

Ein schneller Spurengasdetektor auf Basis von Ion-Ion-Rekombination

Andre Heptner¹, Nico Angerstein¹, Igor Niedzwiecki¹, Stefan Zimmermann¹

¹Leibniz Universität Hannover, Institut für Grundlagen der Elektrotechnik und Messtechnik, Fachgebiet Sensorik und Messtechnik, Appelstraße 9a, 30167 Hannover, Deutschland

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird das Konzept eines schnellen Spurengasdetektors auf Basis der chemischen Gasphasenionisation und Ion-Ion-Rekombination vorgestellt. Das zu untersuchende Gasgemisch wird zunächst für eine definierte Zeit ionisiert. Dabei werden aufgrund der chemischen Gasphasenionisation bereits geringste Stoffmengen mit Konzentrationen im ppb-Bereich ionisiert. Anschließend wird die steuerbare Ionisationsquelle ausgeschaltet und das Rekombinationsverhalten der gebildeten Ionen anhand von ionenspezifischen Abklingkurven der Gesamtladung gemessen. Das Rekombinationsverhalten zeigt eine starke Abhängigkeit von den beteiligten Ionen sowie deren Konzentrationen. Daher können bereits kleinste Konzentrationsänderungen im ppb-Bereich anhand der Abklingkurven unterschieden werden. Da die Analyse und Interpretation dieser Abklingkurven nicht eindeutig ist, werden Algorithmen zur Mustererkennung angewendet. Durch eine lineare Diskriminanzanalyse werden zunächst Stoffgruppen von verschiedenen Analyten und Gasgemischen mehrerer Analyte klar getrennt. Nachdem die Abklingkurve einer Stoffgruppe zugeordnet ist werden die Sensordaten innerhalb der Stoffgruppe zusätzlich durch eine Hauptkomponentenanalyse analysiert, wodurch die Sensitivität des Sensors nochmal deutlich gesteigert werden kann.

Keywords: Gassensorik, Chemische Gasphasenionisation, Ion-Ion-Rekombination, Mustererkennung

Einleitung

Gassensoren werden sowohl zur Überwachung von Wohn- und Arbeitsplätzen als auch zur Detektion von Drogen, Sprengstoffen oder toxischen Industriekomponenten verwendet [1-4]. Um rasche Änderungen der Umgebung detektieren zu können müssen die eingesetzten Gassensoren möglichst kurze Ansprechzeiten aufweisen. Da bereits geringste Konzentrationen einiger Stoffe zur Gesundheitsgefährdung führen können müssen die Sensoren zusätzlich äußerst sensitiv sein. Weiterhin müssen verschiedene Gaskomponenten eindeutig unterschieden werden, woraus sich die Anforderung einer hohen Selektivität ergibt. Je nach Anwendung werden in der Gasmesstechnik z.B. Halbleiter-Gassensoren, Photoionisationsdetektoren, Ionenmobilitätsspektrometer, oder elektrochemische Sensoren verwendet [5-8].

Für die Überwachung von bekannten Umgebungen können auch Sensoren mit geringer Selektivität verwendet werden. Daher wird in dieser Arbeit ein einfaches aber sensitives Sensorkonzept vorgestellt. Des Weiteren wird durch Algorithmen aus der Mustererkennung [9,10] die Selektivität verbessert.

Theorie

In dieser Arbeit wird ein Elektronenemitter als Ionisationsquelle verwendet. Dieser emittiert Elektronen mit einer Aktivität S , welche der Anzahl der Ladungsträger pro Zeit entspricht. Die emittierten Elektronen leiten die chemische Atmosphärendruckionisation (APCI) [11] ein und ionisieren zunächst den Stickstoff in der Luft. Über eine Reaktionskette nach [12] werden die positiven Reaktantionen $H^+(H_2O)_n$ und negativen Reaktantionen $O_2^-(H_2O)_n$ gebildet. Die Analyten werden anschließend über einen Ladungstransfer nach Gl. (1) gebildet. Hierbei gibt ein positives Reaktantion die Ladung an den Analyten ab. Damit dieser Prozess stattfindet muss die Protonenaffinität (PrAf) des Analyten höher sein als die PrAf der positiven Reaktantionen.



Gl. (1)

Die APCI zeichnet sich hierbei sowohl durch ihre sanfte als auch effiziente Ionisation aus, wodurch eine Fragmentierung des Analyten vermieden und zusätzlich bereits kleinste Konzentrationen im ppb-Bereich ionisiert werden können.

Die Änderung der Ladungsträger pro Zeit dN_{\pm}/dt hängt von der Bildung der Ionen, also der Aktivität der Ionisationsquelle S , als auch von der Vernichtung der Ionenkonzentration durch Ion-Ion-Rekombination ab [13]. Somit kann die Beschreibung nach Gl. (2) verwendet werden.

$$\frac{dN_{+}}{dt} = \frac{dN_{-}}{dt} = -k_r \cdot N_{+} \cdot N_{-} + S \quad \text{Gl. (2)}$$

Wird die Ionisationsquelle ausgeschaltet, so ist die Änderung der Ionenkonzentration pro Zeit von den Ionenkonzentrationen N_{+} und N_{-} sowie der ionenspezifischen Rekombinationsrate k_r abhängig. Mit der Annahme von gleichvielen positiven und negativen Ionen $N_{+}=N_{-}$ [14] und der weiteren Annahme, dass nur einfach geladene Ionenspezies generiert werden [13], wird die Lösung der Differentialgleichung nach Gl. (3) erhalten.

$$\left| Q(t_{rek}) \right|^{-1} = \frac{1}{|Q_0|} + k_r \cdot t_{rek} \quad \text{Gl. (3)}$$

Somit ist die messbare Gesamtladung von der Rekombinationszeit t_{rek} , der Anfangsgesamtladung Q_0 und der ionenspezifischen Rekombinationsrate k_r ab. Die Rekombinationsrate k_r hängt zum einen von den kombinierenden Ionenspezies sowie von der Ionenverteilung im Ionisationsvolumen ab [15].

Experimenteller Aufbau

Der prinzipielle Aufbau des ionenselektiven Sensors ist in Abb. 1 dargestellt. Der Sensor besteht hauptsächlich aus einer Reaktionskammer, einer Elektronenstrahlröhre, einem Faradaydetektor, einer Gegenelektrode, einem Transimpedanzverstärker und einem Spannungsversorgungs- und Datenerfassungssystem.

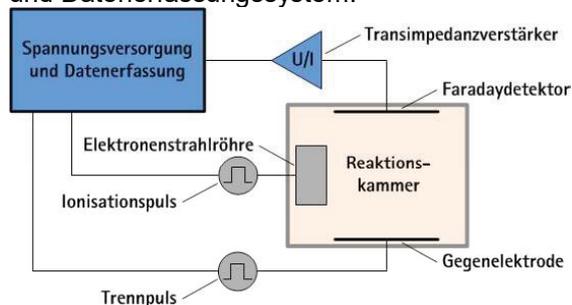


Abb. 1: Schematische Darstellung des ionenselektiven Sensors.

Zur Ionisation des Gasgemisches wird eine nicht-radioaktive pulsare Elektronenstrahlröhre verwendet [16]. Diese Ionisationsquelle emittiert für eine definierbare Zeit eine einstellbare Anzahl von hochenergetischen

Elektronen, welche den Ionisationsprozess einleiten. In diesem Beispiel sind nach der definierten Zeit eine negative Ionenspezies (blau), als auch zwei positive Ionenspezies (rot und grau) gebildet worden. Da ein emittiertes Elektron mit einer mittleren kinetischen Energie von etwa 8.7 keV ca. 600 Ionenpaare bildet ist die Anzahl der positiven und negativen Ionen gleich $N_{+}=N_{-}$ [17].

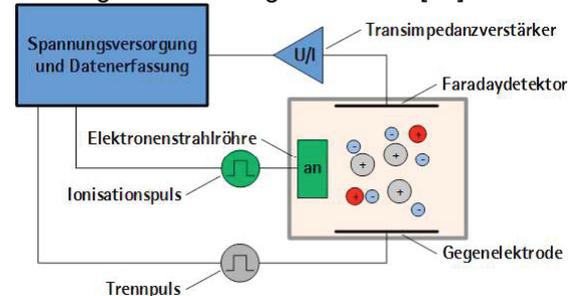


Abb. 2: Eingeschaltete Elektronenstrahlröhre (grün) und die gebildeten Ionenspezies.

Nach einer definierten Zeit wird die Elektronenemission und somit die Ionisation beendet. Hierdurch können die gebildeten Ionenspezies miteinander rekombinieren, ohne dass weitere Ionen gebildet werden. In diesem Beispiel rekombinieren die positiven Ionenspezies mit einer niedrigen Protonenaffinität (grau) mit den negativen Reaktantionen (blau), während die Ionenspezies mit der höheren PrAf (rot) weiterhin in der Reaktionskammer vorhanden ist.

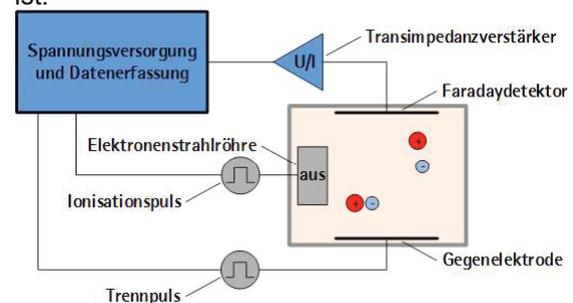


Abb. 3: Ionenverteilung nach der Rekombination von positiven und negativen Ionen in der Reaktionskammer. Die Ionenspezies mit der höheren Protonenaffinität ist weiterhin vorhanden.

Wie in Abb. 4 dargestellt, werden anschließend an die Rekombinationszeit positive und negative Ionen durch ein elektrisches Feld getrennt wodurch sich, abhängig von der Richtung des elektrischen Feldes, die Ionen einer Polarität am Faradaydetektor entladen. Die Gesamtladung wird mit einem

Transimpedanzverstärker nach verschiedenen Rekombinationszeiten gemessen, wodurch Abklingkurven der Gesamtladung über der Rekombinationszeit generiert werden.

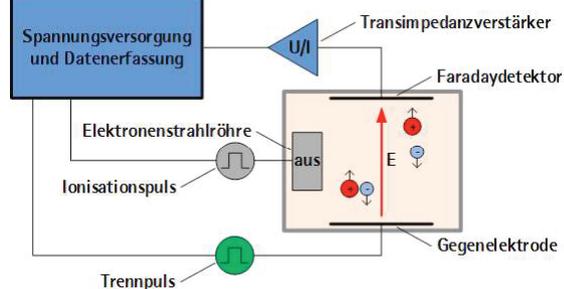


Abb. 4: Trennung der Ionenspezies durch ein elektrisches Feld zwischen der Gegenelektrode und dem Faradaydetektor.

Da bei unterschiedlichen Elektronenemissionszeiten oder Elektronenemissionsdichten unterschiedliche Rekombinationsraten k_r resultieren muss sichergestellt werden, dass diese Parameter, also die Emissionseigenschaften der Quelle, konstant gehalten werden. Für diesen Fall kann anhand der Analyse der Rekombinationskinetik eine Aussage über die Zusammensetzung des Gasgemisches getroffen werden, da ausschließlich die ionenspezifischen Eigenschaften einen Einfluss auf die Abklingkurven ausüben.

Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit wurde die Gesamtladungen bei gleicher Aktivität der Elektronenstrahlröhre, konstanter Elektronenemissionszeit und bei verschiedenen Rekombinationszeiten gemessen. Durch Variation der Analyten sowie deren Konzentration konnten verschiedene Gaszusammensetzungen untersucht werden. In Abb. 5 sind die reziproken Gesamtladungen über der Rekombinationszeit aufgetragen. In schwarz ist die reziproke Gesamtladung von gereinigter Luft dargestellt. Da in diesem Fall nur die positiven und negativen Reaktantionen miteinander rekombinieren kann diese Abklingkurve durch eine lineare Funktion beschrieben werden (siehe Gl. 3).

Im Vergleich zur Abklingkurve von gereinigter Luft (schwarz) weichen die Abklingkurven von Gasgemischen mit Dimethylmethylphosphonat (gelb bis rot) und Gasgemischen mit Ammoniak (cyan bis blau) mit zunehmender Analytkonzentration immer stärker vom Verlauf der Abklingkurve von gereinigter Luft ab. Da in diesen Fällen mehrere Ionenspezies miteinander rekombinieren, sind die Abklingkurven nicht mehr linear. Hieraus ergibt sich, dass einzelne Analytkonzentrationen anhand ihrer ionenspezifischen Rekombi-

nationskinetik durch einen Vergleich der Gesamtladung zu einer bestimmten Rekombinationszeit zu bestimmen sind.

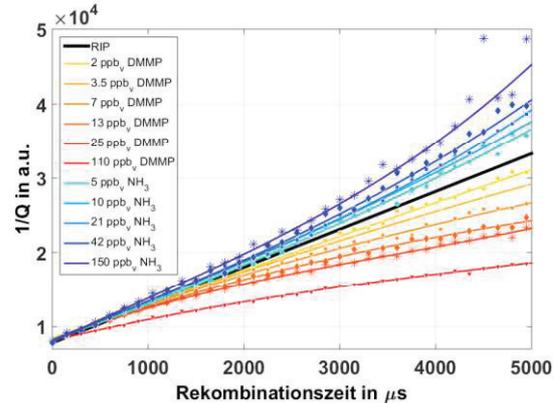


Abb. 5: Abklingkurven der Gesamtladung über der Rekombinationszeit von gereinigter Luft (schwarz) und Analytkonzentrationen von DMMP und Ammoniak.

In Abb. 6 sind Abklingkurven bei 110 ppb_v DMMP (rot) und bei 150 ppb_v Ammoniak (blau) sowie ein Gasgemisch mit 20 ppb_v Ammoniak und 150 ppb_v DMMP (magenta) in gereinigter Luft abgebildet. Hieraus ergibt sich, dass bei der Analyse von komplexeren Gasgemischen die Identifikation der Bestandteile anhand der Gesamtladung bei nur einer Rekombinationszeit hingegen nicht mehr möglich ist. Die Betrachtung der Gesamtladung des Gasgemisches bei einer Rekombinationszeit von 2000 μs würde zu einer Klassifizierung von reinem DMMP führen, während hingegen die Betrachtung der Gesamtladung bei einer Rekombinationszeit von 4500 μs zu einer Klassifizierung von reinem Ammoniak führen würde.

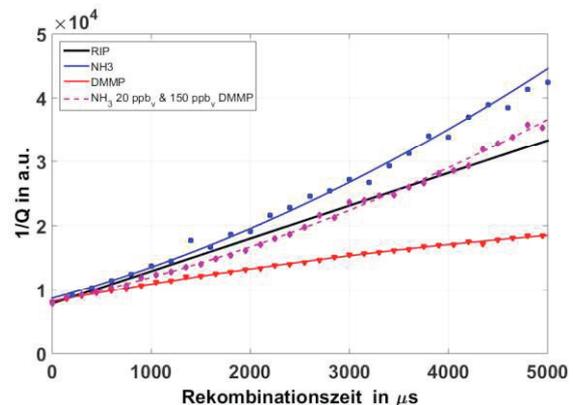


Abb. 6: Abklingkurven der Gesamtladung von gereinigter Luft (schwarz), DMMP (rot), Ammoniak (blau) und einem Gasgemisch von DMMP und Ammoniak (magenta).

Um eine Fehlklassifizierung zu verhindern sollen bei der Analyse mehrere Gesamtladungen zu verschiedenen Rekombinationszeiten als Stützstellen verwendet und damit eine Datenanalyse durchgeführt werden. Als erster Ansatz ist die in Abb. 7 dargestellte Sammon Map implementiert [9]. Bei dieser Sammon Map wird jeweils eine Abklingkurve auf einen Punkt reduziert und in eine fiktive Projektionsebene projiziert. Hierbei sollen die Ähnlichkeiten bzw. Distanzen zwischen den einzelnen Abklingkurven möglichst gut wiedergegeben werden. Wie in Abb. 5 zu sehen ist, steigen die Unterschiede der Abklingkurven mit steigender Analyt-konzentration. Daher steigen auch die Abstände der projizierten Punkte zum Punkt von gereinigter Luft mit zunehmender Analytkonzentration. Mit einer Sammon Map ist also möglich die Trennung von Einzelsubstanzen und somit die Unterschiede klar darzustellen.

Des Weiteren sind die projizierten Punkte der Abklingkurven von Gasgemischen mit Ammoniak und DMMP in Abb. 7 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die projizierten Punkte bei 40 und 100 ppb_v DMMP und veränderlicher Konzentration von Ammoniak in Gebiete gleicher DMMP Konzentration eingegrenzt werden können. Allerdings liegen einige der projizierten Punkte der anderen Konzentrationskombinationen sehr dicht an den Punkten von reinem Ammoniak, weshalb Fehlklassifizierungen wahrscheinlich sind. Die Sammon Map liefert somit keine Selektivitätssteigerung im Vergleich zu den Abklingkurven aus Abb. 5.

Das Ziel dieser Arbeit ist jedoch die eindeutige Unterscheidung zwischen den Abklingkurven von gereinigter Luft, DMMP, Ammoniak und Gasgemischen aus DMMP und Ammoniak. Durch die in Abb. 7 dargestellte Sammon Map ist eine klare Unterscheidung zwischen einem einzelnen Analyten und einem Gasgemisch nicht möglich.

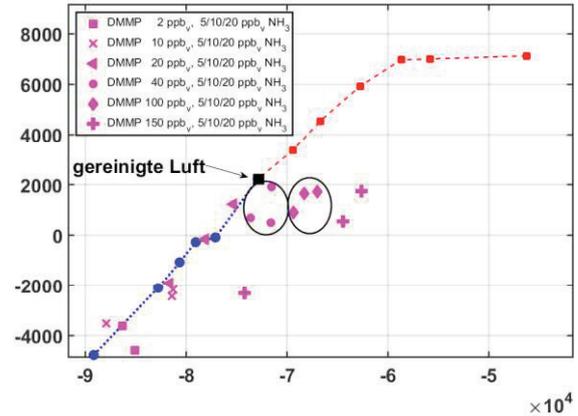


Abb. 7: Sammon Map von gereinigter Luft und verschiedenen DMMP/Ammoniak (NH₃) Gasgemischen.

Als weiterer Ansatz wurde eine lineare Diskriminanzanalyse (LDA) durchgeführt [10]. Hierzu sind die Abklingkurven in vier zu unterscheidende Gruppen eingeteilt. Gruppe I bilden die Abklingkurven von sauberer Luft (RIP), Gruppe II die Abklingkurven von DMMP, Gruppe III die Abklingkurven von Ammoniak (NH₃) und Gruppe IV die Abklingkurven des Gasgemisches von DMMP und Ammoniak. Somit sind die Abklingkurven nur anhand ihrer Stoffklasse eingeteilt, jedoch noch nicht anhand ihrer Stoffkonzentrationen. Wie bei der in Abb. 7 dargestellten Sammon Map wird auch bei der LDA jede Abklingkurve auf einen Punkt reduziert und in einer Ebene dargestellt. In Abb. 8 ist das Ergebnis der LDA dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die vier verschiedenen Gruppen klar getrennt und somit eine fehlerfreie Klassifizierung durchgeführt werden kann.

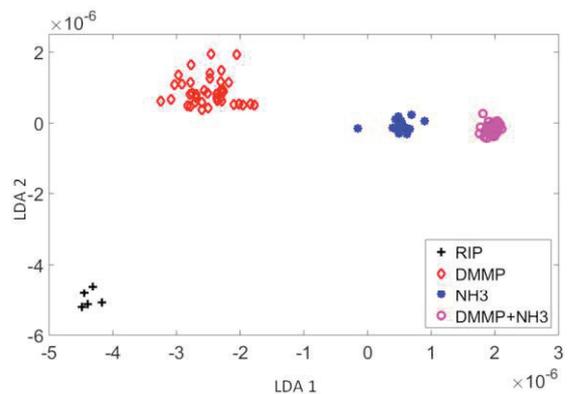


Abb. 8: Lineare Diskriminanzanalyse Sensordaten. Klare Trennung der Stoffklassen I...IV.

Durch diese vereinfachte Darstellung ist es möglich die Stoffklasse anhand eines Punktes im LDA-Plot zu benennen. Eine komplizierte

Betrachtung einer ganzen Abklingkurve ist nicht nötig. Die Distanzen der Abklingkurven aus Abb. 5 steigen mit zunehmender Konzentration erkennbar, während in dem in Abb. 8 dargestellten LDA-Plot diese Information nicht wiedergegeben ist. Die Stoffklassen bilden jeweils eine Punktwolke in der jedoch keine Tendenz in Abhängigkeit der Konzentration erkennbar ist. Daher wird nach der Zuordnung zur Stoffklasse eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) [18] der Messdaten innerhalb einer Stoffklasse durchgeführt. In Abb. 9 ist beispielhaft die Hauptkomponentenanalyse der Abklingkurven von DMMP dargestellt. Als Sonderfall für eine Analytkonzentration von 0 ppb_v DMMP sind die Abklingkurven von gereinigter Luft (schwarz) zusätzlich berücksichtigt. Es ist zu erkennen, dass es mit der Hauptkomponentenanalyse möglich ist die Abklingkurven in Konzentrationsbereiche einzuteilen. Die Distanzen zwischen den resultierenden Punkten steigen, wie auch bei den Abklingkurven in Abb. 5, mit zunehmender Analytkonzentration. Durch die eingezeichneten Linien sind beispielhaft die Bereiche von gereinigter Luft und DMMP Konzentrationsbereiche von 5...10 ppb_v, 30...50 ppb_v und 100...500 ppb_v getrennt. Somit kann durch eine zweistufige Datenanalyse nicht nur Rückschlüsse auf die Gaszusammensetzung gezogen, sondern auch ein Analytkonzentrationsbereich bestimmt werden.

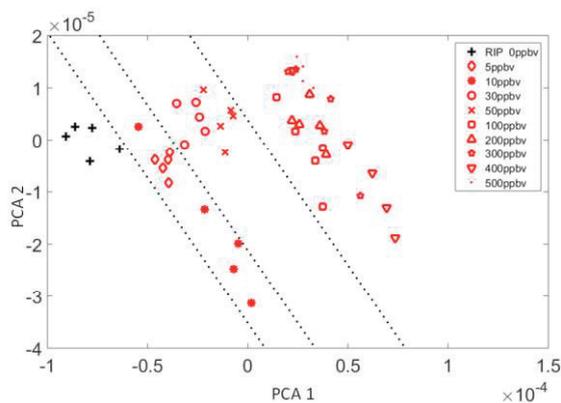


Abb. 9: Hauptkomponentenanalyse der Abklingkurven mit DMMP Konzentrationen von 0...500ppb_v.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Konzept eines schnellen Spurengasdetektors auf Basis von Ion-Ion-Rekombination vorgestellt. Dieser einfache Gassensor soll in bekannten Umgebungen Änderungen der Gaszusammensetzung detektieren.

Das Konzept basiert darauf, dass zunächst ein Gasgemisch für eine definierte Zeit mit einer

pulsbaren Elektronenstrahlröhre ionisiert wird. Aufgrund der Atmosphärendruckionisation können bereits kleinste Stoffkonzentrationen im ppb-Bereich ionisiert werden. Nachdem das Gasgemisch ionisiert ist, rekombinieren die gebildeten Ionen für eine definiert einstellbare Rekombinationszeit. Dieser Rekombinationsprozess findet hierbei in einer makroskopisch feldfreien Reaktionskammer statt. Anschließend werden die übrig gebliebenen positiven und negativen Ionen getrennt und entladen. Hieraus ergibt sich eine messbare Gesamtladung welche über der Rekombinationszeit aufgetragen wird. Die sich ergebenden Abklingkurven beschreiben die Rekombinationskinetik des Gasgemisches.

In dieser Arbeit wurden Abklingkurven von gereinigter Luft, Ammoniak, Dimethylmethylphosphonat (DMMP) und Gasgemischen von DMMP und Ammoniak verglichen. Die Einzelsubstanzen können bereits durch die Betrachtung der Abklingkurven getrennt werden. Um die Gasgemische anhand ihrer Rekombinationskinetik zu unterscheiden wurden verschiedene Mustererkennungsverfahren angewendet. Als erstes wurde eine Sammon Map erstellt. Hiermit wurden ebenfalls die Einzelsubstanzen gut getrennt dargestellt, während die Gasgemische nicht eindeutig zugeordnet wurden. Als weiterer Ansatz wurde eine lineare Diskriminanzanalyse durchgeführt hierbei wurden die vier Stoffgruppen (gereinigte Luft, DMMP, Ammoniak und DMMP/Ammoniak) klar getrennt. Zudem wurde anschließend eine Hauptkomponentenanalyse der klassifizierten Abklingkurven von DMMP durchgeführt. Hierbei konnten anhand der Rekombinationskinetik Konzentrationsbereiche von 5...10 ppb_v, 30...50 ppb_v und 100...500 ppb_v bestimmt werden. Es können also bereits kleinste Konzentrationsänderungen detektiert werden.

Um die analytische Leistungsfähigkeit des Sensors weiter zu erhöhen sollen in einem nächsten Schritt der Einfluss der Ionisationszeit sowie der Einfluss der Aktivität der Ionisationsquelle auf die Rekombinationskinetik berücksichtigt werden.

Danksagung

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

Literaturnachweis

- [1] Wes E. Steiner, B. H. Clowers, P. E. Haigh, H. H. Hill Jr., Secondary Ionization of Chemical Warfare Agent Simulants: Atmospheric Pressure

- Ion Mobility Time-of-Flight Mass Spectrometry
Anal. Chem. 75, 6068-6076(2003)
- [2] J. E. Roehl, Environmental and Process Applications for Ion Mobility Spectrometry, *Appl. Spectrosc. Rev.* 26,1-57 (1991)
- [3] C. Wu, W. E. Steiner, P. S. Tornatore, L. M. Matz, W. F. Siems, D. A. Atkinson, H. H. Hill Jr., Construction and characterization of a high-flow,high-resolution ion mobility spectrometer for detection ofexplosives after personnel portal sampling *Talanta* 57, 123-134(2002);
- [4] D. J. Weston, R. Bateman, Ian D. Wilson, Tim R. Wood, C. S. Creaser, Direct Analysis of Pharmaceutical Drug Formulations Using Ion Mobility Spectrometry/Quadrupole-Time-of-Flight Mass Spectrometry Combined with Desorption Electrospray Ionization, *Anal. Chem.* 77,7572-7580 (2005)
- [5] J. Janata, Principles of Chemical Sensors, Springer Dordrecht Heidelberg London New York (2009)
- [6] M. L. Langhorst, Photoionization Detector Sensitivity of Organic Compounds, *Journal of Chromatographic Science*, 19, 98-103 (1981)
- [7] H. Borsdorf, G. A. Eiceman, Ion Mobility Spectrometry: Principles and Applications, *Appl. Spectrosc. Rev.* , 41, 323-375 (2006)
- [8] M. Pohanka, P. Skládal, Electrochemical biosensors- principles and applications, *J. Appl. Biomed*, 6, 57-64 (2008)
- [9] J. W. Sammon Jr., A Nonlinear Mapping for Data Structure Analysis, *IEEE Trans. on Computers*, C18, 5, 401-409 (1969)
- [10] A. Gramm, A. Schuetze, High performance solvent vapor identification with a two sensor array using temperature cycling and pattern classification, *Sensors and Actuators B*, 95, 58-65 (2003)
- [11] H. Borsdorf, E. G. Nazarov, G. A. Eiceman, Atmospheric pressure chemical ionization studies of non-polar isomeric hydrocarbons using ion mobility spectrometry and mass spectrometry with different ionization techniques, *J. Am. Soc. Mass. Spec.*, 13, 9, 1078-1087 (2002)
- [12] G. A. Eiceman, Z. Karpas, H. H. Hill Jr., Ion Mobility Spectrometry, CRC Press (2014)
- [13] L. B. Loeb, Basic process of gaseous electronics, *Univ. of California Press* (1960)
- [14] S. McGowan, Ion-Ion Recombination in Laboratory Air, *Phys. Med. Biol.*, 10, 25-40 (1965)
- [15] H. Jungblut, D. Hansen, W. F. Schmidt, Ion-ion Recombination in Electronegative Gases, *IEEE Trans. Electr. Ins.*, 24, 2, 343-348 (1989)
- [16] P. Cochems, M. Runge, S. Zimmermann, A current controlled miniaturized non-radioactive electron emitter for atmospheric pressure chemical ionization based on thermionic emission, *Sensors and Actuators A*, 206, 165-170 (2014)
- [17] A. Heptner, P. Cochems, J. Langejuergen, F. Gunzer, S. Zimmermann, Investigation of ion-ion-recombination at atmospheric pressure with a pulsed electron gun, *Analyst* 137, 21, 5105-5112 (2012)
- [18] A.M.C. Davies, T. Fearn, Back to basics: the principles of principal component analysis, *Spectrosc Eur*, 4, 20-23 (2005)