

Spurengasdetektion mittels Ionenmobilitätsspektrometrie – Aufklärung unbekannter Peaks im Spektrum

Andre Heptner, Stefan Zimmermann

Institut für Grundlagen der Elektrotechnik und Messtechnik, Fachgebiet Sensorik und Messtechnik, Leibniz Universität Hannover, Appelstraße 9a, 30167 Hannover
Tel.: +49 511 762-4222, e-mail: heptner@geml.uni-hannover.de

Kurzfassung

Die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) ist ein hochempfindliches Analyseverfahren, welches häufig in sicherheitstechnischen Anwendungen wie beispielsweise dem Nachweis von Gefahrstoffen, Drogen oder Kampfmitteln angewendet wird. Bei der Ionenmobilitätsspektrometrie werden Stoffe bei Atmosphärendruck ionisiert und anhand ihrer Bewegung durch ein Driftgas unter Einfluss eines elektrischen Feldes getrennt [1]. Der an der Detektoreinheit gemessene Ionenstrom ist das IMS-Spektrum. Somit generiert jede Ionenspezies einen Peak in einem solchen IMS-Spektrum. Ein zu untersuchender Stoff kann allerdings mehrere Ionenspezies bzw. Peaks in einem IMS-Spektrum generieren. Aceton kann zum einen protonierte Monomer-Ionen $[A \cdot H^+]$ und protonierte Dimer-Ionen $[A_2 \cdot H^+]$ bilden [2]. Des Weiteren ist es möglich, dass unterschiedliche Analytmoleküle während der Ionisation protonierte Clusterionen $[M \cdot N \cdot H^+]$ bilden. Ziel dieser Arbeit ist daher die Identifizierung einzelner Peaks eines IMS-Spektrums. Dazu ist eine Kopplung zwischen einem drift tube IMS und einem Flugzeit-Massenspektrometer (ToF-MS) entwickelt worden. Mit dieser Kopplung ist es möglich einzelne Peaks und damit die Ionenspezies, die diese Peaks generieren, hinsichtlich der Ionenmobilität und des Masse zu Ladungs-Verhältnisses m/z zu untersuchen und somit Substanzen zu identifizieren.

1 Einleitung

Die Ionenmobilitätsspektrometrie ist ein hochempfindliches Analyseverfahren zur Detektion von Spurengasen bei Atmosphärendruck [3]. Hierzu werden Bestandteile eines Gasgemisches ionisiert und anschließend anhand ihrer Mobilität durch ein Driftgas unter Einfluss eines elektrischen Feldes getrennt. Schließlich werden die Ionen an einem Detektor entladen und ein zeitabhängiger Strom gemessen, wodurch das IMS-Spektrum generiert wird. Die Ionenmobilitätsspektrometrie weist eine schnelle Ansprechzeit im Millisekunden-Bereich sowie eine gute Nachweisgrenze im ppm- (parts per million) bis ppt-Bereich (parts per trillion) auf [3]. Durch die einfache Konstruktion und den kompakten Aufbau sowie den günstigen Preis werden Ionenmobilitätsspektrometer (IMS) auch zur Atemgasanalyse [4] oder zum Monitoring von Lebensmitteln [5] verwendet. Allerdings ist eine Diskriminierung von Analyten durch andere Substanzen möglich. Durch die Anwesenheit eines Analyten mit hoher Konzentration z.B. Ammoniak können Analyten mit einer niedrigeren Protonenaffinität als Ammoniak und niedrigerer Konzentration nicht detektiert werden. Diese Eigenschaft kann jedoch dazu verwendet werden einen sogenannten Dopanten zu verwenden, um eine bewusst hervorgerufene Diskriminierung zu erzwingen, sodass nur Stoffe mit einer höheren Protonenaffinität gegenüber der des Dopants detektiert werden [6]. Dadurch können Fehlalarme, die durch Analyte mit einer geringeren Protonenaffinität ausgelöst würden, verhindert werden. Eine besondere Schwierigkeit bei der Interpretation von Ionenmobilitätsspektren ist die Bildung verschiedener Produktionen (üblicherweise protonengebundene Monomere und Dimere). Hinzu kommen Ionencluster bei Stoffgemischen die in den Ionenmobilitätsspektren der jeweiligen Einzelsubstanz nicht vorhanden sind. Daher ist eine Kopplung zwischen Ionenmobilitätsspektrometer und Flugzeitmassenspektrometer eine interessante Wahl, um durch die orthogonalen Informationen die Bestandteile von Gasgemischen zu identifizieren.

2 Experimenteller Aufbau

2.1 Drift-Tube-Ionenmobilitätspektrometer

In Abb. 1 ist der schematische Aufbau des verwendeten drift tube Ionenmobilitätsspektrometers (IMS), welches bei Atmosphärendruck betrieben wird, dargestellt. Das IMS kann in drei Bereiche aufgeteilt werden, den Ionisationsraum, der Driftregion und den Detektionsraum. Im Ionisationsraum befindet sich eine Einlasskapillare, um das zu untersuchende Gasgemisch einzuleiten und durch eine Ionisationsquelle, in diesem Fall eine Tritiumquelle, zu ionisieren. Dieser β -Strahler hat eine Aktivität von 300 MBq und emittiert Elektronen mit einer mittleren kinetischen Energie von 5,7 keV. Diese Elektronen treffen in Luft zunächst auf Stickstoffmoleküle, welche durch Elektronenstoßionisation ionisiert werden. Über eine Reaktionskette [1] werden schließlich die Reaktantionen gebildet $H^+(H_2O)_n$. Durch einen Protonenübergang von den Reaktantionen zu den Analytmolekülen können Analytionen erzeugt werden. Hierbei können nur Analyte ionisiert werden die eine höhere Protonenaffinität als die Reaktantionen (691 kJ/mol) aufweisen [7]. Aufgrund dieser Bedingung werden Analyte mit einer hohen Konzentration wie Stickstoff (493,8 kJ/mol) und Kohlenstoffdioxid (540,5 kJ/mol), welche in Luft enthalten sind, nicht ionisiert [7]. Da die Elektronen bei jedem Stoß Energie verlieren existieren thermalisierte Elektronen die zunächst vom Sauerstoff eingefangen werden. Analog zur Reaktionskette die zur Bildung der positiven Reaktantionen führen werden auch negativen Reaktantionen $O_2^-(H_2O)_n$ gebildet. Bei dieser sanften Ionisierung durch Ladungstransfer entstehen keine fragmentierten Ionen, wodurch die Anzahl der Ionenspezies minimal ist. Durch das metallische Injektionsgitter sind der Ionisationsraum und die Driftregion getrennt. In der Driftregion befinden sich Ringelektroden, die mit einer Widerstandskette verbunden sind, wodurch ein konstantes elektrisches Feld durch Anlegen einer Spannung eingestellt werden kann. Die Driftregion ist über das Aperturgitter, welches den Faradaydetektor vor den ankommenden Ionen abschirmt, mit dem Detektionsraum verbunden. Der gemessene Ionenstrom wird schließlich über einen Transimpedanzverstärker in eine Spannung gewandelt. Um die neutralisierten Analyten aus dem Detektionsbereich und der Driftregion zu spülen wird getrocknete und gereinigte Luft als Driftgas verwendet. Der Einlass

des Driftgases befindet sich im Detektionsraum während sich der Auslass des Abgases am Injektionsgitter befindet.

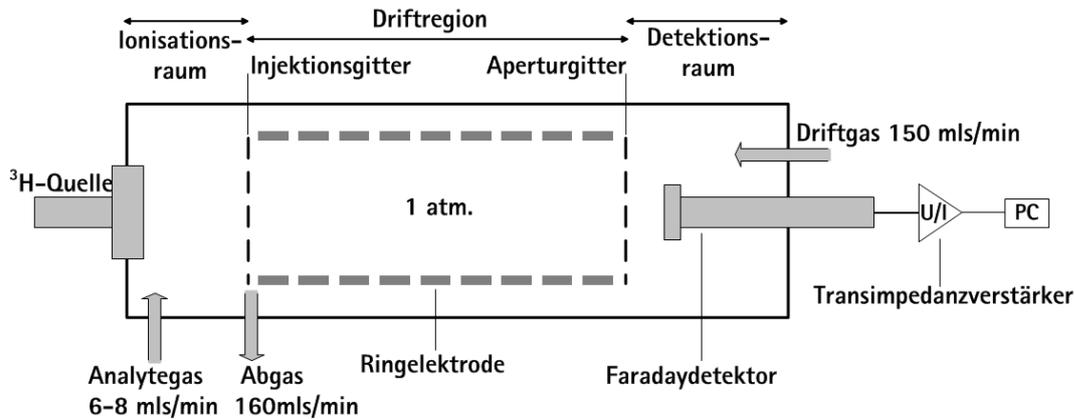


Abb. 1: Schematischer Aufbau des verwendeten drift tube IMS mit einer Tritiumquelle zur Ionisation des Gasgemisches

In Abb. 2 sind die elektrischen Potentiale des IMS zur Detektion von positiven Ionen dargestellt. Das Potential des Injektionsgitters φ_i beträgt 5 kV während das Potential an der Ionisationsquelle $\varphi_{q,n}$ um 1 V niedriger ist. Dadurch existiert im Ionisationsraum ein elektrisches Feld, wodurch das Eindringen der positiven Ionen in die Driftregion verhindert wird. Zu einem bestimmten Zeitpunkt wird das Potential an der Quelle $\varphi_{q,h}$ für 150 μ s um 450 V erhöht. Durch diesen Injektionspuls werden die Positiven Ionen in die Driftregion injiziert während sich die negativen Ionen auf der Ionisationsquelle entladen. In der Driftregion werden die Ionen durch das homogene elektrische Feld beschleunigt und durch Stöße mit den neutralen Driftgasmolekülen wieder abgebremst. Dadurch erhalten die gebildeten Ionenspezies eine mittlere Driftgeschwindigkeit v . Für geringe Verhältnisse der elektrischen Feldstärke E zur Teilchendichte N kann die mittlere Driftgeschwindigkeit v der Ionen durch Gl. 1 beschrieben werden [1].

$$v = K \cdot E \quad \text{Gl. 1}$$

Hierbei beschreibt K die Ionenmobilität, die in großem Maße vom Kollisionsquerschnitt abhängt und somit eine ionenspezifische Größe darstellt [1]. Unter der Annahme eines homogenen elektrischen Feldes E und der bekannten Driftstrecke s der Ionen wird die ionenspezifische Driftzeit t_D nach Gl. 2 bestimmt.

$$t_D = s / (K \cdot E) = s^2 / (K \cdot U) \quad \text{Gl. 2}$$

Somit entladen sich die Ionenspezies zu verschiedenen Driftzeiten am Faradaydetektor und generieren jeweils einen Peak im IMS-Spektrum. Ferner wird die Trennbarkeit von Ionenspezies bzw. den generierten Peaks durch die Auflösung R beschrieben. Hierzu wird die Driftzeit t_D , der Zeitpunkt des Maximums eines Peaks, durch die Breite bei halber Höhe geteilt [1]. Im Vergleich zu kommerziell erhältlichen IMS mit einer Auflösung von $R = 30 \dots 50$ hat das verwendete IMS eine Auflösung von $R = 70$.

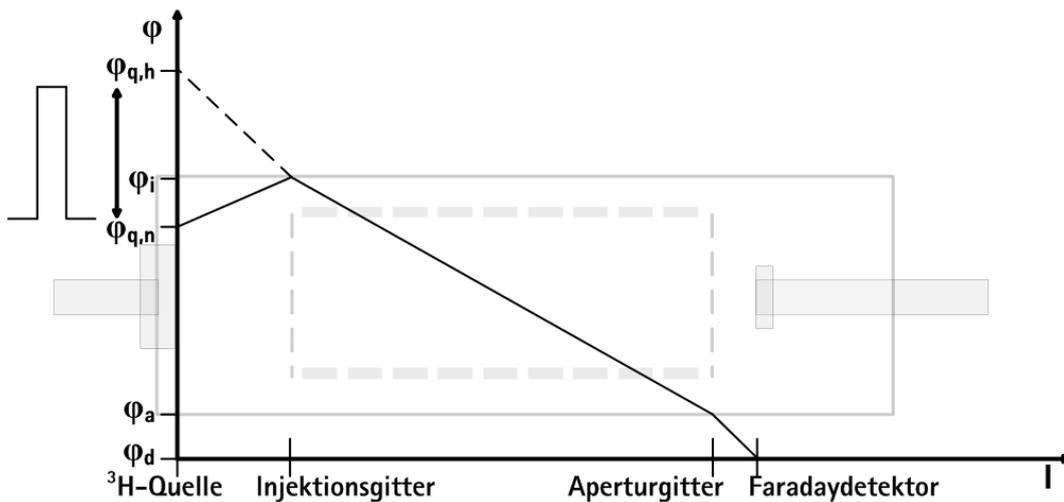


Abb. 2: Elektrische Potentiale des drift tube IMS zur Detektion positiver Ionen

2.2 Drift tube Ionenmobilitätsspektrometer-Flugzeitmassenspektrometer (IMS-ToF-MS)

In Abb. 3 sind der Detektionsraum des IMS mit dem durchbohrten Faradaydetektor sowie die Adaption an das Flugzeitmassenspektrometer (ToF-MS) dargestellt. Hierbei wurde eine Edelstahlkapillare in den durchbohrten Faradaydetektor gasdicht integriert. Des Weiteren sind die Edelstahlkapillare und der Faradaydetektor gegeneinander isoliert. Somit wird verhindert, dass sich der vom Faradaydetektor gemessene Ionenstrom, welcher das IMS-Spektrum generiert, nicht mit dem Ionenstrom der sich auf der Edelstahlkapillare entladenen Ionen destruktiv überlagern. Schließlich sind die Edelstahlkapillare sowie die Transferkapillare des ToF-

MS über einen O-Ring gasdicht verbunden. Die vom IMS separierten Ionen entladen sich zum Teil auf dem Faradaydetektor und generieren das IMS-Spektrum, während ein Teil der Ionen durch die Edelstahlkapillare in das ToF-MS transferiert wird. Somit werden die Ionenspezies zusätzlich anhand ihres Masse-zu-Ladungsverhältnisses m/z analysiert. Mit diesem Aufbau ist eine Zuordnung des Masse-zu-Ladungsverhältnisses zur Flugzeit der Ionenspezies im IMS noch nicht möglich. Daher muss sichergestellt werden, dass nur eine Ionenspezies in das ToF-MS transferiert wird. Hierfür wird das elektrische Potential φ_a am Faradaydetektor und der Edelstahlkapillare für einen bestimmten Zeitbereich von 0 V auf 300 V erhöht, wodurch die Transmission von Ionen in das MS geblockt wird. Da der Blockpuls zeitlich auf den Injektionspuls getriggert ist können Ionenspezies einer bestimmten Driftzeit in das ToF-MS transferiert werden während die Transmission anderer Ionenspezies geblockt wird. Dadurch ist im Vergleich zu anderen IMS-MS-Kopplungen keine Synchronisation der Datenerfassung nötig [8]. Zur Untersuchung von negativen Ionenspezies werden die Potentiale des IMS und des MS umgepolt.

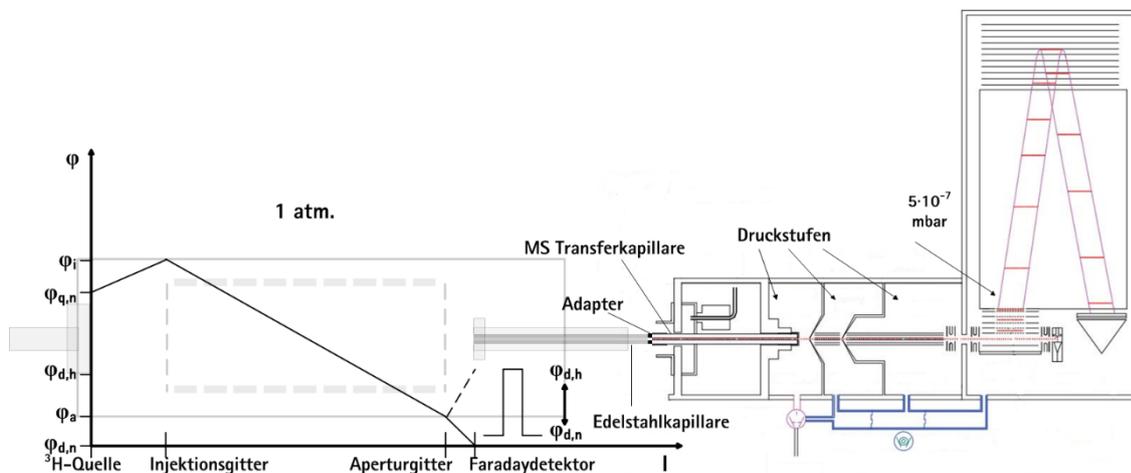


Abb. 3: Adaption des IMS an das ToF-MS und der Darstellung des Blockmechanismus für positive Ionen

3 Ergebnisse

Zur Verifikation der IMS-ToF-MS-Kopplung wurde ein Gasgemisch bestehend aus Aceton [A] mit der Masse 58 u und Toluol [T] mit der Masse 92 u untersucht. In Abb. 4 ist das gemessene IMS-Spektrum mit drei detektierten Peaks dargestellt. Der erste Peak bei einer Driftzeit $t_D = 5,43$ ms ist der durch die $H^+(H_2O)_n$ Ionen gebildete positive Reaktantionenpeak RIP^+ . Der zweite Peak bei $t_D = 5,53$ ms ist nicht vollständig vom RIP^+ getrennt, während der dritte Peak bei $t_D = 6,08$ ms klar getrennt ist. Bei der Analyse der positiven Reaktantionen sind aufgrund der Massendiskriminierung des ToF-MS für m/z kleiner 30 u keine Masse-zu-Ladungsverhältnisse detektiert. Die Analyse des Bereichs A+B führt zu zwei detektierten m/z von 59 und 92. Hierbei handelt es sich zum einen um protonierte Aceton Ionen $[A \cdot H^+]$ und Molekular-Ionen des Toluols $[T^+]$. Diese Analyse zeigt, dass die Auflösung des verwendeten IMS nicht ausreicht um die gebildeten Ionenspezies zu trennen. Schließlich werden bei der Analyse des Bereichs B nur Molekular-Ionen des Toluols $[T^+]$ detektiert. Somit können Ionenspezies, die vom IMS nicht getrennt werden, mit der Kopplung dennoch gezielt untersucht werden. Bei der Analyse des Bereichs C werden vier Masse-zu-Ladungsverhältnisse detektiert. Zum einen handelt es sich um Aceton-Dimer-Ionen $[A_2 \cdot H^+]$ mit 117 m/z , während durch Fragmentierung der Aceton-Dimer-Ionen in der Transferkapillare des ToF-MS zudem Aceton-Monomer-Ionen $[A \cdot H^+]$ detektiert werden. Des Weiteren sind $[NO \cdot T^+]$ mit 122 m/z [9] und wiederum ein Fragment dieser Ionenspezies mit 92 m/z für $[T^+]$ gemessen worden.

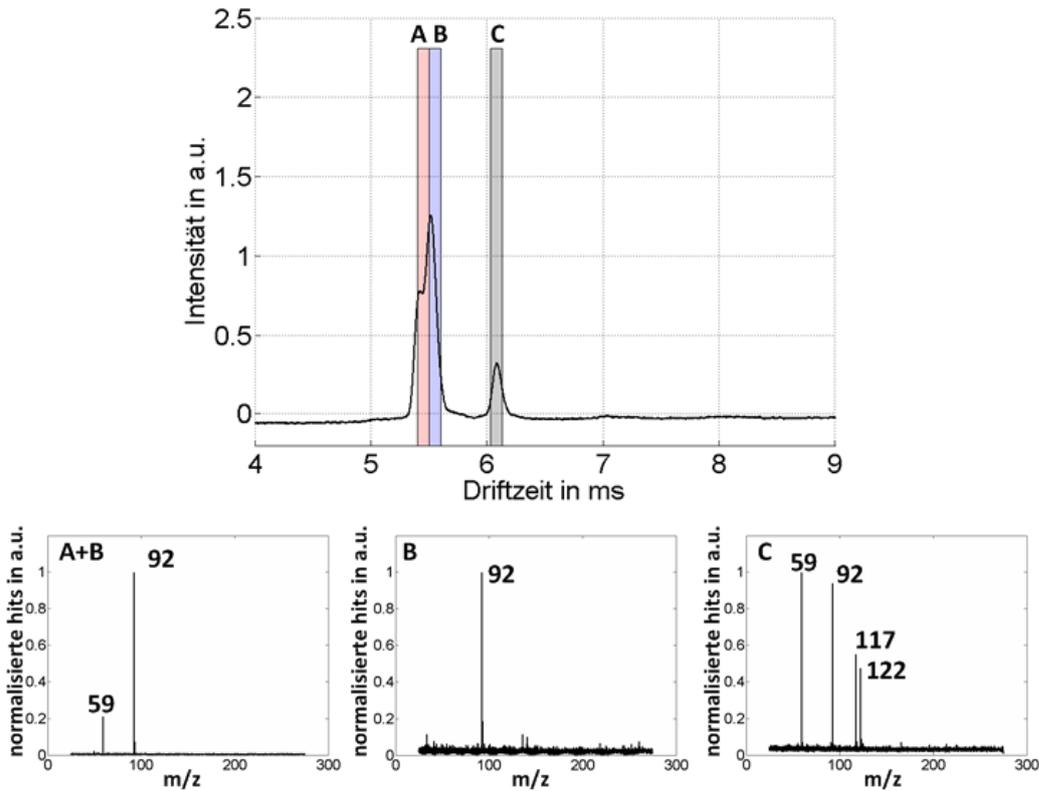


Abb. 4: IMS-Spektrum von getrockneter und gereinigter Luft mit 16 ppb Aceton und 3 ppm Toluol und die massenspektrometrische Untersuchung von den ausgewählten Driftzeitbereichen A+B, B und C

4 Zusammenfassung

Zur Charakterisierung einzelner Peaks eines IMS-Spektrums ist eine einfache Kopplung zwischen einem drift tube Ionenmobilitätsspektrometer (IMS) und einem Flugzeitmassenspektrometer (ToF-MS) entwickelt worden. Hierzu wird eine Edelstahlkapillare verwendet die den Detektionsraum des IMS mit dem Eingangsbereich des ToF-MS gasdicht verbindet. Durch Pulsen des elektrischen Potentials an der Detektoreinheit des IMS kann die Transmission von Ionenspezies geblockt bzw. zugelassen werden. Die realisierte Kopplung zwischen IMS und MS erlaubt die Einstellung sehr kurzer Zeitfenster im Mikrosekundenbereich. Daher können interessante Ausschnitte des Ionenmobilitätsspektrums gezielt massenspektrometrisch analysiert und der Ursprung insbesondere unbekannter Peaks aufgeklärt werden.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Finanzierung dieses Projektes.

Literatur

- [1] Eiceman, G.A., Karpas, Z., "ion mobility spectrometry", CRC Press, Boca Raton, 1994
- [2] Castleman, A. W. JR., Keesee, R. G., Ionic Clusters, Chem. Rev. 86(1986) 589-618.
- [3] Borsdorf, H., Eiceman, G. A., Ion Mobility Spectrometry: Principles and Applications, Appl. Spectrosc. Rev. 41(2006) 323–375.
- [4] Vautz, W., Baumbach, J. I., Westhoff, M., Zöchner, K., Carstens, E.T.H., Perl, T., Breath sampling control for medical application, Int. J. Ion Mobil. Spec., 13(2010) 41-46.
- [5] Vautz, W., Zimmermann, D., Hartmann, M., Baumbach, J. I., Nolte, J., Jung, J., Ion mobility for food quality and safety, Food Addit. Contam. 23(2006) 1064-1073.
- [6] Eiceman, G.A., Ion mobility spectrometers in national defense, Anal. Chem. 76 (21), 390A-397A.
- [7] NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [8] Zhang, X., Knochenmuss, R., Siems, W. F., Liu, W. , Graf, S., Hill, H. H. Jr., Evaluation of Hadamard Transform Atmospheric Pressure Ion Mobility Time-of-Flight Mass Spectrometry for Complex Mixture Analysis, Anal. Chem. 86(2014) 1661-1670.
- [9] Sabo, M., Matejčík, Š., Corona Discharge Ion Mobility Spectrometry with Orthogonal Acceleration Time of Flight Mass Spectrometry for Monitoring of Volatile Organic Compounds, Anal. Chem. 84(2012) 5327-5334.