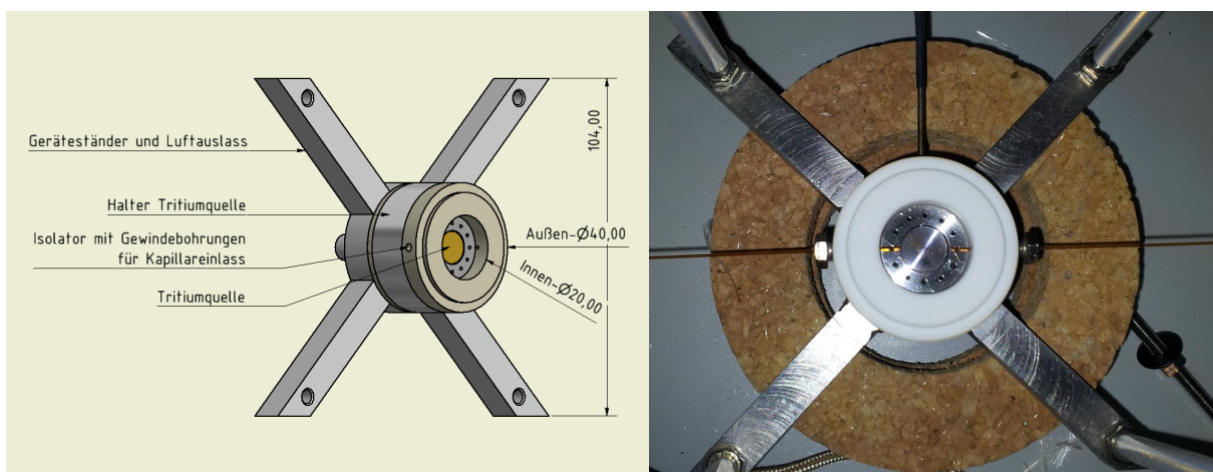


Abbildung 9: Ionenquelle und Carriergas-Einlass

Um die analytische Performance des IM-Spektrometers mit den in der Arbeitsgruppe vorhandenen Spektrometern zu vergleichen, war die Anwendung einer Tritium-Ionenquelle vorgegeben. Die vorhandenen Quellen sind russischen Fabrikates, bei denen das Tritium auf eine planare Elektrode als

10 µm Film aufgebracht ist. Spezielle Technologien ermöglichen es, das Tritium in die Metallstrukturen der Elektrode einzubetten. Tritium ist ebenso wie ⁶³Nickel ein beta-Strahler, so dass die ablaufenden Ionisierungsmechanismen vergleichbar sind. Der Hauptunterschied ist jedoch die geringere Aktivität der Tritium-Quellen. Die Charakteristik von Ionenquellen auf Tritium-Basis im Vergleich zu ⁶³Nickel und ²⁴¹Americium, die ebenfalls bei Ionenquellen in der IMS Anwendung finden, sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 1: Charakteristik verschiedener Ionenquellen

| Chemisches Element | Halbwertszeit [Jahre] | Ionisations-Energie [keV] | Maximale Energie [keV] | Wirkungstiefe [mm] | Ionenpaare [N ₂ /Elektron] |
|-----------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|--------------------|---------------------------------------|
| ⁶³ Ni (β) | 100 | 17 | 67 | 6-15 | ~ 486 |
| ³ H (β) | 12.3 | 5.68 | 18.7 | 3 | ~ 163 |
| ²⁴¹ Am (α) | 432.6 | 1880 | 5640 | 1 | |

Wie alle zur Ionisierung eingesetzten beta-Strahler benötigen Tritium-Quellen keine externe Stromversorgung und sind absolut wartungsfrei. Sie sind zudem klein und somit in die Spektrometer verhältnismäßig einfach zu integrieren. Obwohl aufgrund der geringeren Aktivität die Ausbeute an Ionenpaaren mit Tritium deutlich geringer im Vergleich zu ⁶³Nickel ist, spricht ein wesentlicher praktischer Aspekt für den Einsatz dieser Quellen: Die Ionenquellen liegen mit ihrer Aktivität von 50 MBq weit unterhalb der in Deutschland zulässigen Freigrenze und benötigen deshalb keine Umgangsgenehmigung oder sonstige Zulassung. Spätere Wischttests oder behördliche Kontrollen entfallen auch. Allerdings haben vorangegangene Untersuchungen gezeigt, dass die auftretenden Produkt-Ionen bei Verwendung von Tritium-Quellen vergleichbar mit denen bei ⁶³Ni Ionisierung erhaltenen sind. Auch wenn die Ionisierungsausbeute etwas geringer ausfällt, sind die Nachweisgrenzen für die verschiedenen Analyten größenordnungsmäßig vergleichbar.

Neben diesen praktischen Vorteilen ergibt sich durch die geringere Wirkungstiefe ein konstruktiver Vorteil. Während die ⁶³Ni Quellen in der Regel als Zylinder gefertigt werden, um einen definierten Reaktionsraum zu erhalten und ein Strahlen in die Driftstrecke zu verhindern, können die Tritium-Quellen auf einfache planare Untergründe aufgebracht werden. Die von uns verwendete Quelle ist als planare kreisförmige Metallplatte mit einem Durchmesser von 10 mm ausgeführt.

Dies erfordert allerdings auch eine entsprechende Modifikation der Carriergas-Zufuhr. Nach verschiedenen Voruntersuchungen wurde der in Abbildung 9 gezeigte Einlass realisiert. Es wurden seitlich Anschlüsse für deaktivierte Kapillarsäulen mit einem Innendurchmesser von 0,53 mm und 0,8 mm Außendurchmesser in den ersten Isolatorring zwischen Quellenhalterung und erstem Driftring

eingbracht. Dies ist eine mit Gewinde versehene M3 Bohrung, was die Anwendung von gängigem gaschromatographischen Zubehörs gestattet. So konnten kommerziell erhältliche GC-Fittings benutzt werden, die Gasdichtigkeit wurde durch Graphit-Ferrule gewährleistet.

Zu beachten bei der Anwendung dünner Einlasskapillaren ist, dass die Flussraten sorgfältig optimiert werden müssen. Die erste Konfiguration wurde nur mit einem Kapillaranschluss versehen. Hohe Flussgeschwindigkeiten führen bei engen Durchmessern der Kapillaren zu sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten des Transportgases. Ein Volumenstrom von 50 ml min^{-1} führt am Kapillarauslass schon zu einer Strömungsgeschwindigkeit von $3,7 \text{ m s}^{-1}$. Dies kann dazu führen, dass die Analyten so schnell über die Quellenoberfläche transportiert werden, dass keine Ionisierungsreaktionen stattfinden. Maximale Intensitäten der Produkt-Ionen konnten bei Flussraten zwischen 10 und 20 ml/min nachgewiesen werden. Um dennoch genügend Substanz in das IM-Spektrometer zu transferieren, wurde ein zweiter Einlass geschaffen. Wie in Abbildung 9 zu sehen, sind die Kapillarauslässe unmittelbar an der Oberfläche der Ionenquelle positioniert. Somit sind im Vergleich zu kommerziellen Geräten vergleichbare Flussraten des Carrier-Gases im Bereich von 40 ml/min realisierbar.

Die Gesamtkonstruktion besteht aus dem äußeren Gerüsteständer. Dieser dient gleichzeitig als Auslasssystem für das Driftgas und wurde so konstruiert, dass er als Ständer für das gesamte IM-Spektrometer genutzt werden kann. In dessen Mitte ist der sich verjüngende trichterförmige Gasauslass, der das durch die Bohrungen ringsum der Ionenquelle kommende Abgas über einen Silikonschlauch in die Labor-Abzugsvorrichtung leitet. Zwischen Gerüsteständer und Quellenhalterung befindet sich ein Isolatorring. Auf diesem sitzt die Quellenhalterung. Im äußeren Radius sind hier zwölf Bohrungen zur Ableitung des Abgases (Durchmesser 1 mm) eingelassen. Mittig angeordnet ist eine Aussparung (Durchmesser 12 mm, Tiefe 2,5 mm), in die die Ionenquelle eingesetzt wurde. Auf der Halterung der Ionenquelle sitzt nun der oben beschriebene Isolatorring, der mit den Carriergas-Einlässen versehen ist. Darauf aufbauend folgen abwechselnd zwei Drift- und zwei Isolatorringe. Auf dem letzten Isolatorring sitzt dann das Ioneneinlassgitter. Insgesamt hat der Ionisierungsraum eine Länge von 17,5 mm bei einem Durchmesser von 20 mm. Aufgrund dieser Dimensionen kann eine Wirkung der von der Quelle ausgehenden Elektronenemission in der Driftstrecke ausgeschlossen werden.

Ioneneinlassgitter

Die Einlassgitter stellen für die Auflösung der Messung und Erreichung der Nachweisgrenzen ein wesentliches Bauteil dar. Wie oben beschrieben, wird durch das Gitter ein Ionenschwarm in die Driftröhre überführt. Hier gilt es durch Optimierung der Gitteröffnungszeit eine Balance zwischen beiden Parametern zu finden. Längere Gitteröffnungszeiten bewirken einen höheren Durchsatz von

Ionen, was sich in einer verbesserten Nachweisgrenze widerspiegelt, gehen aber zu Lasten der Auflösung, also dem Trennvermögen zwischen den Produkt-Ionen Peaks. Im Umkehrschluss führen kurze Gitteröffnungszeiten zu einer exzellenten Auflösung, das System wird aber generell unempfindlicher. Aus diesen Effekten resultiert, dass eine Optimierung der Ionengitter für jede Konfiguration an IM-Spektrometern durchzuführen ist, mit dem Ziel, eine gute Auflösung bei hinreichend niedrigen Nachweisgrenzen zu finden.

Bezüglich der grundlegenden Geometrien werden zwei Typen von Einlassgittern unterschieden: Bradbury-Nielsen-Gitter und Tyndall-Gitter. Die grundsätzliche Funktionsweise gleicht sich bei beiden Konfigurationen. Wie in Abbildung 10 zu sehen ist, bestehen die Ionengitter aus einer Reihe parallel angeordneter dünner Drähte. Der übliche Abstand zwischen benachbarten Drähten beträgt ca. 0,5 mm, die Drähte selbst haben einen Durchmesser von 100 bis 200 μm . Wird zwischen benachbarten Drähten eine Spannungsdifferenz von 50 bis 200 V angelegt, ist das Gitter geschlossen. Besitzen die Drähte dieselbe Spannung und sind im Potentialgefälle der Driftringe integriert, ist das Gitter geöffnet und die Ionen können dieses passieren. Bei Bradbury-Nielsen-Gittern sind beide Drahtreihen in einer Ebene angeordnet und an einem nichtleitenden äußeren Rahmen fixiert. An einander angrenzende Gitterstäbe müssen dabei mechanisch und elektrisch voneinander isoliert sein. Bei Tyndall-Gittern werden zwei einzelne Gitter eingesetzt. Die Gitterstäbe sind dabei zueinander versetzt. Der Abstand zwischen beiden Gittern wird über einen Isolatorring realisiert. Obwohl aus der Literatur keine systematischen und vergleichenden Untersuchungen bezüglich der Ionenstrahltransmission durch beide Gittertypen bekannt sind, wird die beste Performance dem Bradbury-Nielsen Design zugesprochen (Tabrizchi und Shamlouei, 2010). Allerdings sind diese durch ihre eindimensionale Anordnung und der Notwendigkeit der Isolation der benachbarten Drähte auf engstem Raum des äußeren Isolators sehr aufwendig in der Herstellung und teuer. Daher werden bei den meisten modular aufgebauten IM-Spektrometern Tyndall-Gitter eingesetzt, auch bei dem hier vorgestellten Versuchsaufbau.

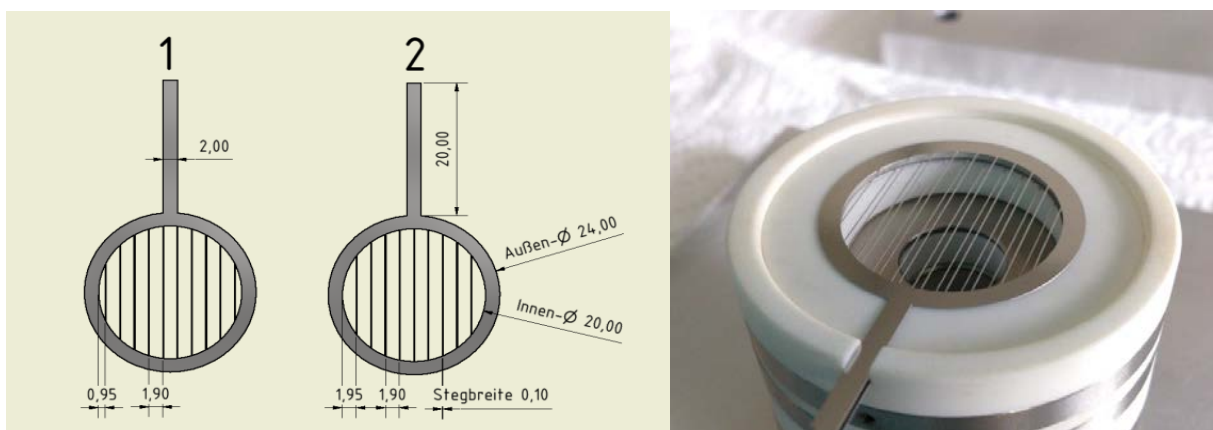


Abbildung 10: Ioneneinlassgitter

Das eingesetzte Design ist in Abbildung 10 gezeigt. Die zwei Gitter, deren Dimensionen ebenfalls Abbildung 10 zu entnehmen sind, wurden durch Mikrowasserstrahlschneiden extern nach den entsprechenden Vorgaben hergestellt. Beide Gitter sind durch einen aus VITRONIT bestehenden Isolatorring voneinander getrennt und ebenfalls durch Isolatorringe von den angrenzenden Driftringen. Der zwischen den Gittern befindliche Isolator hat eine Dicke von 0,5 mm, die äußeren Isolatorringe entsprechen den standardmäßig eingesetzten (siehe folgenden Abschnitt)

Driftringe und Isolatorringe

Die Ergebnisse der oben beschriebenen Simulation ergaben optimale Bedingungen, wenn die Stärke der Driftringe im Bereich von 1 mm ist und die Driftstrecke einem Durchmesser von 20 mm hat. Davon ausgehend bestand die Aufgabe nun in der konstruktiven Umsetzung, wobei folgende Gesichtspunkte berücksichtigt werden mussten:

- Anwendung möglichst dünner Driftringe
- Anschlussfähigkeit für die elektrischen Komponenten
- Erreichen der notwendigen mechanischen Stabilität
- Gasdichtigkeit.

Diese Anforderungen und die durchgeführten Voruntersuchungen führten zu dem in Abbildung 11 gezeigten Lösungsansatz. Drift- und Isolatorringe wurden so konstruiert, dass sich zwischen beiden ein Verhältnis in deren Stärke von 1:4 im Inneren der Driftröhre ergab. Um den elektrischen Anschluss zu gewährleisten bestehen die Driftringe aus einem äußeren Rand mit einer Stärke von 4 mm. Dies gestattet das Einbringen einer M 1,5 Gewindebohrung, in denen die Verbinder zu den Widerständen eingeschraubt werden können. In Richtung Innendurchmesser reduziert sich nach 3 mm die Materialstärke von 4 auf 1 mm. Der Außendurchmesser eines Driftringes ist 40 mm. Die Isolatorringe sind entsprechend spiegelverkehrt. Somit ergibt sich eine Auflagefläche von 31,4 mm² zwischen Drift- und Isolatorringen. Durch die eingearbeitete Kante können die Ringe sehr exakt zentriert werden und der Zusammenbau lässt sich einfach gestalten. Zudem wird die mechanische Stabilität der gesamten Driftröhre gewährleistet. Ein weiterer Vorteil dieses Designs ist, dass durch diese große Auflagefläche das System gasdicht ist. Spätere praktische Versuche haben bestätigt, dass bei Normaldruck kein Entweichen der Gase nachgewiesen werden kann.

Als Material wurde für die Driftringe der Edelstahl 1.4028 verwendet, die Isolatoren sind aus VITRONIT®.

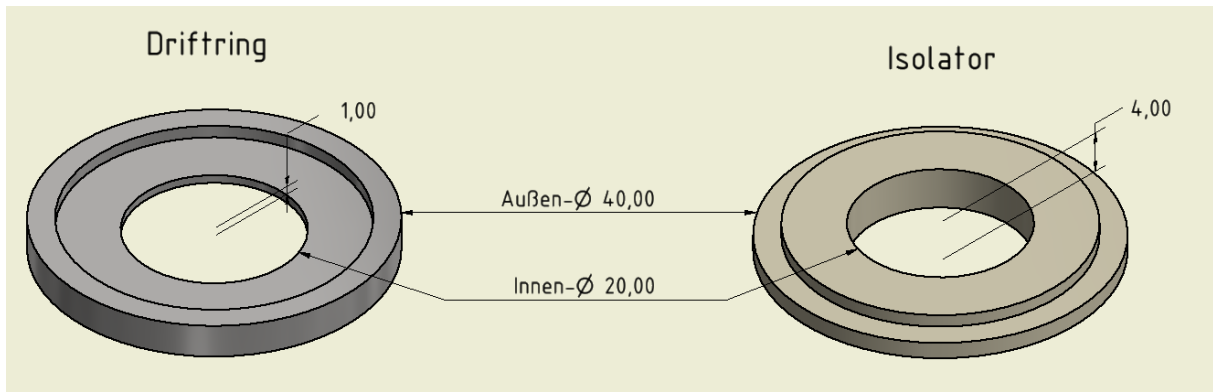


Abbildung 11: Drift- und Isolatorringe

Abschirmgitter

Das in Abbildung 12 gezeigte Abschirmgitter, welches üblicherweise ca. 1 mm vor dem Detektor befestigt wird und mit einer Potentialdifferenz von ca. 50 V zum Detektor beaufschlagt ist, besteht aus Edelstahl und wurde durch Mikrowasserstrahl-Schneiden hergestellt.

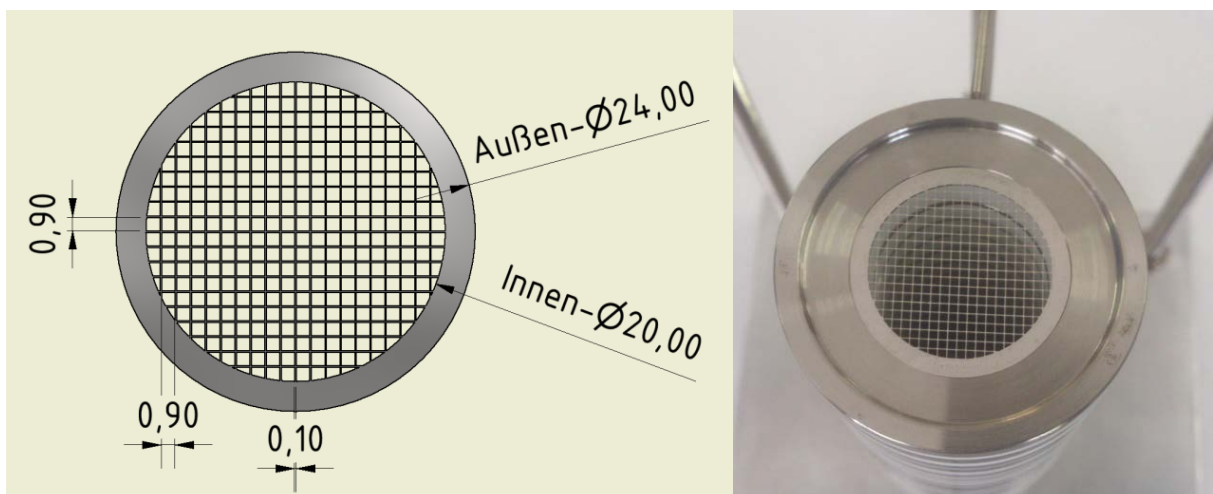


Abbildung 12: Abschirmgitter

Es dient der kapazitiven Entkopplung des Detektors. Dies bedeutet, wenn sich Ladungsträger durch die Driftröhre dem Detektor nähern, haben diese erst einen Einfluss auf Detektor, wenn sie das Abschirmgitter passiert haben. Dies ist notwendig, um einer Peakverbreiterung entgegenzuwirken. Das Abschirmgitter ist in einer 0,1 mm tiefen Aussparung in dem letzten Driftring zentriert, der Abstand zum Detektor beträgt 1 mm.

Driftgaseinlass und Detektor

Das endständige System umfasst bezüglich der Funktionalität des IMS den Driftgaseinlass, der im Hinblick auf eine homogene Verteilung des Gasflusses in der Driftröhre optimiert werden muss, sowie die Detektoreinheit. Diese besteht aus dem Detektor sowie einer geeigneten Verbindung zum Verstärker. Beide Elemente müssen von dem umgebenden Detektorhalter isoliert sein, der wiederum geerdet ist, was zur Abschirmung des Detektors dient. In Analogie zum Quellenhalter ist dieses Bauteil ebenso für die mechanische Stabilität und die Standfestigkeit des IM-Spektrometers verantwortlich.

Der Standfuß hat dabei dieselbe Form wie der für die Quellenhalterung und ist mit äquivalenten Bohrungen versehen. So können beide Bauteile mit vier Gewindestangen fest verbunden werden. Auf diese Weise ist zusammen mit der vorgegebenen Geometrie der Drift- und Isolatorringe eine ausreichende mechanische Stabilität des Gesamtsystems gegeben. Zur zusätzlichen Sicherheit sind die Gewindestangen jeweils unterbrochen und mit nichtleitenden Polyetheretherketon-Verbindungsstücken voneinander elektrisch getrennt bzw. mechanisch verbunden. Da an der Ionenquelle je nach eingestelltem Feldgradienten bis zu 4000 V angelegt werden und der Detektorhalter geerdet ist, muss diese zusätzliche elektrische Trennung vorhanden sein, um Kurzschlüsse zu vermeiden.

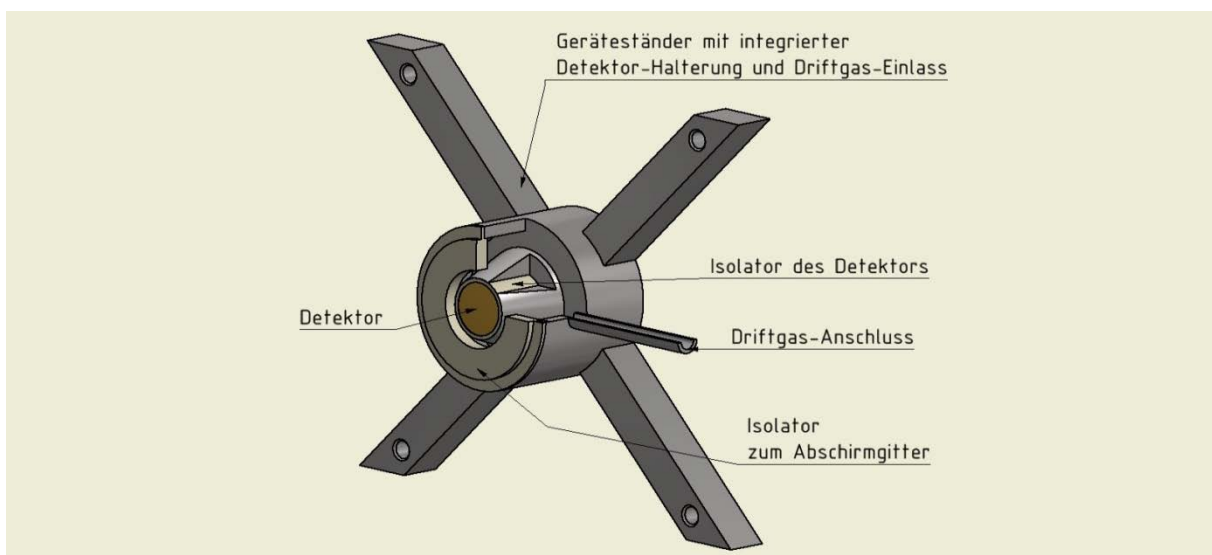


Abbildung 13: Einheit aus Driftgas-Einlass und Detektor

Die Konstruktion des Driftgaseinlasses erfolgte auf Basis der in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen fluiddynamischen Simulationen. Der Detektor selbst besteht aus einer Edelstahlscheibe mit einem Durchmesser von 13 mm an deren hinterem Ende eine Gewindestange angebracht ist, die zum einen den Detektor haltet und zum anderen die Verbindung zum Verstärker herstellt. Der Detektor selbst sitzt wiederum, wie in Abbildung 13 gezeigt, in einer zylindrischen aus VITRONIT® bestehenden Isolatoreinheit. Diese dient der elektrischen Trennung des Detektors. Diese Einheit ist in einen Konus eingelassen. Der letzte auf dem Detektor aufsitzende Isolatorring hat im Vergleich zu den anderen Isolatorringen einen mit 19 mm etwas verengten Durchmesser. Dadurch ergibt sich zwischen dem Isolator und dem Konus des Geräteständers ein Spalt von 2 mm, der ein optimales Einströmen des Driftgases in die Driftröhre gestattet.

An der Rückseite des Detektors ist eine M2 Gewindestange angebracht, mit deren Hilfe der Detektor in das Isolatorgehäuse eingeschraubt wird. Nach 27 mm verjüngt sich der Gewindestab auf 1 mm und dient somit als Pin in einer SMA-Buchse, an die sehr einfach ein Verstärker angeschlossen werden kann. Diese gesamte Konstruktion macht eine zusätzliche Schirmung bspw. mit Kupferfolie überflüssig.

Der Geräteständer selbst ist aus Edelstahl hergestellt, um eine effektive Abschirmung des Detektors von elektromagnetischen Einflüssen zu gewährleisten.

Gerät

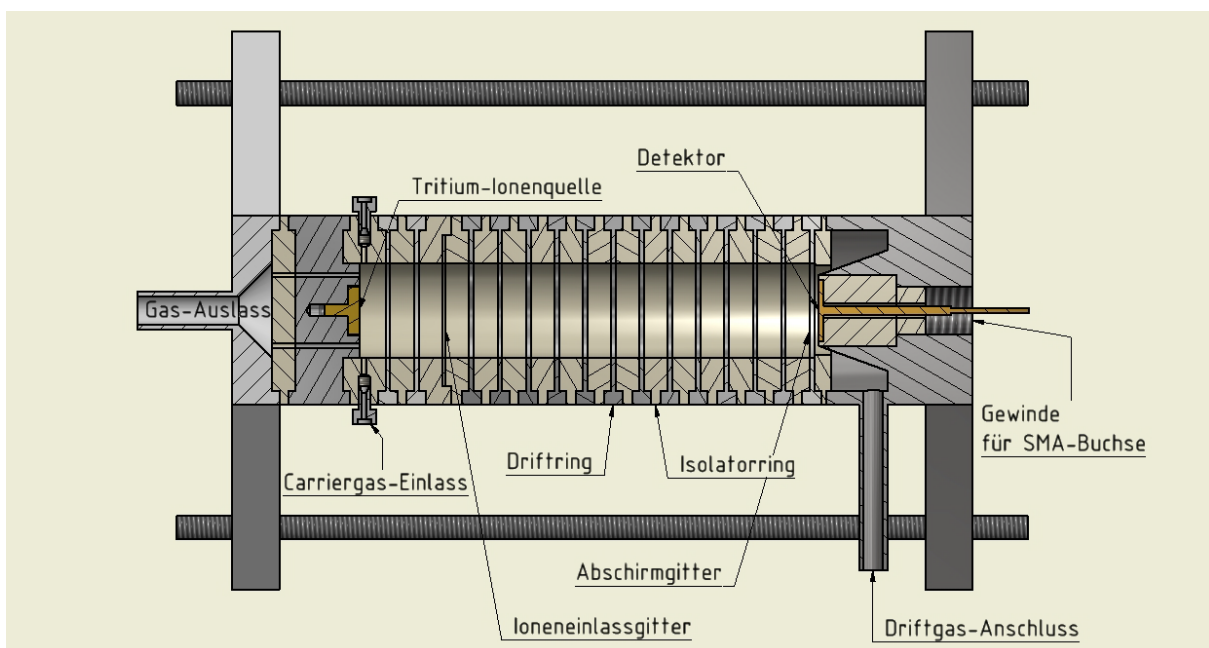


Abbildung 14: Halbschnitt des IM-Spektrometers

Aus den in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Baugruppen wurde das IM-Spektrometer zusammengesetzt. Das Gerät ist in Abbildung 14 als Halbschnitt zu sehen.

Das Gesamtsystem hat aufgrund der Konstruktion der Drift- und Isolatorringe sowie der endständigen Baugruppen (Driftgas- Ein- und Auslass), die gleichzeitig als Halterungen für die verbindenden Gewindestangen dienen, eine ausreichende mechanische Stabilität. Dies ermöglicht auch den problemlosen Transport. Durch das Eintauchen des Gerätes in ein Wasserbad bei gleichzeitigem Gasdurchlauf hat gezeigt, dass das System auch gasdicht ist, insofern kein Überdruck angelegt wird. Letzteres bestätigte sich auch bei einem Vergleich des eingelassenen Driftgasflusses und dem am Ausgang gemessenen. Auch hier waren keine signifikanten Unterschiede nachweisbar.

Die Funktionen der einzelnen Baugruppen wurden bereits beschrieben. Daher sollen an dieser Stelle die mechanischen Charakteristika des Gerätes noch einmal zusammengefasst werden.

Tabelle 2: Charakteristiken des IM-Spektrometers

| | |
|------------------------------|---------|
| Länge der Ionisierungsregion | 17,5 mm |
| Länge der Driftregion | 79 mm |
| Anzahl der Driftringe | 15 |
| Anzahl der Isolatorringe | 17 |
| Innendurchmesser | 20 mm |

4.2.4 Auslegung der Elektronik

Für den Betrieb des IM-Spektrometers mussten im Vorfeld verschiedene elektronische Baugruppen und Geräte ausgelegt und beschafft werden, auf die im Folgenden eingegangen werden soll. Für das Anlegen eines elektrischen Feldgradienten entlang der Driftröhre, wurde zunächst eine regelbare Hochspannungsversorgung gesucht die genügend Spannung liefert um auch in späteren Arbeiten, wie dem Ankoppeln einer Elektrospray-Ionisationsquelle genutzt werden zu können. Die dann nötige Spannung beträgt, je nach Konstruktion, ca. 10 kV. Aus diesem Grund ist die Wahl auf das 2-Kanal Hochspannungsnetzteil TCP 150604n der Firma hivolt gefallen (hivolt GmbH & Co. KG, Hamburg, Deutschland). An diesem Gerät kann an beiden Kanälen eine Spannung von 15 kV mit einem Strom von 0,6 mA produziert werden. Mit der Länge der Driftröhre von 9,72 cm und einem elektrischen Feldgradienten von 300 V cm^{-1} ergibt sich eine benötigte Spannung von 2,9 kV die mindestens notwendig ist, um das IM-Spektrometer in Betrieb zu nehmen. Diese Spannung wird dann ausgehend von der Ionenquelle über Kohleschicht-Widerstände von $1 \text{ M}\Omega$ (Uniohm, Taipei, Taiwan) von Driftring zu Driftring verteilt. Die Widerstände bewirken dabei eine Spannungsdifferenz von 150 V zwischen den Driftringen. Bei einem Abstand von 5 mm entspricht dies einem Feldgradienten von 300 V cm^{-1} .

Für die Steuerung des Ioneneinlassgitters musste eine Schaltung konstruiert werden, die eine zügige Öffnung des Ioneneinlass-Gitters im μs -Bereich erlaubt. Wie bereits beschrieben geschieht das Öffnen dadurch, dass beide Gitter für einen kurzen Moment dieselbe Spannung besitzen und die Ionen aufgrund des homogenen Feldes in die Driftregion gelangen. Diese Funktion wird mit Hilfe eines Optokopplers realisiert. Während der Strom im geschlossenen Zustand des Ioneneinlass-Gitters über einen regelbaren Trimm-Widerstand (Bourns Inc., Riverside, California, USA) fließt, wird mit dem Optokoppler dieser Widerstand für einen kurzen Moment überbrückt und beide Gitter haben dieselbe Spannung. Der Optokoppler wird dabei extern von einem Funktionsgenerator Agilent 33522A (Agilent Technologies Deutschland GmbH, Böblingen, Deutschland) gesteuert, der im Abstand von 20 ms ein Signal ausgibt, welches den Optokoppler durchschalten lässt.

Um eine störungsfreie Detektion des in die Driftröhre eingelassenen Ionenschwarms zu gewährleisten, wurde zwischen dem Abschirmgitter und dem Detektor ein Trimm-Widerstand und ein Kondensator parallelgeschaltet. Der Widerstand sorgt für die Spannungsdifferenz und der Kondensator wirkt als Frequenzfilter, um Störfrequenzen aus der Umgebung zu unterdrücken. Bei dem konstruierten IM-Spektrometer wurde ein Keramikkondensator (Murata Manufacturing Co., Ltd., Kyoto, Japan) mit einer Kapazität von 470 nF und einer Nennspannung von 250 V_{dc} verwendet.

Die in der Detektorplatte einschlagenden Ionen werden dort neutralisiert und geben ihre Ladung an diese ab. Dadurch wird ein Stromfluss induziert, welcher gemessen werden kann. Da es sich bei diesem Stromfluss um nur wenige nA handelt, wurde an den Detektor ein Transimpedanzverstärker (STEP – Sensortechnik und Elektronik Pockau GmbH, Pockau, Deutschland) angeschlossen. Dieser ist im Grunde genommen ein Strom-Spannungs-Wandler, welcher den durch die Ionen erzeugten Eingangsstrom in eine verstärkte und mit einem Oszilloskop messbare Ausgangsspannung umwandelt. Für die Erfassung der Messergebnisse wurde ein Oszilloskop DSO6052A (Agilent Technologies Deutschland GmbH, Böblingen, Deutschland) verwendet.

Für ein gleichmäßiges Beheizen des IM-Spektrometers kam eine 4,3 m lange Heizschnur (Hillesheim GmbH, Waghäusel, Deutschland) zum Einsatz. Diese kann bis zu 450 °C geheizt werden und bietet mit einer entsprechenden Stromversorgung eine Leistung von 475 W. In den durchgeführten Arbeiten wurde ein Gleichstrom-Labornetzteil EA-PS 2084-10B (Elektro-Automatik GmbH & Co. KG, Viersen, Deutschland) mit einer Leistung von 320 W verwendet. Die Heizschnur wurde um die Driftröhre sowie den Driftgaseinlass gewickelt. Dadurch konnte eine homogene Temperaturverteilung im Inneren des Spektrometers gewährleistet werden. Die Messung der Temperatur wurde mit einem Digitalmultimeter Extech EX520 und dem dazugehörigen Temperaturfühler Extech TP873 (Extech Instruments Corp., Nashua, New Hampshire, USA) durchgeführt.

5 Optimierung der Geräteparameter

Ungeachtet der theoretischen Grundlagen erfordert jedes Gerät eine experimentelle Optimierung der Betriebsparameter. Dies resultiert aus den für die Spektrometer charakteristischen Dimensionen der Hardware und den sich daraus ergebenden speziellen Verläufen des elektrischen Feldes. Grundlegende Parameter, wie der zu verwendende Feldgradient (und damit die anzulegende Spannung), sind durch die Simulation vorgegeben. Aber andere Parameter, wie die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Einlassgittern, die Gitteröffnungszeit selbst sowie die Spannung zwischen Abschirmgitter und Detektor erfordern aus den oben genannten Gründen eine experimentelle Optimierung. Diese war folglich auch für das konstruierte Gerät erforderlich. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen zusammengefasst.

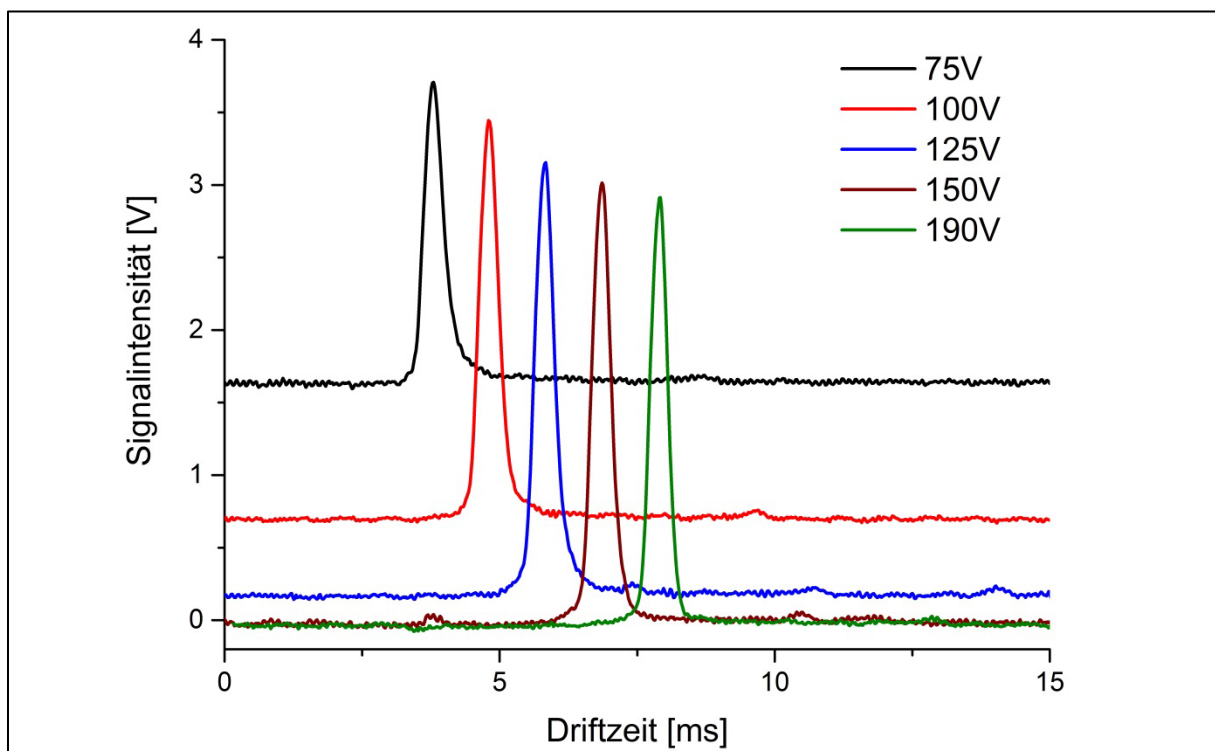


Abbildung 15: Einfluss der Spannungsdifferenz zwischen den beiden Gittern des Ioneneinlasses (zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Driftzeiten der Spektren verschoben, jedoch nicht die Intensitäten)

Der Einfluss der Spannungsdifferenz zwischen den beiden einzelnen Gittern des Tyndall-Gitters (Abbildung 15) zeigt, dass sowohl die Höhe der Basislinie als auch in dieser Folge die Peakintensitäten beeinflusst werden. Im geöffneten Zustand sind beide Gitter in das Potentialgefälle der Driftstrecke integriert. Die im geschlossenen Zustand realisierte Spannungsdifferenz entscheidet darüber, ob das Gitter „vollständig“ geschlossen ist oder immer noch Ionen passieren können (Tadjimukhamedov et al., 2009). Beim Anlegen von 75 V Spannungsdifferenz zeigt sich eine signifikant erhöhte Basislinie,

folglich ist die Peakhöhe wesentlich geringer. Des Weiteren ist ein deutliches Tailing des Reaktant-Ionen-Peaks hin zu höheren Driftzeiten zu erkennen. Mit zunehmender Spannungsdifferenz verringert sich die Höhe der Basislinie deutlich und die Peaks werden schärfer bzw. symmetrischer. Das hier vorgestellte IM-Spektrometer zeigt bei Spannungsdifferenzen ab 150 V eine optimale Performance.

Der Effekt der Gitteröffnungszeit auf die resultierenden IM-Spektren ist Abbildung 16 zu entnehmen. Die Gitteröffnungszeit ist ein wesentlicher zu optimierender Parameter, da eine gute Balance zwischen analytischer Performance und Nachweisvermögen gefunden werden muss. Eine längere Öffnungszeit bedeutet, dass mehr Ionen, also eine größere Ionenwolke, in den Driftraum überführt werden. Folglich können auch mehr Ionen den Detektor erreichen und das Nachweisvermögen des IM-Spektrometers wird mit längerer Gitteröffnungszeit verbessert. Der Nachteil ist allerdings, dass die den Detektor erreichenden Ionenwolken breiter sind, was im Umkehrschluss zu einer verschlechterten Auflösung führt. Dies ist auch Abbildung 16 gut zu erkennen.

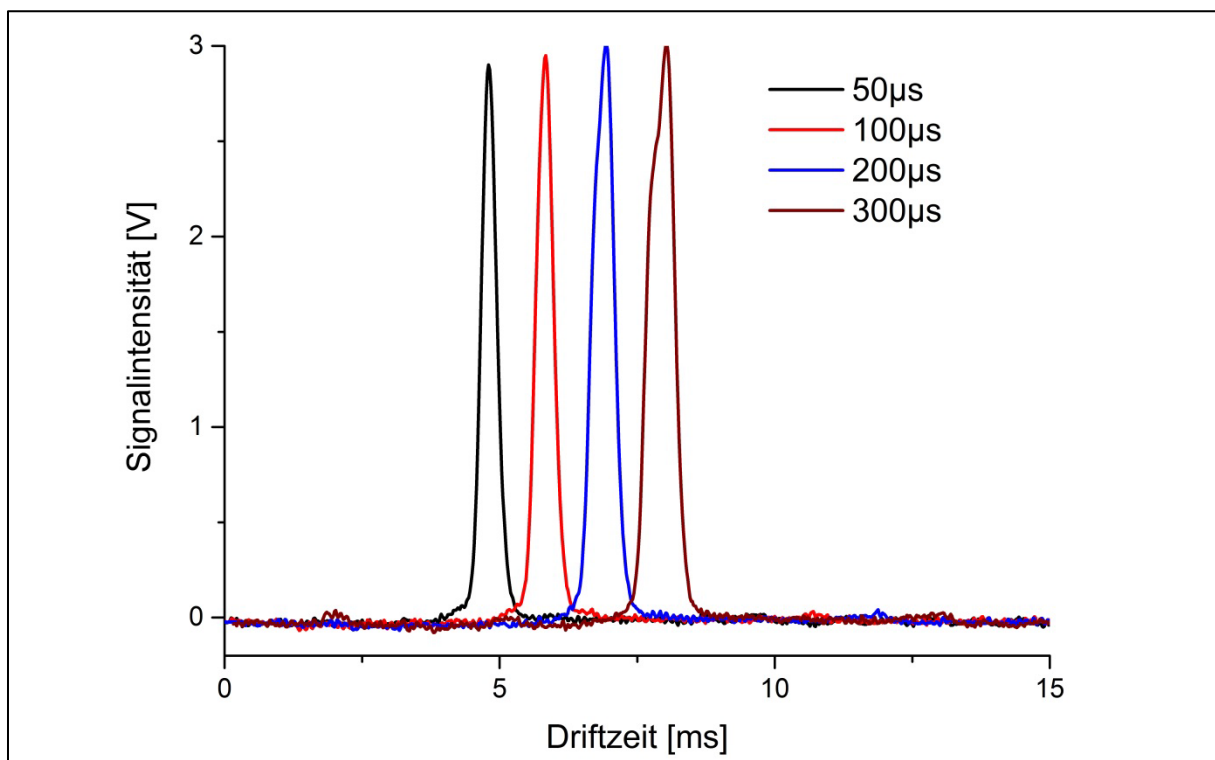


Abbildung 16: Einfluss der Gitteröffnungszeit

Öffnungszeiten von 300 μs führen bei unserem Versuchsaufbau zu wesentlich breiteren Peaks, deren Peakfläche entsprechend größer ist. Verringerte Gitteröffnungszeiten ergeben wesentlich schärfere und symmetrischere Peaks mit einer geringeren Basisbreite. Dies bringt wesentliche Verbesserungen im Auflösungsvermögen mit sich. Allerdings führt dies auch zu kleineren Peakflächen. Für das hier

vorgestellte Gerät erweisen sich Gitteröffnungszeiten bis 100 μs als optimal. Eine gute Auflösung ist für die Einsatzzwecke des Spektrometers als primärer Parameter anzusehen. Dies resultiert aus folgenden Überlegungen: Die detektierbaren Driftzeiten ergeben sich aus der Mobilität und somit aus Masse und Struktur der gebildeten Ionen (vgl. Mason-Schamp-Gleichung (3)). Während bspw. in der Flugzeit-Massen-Spektrometrie die Flugzeit nur von einem Parameter, der Masse des Ions, abhängig ist und eine direkte Korrelation zwischen Ionenmasse und Flugzeit hergestellt werden kann, ist dies bei der IMS nicht möglich. Struktur und Ionenmasse können gegensätzliche Einflüsse auf die Ionenmobilität haben. Praktisch bedeutet dies, dass die Driftzeiten von wesentlich mehr unterschiedlichen Verbindungen belegt werden können, als es bei nur einer Einflussgröße der Fall ist. Daher ist es das Bestreben, die Driftzeiten so exakt wie möglich zu bestimmen, was aber nur durch eine möglichst hohe Auflösung erreicht wird.

Die Spannungsdifferenz zwischen Abschirmgitter und Detektor erfordert ebenfalls eine Optimierung. Es gilt eine ausreichend hohe Differenz zu realisieren, um maximale Ionenausbeuten am Detektor zu erhalten. In der Literatur (Langejuergen et al., 2012) wird darauf hingewiesen, dass bei Anlegen einer zu geringen Spannung am Abschirmgitter die Ionen nicht durch dieses hindurch transportiert, sondern dort zum Großteil neutralisiert werden, was wiederum zu einem verringerten Nachweisvermögen führt. Für den erstellten Versuchsaufbau erweisen sich Spannungen ab 150 V als ausreichend, um eine maximale Ionentransmission zu erreichen. Höhere Spannungen bringen keine zusätzliche Verbesserung. Die Ergebnisse sind in Abbildung 17 zusammengefasst.

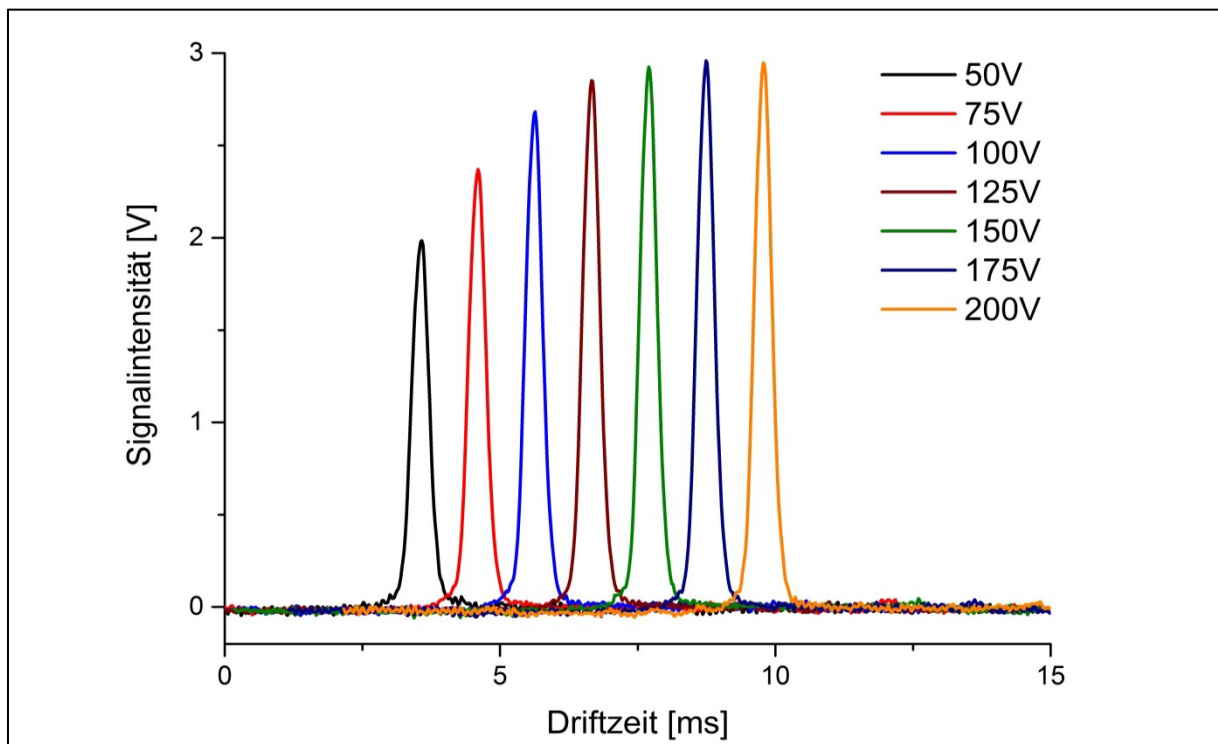


Abbildung 17: Einfluss der Abschirmgitterspannung auf die Signalintensität

6 Experiment

6.1 Probendosierung

Für die Einsatzprüfung des fertiggestellten IM-Spektrometers wurde der bereits für die Messungen in der Projektarbeit erstellte Experimentierstand verwendet. Dieser bietet die Möglichkeit kleinste Konzentrationen von Reinsubstanzen im nmol L^{-1} -Bereich zu dosieren und das erhaltene Probegas mit einem definierten Feuchtegehalt zu versetzen. Da in den Experimenten der Einfluss der im Probegas enthaltenen Luftfeuchte untersucht wurde, musste auf eine Verdünnung mit Lösungsmitteln verzichtet werden, da diese zu unerwünschten Kreuzreaktionen während der Ionisierung der Analytmoleküle führen können. Stattdessen wurde das Prinzip der Permeation angewandt.

Zum Einsatz kamen dabei Polyethengefäße (\varnothing 5 mm, L 15 mm), welche mit 300 μL der Probe befüllt und anschließend verschlossen wurden. Die Herstellung dieser Permeationsgefäße fand 24 h vor Beginn des Experimentes statt, um eine gleichmäßige und gleichbleibende Permeation der Probe zu gewährleisten. Ein Experiment bzw. die Aufnahme einer Messreihe dauerte ca. 8 h. Dabei wurden das Gewicht und die Uhrzeit vor und nach dem Versuch notiert, um anschließend aus der Gewichts- und der Zeitdifferenz sowie den einzelnen Verdünnungsstufen die Konzentration des erzeugten Probegases zu ermitteln.

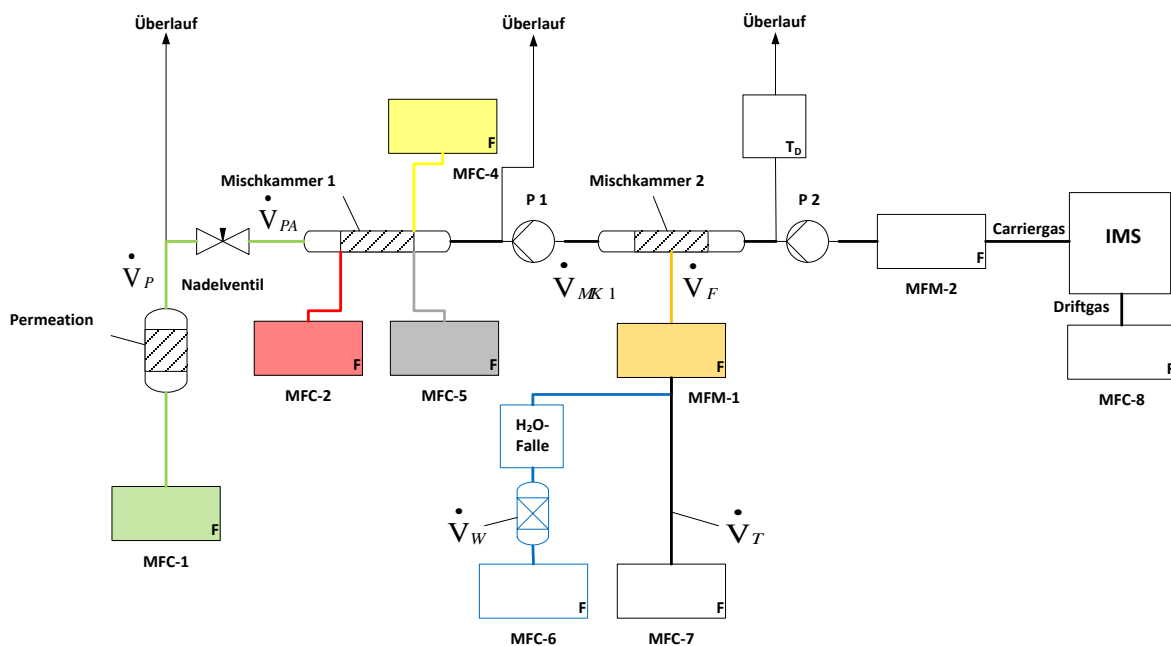


Abbildung 18: Schema der Probegaserzeugung

Das Schema der Probegaserzeugung ist in Abbildung 18 dargestellt. Das Permeationgefäß wird dabei in einer dafür konstruierten Permeationskammer platziert. Durch diese fließt ein kontinuierlicher Stickstoffstrom. Von dem danach erhaltenen Permeationsstrom \dot{V}_P mit einer Konzentration c_P wird mit Hilfe eines Nadelventils ein Aliquot \dot{V}_{PA} in die anschließende Mischkammer 1 überführt. Dort kann durch drei Massenflussregler (MFC17 Analyt MTC, Müllheim, Deutschland) eine beliebige Konzentration c_{MK1} eingestellt werden. Über eine Drehschieberpumpe und unter Kontrolle eines Massenflussmessers kann eine gewünschte Menge \dot{V}_{MK1} in Mischkammer 2 geleitet, in der eine weitere Verdünnung und die Befeuchtung des Probegases stattfinden. Um die Konzentration c_{MK2} in der Mischkammer 2 auch bei einer Änderung des Feuchtegehaltes konstant zu halten, wurde der befeuchtete Stickstoffstrom \dot{V}_W , bevor er in Mischkammer 2 gelangte, mit einem weiteren trockenen Stickstoffstrom \dot{V}_T gemischt und deren Summe \dot{V}_F mit einem Massenflussmesser überwacht. Bei der Erhöhung des Feuchtegehaltes musste also der trockene Stickstoffstrom \dot{V}_T um den Mehrbetrag des befeuchteten Stickstoffstroms \dot{V}_W reduziert werden. Der Wassergehalt des Probegases in Mischkammer 2 wurde mit einem Taupunktmesser (Panametrics AM1+) am Überlauf bestimmt. Ein Aliquot des erzeugten Probegases (Carriergas) gelangte definiert über eine weitere Drehschieberpumpe und einen Massenflussmesser in das IM-Spektrometer.

Die Stoffkonzentration c_{Probe} des Probegases berechnet sich wie folgt:

$$c_{Probe} = \frac{c_{MK1} \cdot \dot{V}_{MK1}}{\dot{V}_{MK1} \cdot \dot{V}_F} \quad \text{Gleichung (10)}$$

Mit:

$$c_{MK1} = \frac{c_P \cdot \dot{V}_{PA}}{\dot{V}_{PA} + \dot{V}_{Vd.1} + \dot{V}_{Vd.2} + \dot{V}_{Vd.3}} \quad \text{Gleichung (11)}$$

$$c_{Perm} = \frac{\Delta m_{Probe}}{\Delta t \cdot \dot{V}_P} \quad \text{Gleichung (12)}$$

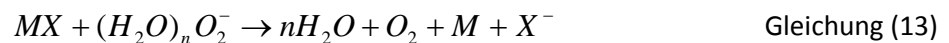
6.2 Messergebnisse

Eine Motivation zur Entwicklung und zum Bau des Hochtemperatur-IM-Spektrometers resultiert aus der besseren Kontrolle der ablaufenden Ionen-Molekül-Reaktionen bei Anwendung erhöhter Temperaturen. In der vorangegangenen Projektarbeit konnte gezeigt werden, dass bei moderaten Temperaturen des IM-Spektrometers (im Bereich bis 80 °C) ein signifikanter Einfluss der über den Probeneinlass eingetragenen Feuchte auf die Ionenmobilitätsspektren zu verzeichnen war und zwar sowohl in qualitativer Hinsicht (Lage der Peaks im IM-Spektrum) als auch bei der quantitativen Auswertung. Zunehmende Feuchtegehalte des Carriergases bewirken bspw. bei chlorierten

Verbindungen, dass diese bei Wasserkonzentrationen über 400 ppm nur noch mit einer Intensität kleiner 20% bezogen auf die Messungen mit trockenen Gasen nachweisbar sind. Aufgrund der in der vorangegangenen Projektarbeit durchgeführten Untersuchungen und der dort beschriebenen Ergebnisse wurde die analytische Charakterisierung des aufgebauten Hochtemperatur-IM-Spektrometers auch mit 1-Chlorhexan als Modellsubstanz im negativen Modus durchgeführt.

Ursache für diese Effekte ist, dass die Ionenchemie mit zunehmender Feuchte des Carriergases erheblich beeinflusst wird. Wie im theoretischen Teil diskutiert, beruht das Prinzip der IMS auf der Wechselwirkung von Reaktant-Ionen und Analyt-Molekülen in der Ionenquelle. Inwieweit die Ionisierungsreaktionen ablaufen und welche Produkt-Ionen gebildet werden, hängt dabei maßgeblich von der Temperatur und der vorliegenden Feuchte ab. Zunehmende Feuchtegehalte führen zu einem höheren Grad der Clusterung der negativen Reaktant-Ionen. Bei Wassergehalten bis 100ppm_v liegen die Reaktant-Ionen vornehmlich als $(H_2O)_2O_2^-$, zwischen 100 und 2000 ppm_v als $(H_2O)_3O_2^-$ und über 2000 ppm_v als $(H_2O)_4O_2^-$ vor.

Die Bildung der Produkt-Ionen von halogenierten Substanzen erfolgt über dissoziative Ladungstransfer-Reaktionen:



Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Differenz der Elektronenaffinitäten zwischen Reaktant-Ion und Analyt-Molekül. Die Elektronenaffinitäten werden bei Reaktant-Ionen als adiabatische Ablöseenergie (ADE – Adiabatic Detachment Energy) angegeben. Mit zunehmender Anzahl angelagerter Wassermoleküle erhöhen sich die ADE-Werte. Die praktische Konsequenz hieraus ist, dass sich die Energiedifferenzen zu den Analyt-Molekülen mit zunehmender Feuchte und analog zunehmenden ADE-Werten verringern. Dies bedeutet einen negativen Einfluss auf die Ionisierbarkeit mancher Substanzen. Ein höherer Wassergehalt im Carriergas führt also zur Bildung energetisch ungünstigerer Reaktant-Ionen.

Wie in Abbildung 19 gezeigt, wirkt eine Temperaturerhöhung diesem Effekt entgegen. Gezeigt ist in dieser Abbildung die prozentuale Verteilung des Grades der Clusterung für Reaktant-Ionen bei einem Wassergehalt von 800 ppm_v in Abhängigkeit der Temperatur. Die Grundlagen dieser Berechnungen wurden in der vorangegangenen Projektarbeit im Detail erläutert. Einschränkend muss aber darauf hingewiesen werden, dass sich diese Berechnungen nicht komplett auf die Experimente übertragen lassen, da die fluiddynamischen Simulationen gezeigt haben, dass die Feuchteverteilung über der Ionenquelle nicht homogen ist. Dies begründet sich durch Rückvermischungseffekte mit dem Driftgas und den Strömungsverhältnissen des Carriergases. Die tatsächliche Feuchte im Bereich der Ionenquelle ist daher wesentlich geringer als die über das Carriergas zugeführte. Weiterhin sind die

zur Berechnung notwendigen Werte der Bildungsenthalpien und –entropien aufgrund unterschiedlicher Bestimmungsmethoden nur mit einer beträchtlichen Unsicherheit und großen Schwankungen aus der Literatur verfügbar. Allerdings lassen diese Berechnungen den generellen Trend bezüglich der Tendenz der Ionen zur Clusterbildung erkennen.

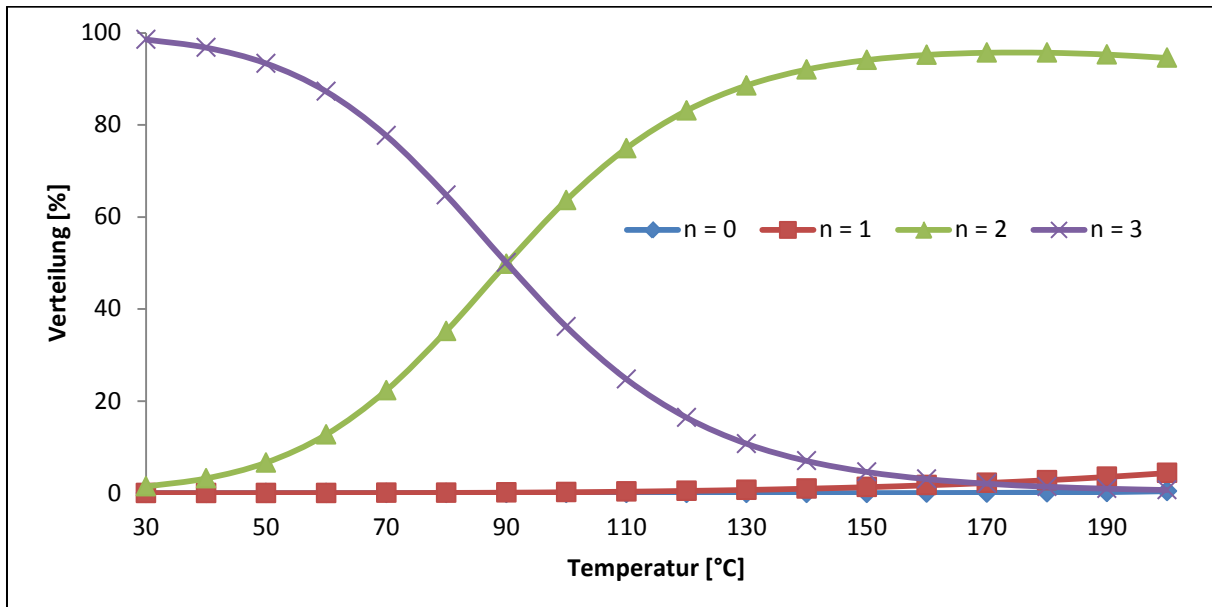


Abbildung 19: Verlauf des Wasserclustergrades der Reaktant-Ionen in Abhängigkeit der Temperatur

Bezogen auf die Reaktant-Ionen wird deutlich, dass mit zunehmender Temperatur der Grad der Clusterung abnimmt und somit dem Effekt des Feuchte-Einflusses entgegenwirkt. Während bei Umgebungstemperatur $(H_2O)_3O_2^-$ Reaktant-Ionen primär vorliegen, sind diese bei Temperaturen über 150°C kaum noch existent, in diesem Bereich werden hauptsächlich $(H_2O)_2O_2^-$ Ionen gebildet. Welche Auswirkungen dies auf die Messungen von 1-Chlorhexan mit steigender Temperatur hat, zeigt Abbildung 20. Dargestellt sind die Ionenmobilitätsspektren bei zunehmender Temperatur. Die Messungen wurden bei einem eingestellten Feuchtegehalt des Carriergases von 800 ppm durchgeführt.

Folgende Rückschlüsse können aus diesen Ergebnissen gezogen werden: Bei 50°C ist der Peak mit der höchsten Intensität den Reaktant-Ionen zuzuordnen. Ein weiterer deutlich wahrnehmbarer Peak erscheint im Spektrum bei 11 ms, also bei höheren Driftzeiten bzw. langsameren Driftgeschwindigkeiten. Dies kann als Indiz für eine höhere Masse der dort detektierten Ionen angesehen werden. Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass es sich bei diesem Peak ebenfalls um Reaktant-Ionen mit einer höheren Zahl angelagerter Wassermoleküle handelt ($(H_2O)_3O_2^-$). Während die $(H_2O)_xCl^-$ Produkt-Ionen, die aufgrund ihrer geringeren Ionenmasse links vom Reaktant-Ionen-Peak erscheinen, bei 50°C nur als Schulter wahrnehmbar ist, steigt deren Intensität mit zunehmender Temperatur sehr stark an. Bei 175 °C übersteigt die Intensität der

Produkt-Ionen die der Reaktant-Ionen deutlich. Gleichzeitig bleibt festzustellen, dass der bei höheren Driftzeiten detektierte zusätzliche Reaktant-Ionen-Peak in seiner Intensität mit zunehmender Temperatur des IMS abnimmt und oberhalb von 150°C faktisch nicht mehr nachweisbar ist. Dies geht einher mit den gezeigten Berechnungen zur Clusterverteilung, dass $(H_2O)_3O_2^-$ Peaks in ihrer Intensität mit steigender Temperatur abnehmen.

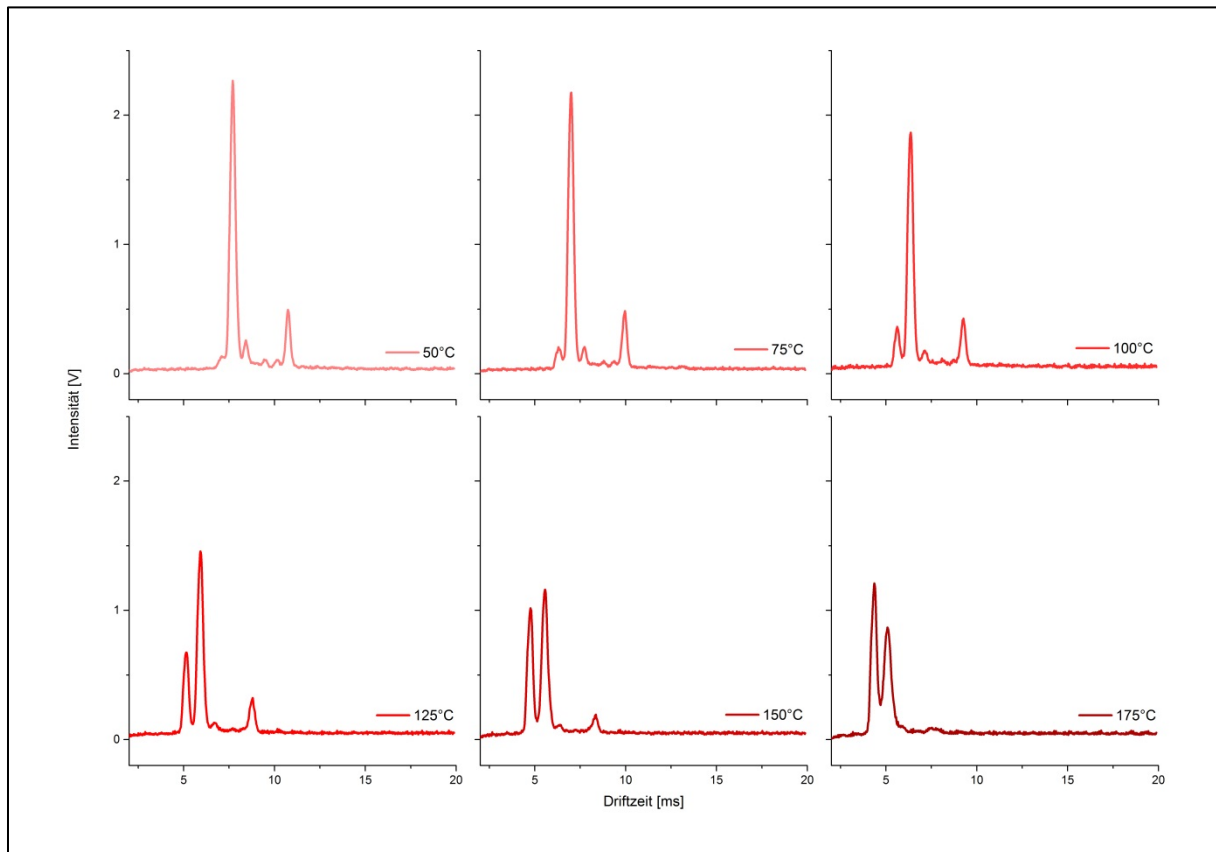


Abbildung 20: Ionenmobilitätsspektren der Messung von Chlorhexan bei 800 ppm Feuchtegehalt im Probegas in Abhängigkeit von der Temperatur

Betrachtet man die in Abbildung 22 gezeigte Clusterverteilung des Chlorid-Ions, zeigt sich auch hier eine abnehmende Tendenz zur Clusterbildung mit steigender Temperatur. Bei moderaten Temperaturen und einer Feuchte von 800 ppm sind im Spektrum primär $(H_2O)_2Cl^-$ Ionen detektierbar. Mit einer Ionenmasse von 71 g mol^{-1} sind diese mit denen der Reaktant-Ionen (68 g mol^{-1}) vergleichbar und können nicht aufgelöst werden. Mit zunehmender Temperatur werden zunehmend $(H_2O)Cl^-$ Ionen gebildet, die wiederum klar von den Reaktant-Ionen getrennt werden können. Dies erklärt die steigende Intensität der Produkt-Ionen-Peaks.

Zusammenfassend konnte durch diese Messungen gezeigt werden, dass die erwarteten Effekte der Temperaturerhöhung experimentell bestätigt werden konnten. Die Intensität halogenerter Produkt-Ionen ist signifikant höher im Vergleich zu Messungen bei Normaltemperatur, der Einfluss der über

das Carrier-Gas eingetragenen Feuchte konnte signifikant minimiert werden. Ein weiterer Effekt der Anwendung hoher Temperaturen ist, dass das Auftreten von Memory- und Kontaminationseffekten in der praktischen Anwendung verringert werden können.

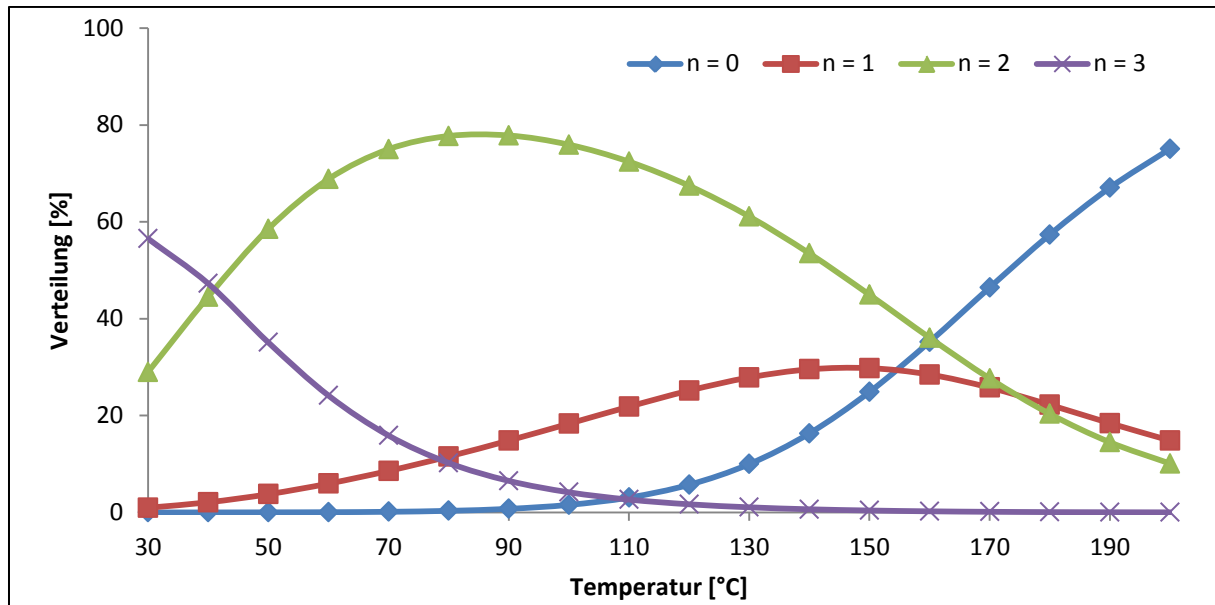


Abbildung 21: Verlauf des Wasserclustergrades der Cl-Ionen in Abhängigkeit der Temperatur

7 Fazit

Ziel der hier vorgestellten Arbeit waren die Entwicklung, Konstruktion und Anwendungserprobung eines hochtemperaturfähigen IM-Spektrometers. Neben der Bereitstellung eines modularen Systems für weitere gerätetechnische Entwicklungen in der Arbeitsgruppe Vor-Ort Analytik, sollte basierend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Projektarbeit untersucht werden, inwieweit sich Feuchteinflüsse durch die Anwendung hoher Temperaturen reduzieren lassen.

Einen wichtigen Anteil bei der Entwicklung, insbesondere bei der Suche nach optimalen Betriebsparametern, hatte die Simulation des Spektrometers.

Die Simulationen dienten zur Findung optimaler geometrischer Verhältnisse. Dies betrifft insbesondere die Auslegung der Bauteile im Hinblick auf die Erzeugung optimaler Feldgradienten und Ionentrajektorien. Um die Flussregime der Gasflüsse bestmöglich zu gestalten, wurden diesen mittels CFD-Analysen simuliert. Die Materialauswahl erfolgte unter den Aspekten der Hochtemperaturfähigkeit und Bearbeitbarkeit. Basierend auf diesen Entwicklungsschritten erfolgte der Aufbau des Spektrometers.

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeiten wurde ein funktionierender Laboraufbau erstellt und erfolgreich hinsichtlich seiner analytischen Eigenschaften getestet. In den Versuchsreihen konnte

nachgewiesen werden, dass Temperaturen bis zu 200 °C erreicht werden können. Über den gesamten Temperaturbereich zwischen 50 und 200 °C werden klar strukturierte und den Erwartungen entsprechende Ionenmobilitätsspektren erhalten.

Es konnte zudem anhand einer ausgewählten Modellsubstanz gezeigt werden, dass Feuchteinflüsse bei Anwendung hoher Temperaturen im IM-Spektrometer erheblich minimiert werden. Aufgrund der bei höheren Temperaturen abnehmenden Tendenz zur Clusterbildung von Ionen bei Atmosphärendruck und der höheren Reaktionsgeschwindigkeiten konnten im Vergleich zu üblicherweise angewendeten Temperaturen von < 100 °C signifikant höhere Intensitäten der Produkt-Ionen nachgewiesen werden.

Die praktische Relevanz dieser Entwicklung ergibt sich zum einen aus dem Nachweis der minimierten Matrixeffekte bei höheren Temperaturen und zum anderen aus der Möglichkeit, nun Versuchsaufbauten bspw. für die Ankopplung von Elektrospray-Ionisations-Quellen, bei den die Hochtemperaturfähigkeit zwingend notwendig ist.

Die Funktionalität des Aufbaus und dessen analytische Eignung wurden zweifelsfrei nachgewiesen.

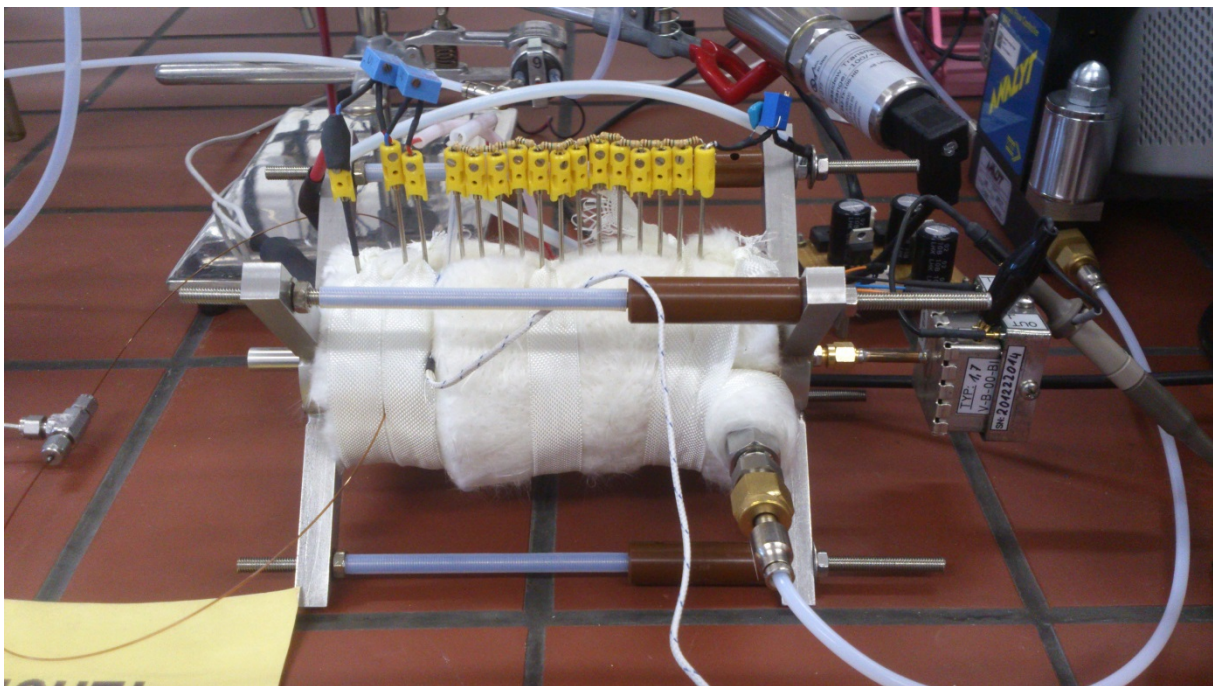


Abbildung 22: Laboraufbau des IM-Spektrometers

Literaturverzeichnis

J&W Fused Silica GC-Column, deactivated, 0.32mmID x 30m [Online]. MasCom GmbH. Available:

http://www.mascom-bremen.de/html/de/3/artId/__160-2325-30/gid/__Online+Shop9071907119071190/page/__2/article.html [Accessed 31.01. 2014].

Nichtrostender austenitischer Chrom-Nickel Stahl [Online]. DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE GmbH.

Available: http://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4301_de.pdf [Accessed 30.01. 2014].

Nichtrostender martensitischer Chrom-Stahl [Online]. DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE GmbH. Available:

http://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4028_de.pdf [Accessed 30.01. 2014].

Stainless steel tubing 6.0mm O.D. x 4.0mm I.D, 5m [Online]. Available: [http://www.mascom-](http://www.mascom-bremen.de/html/de/3/artId/__E6M30-05/gid/__5090502905022905022290/page/__2/article.html)

[bremen.de/html/de/3/artId/__E6M30-05/gid/__5090502905022290/page/__2/article.html](http://www.mascom-bremen.de/html/de/3/artId/__E6M30-05/gid/__5090502905022290/page/__2/article.html) [Accessed 31.01. 2014].

Supeltex® M-4 Capillary Ferrule, Short Design, I.D. 0.5 mm, 0.32 mm Column I.D. [Online]. Sigma-

Aldrich Co. LLC. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/24809u?lang=de®ion=DE> [Accessed 31.01. 2014].

Supeltex® M-4 Packed Column Ferrule, 6 mm Column O.D. [Online]. Sigma-Aldrich Co. LLC. Available:

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/22493?lang=de®ion=DE> [Accessed 31.01. 2014].

Vitronit® - maschinell bearbeitbare Glaskeramik [Online]. Available: [http://www.vitron.de/spanend-](http://www.vitron.de/spanend-bearbeitbare-Keramik/Daten-Glaskeramik.php)

[bearbeitbare-Keramik/Daten-Glaskeramik.php](http://www.vitron.de/spanend-bearbeitbare-Keramik/Daten-Glaskeramik.php) [Accessed 30.01. 2014].

- ADAMOV, A. 2011. *Development of atmospheric pressure ionization ion mobility spectrometry and ion mobility spectrometry – mass spectrometry*. Ph.D. Academic Dissertation, University of Helsinki.
- APPELHANS, A. D. & DAHL, D. A. 2005. SIMION ion optics simulations at atmospheric pressure. *International Journal of Mass Spectrometry*, 244, 1-14.
- BAUMBACH, J. I. 2009. Ion mobility spectrometry coupled with multi-capillary columns for metabolic profiling of human breath. *Journal of Breath Research*, 3, 1-16.
- BORSODORF, H. & EICEMAN, G. A. 2006. Ion mobility spectrometry: Principles and applications. *Applied Spectroscopy Reviews*, 41, 323-375.
- BORSODORF, H., MAYER, T., ZAREJOUSHEGHANI, M. & EICEMAN, G. A. 2011. Recent Developments in Ion Mobility Spectrometry. *Applied Spectroscopy Reviews*, 46, 472-521.
- BURYAKOV, I. A., KRYLOV, E. V., NAZAROV, E. G. & RASULEV, U. K. 1993. A New Method of Separation of Multi-Atomic Ions by Mobility at Atmospheric-Pressure Using a High-Frequency Amplitude-Asymmetric Strong Electric-Field. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 128, 143-148.
- COTTINGHAM, K. 2003. Ion mobility spectrometry rediscovered. *Analytical Chemistry*, 75, 435a-439a.
- EICEMAN, G. A. & KARPAS, Z. 2005. *Ion Mobility Spectrometry*. Second Edition ed. Boca Raton: CRC Press.
- EICEMAN, G. A. & STONE, J. A. 2004. Ion mobility spectrometers in national defense. *Analytical Chemistry*, 76, 390a-397a.
- KARASEK, F. W. & DENNEY, D. W. 1974. Detection of 2,4,6-Trinitrotoluene Vapors in Air by Plasma Chromatography. *Journal of Chromatography*, 93, 141-147.
- KARASEK, F. W., HILL, H. H., JR. & KIM, S. H. 1976. Plasma chromatography of heroin and cocaine with mass-identified mobility spectra. *J Chromatogr*, 117, 327-36.

- KARASEK, F. W. & KANE, D. M. 1974. Ionic Species of Organic Compounds Observed in Mobility Spectra by Plasma Chromatography. *Journal of Chromatography*, 93, 129-139.
- LANGEJUERGEN, J., COCHEMS, P. & ZIMMERMANN, S. 2012. Results of a transient simulation of a drift tube ion mobility spectrometer considering charge repulsion, ion loss at metallic surfaces and ion generation. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry*, 15, 247-255.
- LIU, X., LI, S. & LI, M. 2012. Optimization design of drift tube for ion mobility spectrometer based on simulation of drift electric field. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry*, 15, 231-237.
- LOVELOCK, J. E. 1981. The Electron-Capture Detector - a Personal Odyssey. *Chemtech*, 11, 531-537.
- MASON, E. A. & MCDANIEL, E. W. 1988. *Transport Properties of Ions in Gases*, New York, John Wiley & Sons Inc.
- MASON, E. A. & SCHAMP, H. W. 1958. Mobility of Gaseous Ions in Weak Electric Fields. *Annals of Physics*, 4, 233-270.
- REVERCOMB, H. E. & MASON, E. A. 1975. Theory of Plasma Chromatography Gaseous Electrophoresis - Review. *Analytical Chemistry*, 47, 970-983.
- RUTHERFORD, E. 1897. The velocity and rate of recombination of the ions of gases exposed to Rontgen radiation. *Philosophical Magazine Series 5*, 44, 422-440.
- SCHNIPKE, R. J. 1986. *A Streamline Upwind Finite Element Method For Laminar And Turbulent Flow*. Ph.D. Dissertation, University of Virginia.
- TABRIZCHI, M. & SHAMLOUEI, H. R. 2010. Relative transmission of different ions through shutter grid. *International Journal of Mass Spectrometry*, 291, 67-72.
- TADJIMUKHAMEDOV, F. K., PUTON, J., STONE, J. A. & EICEMAN, G. A. 2009. A study of the performance of an ion shutter for drift tubes in atmospheric pressure ion mobility spectrometry: Computer models and experimental findings. *Review of Scientific Instruments*, 80, -.

TELGHEDER, U., MALINOWSKI, M. & JOCHMANN, M. 2009. Determination of volatile organic compounds by solid-phase microextraction—gas chromatography-differential mobility spectrometry. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry*, 12, 123-130.

TUOVINEN, K., PAAKKANEN, H. & HANNINEN, O. 2001. Determination of soman and VX degradation products by an aspiration ion mobility spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 440, 151-159.

WHITE, F. M. 1991. *Viscous Fluid Flow*, New York, McGraw-Hill Inc.