

# **Detektion chlorierter und fluorierter Verbindungen mit Hilfe der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Hartwig Schmidt

Dortmund 2003

Referent:

Prof. Dr. D. Klockow

Korreferent:

Prof. Dr. T.N. Mitchell

Tag der mündlichen Prüfung:

17.12.2004

*Dem höchsten Gott allein zu Ehren,  
Dem Nächsten draus sich zu belehren.  
(J.S. Bach)*

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS), Dortmund, im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) sowie von der Industrie geförderten Projektes und an der New Mexico State University (NMSU), Las Cruces, USA.

Sehr gerne nutze ich an dieser Stelle die Gelegenheit, allen denen herzlich zu danken, die mich bei der Realisierung dieser Arbeit unterstützten.

Meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. Dieter Klockow, danke ich vielmals für seine wohlwollende Ermöglichung, umfassende Förderung und Betreuung dieser Arbeit sowie sein Interesse am wissenschaftlichen Fortschritt in ionenbeweglichkeits-spektrometrischen Fragestellungen.

Herrn Professor Dr. Terence N. Mitchell gilt mein Dank für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Sehr herzlich möchte ich mich bei Herrn Dr. Jörg Ingo Baumbach für die lebhafte Zusammenarbeit bedanken, seine richtungsweisenden Ratschläge, seine großzügige Unterstützung und wertvolle Kritik.

Herrn Prof. Dr. Gary A. Eiceman danke ich für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe an der NMSU Experimente zur Kopplung von Ionenbeweglichkeits- und Massenspektrometern durchzuführen, für seine stete Diskussionsbereitschaft und seine überaus herzliche Gastfreundschaft.

Der gesamten „IMS-Gruppe“ in Dortmund danke ich für Kollegialität und ein ausgezeichnetes Arbeitsklima, insbesondere Frau Dr. S. Sielemann und Frau Dr. G. Walendzik für ihre ermutigenden, die Arbeit begleitenden Diskussionen und ihre kritische Manuskriptdurchsicht. Frau S. Güssgen und Frau L. Seifert gilt mein Dank für geduldige labor- und verwaltungstechnische Unterstützung. Allen „Elektrotechnik-Spezialisten“, namentlich Herrn Dipl.-Ing. P. Pilzecker, danke ich für informative Unterweisungen in elektrotechnischen Fragen.

Ferner danke ich den Mitarbeitern des ISAS und der NMSU, die zum Gelingen der Arbeit in vielfältiger Weise beigetragen haben, insbesondere den feinmechanischen und elektronischen Werkstätten.

Eine besondere Freude ist es mir, ausdrücklich meiner Familie für die verständnisvolle und überaus geduldige Unterstützung zu danken, mit der sie mich begleitet hat.

## Inhalt

1	Einleitung .....	1
2	Experimentelle Grundlagen .....	5
2.1	Ionenbeweglichkeitsspektrometrie .....	5
2.1.1	Ionenbildung.....	11
2.1.1.1	Ionisierung mit Hilfe radioaktiver Strahlungsquellen.....	12
2.1.1.2	Ionisierung mit Hilfe von Teilentladungen.....	16
2.1.2	Ionentrennung .....	21
2.1.2.1	Ionenbeweglichkeit.....	21
2.1.2.2	Auflösung .....	25
2.2	Massenspektrometrie .....	26
3	Material und Methode.....	31
3.1	Testgaserzeugung.....	31
3.2	Ionenbeweglichkeitsspektrometer .....	34
3.3	Feuchtemessung.....	38
3.4	Datenaufnahme und -verarbeitung.....	39
3.5	Massenspektrometer .....	40
3.6	Chemikalien und Gase .....	45
4	Ergebnisse und Diskussion .....	48
4.1	<sup>63</sup> Ni-Ionenbeweglichkeitsspektrometer .....	48
4.1.1	Reaktant-Ionen.....	48
4.1.2	Beweglichkeitsspektren von Fluorkohlenstoffen.....	52
4.1.3	Differenz-Beweglichkeitsspektren .....	56
4.2	Teilentladungs-Ionenbeweglichkeitsspektrometrie .....	62
4.2.1	Stabilitätsuntersuchungen .....	62
4.2.2	Parametereinflüsse .....	65
4.2.2.1	Entladungsspannung .....	66
4.2.2.2	Gitteröffnungszeit .....	70
4.2.2.3	Driftlänge.....	74
4.2.2.4	Driftspannung.....	77
4.2.2.5	Driftgasfluß.....	80
4.2.3	Teilentladungs-Beweglichkeitsspektren chlorierter und fluorierter Verbindungen.....	81

4.3	Massenspektrometrische Identifizierung der mittels einer Teilentladungs-Quelle erzeugten Ionen .....	90
4.3.1	Teilentladungs-Massenspektren der Reaktant-Ionen.....	90
4.3.2	Teilentladungs-Massenspektren chlorierter Verbindungen .....	94
4.3.3	Teilentladungs-Massenspektren fluorierter Verbindungen .....	98
5	Zusammenfassung.....	102
6	Ausblick.....	105
7	Literatur .....	106
8	Abkürzungsverzeichnis .....	120

# 1 Einleitung

Neben einer Reihe natürlich vorkommender Treibhausgase, wie z. B. Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ) oder Ozon ( $\text{O}_3$ ), gibt es solche anthropogenen Ursprungs. Hierzu zählen u. a. halogenierte Substanzen, die Chlor und / oder Fluor enthalten wie Fluorchlorkohlenstoffe (FCK) oder Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), oder diesen ähnliche bromhaltige Verbindungen, die sog. Halone. Während letztere als Feuerlöschmittel Verwendung fanden, dienten Fluorchlorkohlenstoffe z. B. als Treibmittel für Spraydosen, Kältemittel oder als inerte Lösungsmittel. Chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Tetrachlorethen werden unter der Bezeichnung „Per“ in der chemischen Reinigung eingesetzt, derweil Trichlorethen beispielsweise aus seiner Verwendung bei der Metallentfettung sowie als ein wichtiges technisches Reinigungsmittel für Maschinen und elektronische Geräte bekannt ist.

Alle zuvor genannten halogenierten Substanzen weisen jedoch in unterschiedlicher Intensität zusätzlich zu ihren Treibhauseigenschaften ein gravierendes Problem auf: In die Stratosphäre gelangende chlorierte Kohlenwasserstoffe werden dort durch die kurzwellige solare UV-Strahlung photolysiert und setzen dabei Chlorradikale frei, die mit Ozon weiter reagieren und auf diese Weise die gegen UV-Licht, insbesondere UV-B (315 – 280 nm), schützende Ozonschicht abbauen können<sup>1-4</sup>. Als Folge davon kann die kurzwellige UV-Strahlung bis zur Erdoberfläche gelangen, wodurch sich beispielsweise die Gefahr von Hautkrebs erhöht. In der Europäischen Union ist daher die Produktion von FCKW seit 1995 verboten, in Deutschland wurden bereits ab 1994 keine FCKW mehr produziert.

Seit mehr als zwei Jahrzehnten forschen Wissenschaftler nach Ersatzstoffen für FCK und FCKW: U. a. wurden Fluorkohlenwasserstoffe (FKW) und Perfluorkohlenstoffe (PFK) als stabile FCKW-Ersatzstoffe gefunden, welche die stratosphärische Ozonschicht nicht schädigen. Infolgedessen stiegen von 1990 bis 1998 die weltweiten Emissionen von  $\text{SF}_6$ , FKW und PFK um immerhin 73 % an, wenn auch ihr Anteil mit ca. 3 % im Vergleich zu anderen Treibhausgasen wie  $\text{CO}_2$  noch immer als gering eingeschätzt wird<sup>5</sup>.

Heutzutage finden FKW in vielen technischen Bereichen Verwendung, z. B. als Kältemittel, Schmiermittel, hydraulische Flüssigkeiten, Rohstoffe für hoch beständige Kunststoffe, während Schwefelhexafluorid oftmals in gasisolierten Schaltanlagen als

Isoliergas eingesetzt wird<sup>6-8</sup>. In der Halbleiterindustrie werden PFK unterdessen immer stärker im Bereich des Plasma-Ätzens und der CVD-Prozesse (Chemical Vapor Deposition)<sup>9,10</sup> genutzt.

Trotz ihres Vorteils, die Ozonschicht nicht zu schädigen, stehen SF<sub>6</sub>, FKW und PFK insbesondere aus zwei Gründen weiterhin in der Kritik: Zum einen übersteigen ihre sog. globalen Erwärmungs-Potentiale (GWP), welche die Fähigkeit eines Treibhausgases beschreiben, Wärme relativ zu CO<sub>2</sub> einzufangen und zu speichern, die Vergleichswerte von CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> um mehr als drei Größenordnungen<sup>11,12</sup>. Zum anderen ist aufgrund fehlender Abbaureaktionen eine langfristige Akkumulation von PFK und SF<sub>6</sub> in der Atmosphäre zu befürchten<sup>13</sup>. Hieraus resultierende, über Jahrhunderte fortwährende Risiken sind bislang noch schwer abschätzbar, so daß es daher umso sinnvoller erscheint, die Emissionen dieser Substanzen mit Hilfe geeigneter analytischer Methoden sorgfältig zu überprüfen.

Traditionell zur Bestimmung und Identifizierung von PFK angewandte Techniken wie GC-MS bzw. GC-ECD (gas-chromatographische Trennung in Verbindung mit massenspektrometrischer Detektion bzw. Elektronenanlagerungsdetektion)<sup>14-20</sup> weisen oftmals den Nachteil langer Analysenzeiten sowie komplizierter und somit störungsanfälliger Instrumentierung auf, so daß nach wie vor großer Bedarf an schnellen, nachweisstarken, mobilen und robusten PFK-Detektionsmethoden besteht.

Daher wurde als Methode, welche eine empfindliche vor-Ort-Bestimmung gasförmiger Spurenkomponenten mit kurzen Analysenzeiten zu kombinieren vermag, die durch die Gasspurenanalytik von Explosivstoffen, Drogen und chemischen Kampfstoffen bekannt gewordene Ionenbeweglichkeitsspektrometrie<sup>21-25</sup> ausgewählt, um flüchtige Halogenide zu detektieren.

Die Ionenbeweglichkeitsspektrometrie beruht darauf, gasförmige Analytmoleküle bei Umgebungsdruck zu ionisieren und anschließend die gebildeten Ionen anhand ihrer Beweglichkeiten in relativ schwachen elektrischen Feldern zu charakterisieren. Wenn auch die Anzahl der chemischen Substanzklassen, zu deren Bestimmung die Ionenbeweglichkeitsspektrometrie genutzt wurde, in den letzten Jahren deutlich gestiegen ist<sup>24</sup>, gibt es bislang nur wenige Untersuchungen an chlorierten<sup>26-30</sup> oder fluorierten<sup>26,31-33</sup> Substanzen.

Zur Ionisierung der zu bestimmenden Analyten wurden zumeist radioaktive Strahlungsquellen wie z. B. das Nuklid <sup>63</sup>Ni<sup>23-25, 34-37</sup> verwendet. Es besteht jedoch

ein immer größeres Interesse an der Erforschung alternativer, nicht radioaktiver Ionisierungsquellen. Hierbei sind vor allem die Photo-Ionisierung (PI)<sup>38-43</sup>, die Elektrospray-Ionisierung (ESI)<sup>44-49</sup> sowie die Ionisierung mit Hilfe von Corona- bzw. Teilentladungen (TE)<sup>50-60</sup> zu erwähnen.

Ein Phänomen, dessen Bedeutung für die Ionenbeweglichkeitsspektrometrie sich im Laufe der letzten zehn Jahre wesentlich wandelte, ist die Fragmentierung der Ionen. Herrschte zunächst die Vorstellung vor, daß von gewissen Ausnahmen, wie z. B. der Fragmentierung einiger Isomere des Butylacetat<sup>61</sup>, abgesehen, der Bruch kovalenter Bindungen in der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie von untergeordneter Bedeutung sei, änderte sich diese Einschätzung entscheidend. Abhängig von Parametern wie der Temperatur oder Feuchte des Driftgases ist in den Beweglichkeitsspektren nicht nur der Peak einer einzigen Ionenart zu beobachten, hingegen werden insbesondere bei niedrigen Driftgasfeuchten mehrere Peaks im Spektrum als das Ergebnis von Fragmentierungsreaktionen angesehen<sup>62, 63</sup>. Galten die Einfachheit und Übersichtlichkeit der Ionenbeweglichkeitsspektren zuvor als vorteilhaft, setzt sich nun die Erkenntnis durch, daß Fragmentierungsmuster in den Spektren eine zusätzliche Klassifizierungs- und Identifizierungshilfe darstellen können.

Beweglichkeitsspektren, die nach Teilentladungsisionisierung erhalten wurden, zeigen im Vergleich zu Spektren nach Ionisierung mittels radioaktiver Strahlungsquellen eine intensivere Fragmentierung<sup>59, 60</sup>. Daher werden in der vorliegenden Arbeit Untersuchungen zur Detektion chlorierter und fluorierter Kohlenstoffe mit Hilfe der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie beschrieben, bei denen nicht nur mit radioaktiven Strahlungsquellen ausgestattete Ionenbeweglichkeitsspektrometer (IMS) zum Einsatz kommen, sondern vor allem auch solche, die Teilentladungsquellen (TE-IMS) verwenden. Es sollen spezifische Peakmuster und daraus resultierende verbesserte Identifizierungsmöglichkeiten von Substanzen anhand ihrer Beweglichkeitsspektren gesucht werden. Neben diesem qualitativen Vorteil verspricht die hohe Anzahl an Reaktant-Ionen im TE-IMS eine im Vergleich zu Beweglichkeitsspektrometern, die radioaktive Strahlungsquellen verwenden, verbesserte Nachweisgrenze.

Zusätzlich können TE-IMS bei Verzicht auf radioaktive Strahlungsquellen auch diejenigen Substanzen detektieren, die aufgrund ihrer hohen Ionisierungsenergie durch mit UV-Lampen ausgestatteten IMS (UV-IMS) nur sehr unempfindlich oder



überhaupt nicht zu beobachten sind. Damit gelingt es, solche Substanzen zu vermessen, deren IMS-Detektion bislang mit radioaktiven und damit genehmigungspflichtigen Strahlungsquellen bestückten Spektrometern vorbehalten war.

Zusätzlich zur Beschreibung der Spektrometer werden anhand systematischer Parameter-Variationen die im Rahmen dieser Arbeit am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS) entwickelten TE-IMS umfassend charakterisiert. Darüber hinaus zeigen Experimente zur Kopplung von TE-IMS und Quadrupol-Massenspektrometern, welche Aussagen zur Identifizierung der in den Beweglichkeitsspektren beobachteten Ionen getroffen und welche Fortschritte somit für das Verständnis der im IMS ablaufenden Reaktionen geleistet werden können.

## 2 Experimentelle Grundlagen

### 2.1 Ionenbeweglichkeitsspektrometrie

Wenn auch Erkenntnisse zur Ionenbildung in Luft sowie zur Ionenbeweglichkeit in elektrischen Feldern bereits vor mehr als 100 Jahren gewonnen werden konnten<sup>64-67</sup>, blieb bis zum Ende der 1960er Jahre das Interesse an Beweglichkeitsmessungen auf die Entwicklung präziser Meßanordnungen zur Bestimmung sowie verfeinerter Theorien für das Verständnis der Beweglichkeit kleiner Moleküle begrenzt<sup>68</sup>. Das Interesse daran, die Driftröhren zum Zweck chemischer Analytik einzusetzen, wuchs jedoch rasch, als ab 1970 Arbeiten von Cohen, Karasek et al.<sup>21, 26, 69-73</sup> wesentliche Vorteile der zum Zeitpunkt der Einführung „Plasma-Chromatographie“, später „Ionenbeweglichkeitsspektrometrie“ genannten Methode aufzeigten: hervorragendes Nachweisvermögen (sub-ppb-Bereich), kurze Analysenzeiten und einfache Instrumentierung durch Arbeiten bei Umgebungsdruck sowie die Verwendung von Luft als Trägergas.

Ein Schwerpunkt der Anwendungen lag anfangs im militärischen und forensischen Bereich, insbesondere bei der Detektion chemischer Kampfstoffe<sup>74-76</sup>, Explosivstoffe<sup>36, 77-81</sup> und Drogen<sup>82-85</sup>.

Stetige gerätetechnische Weiterentwicklungen, wie z. B. die Verringerung von Memory-Effekten im IMS<sup>86</sup>, sowie die Möglichkeit, IMS für Prozeßüberwachungen und on-line-Messungen vor-Ort<sup>87-89</sup> einzusetzen, erweiterten das Anwendungsspektrum beträchtlich. Daher existiert heute eine Vielzahl analytischer Anwendungen, in denen IMS wegen ihrer Vorzüge zum Einsatz kommen<sup>24, 25</sup>. Neuere Entwicklungen beinhalten Untersuchungen zur Detektion von Peptiden<sup>90-93</sup>, Biomolekülen<sup>94-96</sup> und Mikroorganismen<sup>97-101</sup>.

Zusammenfassend lassen sich gegenwärtig für die Ionenbeweglichkeitsspektrometrie folgende Entwicklungstendenzen aufzeigen:

1. Verwendung nicht-radioaktiver Ionisierungsquellen zur genehmigungsfreien Einsetzbarkeit der IMS und zur selektiven Ionisierung der Analyten,
2. Miniaturisierung der IMS u. a. zur Reduzierung ihrer Herstellungskosten, zur Verbesserung der Nachweisgrenzen und zur Erschließung neuer Anwendungsfelder,
3. Kopplung von IMS mit Massenspektrometern zur Identifizierung der im IMS beobachteten Ionen,

4. Kopplung mit schnellen gas-chromatographischen Vortrennungen (z. B. Multi-kapillarsäulen) sowie Neu- und Weiterentwicklung der Probeneintragssysteme (z. B. Membranen, SPME, Thermodesorption) zur Verbesserung der Selektivität und Verlässlichkeit des Detektionsergebnisses,
5. Verbesserung der Vergleichbarkeit von Beweglichkeitsspektren durch Verwendung von Spektrenstandardformaten und -bibliotheken,
6. Ausdehnung des Molmassenbereiches der detektierbaren Analyten („Biomoleküle“).

Wie eingangs erwähnt, beruht das Prinzip der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie auf zwei Grundannahmen:

1. Gasförmige Analyt-Moleküle lassen sich bei Umgebungsdruck ionisieren.
2. Die hierbei gebildeten Ionen können anhand ihrer jeweiligen Beweglichkeiten in elektrischen Feldern charakterisiert werden.

Diese beiden Annahmen werden wie folgt umgesetzt:

Durch im folgenden Kapitel genauer beschriebene Prozesse werden Gasmoleküle bei Umgebungsdruck ionisiert und gelangen durch ein sich periodisch für einige 10  $\mu$ s bis 1 ms öffnendes Verschlussgitter in den Driftraum eines sog. Ionenbeweglichkeitsspektrometers. Geführt durch ein idealerweise homogenes elektrisches Feld, das meist zwischen ca. 200 und 400 V/cm beträgt, wandern je nach Polarität des Feldes die positiven oder negativen Ionen durch diesen Driftraum (typischerweise 5-15 cm lang) in Richtung einer Elektrode, während ihnen ein neutrales Driftgas entgegenströmt. Aus dem Zusammenwirken von Beschleunigung der Ionen durch das elektrische Feld und ihrer Verlangsamung durch Kollisionen mit Driftgasmolekülen resultiert eine mittlere Geschwindigkeit. Diese ist abhängig von einer Eigenschaft, die als Beweglichkeit bezeichnet wird und die u. a. von der Masse der Ionen, der Molekülstruktur und der Ladungsverteilung, aber auch von der Anzahl der Stöße bestimmt wird. In Abhängigkeit von der Zeit, welche sie vom Verschlussgitter bis zum Detektor benötigen, der sog. Driftzeit, erzeugen die Ionen auf dem Detektor ein Signal, dessen Intensitäts-Zeit-Verlauf Ionenbeweglichkeitsspektrum genannt wird und zumeist innerhalb von ca. 5-50 ms abgeschlossen ist.

Das IMS besteht, wie in Abbildung 1 schematisch gezeigt, aus drei Hauptteilen: einem Ionisierungs- / Reaktionsraum, in dem die Ionen gebildet werden, einem

Driftraum zur Trennung der Ionen und einem Detektor (Faraday-Platte), auf dem die Ionen registriert werden. Darüber hinaus sind Probeneinlaßsystem, Verschluss- und Aperturgitter wesentliche Bestandteile eines IMS, die im folgenden kurz beschrieben werden.

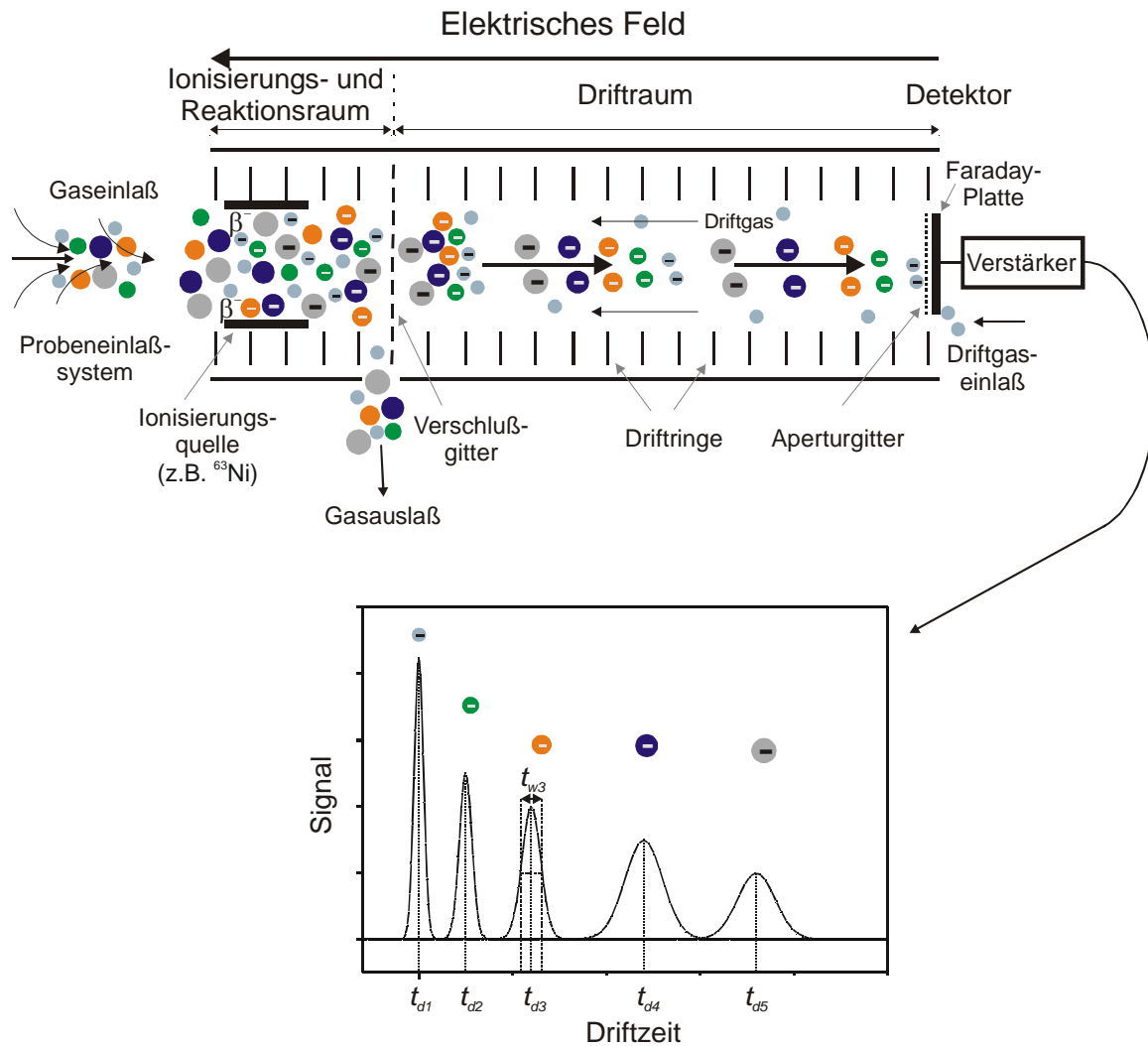


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Ionenbeweglichkeitsspektrometers (oben) und eines Ionenbeweglichkeitsspektrums (unten): Beispielspektrum von fünf Gruppen negativer Ionen mit Driftzeiten  $t_{d1}, \dots, t_{d5}$  und Peakbreiten  $t_w$

Um die zu detektierenden Analyten kontrolliert in den Ionisierungsraum des Spektrometers einführen zu können, sind verschiedene Probeneinlaßsysteme beschrieben worden. Wurden Analyten zunächst vor allem diskontinuierlich mit Hilfe von Drahtsonden<sup>22</sup> und Spritzeninjektionen<sup>102</sup> zugeführt, wurde die Probenzuleitung später auch mit Hilfe von Diffusions- oder Permeations-<sup>103-105</sup> sowie exponentiellen

Verdünnungseinheiten<sup>30, 106-108</sup> bewerkstelligt, die sich oft bereits in anderen Analysenmethoden, z. B. der Gas-Chromatographie, bewährt hatten. Auch der anfänglich verfolgte Ansatz, das IMS gekoppelt an chromatographische Säulen zu verwenden<sup>21, 31, 109</sup>, wurde nach Überarbeitung der Instrumentierung wieder aufgegriffen<sup>86, 110, 111</sup>. Thermische Desorption<sup>84, 112-117</sup> sowie Festphasen-<sup>118-120</sup> und Laserdesorption<sup>81, 121-126</sup> wurden später erfolgreich auch zum Eintrag schwerer flüchtiger Analyten verwendet. Bei den meisten transportablen, handgehaltenen, für vor-Ort-Messungen eingesetzten IMS werden die Analyten zusammen mit der Umgebungsluft ins Spektrometer eingesaugt, wobei vorgeschaltete Membranen eine reproduzierbar niedrige Ammoniak- und Wasserkonzentration (beide als Reaktionsgase) im Meßsystem gewährleisten und die organischen Analyten gleichzeitig aufkonzentrieren sollen<sup>80, 127-130</sup>.

Die in der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie am weitesten verbreitete, „klassische“ Ionisierungsmethode beruht auf der Verwendung radioaktiver Strahlungsquellen<sup>21, 23-25, 34, 36, 131, 132</sup>. Die  $\beta$ -Strahlung radioaktiver Nuklide wie z. B.  $^{63}\text{Ni}$  oder  $^3\text{H}$  erzeugt dabei aus dem Matrixgas sog. Reaktant-Ionen, welche ihrerseits mit den Analytmolekülen reagieren und diese ionisieren. Trotz unbestrittener Vorteile radioaktiver Strahlungsquellen, wie z. B. ihrer hervorragenden Langzeitstabilität, ihrer Robustheit und ihrer Verwendbarkeit ohne zusätzliche Spannungsversorgung für Ionisierungsprozesse, stellt sich die Benutzung solcher IMS als nicht unproblematisch dar: Zum einen ist der lineare Arbeitsbereich durch die von der Aktivität der Strahlungsquelle bestimmte und limitierte Reaktant-Ionenmenge begrenzt. Zum anderen erschwert eine große Zahl behördlicher Auflagen bzgl. des Umganges mit radioaktivem Material die praktische Verwendung dieser Spektrometer im Rahmen von vor-Ort-Messungen.

Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, finden heutzutage alternative, nicht radioaktives Material einsetzende Ionisierungsmethoden in IMS wachsende Verwendung. Hierzu zählt beispielsweise die Photo-Ionisierung (PI), bei der UV-Lampen<sup>39-43, 133-136</sup> (8,5 bis 11,8 eV) und Laser<sup>38, 137-142</sup> unterschiedlicher Wellenlängen bzw. Energien eine auf die zu detektierenden Analyten abgestimmte Ionisierung und Detektion erlauben. Die linearen Bereiche in der PI-Ionenbeweglichkeitsspektrometrie sind aufgrund des direkten Ionisierungsprozesses deutlich größer als bei Verwendung radioaktiver Strahlungsquellen<sup>30</sup>, behördliche

Auflagen bezüglich der Ionisierung entfallen, so daß PI-IMS (meist als UV-IMS bezeichnet) großes Potential als feldtaugliche Meßmethode besitzen<sup>143</sup>.

Die Transmission des Fenstermaterials der UV-Lampen ist jedoch für VUV-Licht der Wellenlänge  $< 106 \text{ nm}$  ( $\cong 11,8 \text{ eV}$ ) sehr begrenzt. Daher ist die Ionisierungsrate für Substanzen, deren Ionisierungsenergie  $11,8 \text{ eV}$  übersteigt (z. B. viele PFK und FCK)<sup>144</sup>, zu niedrig, als daß für sie analytische IMS-Messungen nach Photoionisierung möglich wären. Zudem lassen sich zumeist nur positive Ionen detektieren.

Ionisierungsmethoden, welche dieser Begrenzung bzgl. der Ionisierungsenergie der zu detektierenden Analyten nicht unterliegen, wurden in Form von elektrischen Entladungen gefunden: Corona-<sup>50, 54, 56, 145-148</sup> bzw. Teilentladungen<sup>58-60, 89, 149-152</sup>. Sie verknüpfen breit gefächerte Ionisierbarkeit von Analyten und die Verfügbarkeit positiver und negativer Ionen mit exzellenter Nachweisstärke und preisgünstiger Instrumentierung. Trotz dieser Vorteile haben sich Entladungen als Ionierungsquelle in der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie noch nicht durchsetzen können: Zu groß sind bislang noch die Unklarheiten über die bei der Ionisierung ablaufenden Reaktionen, wenn auch gewisse Ähnlichkeiten zwischen Reaktant-Ionen, die bei Verwendung radioaktiver Strahlungsquellen beobachtet werden, und solchen nach Entladungen aus der Atmosphärendruck-Ionisierungs-Massenspektrometrie (APIMS) abgeleitet<sup>153, 154</sup> und potentiell auf die Ionenbeweglichkeitsspektrometrie übertragen werden können<sup>23</sup>. Näheres hierzu wird im weiteren Verlauf des Kapitels diskutiert.

Die im Ionisierungsraum gebildeten Ionen wandern unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes in Richtung des den Ionisierungs- bzw. Reaktionsraum von der Driftstrecke trennenden Verschußgitters. Dessen Funktionsweise beruht darauf, daß zwischen quer gespannten Drähten ein elektrisches Feld angelegt wird. Die hierbei verwendeten Spannungen orientieren sich an der Stellung des Gitters im Driffeld. Daher nehmen bei Öffnung des Gitters, d. h. bei Wegfall des Zusatzfeldes, die Gitterdrähte die Spannungswerte an, welche sich aus ihrer jeweiligen Position im Spektrometer und dem dort herrschenden elektrischen Feld ergeben.

Traditionell werden zwei Varianten eingesetzt, die sich in der Anordnung der Gitterdrähte unterscheiden: zum einen die Anordnung nach Tyndall<sup>155</sup>, zum anderen die gemäß Bradbury-Nielsen<sup>23, 156</sup>.

Bei der Tyndall-Anordnung werden zwei Gitter, die aus parallelen, quer durch den Röhrenquerschnitt gespannten Drähten bestehen, im Abstand von ca. 1 mm positioniert. Das „Tor“ wird geschlossen, indem eine ein lokales elektrisches Gegenfeld bewirkende Spannung zwischen beiden Gittern angelegt wird, welche das allgemein herrschende Driffeld umkehrt. Dadurch wandern die Ionen bei Anlegen der Spannung, d. h. bei Schließen des „Tores“, vom zweiten Gitter rückwärts in Richtung des ersten, wo sie entladen werden.

Im Bradbury-Nielsen Gitter hingegen liegen zwei Sätze von Gitterdrähten in einer gemeinsamen Ebene. Um einen dem Driffeld angepaßten Referenzwert werden den Gitterdrähten leicht positive oder negative Spannungen zugeordnet, so daß im geschlossenen Zustand ein elektrisches Querfeld entsteht. Übersteigt die Feldstärke des Querfeldes die des Driffeldes deutlich, z. B. um einen Faktor  $> 3$ , so wird die ursprüngliche Wanderungsrichtung der Ionen auf die Gitterdrähte abgelenkt, wo sie neutralisiert werden.

Darüber hinaus wurden für miniaturisierte IMS radialsymmetrische Ionentore vorgeschlagen, bei welchen die Leistungsdaten bzgl. angelegter Spannung, elektrischem Querfeld und Ionendurchlaß gegenüber den oben beschriebenen, konventionellen Verschlussgitter-Konfigurationen bei verringertem Fertigungsaufwand weiter verbessert werden konnten <sup>157</sup>.

Die durch das Verschlussgitter in den Driftraum eingelassenen Ionen wandern unter dem Einfluß des elektrischen Feldes in Richtung des Detektors. Die oft zentrosymmetrischen Driftstrecken bestehen häufig aus einer regelmäßigen Abfolge von alternierenden Schichten elektrisch leitender (Metall) und isolierender (Teflon<sup>®</sup>, Glas, Keramik) Ringe. Hierbei sind die Metallringe über Widerstände miteinander verbunden, welche die an den jeweiligen Ringen vorherrschenden Spannungen bestimmen. Das Verhältnis des Radius der Metallringe zu deren Abstand bedingt maßgeblich die Homogenität des elektrischen Feldes <sup>22</sup>, wobei immer häufiger Simulationsrechnungen der elektrischen Felder zur Konfigurierung und Optimierung der Driftstrecken eingesetzt werden <sup>158, 159</sup>. Anordnungen, bei denen die Driftringe vollständig zugunsten einer mit Widerstandspaste bedeckten Keramik-Driftstrecke ersetzt wurden <sup>160</sup>, konnten sich trotz vielversprechenden theoretischen Potentials insbesondere aus praktischen Gründen, z. B. infolge Schwierigkeiten beim Auftragen definierter Schichten der Widerstandspasten auf die Driftröhre, bislang nicht durchsetzen.

Vor dem Detektor befindet sich im Abstand von max. 1 mm ein sog. Aperturgitter, welches im Aufbau oftmals einem Bradbury-Nielsen-Gitter ähnelt oder aber ein feinmaschiges Geflecht darstellt. Wenn auch ein kleiner Teil der Ionen am Aperturgitter neutralisiert und damit die Signalintensität geringfügig vermindert wird, so erweist sich dessen Verwendung als sinnvoll, da hierdurch der Detektor von den sich nähernden Ionen in der Driftstrecke kapazitiv entkoppelt wird. Auf diese Weise wird unerwünschten Peakverbreiterungen im Beweglichkeitsspektrum und damit einem Verlust an Auflösung entgegengewirkt, da der mit Hilfe des Aperturgitters abgeschirmte Detektor coulombsche Wechselwirkungen mit den Ionen nicht schon während des Herannahens der gesamten Ionenwolke, sondern erst nach deren Passieren des Aperturgitters erfährt. Wie Eiceman et al. zeigen konnten<sup>159, 161</sup>, ist es dabei jedoch bzgl. Peakform, -lage und -intensität sehr wichtig, die Potentialdifferenz zwischen Gitter und Detektor sorgfältig zu optimieren und somit das Aperturgitter passend in das elektrische Driffeld einzureihen. Verglichen mit dem elektrischen Feld in der Driftstrecke wird das Feld zwischen Aperturgitter und Detektor zumeist erhöht.

Als Detektor dient eine Faraday-Platte, auf der die Ladungen auftreffen und abgeschieden werden. Der im nA- bis pA-Bereich fließende Strom wird in Form einer über einen Strom/Spannungswandler (typischerweise 1 - 100 V/nA) verstärkten elektrischen Spannung als Meßsignal angezeigt und weiterverarbeitet.

Zwei Wege, das Driftgas zu führen, sind als sog. uni- bzw. bidirektionale Driftgasführung zu unterscheiden<sup>162</sup>: Das durch die Faraday-Platte eingelassene Driftgas durchströmt bei der unidirektionalen Variante vom Detektor aus das gesamte Spektrometer<sup>86</sup>. Im Gegensatz dazu wird bei zusätzlicher Zuführung eines Gases aus Richtung des Einlaßsystems zum Verschlußgitter, in dessen Nähe sich der Gasauslaß befindet, die Driftgasführung als bidirektional bezeichnet<sup>127, 163</sup>. Unabhängig von der Driftgasführung besteht die Aufgabe des Driftgases darin, die Driftröhre sauber zu halten und die dortige Bildung von Clustern zu verhindern sowie als Stoßpartner der zum Detektor driftenden Ionen für eine konstante Wanderungsgeschwindigkeit zu sorgen.

### **2.1.1 Ionenbildung**

Aus der Reihe der zuvor genannten Ionisierungsmethoden werden im folgenden Grundlagen der Ionisierung mit Hilfe radioaktiver Strahlungsquellen sowie der



Teilentladung-ionisierung näher beschrieben, da sie im Rahmen der hier vorgestellten Experimente Verwendung finden.

#### 2.1.1.1 Ionisierung mit Hilfe radioaktiver Strahlungsquellen

Im Unterschied zu der direkten Ionisierung, bei welcher die Analyten, wie z. B. bei der Photo-Ionisierung, direkt in Analyt-Ionen überführt werden, verläuft die bei der Verwendung radioaktiver Strahlungsquellen vorliegende indirekte Ionisierung in zwei Stufen: Zunächst entstehen aus den Molekülen des Matrixgases sog. Reaktant-Ionen, welche ihrerseits mit den Analytmolekülen zu sog. Analyt-Ionen weiterreagieren können.

Als radioaktive Strahlungsquelle ist in der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie das Nuklid  $^{63}\text{Ni}$  am weitesten verbreitet, welches durch Emission von  $\beta^-$ -Teilchen ( $^{63}\text{Ni}_{28} \rightarrow \beta^- + ^{63}\text{Cu}_{29}$ ,  $\tau_{1/2} \approx 100$  a) der durchschnittlichen Energie von etwa 17 keV bei einer Maximalenergie von ca. 67 keV eine Sequenz von Gasphasen-Reaktionen im Matrixgas (meist Stickstoff oder Luft) startet. Dabei wiederholt sich der Ionisierungsprozeß der Trägergasmoleküle so lange, bis die Energie der  $\beta^-$ -Teilchen für weitere Ionisierungsreaktionen nicht mehr ausreicht. Wird Stickstoff als Trägergas verwendet, so liegt diese Grenze bei 35 eV. Hierbei wird ein großer Teil der Energie der  $\beta^-$ -Teilchen in kinetische Energie der gebildeten Ionen umgewandelt (s. Gl. 1), die eigentliche Ionisierungsgrenze von Stickstoff liegt mit 15,58 eV deutlich niedriger:



wobei  $E(\beta') < E(\beta)$ .

Die darauf folgenden Reaktionen konnten seit den 1970er Jahren mit Hilfe massenspektrometrischer Messungen aufgeklärt werden<sup>153, 164-166</sup>. Sie führen im positiven Modus im wesentlichen zu drei Arten von Reaktant-Ionen:  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 2,3,4,5$ ),  $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$  und  $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ . Diese können im Gegensatz zum kurzlebigen Ion  $\text{N}_2^+$  im Beweglichkeitsspektrum beobachtet werden. Sowohl ihr Hydratisierungsgrad  $n$  als auch ihre relative Intensität zueinander hängen stark von der Art des verwendeten Gases, der Temperatur und der Feuchte sowie von eventuell vorhandenen Verunreinigungen ab<sup>167</sup>. Generell erniedrigt sich mit zunehmender Temperatur die Stabilität der Ionen-Wasser-Cluster, so daß die Anzahl  $n$  der angelagerten Wassermoleküle sinkt<sup>127</sup>. Moleküle des Träger- bzw. Driftgases können zusätzlich in die Cluster integriert werden (z. B.  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{N}_2)_m$ ).

Parallel zur Erzeugung der positiven Reaktant-Ionen erfolgt die Bildung negativer Ionen. In den Anfangsjahren der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie lag zunächst eine gewisse Unsicherheit bzgl. der Identität der gebildeten negativen Reaktant-Ionen vor, da bei mitunter variierenden Parametern wie Temperatur und Feuchte sowie der als Träger- bzw. Driftgas eingesetzten Gase eine Vielzahl verschiedener Spezies beobachtet werden konnten, darunter  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $\text{O}_4^-$ ,  $\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{CO}_4^-$ ,  $\text{N}_2\text{O}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  <sup>21, 26, 31, 72, 73, 168-170</sup>.

Spätere Messungen, bei denen verbesserte Spektrometer unter definierteren Meßbedingungen zum Einsatz kamen, klärten das Bild wie folgt: Bei Verwendung gereinigten Stickstoffs liegen vor allem thermische Elektronen vor. Bei Anwesenheit von Sauerstoff im Träger- oder Driftgas werden vor allem  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$  und  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n\text{X}_m$ , wobei  $\text{X} = \text{O}_2$  oder  $\text{CO}_2$  ist, und  $\text{CO}_3^-$  sowie wenig  $\text{NO}_2^-$  gebildet <sup>23, 127, 171</sup>.

Durch unterschiedliche Ionen-Molekül-Reaktionen bestimmen die beschriebenen positiven oder negativen Ladungsträger ihrerseits als Reaktant-Ionen die Polarität der Analyt-Ionen. Eine große Rolle spielen hierbei auch physikalisch-chemische Eigenschaften der Analyten, wie z. B. Bindungsenergien, Polarisierbarkeiten, Protonen- oder Elektronenaffinitäten.

An dieser Stelle wird weiterhin deutlich, daß zur effektiven Ionisierung des Analyten eine hinreichende Zahl an Reaktant-Ionen verfügbar sein muß, da andernfalls deren Mangel den dynamischen Bereich in Form einer Sättigung zu hohen Konzentrationen hin begrenzt. Gleichzeitig müssen positive und negative Ionen im IMS durch das angelegte elektrische Feld effektiv voneinander getrennt werden, da andernfalls Rekombinationsreaktionen zwischen den unterschiedlichen Ladungsträgern die Ionendichten herabsetzen können.

Positive Analyt-Ionen werden im wesentlichen durch folgende vier Ionen-Molekül-Reaktionen gebildet:

1. Protonentransfer:

Ein hydratisiertes Proton reagiert mit einem Analytmolekül M (oder mehreren) gemäß Gl. 2 und Gl. 3, sofern die Protonenaffinität des Analytmoleküls größer als die des Reaktant-Ions ist, zu einem Analyt-Ion. Dieses kann je nach Analytkonzentration ein protoniertes Monomer oder ein Proton-gebundenes Dimer sein:



Diese schnelle und effiziente Reaktion ist die bei Anwesenheit von  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -

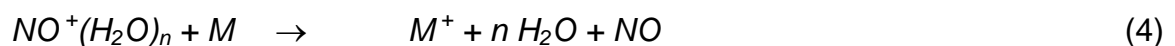
Reaktant-Ionen am häufigsten beobachtet und tritt zumeist bei organischen Molekülen mit funktionellen Gruppen auf, wie z. B. Alkoholen, Ketonen, Aminen.

Alternativ kann dem System  $\text{NH}_3$  zugesetzt werden, wodurch das Reaktant-Ion  $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$  entsteht. Dieses ionisiert analog (2) und (3) selektiv Substanzen, die funktionelle Gruppen besitzen, deren Protonenaffinitäten die des  $\text{NH}_3$  überschreiten (in der Regel Stickstoffverbindungen, wie z. B. Amine).

Neben der Sichtweise, diese Reaktion als Protonentransfer zu betrachten und damit Ausbeuten primär auf Protonenaffinitäten oder Gasphasenbasizitäten zurückzuführen, liegt ein alternatives Verständnis in der Möglichkeit, die Reaktion als Ersatz eines neutralen Wassermoleküls durch ein neutrales Analytmolekül aufzufassen. Wird zunächst nur ein Wassermolekül substituiert, so können bei starker Anziehungskraft zwischen Analyt und Proton sowie höheren Analytmolekül-Konzentrationen weitere solcher Verdrängungsreaktionen folgen (3), so daß Proton-gebundene Dimere, Trimere, Tetramere usw. entstehen. Damit wird die Bildungsgeschwindigkeit der Analyt-Ionen aber auch maßgeblich durch die Kollisionsraten von Reaktant-Ion und Analyt-Molekül bestimmt. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Hin- und Rückreaktionen legt das Gleichgewicht fest und entscheidet darüber, welches der jeweiligen Ionen in welcher Intensität im Beweglichkeitsspektrum beobachtet werden kann. Läßt sich ein Ion im Spektrum nicht wiederfinden, ist dies folglich weniger auf nicht ablaufende Ionisierungsreaktionen zurückzuführen, sondern darauf, daß die Lebensdauer eines Ions zu kurz ist, d. h. die Rück- oder Zerfallsreaktion sehr viel schneller als die Hin- bzw. Bildungsreaktion ist.

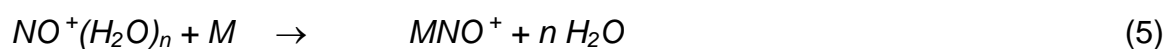
Weitere Reaktionswege spielen insbesondere für das Reaktant-Ion  $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  eine Rolle:

2. Ladungstransfer:



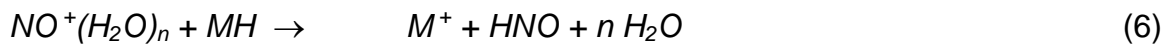
Diese Reaktion ist vor allem zwischen  $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  und Benzol bzw. dessen Derivaten beobachtet worden<sup>172</sup>.

3. Elektrophile Addition von NO:



Dieser Weg wurde von Karasek et al. für die Reaktion von  $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  mit Nitroaromaten, z. B. p-Nitrophenol, beschrieben<sup>173</sup>.

#### 4. Hydrid-Transfer:



Gemäß Karasek et al. vollzieht sich die Reaktion zwischen  $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  und Alkanen auf diesem Wege<sup>174</sup>.

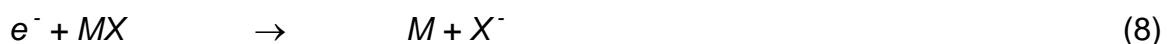
Negative Analyt-Ionen können infolge von Ionen-Molekülreaktionen zwischen thermischen Elektronen (vgl. (1)) bzw. Ionen wie z. B.  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$  und Analytmolekülen gebildet werden. Hierbei sind folgende Reaktionswege von Bedeutung:

##### 1. Assoziative Elektronenanlagerung:



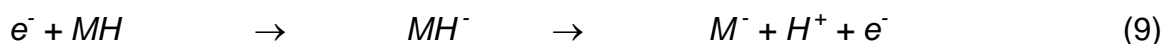
Wie aus Gl. (7) zu erkennen ist, ähneln die infolge assoziativer Elektronenanlagerung entstandenen Analyt-Ionen den ursprünglichen Analytmolekülen. Eine solche Reaktion spielt z. B. bei der Ionisierung von Nitroaromaten eine Rolle<sup>175</sup>.

##### 2. Dissoziative Elektronenanlagerung:



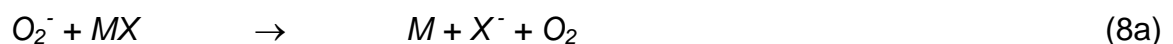
Dissoziative Elektronenanlagerung lässt sich sehr häufig bei halogenierten Molekülen beobachten, hierbei spaltet sich ein Halogenid-Anion  $\text{X}^-$  ab.

##### 3. Protonabstraktion:



Protonenabstraktion wurde beispielsweise für die Ionisierung von p-Nitrophenol postuliert<sup>173</sup>.

Nicht nur mittels freier Elektronen sondern auch durch Reaktant-Ionen wie z. B.  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$  kann die Ionisierung vollzogen werden. Liegt Sauerstoff im Ionisierungsraum vor, können die dort gebildeten Ionen mit den Analytmolekülen in Analogie zu den zuvor beschriebenen Gleichungen (7), (8) und (9) reagieren, z. B. nach dissoziativer Anlagerung (8a):



Neben Ladungstransferreaktionen (10) müssen auch Cluster-Bildungen, (11) und (12), zusätzlich in Betracht gezogen werden. Hierbei sind Studien zu komplexen Abhängigkeiten der gebildeten Ionen von Temperatur, Feuchte und Analytkonzentrationen noch immer auf wenige Substanzen begrenzt<sup>23, 176-178</sup>.



### 2.1.1.2 Ionisierung mit Hilfe von Teilentladungen

Wird an zwei Elektroden, die durch einen gasgefüllten Zwischenraum getrennt sind, eine Spannung angelegt, so treten in den Gasen unter bestimmten Beanspruchungsbedingungen charakteristische Entladungen auf, welche sich in einem nichtlinearen Zusammenhang zwischen Spannung und Strom äußern. Dieses Phänomen wird anhand einer Gasentladungskennlinie in Abbildung 2 dargestellt und im folgenden diskutiert:

Der durch eine Entladungsstrecke fließende Strom ist bei geringen elektrischen Feldstärken der angelegten Spannung proportional. Dieser Bereich wird als sog. „ohmscher“ Bereich bezeichnet. Die im Gas vorhandenen Ladungsträger, negativ geladene Elektronen und positiv geladene Ionen, entstehen etwa durch Photoionisation, z. B. durch UV-Licht oder kosmische Strahlung, oder Thermoionisation, d. h. durch Stoßprozesse aufgrund der thermischen Bewegung der Gasmoleküle (oder -atome). Lagern sich Elektronen an Gasmoleküle an, entstehen auch negative Ionen. Da durch den im Gas fließenden Strom keine zusätzlichen Ladungsträger gebildet werden und das Gleichgewicht zwischen Entstehung und Rekombination die Zahl der freien Ladungsträger bestimmt, wird diese Entladung als unselbständig

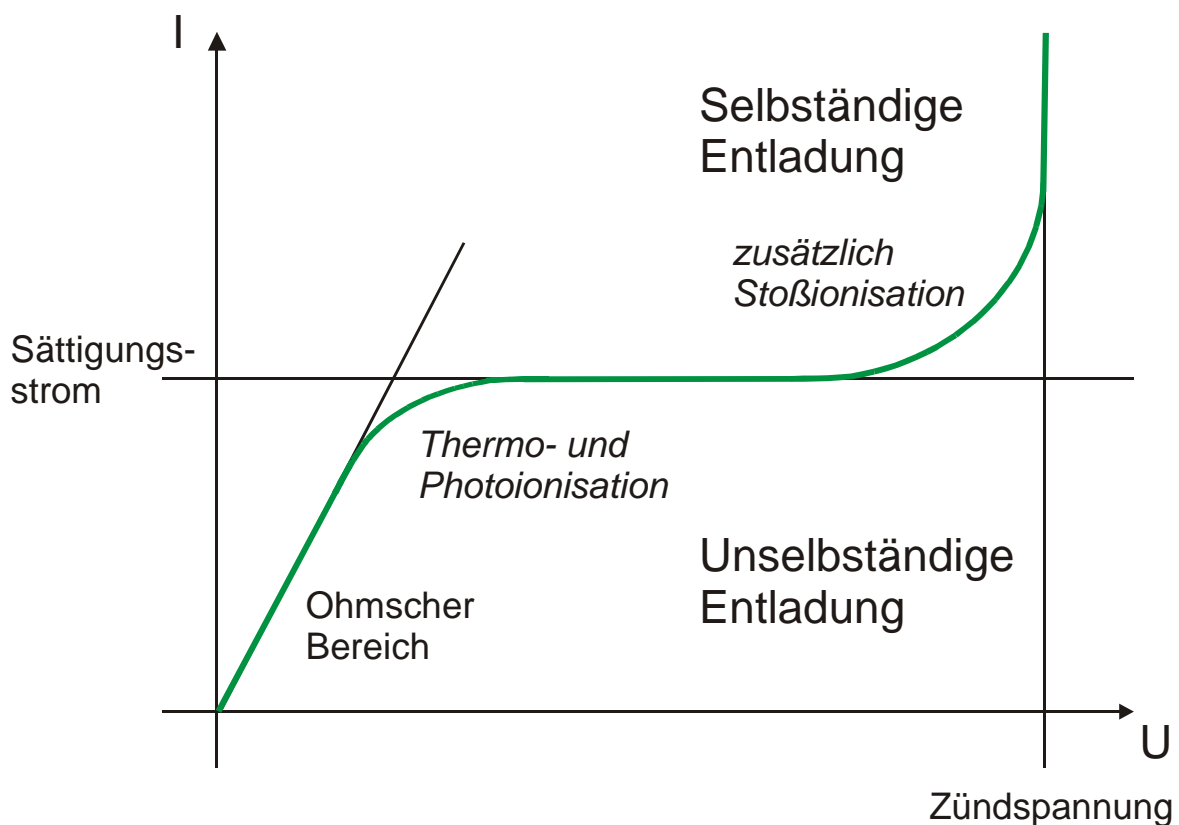


Abbildung 2: Gasentladungskennlinie bei unselbständiger und selbständiger Entladung

bezeichnet. Mit anwachsender Spannung bzw. elektrischer Feldstärke steigt auch der Strom, bis er dann einen Sättigungswert erreicht, wenn alle erzeugten Ladungsträger aus dem elektrischen Feld entfernt werden, bevor sie rekombinieren können.

Nimmt die Spannung weiter zu, können die im elektrischen Feld beschleunigten Ladungsträger so viel Energie aufnehmen, daß infolge von Stoßprozessen viele neue Ladungsträger erzeugt werden. Dieser Prozeß wird Stoßionisation genannt. Im Gegensatz zur unselbständigen Entladung werden die Ladungsträger somit durch die Entladung selbst erzeugt, so daß diese als „selbständig“ bezeichnet wird. Bei annähernd konstanter Spannung, der sog. Zündspannung, bewirken die zusätzlichen, infolge Stoßionisation entstandenen Ladungsträger ein steiles Anwachsen des Stromes.

Damit eine Entladung stattfinden kann, ist die Erfüllung zweier Bedingungen notwendig: Zum einen muß die elektrische Feldstärke in der Umgebung einer Elektrode die dielektrische Stärke des Gases überschreiten, zum anderen muß in dieser Region ein freies Elektron vorliegen. Die Zahl der von einem Elektron pro Längeneinheit neu erzeugten Elektronen läßt sich mit Hilfe einer Ionisierungszahl  $\alpha_i$  beschreiben, während die Anlagerungswahrscheinlichkeit eines Elektrons an ein Gasmolekül durch einen Anlagerungskoeffizienten  $\alpha_a$  charakterisiert wird. Die Differenz zwischen diesen beiden Koeffizienten wird als effektiver Ionisierungskoeffizient  $\alpha_e$  bezeichnet:

$$\alpha_e = \alpha_i - \alpha_a \quad (13)$$

Ist die elektrische Feldstärke kleiner als die dielektrische Stärke des Gases, ist der effektive Ionisierungskoeffizient negativ, d. h. die Zahl der freien Elektronen nimmt ab. Wird jedoch  $\alpha_e$  größer als Null, wächst die Zahl der freien Elektronen, und es bildet sich infolgedessen eine Elektronenlawine aus. In Abhängigkeit von der jeweiligen lokal herrschenden elektrischen Feldstärke ist eine Ortsabhängigkeit des effektiven Ionisierungskoeffizienten  $\alpha_e(x)$  zu beachten, so daß z. B. in inhomogenen Feldern Elektronenlawinen in Richtung einer Region niedrigerer Feldstärke driften, in welcher Elektronen an neutrale Moleküle angelagert werden können. Eine selbständige Entladung liegt dann vor, wenn pro Elektron der Elektronenlawine mindestens ein neues Startelektron einer neuen Elektronenlawine von einem positiv geladenen Ion aus der Kathode herausgeschlagen wird. Diese sog. Townsend-Bedingung wird durch den Rückwirkungskoeffizienten  $\gamma$  beschrieben. Während  $\gamma$

selbst viel kleiner als 1 ist, kann das Produkt  $\gamma \cdot N_i$  ( $N_i$ : Zahl der Startelektronen pro Lawine  $i$ ) diesen Wert übersteigen. Es gilt dann Gl. (14) (Integration des effektiven Ionisierungskoeffizienten über den Raum zwischen den Elektroden)

$$N_i = \exp\left(\int \alpha_e(x) dx\right) - 1 \quad (14)$$

und  $\gamma \cdot N_i \geq 1$ , so daß für den sog. Townsend Koeffizienten  $k_T$  Gl. (15) gefunden wird:

$$\int \alpha_e(x) dx \geq \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) = k_T \approx 7...16. \quad (15)$$

Hierbei liegt die Zahl der freien Elektronen pro Entladungsaufbau durch zeitlich aufeinander folgende Lawinen zwischen  $10^3$  und  $10^6$ , ohne daß das ursprüngliche Feld wesentlich verändert wird. Bei allen Effekten spielen nicht nur Gasart und Elektrodenmaterial, sondern auch Druck und elektrische Feldstärke eine große Rolle <sup>179</sup>.

Erreicht die Zahl der Elektronen einen kritischen Wert zwischen  $10^6$  und  $10^8$ , wird das elektrische Feld im Bereich der Elektronenlawine verformt, und die elektrische Feldstärke steigt am Kopf der Lawine infolge von Raumladungen an. Eine stetige Zunahme der Lawinen, die aus Elektronen am Kopf sowie wesentlich langsameren positiv geladenen Ionen bestehen, kann bis zu einem elektrisch leitenden Kanal führen („Streamer“).

Die Homogenität eines elektrischen Feldes läßt sich mit Hilfe eines sog. Homogenitätsgrades  $\eta$  angeben, der Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Liegen ein homogenes Feld ( $\eta = 1$ ) und ein niederohmiger Stromkreis vor, steigt der Strom bei Erreichen der Zündspannung (in Volt) sofort stark an und die Spannung bricht zusammen (Durchschlag). Die Zündspannung  $U_z$  ist somit gleich der Durchschlagspannung  $U_d$ . Auch im schwach inhomogenen Feld gilt – sofern Spannung bzw. Feldstärke entsprechend hoch genug sind - auf dem gesamten Weg zwischen den Elektroden  $\alpha_e > 0$ .

Wird hingegen in einem Stromkreis der Strom durch einen Widerstand oder durch den feldschwachen Bereich eines stark inhomogenen Feldes begrenzt, kommt es bei Erreichen der Zündspannung zu einem stabilen Entladungszustand, ohne daß ein Durchschlag entsteht. Neben dem Begriff „Vorentladung“ hat sich hierfür vor allem der Terminus „Teilentladung“ durchgesetzt, der im folgenden verwendet wird. In diesem Fall sind Zündspannung  $U_z$  und Einsatzspannung der Teilentladungen  $U_e$

identisch. Teilentladungen treten nur jenseits eines „Grenzhomogenitätsgrades“  $\eta_G$  auf, der für Luft unter Normalbedingungen beispielsweise bei ca. 0,2 liegt.

Dieses Verhalten wird in Abbildung 3a und b veranschaulicht, in welcher die Einsatz- ( $U_e$ ) und Durchschlagsspannung ( $U_d$ ) in Abhängigkeit vom Homogenitätsgrad  $\eta$  des elektrischen Feldes sowie die zugehörige Anordnung dreier Elektrodengeometrien (Abb. 3b I: Spitze / Platte; II: Kugel / Platte; III: Platte / Platte) bei verschiedenen Homogenitätsgraden dargestellt wird.

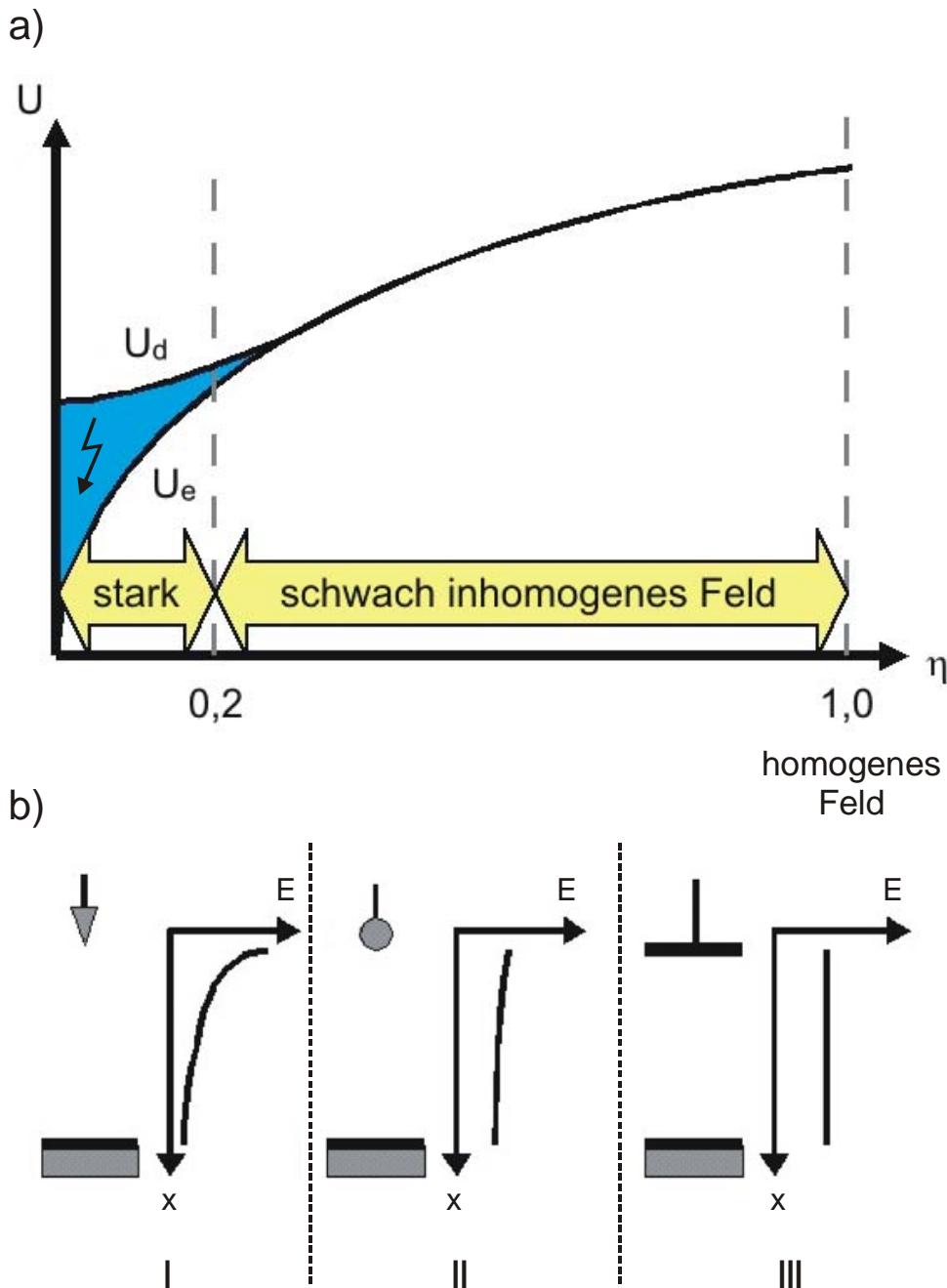


Abbildung 3: Einsatz- und Durchschlagsspannung in Abhängigkeit vom Homogenitätsgrad  $\eta$  des elektrischen Feldes (a), drei Elektrodengeometrien bei verschiedenen Homogenitätsgraden (b) (I: Spitze / Platte, II: Kugel / Platte, III: Platte / Platte) (nach <sup>179</sup>)



In einem stark inhomogenen Feld wird also die Zündbedingung für Gasentladungen beim Steigern der Spannung zunächst nicht im gesamten Feldvolumen erreicht. Nur direkt vor den stark gekrümmten Elektroden setzen Teilentladungen ein ( $\alpha_e > 0$ ), wobei an Spitzen, Kanten oder elektrischen Leitern mit kleinen Krümmungsradien eine umhüllende Leuchterscheinung, die sog. „Corona“ sichtbar wird, die sich auf Rekombinationsreaktionen unter Lichtemission zurückführen lässt. In Bereichen geringerer Feldstärke kann  $\alpha_e$  negativ werden, da dort die Elektronen-Anlagerung, insbesondere in elektronegativen Gasen wie z. B. Schwefelhexafluorid oder Sauerstoff, überwiegt. Erst bei weiterer Erhöhung der Spannung kommt es zu einem Durchschlag über die gesamte Strecke.

Eine häufig zur Erzeugung von Gasentladungen gewählte Elektrodengeometrie, die auch in der vorliegenden Arbeit benutzt wird, ist die Spitze-Platte-Anordnung (Abb. 3b I). Durch den kleinen Spitzenradius wird ein inhomogenes elektrisches Feld erzeugt, welches, verglichen mit einem Homogenfeld gleicher Schlagweite (Abstand der Elektroden), lokal deutlich höhere Feldstärken aufweist und innerhalb dessen die maximale Feldstärke an der Spitze der Nadel vorherrscht. Während mit zunehmender Inhomogenität des elektrischen Feldes (z. B. infolge abnehmender Spitzenradien) die Einsatzspannung  $U_e$  für Teilentladungen immer kleiner wird, sinkt die Durchschlagspannung  $U_d$  nach Erreichen eines gewissen Niveaus nicht weiter ab. Dies findet seinen Grund in der Abschirmung der stark gekrümmten Spitze einer Elektrode durch Raumladungswolken.

Nicht sofort zu einem Durchschlag führende Teilentladungen können sowohl in Gasen als auch in Flüssigkeiten und Festkörpern stattfinden. Während sich Teilentladungen bei Wechselspannung als eine dichte, relativ regelmäßige Folge von Stromimpulsen äußern, ergibt sich bei Gleichspannung nach Überschreiten der Zündspannung eine andauernde Entladung aus einer ununterbrochenen Folge von Stromimpulsen. Eine solche Gleichspannungs-TE-Quelle wird in der vorliegenden Arbeit als Ionisierungsquelle für IMS verwendet.

Für analytische Zwecke wurden bei Umgebungsdruck arbeitende Entladungsquellen schon länger im Bereich der Massenspektrometrie mit Erfolg eingesetzt<sup>153, 180-182</sup>. Bei Vergleichen zwischen positiven Ionen, die mit Hilfe von <sup>63</sup>Ni-Strahlungsquellen generiert wurden, und solchen aus Entladungen stellten Horning et al. große Übereinstimmungen hinsichtlich Art und Zusammensetzung fest<sup>153, 181</sup>. Erste systematische Untersuchungen an Entladungen in Luft als Ionenquelle für die

Massenspektrometrie durch Eiceman et al. <sup>183</sup> zeigten, daß derartige Quellen für analytische Zwecke stabil betrieben werden können und daß bei positiver Polarität Reaktant-Ionen der Art  $H^+(H_2O)_n$  ( $2 \leq n \leq 9$ ) dominieren. Es wurde deutlich, daß die dort ablaufenden Reaktionen starke Ähnlichkeit mit den bekannten APCI-Prozessen aufweisen. Hill und Thomas <sup>184</sup> beobachteten bei gepulsten Entladungen höhere Intensitäten der positiven Reaktant-Ionen  $NH_4^+(H_2O)_n$  und  $NH_4^+(NH_3)(H_2O)_n$  an Stelle hydratisierter Protonen.

Auch wenn allgemein eine hohe Ausbeute an Reaktant-Ionen nach Entladungen beobachtet wurde, blieb der Einsatz dieser Art der Ionisierung in der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie auf wenige Fälle beschränkt <sup>50, 54, 145-147</sup>, in denen nahezu ausnahmslos positive Ionen zur Detektion herangezogen wurden. Die mit Hilfe von Entladungs-IMS erzielte zusätzliche Detektierbarkeit solcher Substanzen, die mittels IMS unter Verwendung radioaktiver Strahlungsquellen nicht ionisiert werden konnten, wurde darauf zurückgeführt, daß in Entladungen simultan zum Protonentransfer (s. Gl. 2) andere Ionisierungsprozesse, wie z. B. Elektronenstoß oder UV-Ionisierung, eine Rolle spielen könnten <sup>147, 185</sup>.

Beobachtungen negativer Ionen nach Entladungen bei Atmosphärendruck zeigen hingegen eine weniger klare Situation. Ähnlich wie zuvor bei Verwendung radioaktiver Strahlungsquellen (s. o.) wurde nach Entladungen eine Vielzahl unterschiedlicher negativer Ionen registriert. Skalný <sup>186</sup> beobachtete beispielsweise bei verminderten Drücken die Entstehung von  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $O_3^-$ ,  $CO_3^-$ ,  $CO_4^-$ , und  $CO_3^-(H_2O)$ , Ross und Bell <sup>187</sup> sowie Hill und Thomas <sup>184</sup> detektierten später unter Atmosphärendrücken die negativen Reaktant-Ionen  $O_2^-(H_2O)_n$ ,  $CO_3^-(H_2O)_n$ ,  $HCO_3^-(H_2O)_n$ ,  $CO_4^-(H_2O)_n$  und  $NO_3^-(H_2O)_n$ , wobei unterschiedliche Intensitätsverteilungen beobachtet wurden.

## 2.1.2 Ionentrennung

### 2.1.2.1 Ionenbeweglichkeit

In der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie wird die Beweglichkeit von Ionen in Form ihrer Driftzeit in elektrischen Feldern gemessen, wobei die Geschwindigkeiten  $v_d$  (cm/s) der Ionen niedrig genug sind, so daß sie dem elektrischen Feld  $E_d$  (V/cm) gemäß Gl. (16) proportional sind. Hierbei wird der Proportionalitätsfaktor  $K$  (cm<sup>2</sup>/Vs) als sog. Beweglichkeit (engl. „mobility“) einer Ionenart bezeichnet:

$$v_d = K * E_d. \quad (16)$$

Somit läßt sich nach Gl. (17) aus der Länge  $l_d$  (cm) einer gegebenen Driftstrecke, und der Zeit  $t_d$  (s bzw. ms), welche die Ionen zum Passieren dieser Strecke benötigen, die Beweglichkeit der driftenden Ionen bestimmen:

$$K = \frac{l_d}{t_d * E_d}. \quad (17)$$

Während das zu untersuchende Ion durch die Driftstrecke wandert, erfährt es eine Vielzahl von Zusammenstößen mit den Molekülen des Driftgases. Da  $t_d$  von den Zusammenstößen bestimmt wird, ist die Beweglichkeit umgekehrt proportional zum Druck  $p$  (Pa) bzw. zur Teilchenzahldichte  $N$  (Moleküle / cm<sup>3</sup>). Somit gelten die Proportionalitäten (18a) und (18b):

$$v_d \propto E_d / p, \quad (18a)$$

$$v_d \propto E_d / N. \quad (18b)$$

Zu beachten ist, daß  $K$  nicht nur von der Häufigkeit der Zusammenstöße zwischen Ionen und Driftgasmolekülen sondern auch von der Energie bestimmt wird, welche die Ionen aus dem elektrischen Feld zwischen den Stößen aufnehmen. Diese Energie ist abhängig vom Verhältnis zwischen elektrischer Feldstärke und Teilchenzahldichte  $N$ . Für hohe  $E_d/N$  kann die gesamte im elektrischen Feld während der Zeit zwischen zwei Stößen aufgenommene Energie bei Zusammenstößen zwischen Ionen und Driftgasmolekülen nicht mehr vollständig abgegeben werden, so daß die Ionen beträchtliche Anteile der aufgenommenen Energie behalten können. Damit wird die Beweglichkeit  $K$  eine Funktion des elektrischen Feldes (19). Diese Abhängigkeit wird in der sog. FAIMS oder DMS (Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry bzw. Differential Mobility Spectrometry)<sup>134, 188-192</sup> ausgenutzt, auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird.

$$K(E) = K(0) [1 + \alpha(E/N)], \quad (19)$$

wobei  $K(0)$  die bei geringen elektrischen Feldstärken vorliegende Beweglichkeit darstellt und  $\alpha(E/N)$  eine sog. feldstärkeabhängige „Alpha-Funktion“ der Art  $\alpha(E/N) = \alpha_2(E/N)^2 + \alpha_4(E/N)^4 + \dots$  beschreibt, hierbei sind  $\alpha_2, \alpha_4, \dots$  spezifische Koeffizienten für die geraden Exponenten der elektrischen Feldstärke.

In der „klassischen“ Ionenbeweglichkeitsspektrometrie kann die Beweglichkeit  $K$  als vom elektrischen Feld unabhängig betrachtet werden, sofern die Bedingungen für die semiquantitative Beziehung (20) eingehalten werden, welche als Faustregel bei Raumtemperatur dienen kann:

$$\frac{E_d}{N} < \sqrt{\frac{m}{m+M}} \frac{(r_{Ion} + r_{Gas})^2}{z}. \quad (20)$$

Hierbei ist  $m$  die Masse des Ions und  $M$  die Masse des Driftgases ( $m, M$  in kg/mol),  $r_{Ion}$  und  $r_{Gas}$  stellen die entsprechenden Ionenradien (in Ångström) dar,  $z$  die Zahl der Elementarladungen des Ions.  $E_d/N$  besitzt hier die Einheit Townsend (Td), mit  $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V}\cdot\text{cm}^2$ . Typische Werte liegen in der Ionenbeweglichkeitspektrometrie im Bereich zwischen 1 und 2 Td<sup>193</sup>, wobei unter Normalbedingungen ( $T = 273 \text{ K}$ ,  $p = 101,3 \text{ kPa}$ ) 1 Td einer elektrischen Feldstärke von etwa 269 V/cm entspricht.

Die Beweglichkeit  $K$  ist sowohl von der Art des gebildeten Ions als auch vom verwendeten Driftgas abhängig. Dieses drückt sich in der sog. Mason-Schamp-Gleichung (21) aus,<sup>193</sup>

$$K = \frac{3}{16} \frac{q}{N} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{M}} \sqrt{\frac{2\pi}{k_B T_{eff}}} \frac{1 + \alpha}{\Omega_d(T_{eff})}, \quad (21)$$

bei der  $q = z \cdot e$  die Ladung des Ions und  $z \cdot e$  ein Vielfaches der Elementarladung  $e$  ( $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ),  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ( $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ), und  $T_{eff}$  die Temperatur des Gases (K) darstellt.  $(1/m + 1/M)^{-1} = (m \cdot M) / (m + M)$  wird auch als reduzierte Masse  $\mu$  des am Zusammenstoß beteiligten Ion / Driftgas-Paares bezeichnet, die sowohl von der Masse des Ions  $m$  als auch der Masse der Driftgasmoleküle  $M$  abhängt. Der Korrekturterm  $\alpha$  für die Beweglichkeit  $K$  lässt sich aus der kinetischen Gastheorie bei geringen elektrischen Feldstärken bestimmen und beträgt weniger als 2 %, sofern  $m > M$  gilt<sup>193</sup>. Bei Beweglichkeitsbestimmungen von Ionen, deren Molmassen meist deutlich über denen der gewöhnlich als Driftgase verwendeten Luft oder Stickstoff liegen, ist diese Voraussetzung nahezu immer erfüllt.  $\Omega_d(T_{eff})$  beschreibt den von der Temperatur abhängigen Stoßquerschnitt zwischen Ion und neutralem Driftgasmolekül und kann aus einer Reihe von Integrationen abgeleitet werden, in welche Ionen-Driftgasmolekül-Stöße über alle Streuwinkel und Stoßenergien einbezogen werden. Auch Eigenschaften wie z. B. die Polarisierbarkeit des Driftgasmoleküls beeinflussen diese Größe.

Somit ergibt sich für die Beweglichkeit  $K$  folgende Proportionalität (22), bei der eine Abhängigkeit von Ladung  $q$ , reduzierter Masse  $\mu$  und Stoßquerschnitt  $\Omega_d$  besteht:

$$K \propto \frac{q}{\mu^{0,5} * \Omega_d} \quad (22)$$

Wenn auch insbesondere in der Elektrospray-Ionenbeweglichkeitsspektrometrie mehrfach geladene Ionen ( $|z| > 1$ ) beobachtet werden<sup>49</sup>, sind in den meisten Fällen primär die Einflüsse von reduzierter Masse und Stoßquerschnitt zu beachten. Dabei liegen die in der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie vermessenen Ionen zumeist zwischen den zwei folgenden Extrema:

Bei im Vergleich zum Driftgas schweren Ionen ( $m \gg M$ ) gilt  $\mu \approx M$ , so daß die Beweglichkeit  $K$  vor allem durch  $\Omega_d$  festgelegt wird. Umgekehrt gilt natürlich für  $M \gg m$ , daß die Beweglichkeit bei kleinen Ionen (z. B. Atom-Ionen) stärker von  $m$  bestimmt wird. Zudem ist wegen  $\Omega_d = \pi \cdot (r_{Ion} + r_{Gas})^2 \cdot N$   $\Omega_d \approx \text{konst.}$  für  $r_{Ion} < r_{Gas}$ . Jedoch erweist sich insbesondere bei Vorliegen von Clustern oftmals eine exakte Bestimmung der Identität des Ions selbst und somit die Ermittlung von  $r_{Ion}$  als überaus kritisch. Folglich ist es sehr schwierig,  $\Omega_d$  und somit  $K$  vorauszuberechnen.

Nimmt der Stoßquerschnitt der Molekülionen zu, sinkt ihre Beweglichkeit. Als Folge unterschiedlicher Stoßquerschnitte isomerer organischer Verbindungen können diese mit Hilfe der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie voneinander unterscheiden werden<sup>194</sup>. Kane und Karasek zeigten dies am Beispiel von 3-Bromnitrobenzol und 4-Bromnitrobenzol<sup>195</sup>, Sielemann et al. für isomere Alkohole<sup>43</sup>. Auch für Biomoleküle und Peptide wurde beispielsweise der Vorteil einer zusätzlichen Vortrennung von Ionen aufgrund unterschiedlicher Beweglichkeiten vor ihrer massenspektrometrischen Detektion demonstriert<sup>91, 196-198</sup>. Grundlage, auf denen diese Untersuchungen aufbauen konnten, waren Messungen von Karpas et al.<sup>199</sup>, welche zeigten, daß die Ionisierungs- und Driftprozesse zumeist nicht zu einer Isomerisierung der Ausgangsverbindungen führen, sondern daß deren Anfangskonfigurationen beibehalten werden.

Wie aus den Beziehungen (18b) und (21) zu erkennen ist, verhält sich die Beweglichkeit umgekehrt proportional zu der vorliegenden Teilchenzahldichte  $N$ . Eine wachsende Anzahl von Stößen bei höheren Teilchenzahldichten würde beispielsweise die Driftgeschwindigkeit der Ionen und damit deren Beweglichkeit vermindern. Um diesem Verhalten Rechnung zu tragen und Druck- und Temperaturänderungen bei der Beweglichkeitsbestimmung zu berücksichtigen, wird eine sog. reduzierte Beweglichkeit  $K_0$  eingeführt. Unter Annahme des idealen Gasgesetzes wird  $K_0$  auf eine „Standard-Gasdichte“ von  $N_0 \approx 2,69 \cdot 10^{19}$  Molekülen/cm<sup>3</sup> normiert, die einer Temperatur von  $T_0 = 273$  K und einem Druck von  $p_0 = 101,3$  kPa entspricht.

Mit  $K \propto 1/N$  (23a)

und  $N \propto \frac{p}{T}$  (23b)

gilt somit für die Berechnung der reduzierten Beweglichkeit  $K_0$  Gleichung (24):

$$K_0 = K * \frac{p}{101,3} * \frac{273}{T} \quad (24)$$

Weitere in der Literatur <sup>200-204</sup> beschriebene Einflüsse der Temperatur auf die Beweglichkeit ergeben sich u. a. aus der Temperaturabhängigkeit des Stoßquerschnittes  $\Omega_d$  und der im Spektrometer ablaufenden Reaktionen bzw. der Stabilität der auftretenden Ionen und sind insbesondere bei größeren Temperaturänderungen von Bedeutung. Da die im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgestellten Experimente bei Umgebungstemperatur durchgeführt wurden, sind Temperaturkorrekturen gemäß (24) hinreichend.

#### 2.1.2.2 Auflösung

Wie auch in anderen Trenntechniken besteht in der Ionenbeweglichkeitspektrometrie großes Interesse daran, die Fähigkeit eines IMS dahingehend zu charakterisieren, benachbarte Peaks voneinander unterscheiden zu können. Unter den verschiedenen Definitionen, die Auflösung eines IMS zu beschreiben und somit die „Peakschärfe“ zu quantifizieren, hat sich die folgende (25) durchgesetzt <sup>205, 206</sup>:

$$R = \frac{t_d}{t_w}, \quad (25)$$

wobei  $R$  die Auflösung,  $t_d$  die Driftzeit des Peaks und  $t_w$  seine Breite bei halber Höhe bezeichnet (FWHM, Full Width at Half Maximum) (vgl. Spektrum Abbildung 1).

Peakform und –breite werden dabei im wesentlichen durch folgende Faktoren beeinflusst:

1. Form und Dauer des Pulses der Ionen, die durch das Verschlussgitter in die Driftröhre eingelassen werden;
2. Verbreiterung des Ionenschwarms infolge molekularer Diffusion in der Driftröhre;
3. Verbreiterung des Ionenschwarms infolge von Ion-Ion-Abstoßung (Coulombsche Wechselwirkungen) innerhalb der Ionenwolke;
4. Verbreiterung des Ionenschwarms infolge Feldinhomogenitäten im Driftbereich;
5. Verbreiterung des Ionenschwarms infolge Umwandlung von Ionen in verschiedene Species unterschiedlicher Beweglichkeiten, hervorgerufen durch Zusammenstöße mit neutralen Driftgasmolekülen in der Driftröhre;

6. Verbreiterung des Signals infolge Detektions- und Verarbeitungscharakteristika, wie z. B. begrenzte Bandbreite des Verstärkers, Geschwindigkeit der Analog-Digital-Wandlerkarte u.a.

Je nach Wahl der Meßparameter und des IMS tragen diese Faktoren in unterschiedlicher Gewichtung zur Gesamtpeakbreite  $t_w$  bei. Hierbei gilt allgemein

$$t_w^2 = \sum \Delta t_i^2, \quad (26)$$

wobei  $\Delta t_i^2$  die zuvor beschriebenen Einzelbeiträge zur Peakbreite darstellen. Somit ist statt einer diskreten Driftzeit eine gewisse Driftzeitverteilung zu beobachten. Wenn auch nicht alle Beiträge Gauß-förmig sind (so ist beispielsweise der Anfangspuls der Ionen im Idealfall eine Rechteckfunktion mit sehr schmaler Bandbreite), kann in vielen Fällen mit hinreichender Genauigkeit für den Gesamtpeak infolge z. B. Diffusionsverbreiterung eine Gauß-förmige Verteilung angenommen werden<sup>207</sup>.

Wie zuvor beschrieben, werden in den meisten IMS als Detektoren für die in der Driftröhre aufgetrennten Ionen Faraday-Platten verwendet. Ihr Vorteil liegt in einer einfachen und kostengünstigen Instrumentierung und sie eignen sich gleichermaßen zur Detektion positiver wie negativer Ionen. Über die Driftzeit hinaus werden hierbei jedoch keine zusätzlichen Informationen über die Art der detektierten Ionen geliefert. Daher bieten sich als Alternative hierzu insbesondere für Forschungszwecke Detektoren an, die zwar technisch ungleich aufwendiger, weniger transportabel und deutlich kostenintensiver als Faraday-Platten sind, aber Informationen über die Masse und somit letztlich die Identität der Ionen bereitstellen können: Massenspektrometer (MS).

## 2.2 Massenspektrometrie

An dieser Stelle soll lediglich ein kurzer Überblick über die Massenspektrometrie gegeben werden, insbesondere sofern Aspekte der Kopplung zwischen Ionenbeweglichkeitsspektrometrie und Massenspektrometrie betroffen sind. Für eine weitergehende Übersicht über Grundlagen und allgemeine Anwendungen der Massenspektrometrie sei auf die vielfältige Fachliteratur verwiesen, z. B.<sup>208</sup>; für neuere Entwicklungen bzgl. Instrumentierung, chromatographische Kopplungen, neue Anwendungsfelder siehe z. B.<sup>209</sup>.

Während in der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie eine Auftrennung der Ionen bei Umgebungsdruck gemäß ihrer Beweglichkeit erzielt wird, basiert die Massen-

spektrometrie auf einer Trennung der Ionen im Hochvakuum an Hand ihres Masse/Ladungsverhältnisses. Hierzu werden Atome oder Moleküle in die Gasphase überführt, ionisiert, nach Massen aufgetrennt und detektiert, so daß ein sog. Massenspektrum erhalten wird. Demgemäß besteht jedes Massenspektrometer prinzipiell aus vier Teilen:

- a) Probenzuführung,
- b) Ionenerzeugung,
- c) Massentrennung,
- d) Ionennachweis.

Als Zubehör sind zusätzlich zur notwendigen Elektronik eine Datenerfassung sowie Pumpen für das Vakuum erforderlich.

Für die Probenzuführung werden neben dem direkten Probeneinlaß bei erhöhter Temperatur häufig Kopplungen mit Gas- oder Flüssigkeits-Chromatographen benutzt<sup>208</sup>. Auch eine IMS-Driftröhren-Pinhole-Anordnung kann diese Aufgabe übernehmen. In der Ionenquelle werden die gasförmigen Moleküle häufig mittels Elektronenstoß (EI) ionisiert, alternativ aber auch durch chemische Ionisierung (CI), Photo-Ionisierung (PI), Elektrospray-Ionisierung (ESI) sowie Feld-Desorption (FD), Feld-Ionisierung (FI) und „Fast Atom Bombardment“ (FAB). Im Unterschied zur Ionisierung im Vakuum (EI:  $p < 10^{-4}$  Pa) sei hier speziell auf die Ionisierung bei Atmosphärendruck (z. B. APCI<sup>154, 210-213</sup>, APPI<sup>214, 215</sup>) hingewiesen, bei der Reaktionen eine Rolle spielen, die den in der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie bekannten vergleichbar sind und in den experimentellen Grundlagen der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie bereits diskutiert wurden.

Den massenspezifischen Trennungen liegen im wesentlichen vier Techniken zugrunde:

1. Quadrupol-Massenspektrometrie,
2. Flugzeit-Massenspektrometrie,
3. Sektorfeld-Massenspektrometrie,
4. Fourier-Transform Ionen-Cyclotron-Massenspektrometrie.

Quadrupol-Massenspektrometer weisen, wie in Abb. 4 schematisch dargestellt, vier konzentrisch und parallel zueinander angeordnete runde Stabelektroden auf, wobei eine an jedem Paar gegenüberliegender Elektroden angelegte Gleichspannung  $U$  von einer hochfrequenten Wechselspannung  $V \cdot \cos \omega t$  überlagert wird. Ein Ionenstrahl im Inneren des Stabsystems wird durch das Hochfrequenzfeld zu



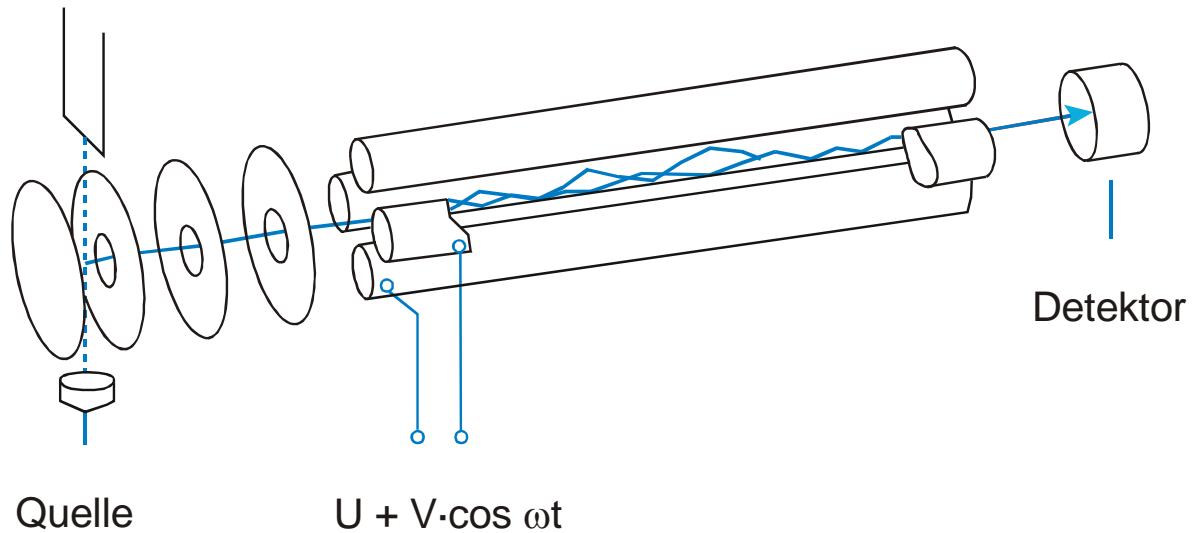


Abbildung 4: Quadrupol-Massenspektrometer (Schema)

Schwingungen angeregt, die massenabhängig sind. Nur für Ionen einer bestimmten Masse bleibt die Schwingungsamplitude so klein, daß sie den Elektrodenkanal passieren können und zum Detektor gelangen. Alle anderen Ionen hiervon abweichender Masse/Ladungs-Verhältnisse treffen auf die Stäbe und werden entladen. Durch Variation der Werte für Gleich- und Wechselspannung kann ein Massenspektrum durchfahren werden. In seinen analytischen Güteziffern wie Massenbereich, Auflösung und Genauigkeit der Massenbestimmung ist das Quadrupolgerät zwar eher durchschnittlich, jedoch überzeugt es durch seine relativ einfache Konstruktion. Infolge seines günstigen Leistungs/Preis-Verhältnisses ist es das am häufigsten verwandte Massenspektrometer und erwies sich bereits als geeignet, um Ionen in unterschiedlichen Arten von Beweglichkeitsspektrometern zu identifizieren<sup>33, 49, 126, 216-219</sup>.

In jüngerer Zeit werden elektrostatische und Hochfrequenzfelder als sog. Ionenfalle (Ion Trap, IT) kombiniert. In zwei Potentialmulden können dem angelegten Hochfrequenzfeld entsprechend die Ionen eines bestimmten Masse/Ladungs-Verhältnisses verweilen, während andere Ionen, die nicht mit dieser Frequenz schwingen können, die Potentialmulde verlassen und somit sukzessive abgereichert werden. Durch die Aufkonzentrierung des nachzuweisenden Ions eignet sich diese Technik insbesondere zum Nachweis geringer Konzentrationen. Auch Ionenfallen wurden bereits in Kombination mit IMS Messungen<sup>47, 196, 220</sup> erfolgreich eingesetzt.

In der Flugzeit-Massenspektrometrie werden die in der Ionenquelle erzeugten Ionen durch einen kurzen Spannungsstoß beschleunigt und sodann auf einer

feldfreien Flugstrecke allein durch ihre massenabhängige Flugzeit unterschieden. Auf diese Weise ist der Massenbereich nahezu unbegrenzt. Die Aufnahme-geschwindigkeit dieser Geräte ist mit >10.000 Spektren pro Sekunde außerordentlich hoch, so daß derartige Geräte zur Untersuchung sehr schneller Reaktionen herangezogen sowie auch gut in Kombination mit IMS-Driftröhren eingesetzt werden können<sup>46, 197, 221, 222</sup>. Da Spalte nicht benötigt werden und außerdem alle erzeugten Ionen detektiert werden, ist das Nachweisvermögen sehr gut. Ionisierungsverfahren wie z. B. „Matrix-Assisted Laser Desorption / Ionization“ (MALDI) rückten diesen Gerätetyp für die Untersuchung biologischer Makromoleküle, z. B. zur Proteinanalytik mit Molmassen von mehreren Hunderttausend, in den Vordergrund.

Das Sektorfeld-Massenspektrometer ist der am längsten verwendete MS-Typ. Passiert ein Ionenstrahl ein magnetisches Sektorfeld, so werden Ionen mit verschiedenen m/z-Verhältnissen unterschiedlich stark abgelenkt, wobei eine sog. Richtungsfokussierung stattfindet. Bei vorgegebener Einstellung von elektro-magnetischen Feldern können nur Ionen eines speziellen m/z-Verhältnisses ein sog. Trennrohr durchlaufen. Durch Änderung der Werte der Kombination Beschleunigungsspannung / Magnetfeldstärke lassen sich Massenspektren erzeugen. Wird als Analysator allein ein Magnetfeld benutzt, wird das MS einfach fokussierend genannt. Ein doppelt fokussierendes MS liegt bei Verwendung eines zusätzlichen elektrischen Feldes vor (Richtungsfokussierung von Ionen gleicher m/z-Verhältnisse und Energie (Geschwindigkeits)-Fokussierung). Zwar können auf diese Weise Massen in ppm-Genauigkeit bestimmt werden, jedoch gelten Sektorfeld-MS als apparativ aufwendig und von der Durchführung der Messungen her langsam, so daß sie in der aktuellen Entwicklung von IMS/MS-Kopplungen keine Rolle spielen.

Fourier-Transform-Ionen-Cyclotron-Massenspektrometer (FT-ICR-MS) benutzen zur Massenanalyse ein Cyclotron. Nach Anlegen eines ultrahohen Vakuums ( $< 10^{-8}$  mbar) werden Ionen in einem verhältnismäßig starken Magnetfeld von einigen Tesla eingefangen und für eine Zeit von mitunter bis zu mehreren Stunden auf Kreisbahnen gehalten. FT-ICR-MS zeichnen sich durch extrem hohe Auflösung insbesondere bei niedrigen Massen bei gleichzeitig guter Empfindlichkeit aus. Daher werden sie zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen und zur Präzisions-Massenbestimmung herangezogen. Ihr gerätetechnischer Aufwand ist jedoch sehr hoch und außerordentlich komplex<sup>223</sup>.

Nachdem die Ionen einen der zuvor beschriebenen Analysatoren und einen Austrittsspalt verlassen haben, treffen sie auf einen Detektor, meist eine Faraday-Platte (oder einen -becher) oder einen Sekundärelektronenvervielfacher. Die Entladungsströme werden verstärkt und liefern z. B. als Funktion der Feldstärke ein Massenspektrum.

Bei einer IMS-MS-Kopplung werden je nach experimenteller Anordnung mit Hilfe des Massenspektrometers alle Arten der im IMS vorkommenden Ionen unabhängig von ihrer Beweglichkeit detektiert (Totalionenstrom), oder es werden nur Ionen innerhalb eines gewissen Driftzeitfensters mit Hilfe einer „Zwei-Gitter-Anordnung“ herausgeschnitten und ins MS eingelassen. Bei letzterer Variante ist eine direkte Zuordnung von Driftzeiten zu Massen zwar möglich, jedoch ist im Vergleich zur erstgenannten Anordnung der experimentelle Aufbau deutlich komplizierter (Elektronik) und oftmals aufgrund fehlender Signal-Intensität für Spurenkomponenten ungeeignet.

In der vorliegenden Arbeit wird eine quadrupol-massenspektrometrische Detektion des in der TE-Quelle des IMS erzeugten Gesamtionenstromes vorgestellt und die experimentelle Anordnung hierfür in den folgenden Abschnitten detailliert beschrieben.

### 3 Material und Methode

Der in der vorliegenden Arbeit für die IMS-Messungen verwendete experimentelle Aufbau wird im Überblick in Abbildung 5 skizziert. Er besteht aus einer Gasversorgung und einem System zur Erzeugung der Testgase, dem IMS, einem Feuchtemesser sowie einem System zur Datenaufnahme und –verarbeitung.

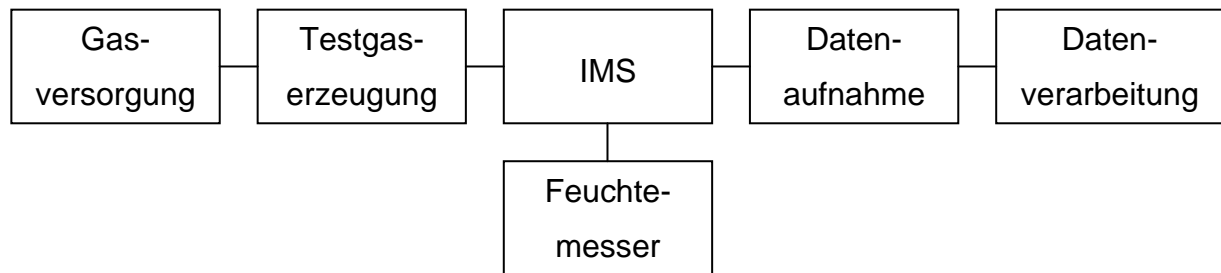


Abbildung 5: Experimenteller Aufbau zu IMS-Messungen (Überblick)

Im folgenden sollen einzelne Komponenten hieraus näher vorgestellt und ihr experimenteller Aufbau bzw. ihre Funktionsweise sowie die jeweilige Versuchsdurchführung beschrieben werden.

#### 3.1 Testgaserzeugung

Bereits Sielemann et al.<sup>30, 43, 108</sup> konnten zeigen, daß Permeationssysteme und Testgasflaschen sowie exponentielle Verdünnungssysteme gut geeignet sind, um Testgase für IMS-Untersuchungen bereitzustellen. Es wurden Permeationseinheiten entwickelt, mittels derer Testgase von konstanter Konzentration im µg/L-Bereich reproduzierbar hergestellt werden konnten. Für exponentielle Verdünnungen wurden mit Hilfe von gasdichten Spritzen definierte Volumina des flüssigen Analyten in eine Testgasflasche injiziert, in welcher der Analyt verdampfte und sich verteilte und aus welcher er danach durch reines Trägergas bei exponentiell abnehmender Konzentration in das Detektorsystem überführt wurde. Neben einer exakten und vollständigen Injektion des Analyten durch ein Septum in die Testgasflasche bestand bei dieser Vorgehensweise eine methodische Hauptschwierigkeit darin, eine homogene Verteilung des Analyten in der Testgasflasche vor Beginn des Ausspülprozesses zu gewährleisten.

Um dieser Schwierigkeit Rechnung zu tragen, wurde aufbauend auf Sielemanns Erkenntnissen ein System zur Erzeugung von Testgasen entwickelt, welches in Abbildung 6 schematisch dargestellt ist.

Es bestand aus einer Gasversorgung sowie aus einem Permeationsstand (a), welcher an eine exponentielle Verdünnungseinheit (b) angeschlossen war. Das hier erzeugte Testgas wurde in das jeweilige IMS geleitet.

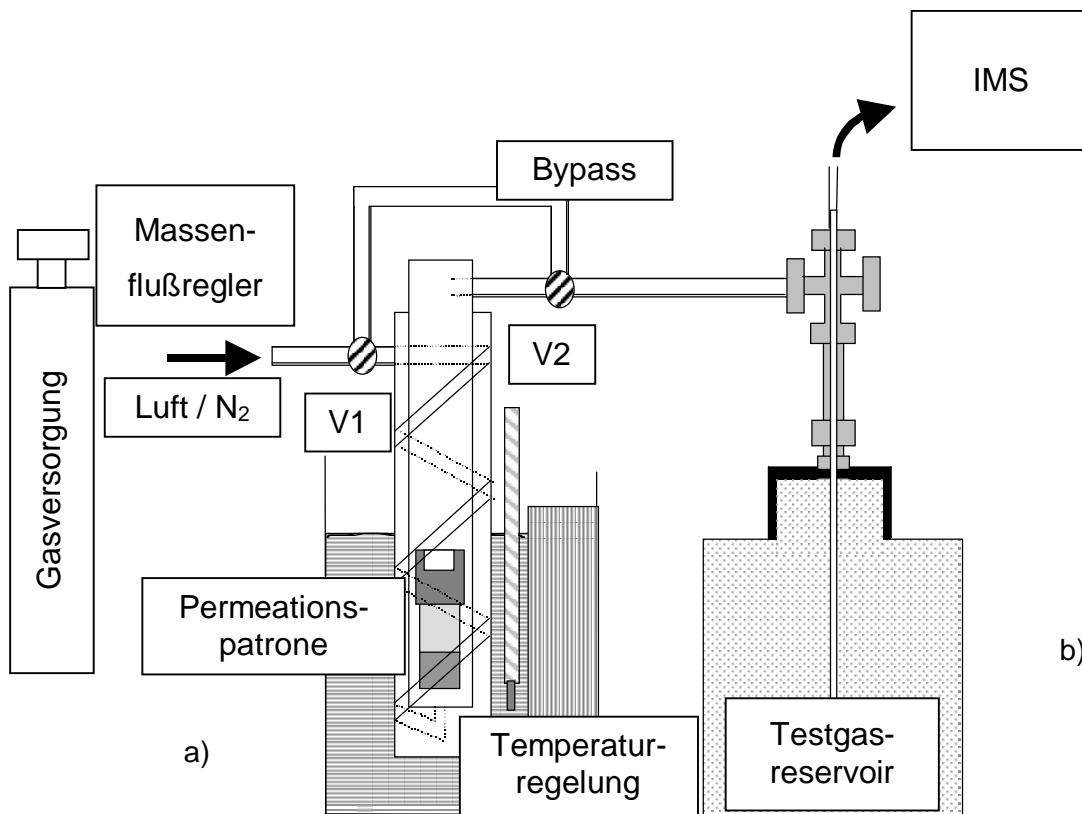


Abbildung 6: Experimenteller Aufbau zur Testgaserzeugung: Permeationsstand (a) und exponentielle Verdünnungseinheit (b)

Konstante Flußraten von synthetischer Luft (20,5 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; Fa. Messer-Griesheim, Krefeld) bzw. Stickstoff (Qualität 5.0, 99,999 %; Fa. Messer-Griesheim), die als Trägergas oder Driftgas Verwendung fanden, wurden mit Hilfe von Massenflußreglern (Modell 1479; MKS, München) eingestellt.

Permeationspatronen (1 mL Glasfläschchen; CS-Chromatographie Service GmbH, Langerwehe) wurden mit den jeweiligen zu untersuchenden flüssigen Reinsubstanzen befüllt und sodann mit Membranen, bestehend aus Polydimethylsiloxan (PDMS, Dicke 1 mm, Reichelt Chemietechnik, Heidelberg) oder aus Kautschuk (Dicke 1 mm; CS-Chromatographie Service, Langerwehe), sowie

durch Schraubkappen mit Öffnung (Durchmesser der Öffnung: 2 mm) verschlossen. Die ausgewählten Membranmaterialien zeigen eine geeignete Durchlässigkeit für die ausgewählten Analyten<sup>30, 59, 224</sup>. Die auf diese Weise vorbereiteten Permeationspatronen wurden in ein im Wasserbad thermostatisiertes Glasgefäß eingebracht (vgl. Abbildung 6). Hier bildete sich in der Permeationspatrone ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen dem Analyten in der flüssigen und der gasförmigen Phase aus, während Analytmoleküle ihrerseits aus der Gasphase durch die Membranen in das Trägergas austraten.

Zum Abtransport der durch die Membran diffundierten Analyten wurde der Trägergasstrom (100 – 200 mL/min, je nach zu kalibrierendem Spektrometer) durch 2 mm (i.D.) Schläuche aus Teflon<sup>®</sup> über die Permeationspatrone in das Testgasreservoir geleitet, in welchem sich nach einigen Stunden eine durch das genannte Gleichgewicht bedingte feste Konzentration der Testsubstanz im Trägergas etablierte. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten betragen die Volumina der als Testgasreservoir eingesetzten Glasgefäße 2,34 L und 5,81 L.

Durch Umschalten zweier Ventile (V1 und V2 in Abbildung 6) konnte ein Bypass so geöffnet werden, daß durch die Membranen hindurchtretende Analytmoleküle nicht mehr in das Testgasreservoir gelangen konnten, welches sich seinerseits allmählich mit reinem Trägergas füllte. Folglich setzte im Testgasreservoir direkt eine exponentielle Verdünnung der durch eine Differenzwägung (Mikrowaage Typ BP 211D; Fa. Sartorius, Göttingen) der Permeationspatrone gravimetrisch bestimmten Anfangskonzentration des Testgases ein, wobei die generierte Testgasmischung in das zu kalibrierende Beweglichkeitsspektrometer geleitet wurde. Die erhaltene Anfangskonzentration konnte über die Auswahl der Membran hinaus leicht durch Zumischung von Verdünnungsgas sowie durch Variation der Permeationstemperatur verändert und den experimentellen Anforderungen angepaßt werden.

Der Konzentrationsverlauf des Analyten im Testgasreservoir wird in Abbildung 7 schematisch zusammengefaßt. Hierbei nimmt die durch die Permeation bedingte Anfangskonzentration des Analyten im Testgas exponentiell auf einen fiktiven Endwert von  $c_{\infty} = 0$  ab.

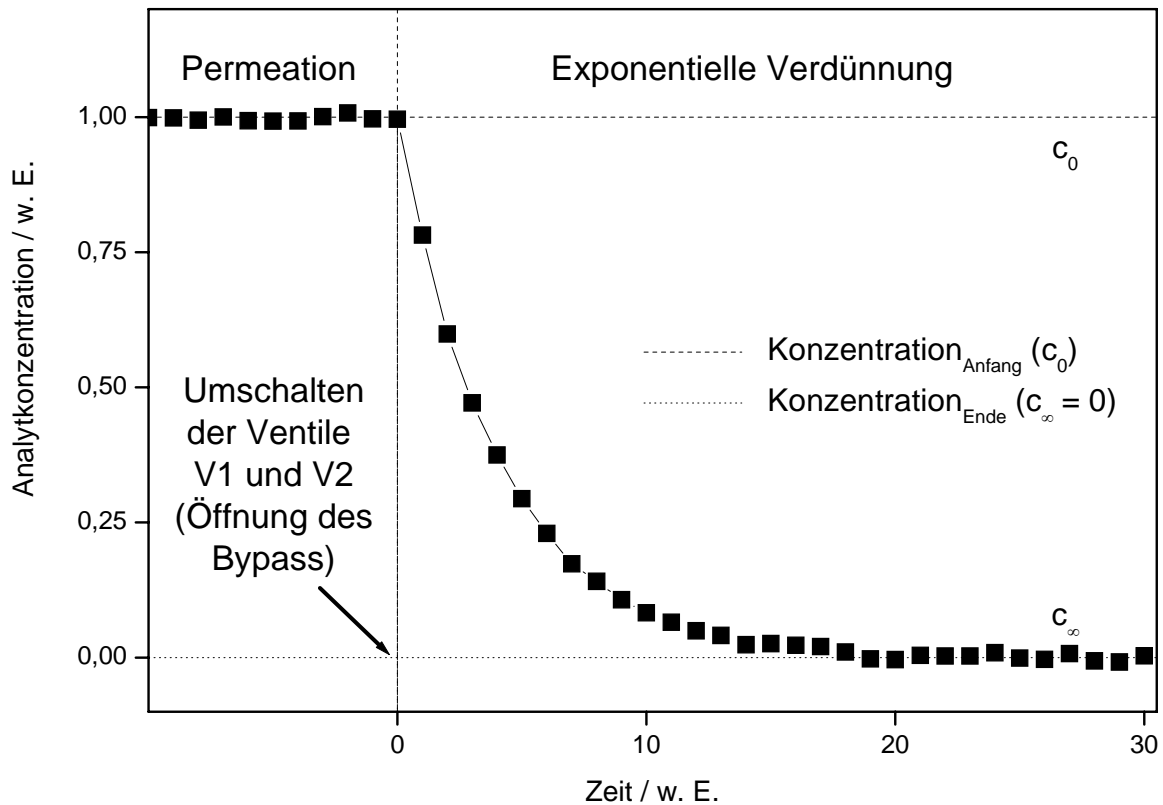


Abbildung 7: Schematischer Verlauf der Analytkonzentration im Testgasreservoir

### 3.2 Ionenbeweglichkeitsspektrometer

Die zur Detektion der im Rahmen der Arbeit ausgewählten Verbindungen am ISAS entwickelten und gebauten IMS sind in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Hierbei zeigt Abbildung 8a das IMS, welches wegen seiner  $^{63}\text{Ni}$ -Strahlungsquelle als „ $^{63}\text{Ni}$ -IMS“ bezeichnet wird, und Abb. 8b ein IMS, welches infolge des Einsatzes von Teilentladungen als Ionisierungsquelle als „TE-IMS“ benannt ist.

Gemäß Abbildung 8 unterscheiden sich die modular aufgebauten IMS ausschließlich im Aufbau des Ionisierungsbereiches voneinander, während Driftstrecke und Faraday-Platte beider Spektrometer identisch sind. Etwaige beobachtete Spektrenunterschiede können so den veränderten Ionisierungsmethoden zugeschrieben werden.

Im Ionisierungsraum des  $^{63}\text{Ni}$ -IMS dient eine das Nuklid  $^{63}\text{Ni}$  enthaltende Titan-Folie als Strahlungsquelle zur Erzeugung der Reaktant-Ionen, die infolge eines elektrischen Feldes zum Analyteinlaß wandern und spätestens dort mit den Analyt-Molekülen zu Analyt-Ionen reagieren. Im TE-IMS wird zwischen den Elektroden, d. h. Nadel oder Draht und Entladungsgitter, eine Hochspannung angelegt, wodurch Teil-

entladungen und damit Reaktant-Ionen generiert werden. Die Position der Nadel im von außen einschraubbaren Nadelhalter lässt sich variieren, so daß die Schlagweite zwischen den Elektroden den experimentellen Erfordernissen angepaßt werden kann.

Durch das Entladungsgitter wandernde Reaktant-Ionen reagieren mit den in den Reaktionsraum zugeführten Analyt-Molekülen, und die entstehenden Analyt-Ionen bewegen sich in Richtung des Verschlußgitters.

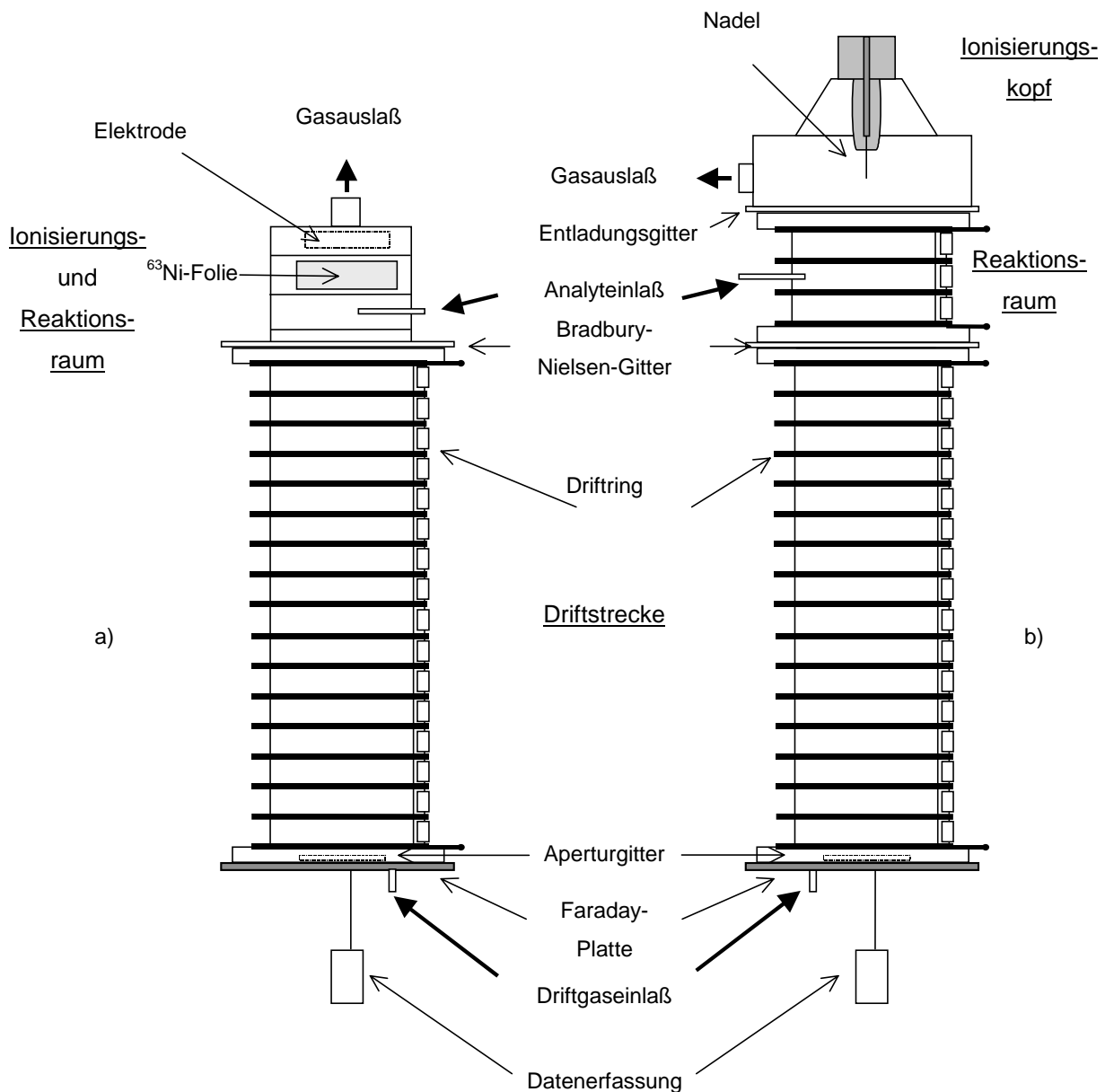


Abbildung 8: Schematischer Aufbau eines Ionenbeweglichkeitsspektrometers mit  $^{63}\text{Ni}$ -Strahlungsquelle (a) und TE-Ionisierung (b)



Dieses Gitter wird in einer Anordnung nach Bradbury-Nielsen<sup>156</sup> betrieben und regelt den Einlaß der Ionenschwärme in die Driftstrecke. Die nicht-segmentierte Ausführung von Reaktionsräumen und Driftstrecken orientiert sich an Erkenntnissen aus elektrischen Feldmodellierungen, wie sie für IMS-Driftstrecken von Soppart und Baumbach vorgestellt wurden<sup>225</sup>. Zur Verbesserung der Auflösung wurden neben Messungen an einer 6 cm langen Driftstrecke Experimente unter Verwendung einer Driftstrecke der doppelten Länge durchgeführt. An deren Ende dient eine sog. Faraday-Platte der Erfassung der auftreffenden Ladungen, welcher zur Abschirmung vor Influenz der sich nähernden Ladungen ein Aperturgitter in einem Abstand von ca. 500 µm vorgelagert ist.

Von der Faraday-Platte aus strömt den Ionen als Kollisionspartner kontinuierlich reines, trockenes (Feuchtigkeit < 5 ppm<sub>v</sub>) Driftgas (Luft oder Stickstoff) durch die Driftstrecke entgegen. Zugleich sorgt es dafür, daß weder ungeladene Analyt- noch Wassermoleküle in diese eindringen, mit driftenden Ionen Cluster bilden und dadurch Einfluß auf die Gasphasen-Ionenchemie nehmen.

Um der Reaktionsfreudigkeit potentieller Analyten, insbesondere gasförmiger Fluoride oder Chloride, Rechnung zu tragen, wurden für die IMS folgende Werkstoffe ausgewählt: Vernickelte Edelstahlnadeln bzw. Nickeldraht für die Elektroden im Entladungskopf (Spitze, Entladungsgitter) sowie das Bradbury-Nielsen-Gitter; Teflon für den Entladungskopf, den Reaktionsraum und die Driftröhre; Kupfer-beschichtetes und unbeschichtetes Epoxid-Leiterbahnenmaterial für das Entladungsgitter, Bradbury-Nielsen-Gitter, Apertur-Gitter sowie die Faraday-Platte; Kupfer und PFA für die Rohre und Schläuche der Zuleitung des Driftgases; PFA und Edelstahl für die übrigen Zu- und Ableitungsschläuche; Edelstahl-Verbindungen für die Gasanschlüsse; Teflonband bzw. -paste zum vollständigen Abdichten des Spektrometers.

Am ISAS entwickelte und gebaute Versorgungseinheiten steuern die IMS, bei denen eine Gitterimpulsfolge von 20 oder 100 ms vorgegeben, die Gitteröffnungszeit im Bereich zwischen 10 µs und 1 ms stufenlos ausgewählt und die Driftspannung zwischen 0 und 5 kV variiert werden kann. Für das TE-IMS läßt sich zusätzlich die Entladungsspannung im Bereich von 0 und 10 kV einstellen. In beiden IMS können sowohl positive als auch negative Ionen entstehen, so daß je nach Auswahl der Polarität der verwendeten Hochspannung bzw. des elektrischen Feldes in der Driftstrecke des IMS sich entweder positive oder negative Ionen detektieren lassen.

In Tabelle 1 wird ein Überblick über die relevanten Parameter der aufgebauten  $^{63}\text{Ni}$ - und TE-IMS gegeben.

Tabelle 1: Ausgewählte Parameter der IMS

Parameter	$^{63}\text{Ni}$ -IMS	TE-IMS (6 cm)	TE-IMS (12 cm)
Ionisierungsquelle	$^{63}\text{Ni}$ (510 MBq)	Teilentladungen	Teilentladungen
Elektrisches Feld (Driftstrecke)	322 V/cm	330 V/cm	294 V/cm
Elektrodengeometrie Schlagweite Entladungsspannung		Spitze - Platte 4,2 - 4,9 mm 4 - 9 kV	
Polarität	negativ / positiv		
Länge der Driftstrecke	120 mm	60 mm	120 mm
Durchmesser der Driftstrecke	15 mm		
Länge des Ionisierungsraumes / Reaktionsraumes	15 mm	30 mm	
Gitteröffnungszeit	10 - 1000 $\mu\text{s}$		
Gitterimpulsfolge	20, 100 ms		
Driftgas Driftgasfluß Trägergas Trägergasfluß	Stickstoff 5,0 (99,999 %), synth. Luft (20,5 % $\text{O}_2$ in $\text{N}_2$ ) 100 – 300 mL/min Stickstoff 5,0 (99,999 %), synth. Luft (20,5 % $\text{O}_2$ in $\text{N}_2$ ) 100 – 200 mL/min		
Feuchtigkeit	< 5 ppm <sub>v</sub>		
Temperatur	22 – 25 °C		
Druck	100 – 102 kPa		

Um einen sicheren und störungsarmen Betrieb der Spektrometer zu gewährleisten, wurden die IMS und die jeweilige dazugehörige Versorgungseinheit in

einen gemeinsamen 19“ - Einschub gebaut (Abbildung 9), was die Geräte transportabel macht.

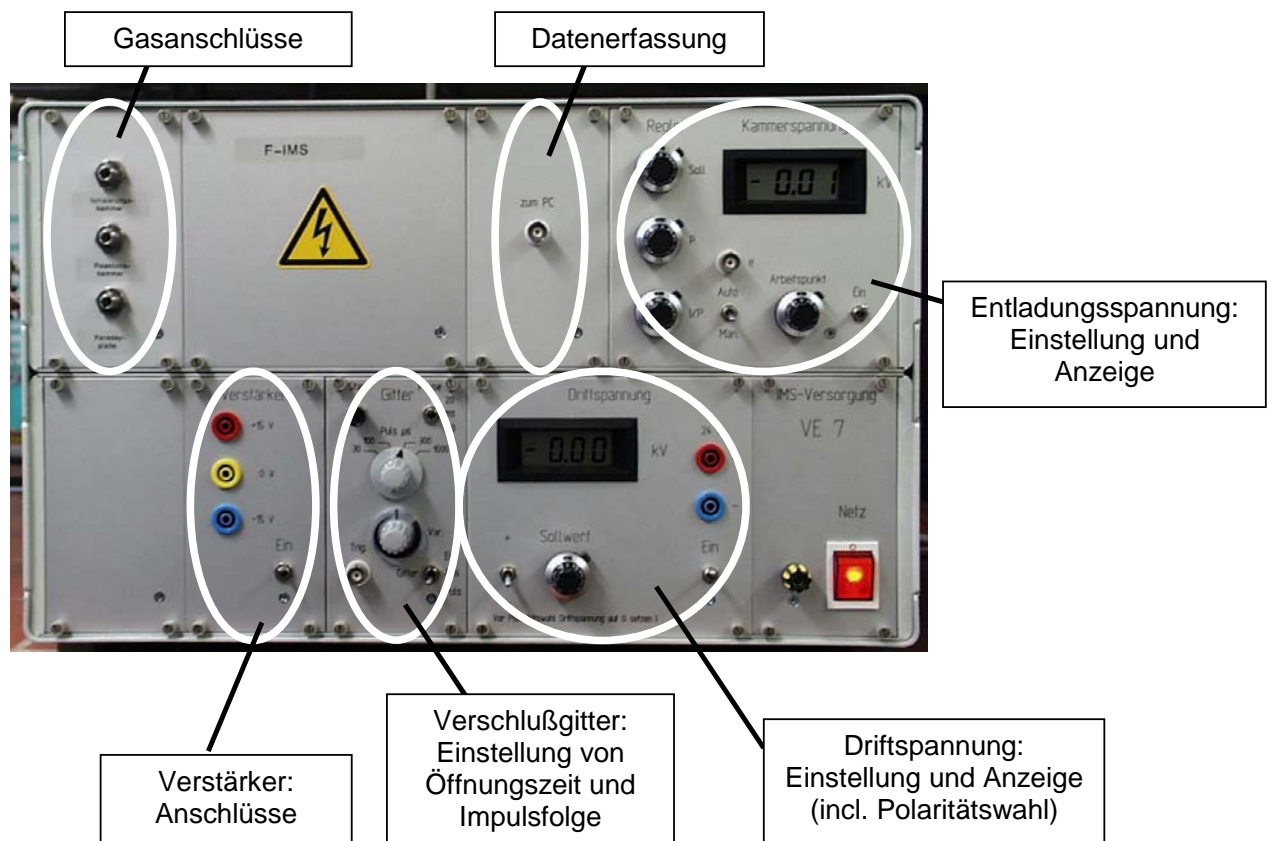


Abbildung 9: TE-IMS (mit Versorgungseinheit unterer und IMS oberer Teil)

### 3.3 Feuchtemessung

Die Kontrolle der Feuchte ist überaus wichtig, um reproduzierbare und stabile Ergebnisse in der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie erzielen zu können. Daher wurde mit Hilfe eines Feuchtemessers (Moisture Monitor Series 35, Fa. Panametrics, Waltham, MA, USA) regelmäßig überprüft, ob die Feuchte immer unter einem Wert von 5 ppm<sub>v</sub> lag, in der Regel sogar unter 1 ppm<sub>v</sub>. Der Feuchtesensor liegt innerhalb einer porösen Keramik, deren Porengröße auf die Größe der Wassermoleküle optimiert ist und somit eine Vorselektion vornimmt. Die eindringenden Moleküle rufen im Sensor eine als Meßsignal ausgegebene Impedanzänderung hervor, sofern sie ein Dipolmoment besitzen. Damit ist dieses Meßgerät für Spurenbestimmungen von Wasser in Gasen bis hinab in den ppb<sub>v</sub>-Bereich gut geeignet und zeichnet sich durch eine besonders geringe Querempfindlichkeit gegen andere Moleküle als Wasser aus.

### 3.4 Datenaufnahme und -verarbeitung

Um die an der Faraday-Platte des IMS entstehenden Signale verarbeiten zu können, wurden sie mit Hilfe eines am ISAS entwickelten und gebauten, als Strom/Spannungswandler betriebenen zweistufigen Verstärkers in eine Spannung konvertiert und verstärkt. Hierzu übliche Verstärkungsfaktoren lagen im Bereich zwischen 1 und 10 V/nA. Für die IMS-Messungen wurde eine Optimierung aus Verstärkungsfaktor, Verstärkerrauschen und Geschwindigkeit des Verstärkers durchgeführt, wobei berücksichtigt wurde, daß die für eine unverfälschte Darstellung des Beweglichkeitsspektrums benötigte Mindestbandbreite des Verstärkers der Halbwertsbreite der den Peaks unterlegten Gaußkurven umgekehrt proportional ist.

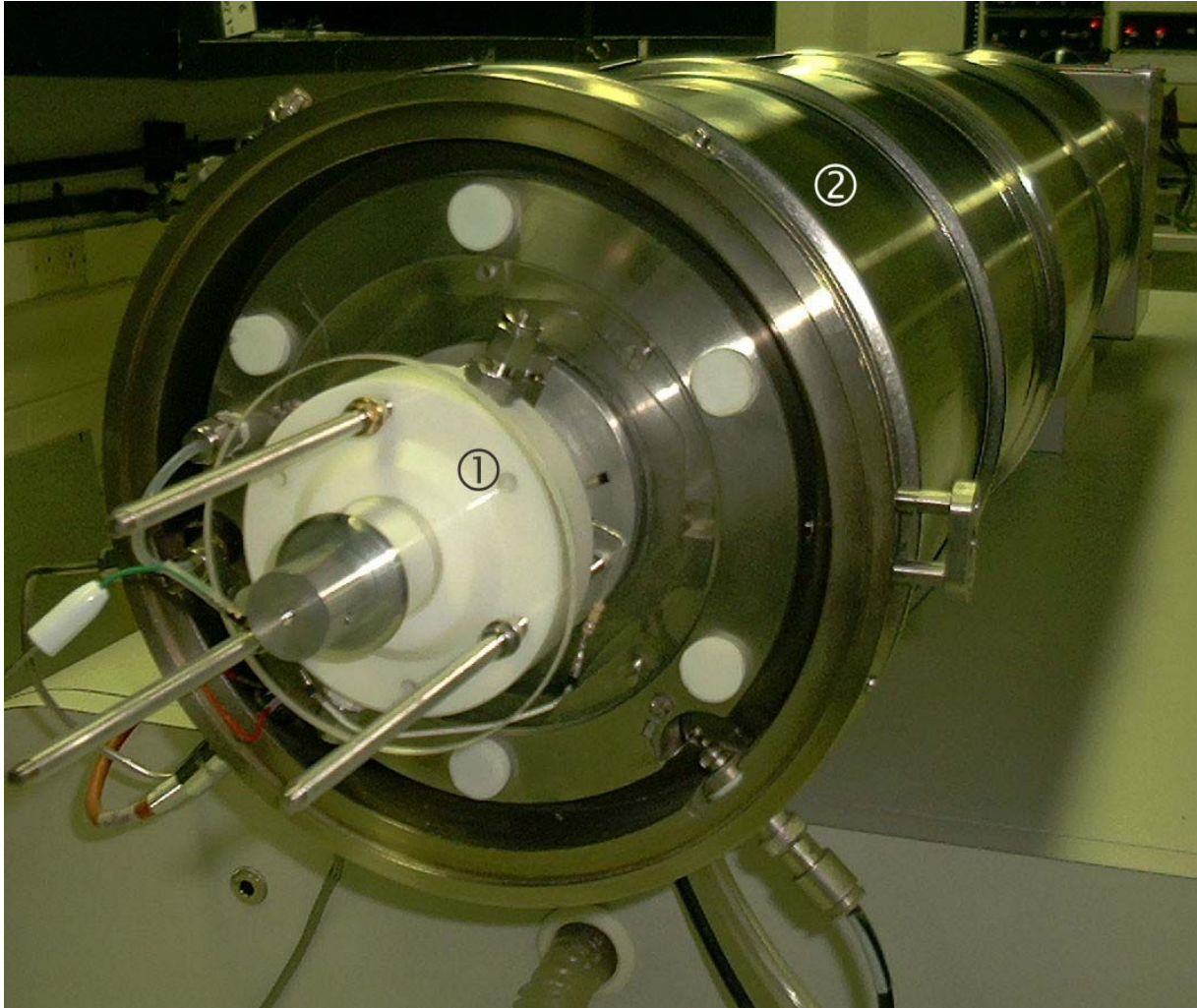
Die Daten wurden mit Hilfe eines auf Basis des Programmes Test Point for Windows<sup>®</sup> (Capital Equipment Co., Burlington, MA, USA) am ISAS entwickelten Datenaufnahmeprogrammes<sup>151</sup> erfaßt. Dieses von der Firma G.A.S. Gesellschaft für Analytische Sensorsysteme mbH (Dortmund) erweiterte und verbesserte Programm speichert die Daten als ASCII- bzw. auch als JCAMP-DX-Datei, was eine bequeme Möglichkeit des einfachen und sicheren Austausches von IMS-Daten unterschiedlicher Instrumente, Hersteller und Anwender darstellt<sup>226, 227</sup>. Als A/D-Meßwerterfassungskarte fanden 16 bzw. 32 Bit-Karten DAS 801 bzw. DAS 1702 der Firma Keithley (Keithley-Metrabyte Corporation, Taunton, MA, USA) Verwendung. Insbesondere letztere eignete sich unter Microsoft Windows<sup>®</sup> NT 4.0 mit Datenaufnahmeraten bis 100 kHz speziell für hochauflösende Messungen und wurde vorrangig zur Aufnahme komplexer TE-Ionenbeweglichkeitsspektren eingesetzt. Sofern nicht anders angegeben, wurden jeweils 100 Einzelspektren akkumuliert und das berechnete Durchschnittsspektrum zur Weiterverarbeitung erfaßt.

Die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe der Programme Microcal (TM) Origin<sup>®</sup> (Version 5.0 / 6.0, Microcal Software Inc., Northampton, MA, USA) und PeakFit (Version 4, SPSS Inc., Richmond, USA). Letzteres wurde vorrangig zur Bestimmung der Driftzeiten der jeweiligen Ionenschwärme auf die Weise benutzt, daß die Lage der Peakmaxima in den Beweglichkeitsspektren durch Unterlegung mit Gauß-Kurven ermittelt wurden<sup>207</sup>. Da dieses Verfahren strenggenommen nur für Peaks angewendet werden darf, die auch eine Gauß-förmige Verteilung aufweisen, wurden die Peakmaxima in Fällen einer nicht Gauß-förmigen Verteilung zusätzlich manuell ermittelt und mit den Ergebnissen der Gauß-Kurvenunterlegung verglichen.

Die aufgenommenen Daten wurden wie folgt weiterverarbeitet: Die Spektren wurden zunächst einer sog. „Gitteröffnungszeit-Korrektur“ unterzogen, d. h. die Hälfte der Gitteröffnungszeit wurde von der experimentell bestimmten Driftzeit subtrahiert, um die Anfangsbreite des in die Driftstrecke eingelassenen Ionenschwarmes zu berücksichtigen. In manchen Fällen war eine Untergrundkorrektur erforderlich. Hierzu wurden Beweglichkeitsspektren, welche unter reinem Trägergas aufgenommen worden waren, von denjenigen nach Analytzugabe subtrahiert. Auf diese Weise können Peaks wie z. B. Reaktant-Ionen-Peaks (RIP), deren Intensität nach Zusatz des Analyten abnimmt, leicht von denen höherer Intensität, die z. B. Analyt-Ionen zuzuschreiben sind, unterschieden werden, da sie in den hintergrundkorrigierten Spektren unterschiedliche Vorzeichen aufweisen. Eine Basislinienkorrektur der Beweglichkeitsspektren wurde insbesondere vor Integration der Peakflächen durchgeführt. Die zur Kalibration der verschiedenen Detektoren ausgewerteten Peakflächen wurden mittels Integration aller Analyt-Ionenpeaks erhalten. Hierbei wurde diejenige Konzentration Nachweisgrenze genannt, bei welcher ein kritisches Signal/Rausch-Verhältnis von 3 : 1 gerade noch erreicht wurde. Um ggf. eine bessere Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Beweglichkeitsspektren zu gewährleisten, wurden Peakintensitäten bei Gegenüberstellungen verschiedener Spektren normiert.

### **3.5 Massenspektrometer**

Zur näheren Charakterisierung der im IMS beobachteten Ionen haben sich, wie eingangs dargelegt, bislang vor allem massenspektrometrische Untersuchungen als erfolgreich erwiesen<sup>49, 173, 220, 222, 228, 229</sup>. Zu diesem Zweck wurde nach Durchführung erster Vergleichsmessungen die für ein Atmosphärendruck-Ionisierungs-Quadrupol-Massenspektrometer (API-III, LC / MS / MS-System, Perkin-Elmer Sciex Instruments, Rexdale, Ontario, Kanada) vom Hersteller verfügbare Corona-Entladungs-Quelle<sup>216</sup> durch eine TE-Ionenquelle ersetzt, die gegenüber der im vorherigen Abschnitt 3.2 beschriebenen geringfügig verändert war. In Abbildung 10 wird der so erstellte Aufbau bestehend aus TE-Ionenquelle (1) und Massenspektrometer (2) im Überblick gezeigt.



*Abbildung 10: Kopplung der TE-Ionisierungsquelle an API-III Massenspektrometer (Laboraufbau)  
1: TE-Ionenquelle, 2: Atmosphärendruck-Ionisierungs-Massenspektrometer*

Die Modifizierung betrifft insbesondere den Bereich des Interface zwischen TE-Ionisierungskopf und Massenspektrometer: Die Faraday-Platte des TE-IMS wurde entfernt, so daß sich die in der TE-Ionisierungsquelle erzeugten Ionen direkt auf die Einlaßblende des Massenspektrometers zubewegen können. Diese Kopplung zwischen Ionenquelle und MS wird in Abbildung 11 skizziert, wobei anzumerken ist, daß aus Gründen der Übersichtlichkeit für die Darstellung der TE-Quelle und des Massenspektrometers unterschiedliche Maßstäbe gewählt sind.

Da die einzelnen Komponenten des TE-Ionisierungskopfes in den vorherigen Abschnitten bereits dargestellt worden sind, wird im folgenden nur das Massenspektrometer kurz beschrieben.

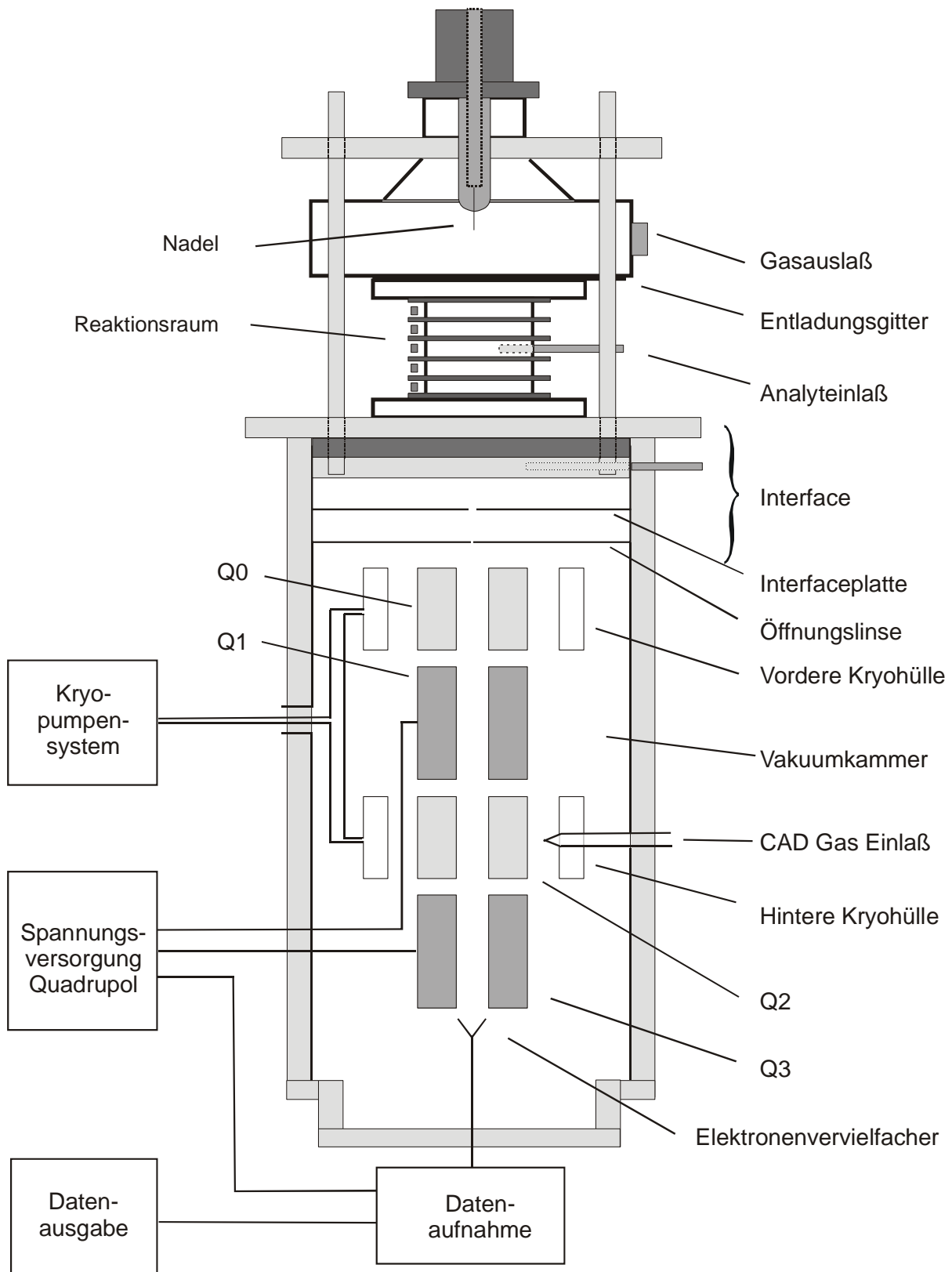


Abbildung 11: Kopplung der TE-Ionisierungsquelle an Quadrupol Massenspektrometer (API-III) (Schema)



Die Ionen wandern dem elektrischen Feld entsprechend aus dem Entladungskopf in das Interface. An dieser Stelle beträgt das elektrische Feld nur noch knapp 5 % des im Driftbereich eines TE-IMS üblichen Wertes (vgl. Tabelle 1). Nach der Interface-Platte passieren die Ionen durch ein Loch von ca. 110  $\mu\text{m}$  Durchmesser die Öffnungs-Platte, die der Trennung zwischen Atmosphärendruck (ca.  $10^5$  Pa im Interface) und Hochvakuum (ca.  $2 \cdot 10^{-5}$  Pa im Massenspektrometer) dient. Diese Öffnung wird von einem Fluß reinen Stickstoffes (BOC Gases Vancouver, Washington, USA; Reinheit 99,999 %) überströmt, der verhindert, daß Verunreinigungen oder Feuchtigkeit in die Vakuumkammer gelangen können.

Gemäß Abbildung 12, in der der Aufbau der Ionenoptik im Massenspektrometer skizziert ist, setzt sich der weitere Weg der Ionen innerhalb des Vakuumsystems aus Linsen, Quadrupol-Stäben und einem Ionendetektor zusammen. Nachdem die Ionen mit Hilfe von Wechselstrom-Stäben (Q0) zu einer minimalen Energiestreuung fokussiert sowie von der Öffnungslinse zum Quadrupol Q1 transferiert worden sind, findet dort die erste Massenfilterung statt. Während Ionen eines ausgewählten  $m/z$ -Verhältnisses Q1 passieren können, werden alle übrigen Ionen ausgefiltert und an der Kryohülle schließlich kondensiert. Alternativ zu diesem Betrieb kann Q1 ohne Filterfunktion als „Ionen-transporter“ im sog. „Total-Ionen-Modus“ betrieben werden,

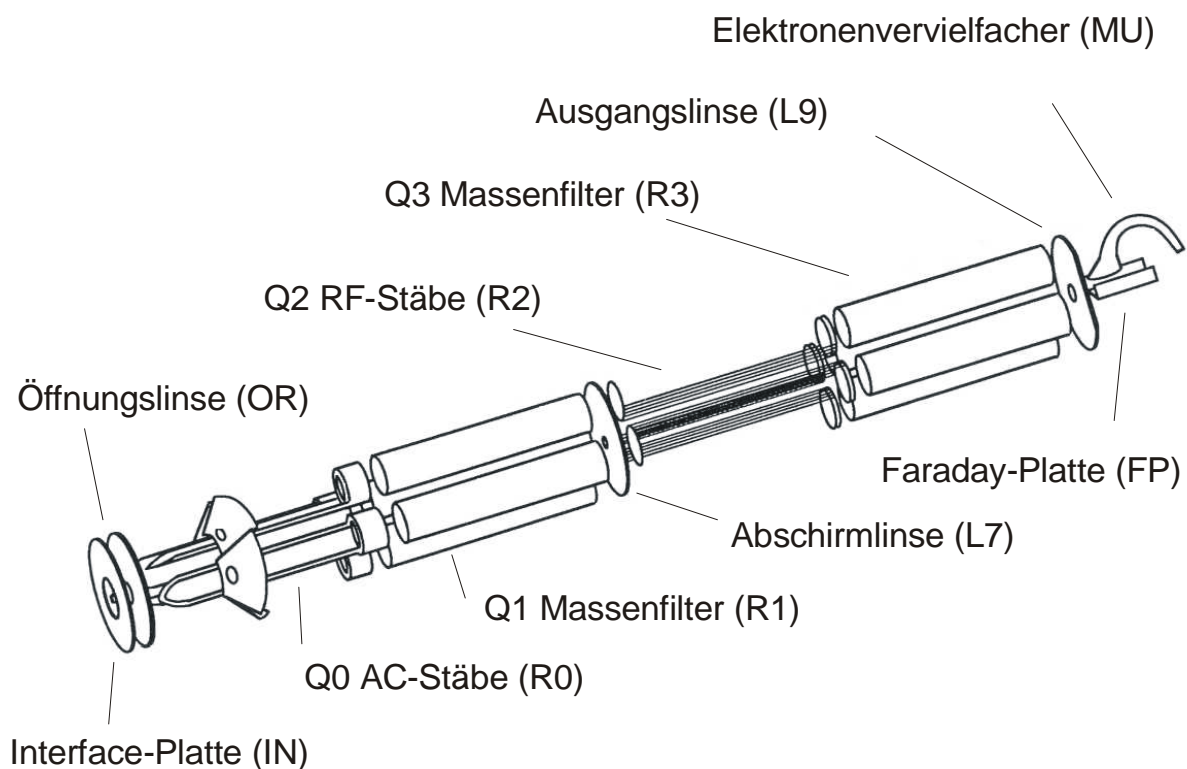


Abbildung 12: Schematischer Aufbau der Ionenoptik im Massenspektrometer



indem die Gleichspannung abgeschaltet wird. Von Q1 mittels einer Aperturlinse (L7) abgeschirmt, grenzt in Form eines offenen Quadrupols (Q2) eine Stoßregion an, in welche Argon (BOC Gases, Phoenix, Arizona, USA) zur Durchführung von sog. CAD-Experimenten (Collision Assisted Dissociation) eingeleitet werden kann. Q2 wird immer im zuvor beschriebenen Total-Ionen-Modus betrieben:

Je nach Anwesenheit von CAD-Gas werden Ionen aus Q1 sowie ggf. deren Fragmente zum sich an Q2 unmittelbar anschließenden zweiten Quadrupol-Massenfilter (Q3) transportiert. Q3 und Q1 sind physikalisch als auch funktional identisch, so daß Q3 entweder eine weitere Massenfilterung durchführt oder aber im Total-Ionen-Modus die Ionen von Q2 zum Ionendetektor transferiert. Dieser ist ein Elektronenvervielfacher (CEM, Channel Electron Multiplier), der sowohl positive als auch negative Ionen detektieren kann. Er liegt etwas von der Achse versetzt, um ein verbessertes Signal / Rausch-Verhältnis zu gewährleisten. Mit Hilfe elektrischer Felder werden die aus Q3 ankommenden Ionen in den Detektor fokussiert, in welchem jedes Ion eine Elektronenkaskade startet und auf diese Weise schließlich einen elektrischen Puls erzeugt. Dieser wird verstärkt, gefiltert und als einzelnes Signal („Count“) gespeichert. Detektor und Signalverarbeitungselektronik können bis zu 424 Signale pro Sekunde handhaben. Diese werden im Computer, einem Macintosh Power PC 7100/66, verarbeitet, auf dem Bildschirm angezeigt bzw. mit dem Drucker ausgedruckt. Gleichzeitig liefert der Computer die notwendigen Signale, um die Quadrupol Spannungsversorgung und die Ionenoptik zu steuern.

Die an den jeweiligen Komponenten des Massenspektrometers (Abbildung 12) anliegenden Spannungen sind zusammen mit anderen Parametern in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Das Pumpensystem besteht aus einer Kryopumpe, die mittels eines Helium-Kühlers (inkl. Kompressor) betrieben wird, wodurch die Oberflächen der zylindrischen vorderen und hinteren Kryohüllen (vgl. Abb. 11) eine Temperatur von ca. 17 K erreichen. Auf diesen werden in der Vakuumkammer, insbesondere am Öffnungsloch und am CAD Gas-Einlaß befindliche Gase wie Stickstoff oder Argon ausgefroren und mit Hilfe dieses Kondensationsprozesses das im Spektrometer benötigte Vakuum aufrecht erhalten.

*Tabelle 3: Typische API-III MS-Parameter bei Kopplung von TE-Ionisierungskopf und Massenspektrometer*

<b>Parameter</b>	<b>Wert</b>
Spannung Interfacering (TE-Kopf / MS) / V	-325
Spannung IN / V	-300
Spannung OR / V	-55
Spannung R0 / V	-30
Spannung R1 / V	-27
Spannung L7 / V	40
Spannung R2 / V	45
Spannung R3 / V	70
Spannung L9 / V	250
Spannung FP / V	250
Spannung MU / V	3400
Schutzgas f. Öffnungslinse („Curtain Gas“)	Stickstoff
Schutzgasstrom	200 mL/min
Stoßgas	Argon
Aufnahmemodus	Scan oder Einzelionen
Aufnahmezeit pro Masse / ms	10
Pause / ms	0,1
Scan Schritt / amu	0,20

### **3.6 Chemikalien und Gase**

In Tabelle 4a sind die bei den IMS- bzw. MS-Messungen eingesetzten Chemikalien zusammengefaßt. Alle Chemikalien wurden ohne weitere Reinigungsschritte verwendet, wobei ihre Qualität mittels GC-MS (HP 5890 / MS 5971 A) überprüft wurde.

Tabelle 4a: Für die IMS- bzw. MS-Messungen verwendete Chemikalien

Substanz	Formel	CAS-Nr.	Lieferant	Reinheit
Dichlormethan	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	75-09-2	Merck, Darmstadt <sup>1</sup> Sigma Aldrich, Deisenhofen <sup>2</sup>	p.a. 99,5 % <sup>1</sup> 99,9 % HPLC Qualität <sup>2</sup>
Trichlormethan	CHCl <sub>3</sub>	67-66-3	Aldrich, Deisenhofen <sup>1</sup> EM Science, Gibbstown, NJ, USA <sup>2</sup>	99 % <sup>1</sup> HPLC Grade <sup>2</sup>
Tetrachlormethan	CCl <sub>4</sub>	56-23-5	Merck, Darmstadt <sup>1</sup> Mallinckrodt, Inc., Paris, KY, USA <sup>2</sup>	p.a. 99,8 % <sup>1</sup> „Analytical Reagent“ <sup>2</sup>
Trans-1,2-Dichlorethen	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	156-60-5	Fluka, Deisenhofen <sup>1</sup> J.T. Baker Chemical Co., Phillipsburg, NJ, USA <sup>2</sup>	95 % <sup>1</sup> „Baker Grade“ (cis-trans-Mischung) <sup>2</sup>
Trichlorethen	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	79-01-6	Fluka, Deisenhofen <sup>1</sup> Burdick & Jackson Laboratories Inc., Muskegon, MI, USA <sup>2</sup>	99,5 % <sup>1</sup> (H <sub>2</sub> O < 0,005 %) <sup>2</sup>
Tetrachlorethen	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	127-18-4	Fluka, Deisenhofen <sup>1</sup> J.T. Baker Chemical Co., Phillipsburg, NJ, USA <sup>2</sup>	für IR-Spektroskopie <sup>1</sup> „Baker Analyzed Reagent“ <sup>2</sup>
Perfluorpentan	C <sub>5</sub> F <sub>12</sub>	678-26-2	ABCR, Karlsruhe	99 % (85% n-Isomer)
Perfluorhexan	C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	355-42-0	ABCR, Karlsruhe	99 % (85% n-Isomer)
Perfluorheptan	C <sub>7</sub> F <sub>16</sub>	335-57-9	Fluorochem, Old Glossop, Großbritannien	98 %
Perfluoroktan	C <sub>8</sub> F <sub>18</sub>	307-34-6	ABCR, Karlsruhe	98 %
Perfluornonan	C <sub>9</sub> F <sub>20</sub>	375-96-2	ABCR, Karlsruhe	99 %

Wie zuvor angedeutet, fanden sowohl synthetische Luft (20,5 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; Fa. Messer-Griesheim, Krefeld) als auch Stickstoff (Qualität 5.0, 99,999 %; Fa. Messer-Griesheim), als Trägergas oder Driftgas in unterschiedlichen IMS-Experimenten Verwendung. Tabelle 4b stellt eine Übersicht hierzu dar, nähere Details und

<sup>1</sup> Für IMS-Experimente

<sup>2</sup> Für MS-Experimente

Erläuterungen werden an den jeweiligen Stellen im Abschnitt „Ergebnisse und Diskussion“ gegeben.

*Tabelle 4b: Für die IMS - Experimente verwendete Trägergase*

<b>IMS</b>	<b>Trägergas</b>	<b>Experiment</b>
<sup>63</sup> Ni-IMS	Luft	Stabilitätsuntersuchungen; Beweglichkeitsspektren von Fluorkohlenstoffen, ...
TE-IMS	Luft	Stabilitätsuntersuchungen; Parametereinflüsse, die anhand von Reaktant-Ionen untersucht werden
TE-IMS	Stickstoff	Parametereinflüsse, die anhand von Analyt-Ionen untersucht werden; Teilentladungs-Beweglichkeitsspektren chlorierter und fluorierter Verbindungen

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 $^{63}\text{Ni}$ -Ionenbeweglichkeitsspektrometer

#### 4.1.1 Reaktant-Ionen

Das mittels  $^{63}\text{Ni}$ -IMS aufgenommene Beweglichkeitspektrum der negativen Ionen von synthetischer Luft (20,5 %  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ ), den sog. Reaktant-Ionen, ist in Abbildung 13 dargestellt, in der fünf Reaktant-Ionen-Peaks (RIP) beobachtet werden können. Auf der oberen Abszisse sind ihre gemäß der Gleichungen (17) und (24) bestimmten reduzierten Beweglichkeiten angegeben. Gemeinsam mit ihren jeweiligen relativen Peak-Intensitäten sind sie in Tabelle 5 zusammengefaßt. Hierbei werden die ebenfalls in Abbildung 13 dargestellten Gauß-Kurven-Unterlegungen zur Ermittlung der tabellarischen Werte berücksichtigt. Um eine einfache Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Messungen zu gewährleisten, sind hierbei

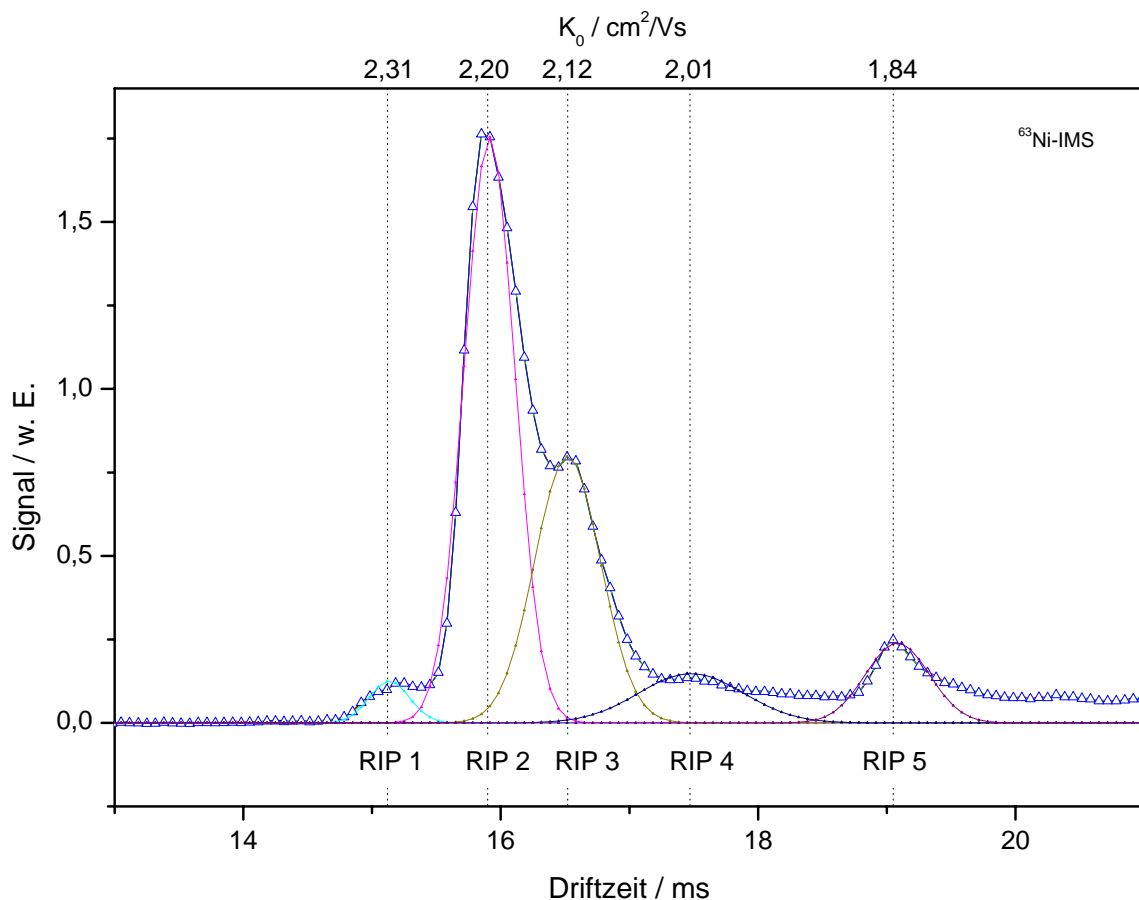


Abbildung 13: Ionenbeweglichkeitsspektrum von Luft (negative Ionen) inkl. Gauß-Kurven-Analyse

alle Peak-Intensitäten auf den Wert des RIP 2 normiert, der in allen durchgeführten Experimenten generell die höchste Intensität aufwies und somit definitionsgemäß als 100 % gesetzt werden kann.

Anzumerken ist, daß in der Tabelle 5 nur Peaks berücksichtigt sind, deren Intensität mehr als 5 % relativ zum RIP 2 betrug. Unsicherheiten bei der Bestimmung der Beweglichkeiten wurden aus mindestens fünf Messungen mit 1,5 - 2 % ermittelt. Die den detektierten Reaktant-Ionen zugeordneten fünf unterschiedlichen Beweglichkeiten werden mit sinkender Beweglichkeit als RIP 1 ( $K_0 = 2,31 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ ) bis RIP 5 ( $1,84 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ ) bezeichnet. RIP 2 ( $2,20 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ ) und RIP 3 ( $2,12 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ ) weisen die bei weitem höchsten relativen Intensitäten auf ( $\geq 50 \%$ ), die der anderen Reaktant-Ionen betragen weniger als 15 % von RIP 2. Unsicherheiten bei der Intensitätsbestimmung sind in Tabelle 5 mit aufgeführt.

*Tabelle 5: Beweglichkeiten und relative Intensitäten der negativen Reaktant-Ionen von Luft*

			Literaturwerte (Hayhurst et al. <sup>171</sup> )		
	$K_0 / \text{cm}^2 / \text{Vs}$	Int. / %	$K_0 / \text{cm}^2 / \text{Vs}$	Int. / %	Vorgeschlagene Identität
RIP 1	$2,31 \pm 0,03$	$6 \pm 2$	2,27	50	$\text{CO}_3^-$
RIP 2	$2,20 \pm 0,03$	100	2,18	100	$\text{O}_2^-$ , $\text{O}_2^- \cdot \text{O}_2$ ,
RIP 3	$2,12 \pm 0,03$	$50 \pm 5$	2,14	54	$\text{O}_2^- \cdot \text{CO}_2$
RIP 4	$2,01 \pm 0,03$	$8 \pm 2$			
RIP 5	$1,84 \pm 0,03$	$13 \pm 2$			

Die hier vorgestellten Ergebnissen stimmen sehr gut mit den von Hayhurst et al. für sog. saubere Luft („clean air“) bestimmten Literaturwerten <sup>170</sup> überein, die in Tabelle 5 hinzugefügt sind. Im Rahmen der Meßgenauigkeit liegen beinahe identische Beweglichkeiten vor, Abweichungen sind kleiner als  $0,05 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ .

Es ist bekannt, daß die im System herrschenden  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen die Zusammensetzung sowohl positiver als auch negativer Reaktant-Ionen beeinflussen, deren Beweglichkeiten mit zunehmender Feuchte etwas sinken. Mit  $< 500 \text{ ppb}_v$  liegt die Feuchte im hier vorgestellten System meßbar

unter der bei Hayhurst herrschenden (ca. 4 ppm), daher erscheint z. B. eine Abweichung von  $2,31 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  im Vergleich zu  $2,27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (Hayhurst) für RIP 1 nicht unerwartet.

Anzumerken ist ferner, daß Hayhurst zwei Nebenpeaks (RIP 4 und 5) nicht beschreibt, bzw. deren Beweglichkeiten nicht notiert, auch wenn er die Existenz weiterer negativer Reaktant-Ionen geringer Intensität einräumt.

Für beide Experimentreihen sind die bestimmten relativen Intensitäten von RIP 2 ( $K_0 = 2,20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) und RIP 3 ( $2,12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) vergleichbar, das Verhältnis beträgt ca. 2 : 1.

Für das Reaktant-Ion 1, für welches mit  $2,31 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  die höchste Beweglichkeit aller hier beobachteten Reaktant-Ionen berechnet wurde, liegt ein deutlich kleinerer Intensitätswert als bei Hayhurst vor. Da dieser das Ion als  $\text{CO}_3^-$  identifizierte und die  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der hier verwendeten synthetischen Luft deutlich kleiner als die in Hayhursts System ist, liegt eine geringe Intensität von RIP 1 nahe. Insgesamt handelt es sich gemäß Hayhurst bei den Reaktant-Ionen, wie in Tabelle 5 aufgeführt, um Spezies wie z. B.  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^- \cdot \text{O}_2$ ,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{O}_2^- \cdot \text{CO}_2$ .

Nach Zugabe von  $55 \mu\text{g/L}$  Perfluoroktan als Analyten lassen sich, wie zu erwarten, im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Änderungen der Beweglichkeiten der Reaktant-Ionen feststellen (vgl. Abbildung 14 und Tabelle 6a und b). Ihre wiederum auf RIP 2 normierten (100 %) Intensitäten hingegen verändern sich wie folgt: RIP 1 und RIP 4 erhöhen ihre relative Intensität von ca. 6 % bzw. 8 % auf ca. 12 % bzw. 11 % bzgl. RIP 2, wohingegen das Intensitätsverhältnis von 2 : 1 zwischen RIP 2 und RIP 3 auch nach der Zugabe des Analyten bestehen bleibt. Dies bedeutet, daß die Anzahl der Ionen von RIP 2 und RIP 3 stärker absinkt als die von RIP 1 bzw. RIP 4. Folglich tragen vornehmlich Ionen von RIP 2 (gemäß Hayhurst  $\text{O}_2^-$ ) und RIP 3 (gemäß Hayhurst  $\text{O}_2^- \cdot \text{CO}_2$ ) in vergleichbarem Maße zur Bildung von Analyt-Ionen bei, während die Wahrscheinlichkeit, daß Ionen des RIP 1 oder RIP 4 an dieser Reaktion beteiligt sind, als geringer einzuschätzen ist.

Weder Art noch Menge an zugegebenen Perfluorkohlenstoffen üben einen Einfluß auf RIP 5 aus, absolut betrachtet behält er eine konstante Intensität bei, daher wird in Tabelle 6 keine relative Intensität bezogen auf RIP 2 angegeben. Aus dieser Konstanz läßt sich vermuten, daß RIP 5 bei der Bildung von Analyt-Ionen unbeteiligt ist. Übersteigen beispielsweise die Elektronen-Affinitäten dieser Reaktant-

Ionen die des Analyten, tritt kein Ladungstransfer auf und RIP 5 spielt in einem Reaktionsschema keine Rolle.

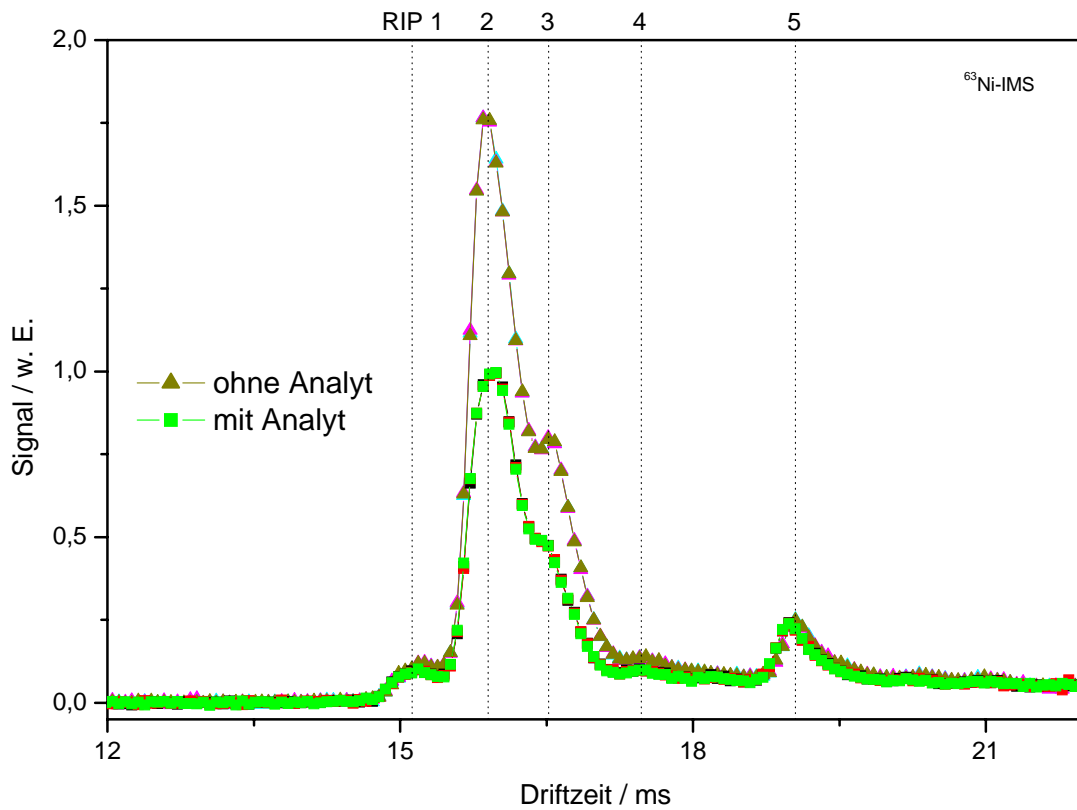


Abbildung 14: Ionenbeweglichkeitsspektrum der negativen Reaktant-Ionen von Luft, vor und nach Zugabe von 55 µg/L Perfluoroktan

Tabelle 6: Beweglichkeiten und relative Intensitäten der negativen Reaktant-Ionen von Luft vor (a) und nach (b) Zugabe von Perfluoroktan

	a) Vor Analytzugabe		b) Nach Analytzugabe	
	$K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	Int. / %	$K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	Int. / %
RIP 1	$2,31 \pm 0,03$	$6 \pm 2$	$2,31 \pm 0,03$	$12 \pm 3$
RIP 2	$2,20 \pm 0,03$	100	$2,20 \pm 0,03$	100
RIP 3	$2,12 \pm 0,03$	$50 \pm 5$	$2,13 \pm 0,03$	$50 \pm 5$
RIP 4	$2,01 \pm 0,03$	$8 \pm 2$	$2,01 \pm 0,03$	$11 \pm 3$
RIP 5	$1,84 \pm 0,03$		$1,84 \pm 0,03$	



#### 4.1.2 Beweglichkeitsspektren von Fluorkohlenstoffen

Bei Verwendung einer  $^{63}\text{Ni}$ -Ionisierungsquelle besteht die Möglichkeit, sowohl positive als auch negative Ionen zu detektieren. Zur Detektion von Perfluoralkanen (PFA) werden aufgrund von deren physiko-chemischen Eigenschaften, wie z. B. ihren hohen Elektronen-Affinitäten, für die weiteren Ergebnisse die negativen PFA-Ionenbeweglichkeitsspektren ausgewertet, da hier mit guten Signal / Rausch-Verhältnissen gerechnet werden kann.

Die Beweglichkeitsspektren der negativen Ionen der untersuchten Perfluoralkane in Luft, die bei den in der Legende angegebenen Konzentrationen gemessen wurden, sind in Abbildung 15 zusammengefasst. Neben den Reaktant-Ionen von vergleichsweise hohen Beweglichkeiten sind mehrere Analyt-Ionen bei ausnahmslos späteren Driftzeiten zu sehen.

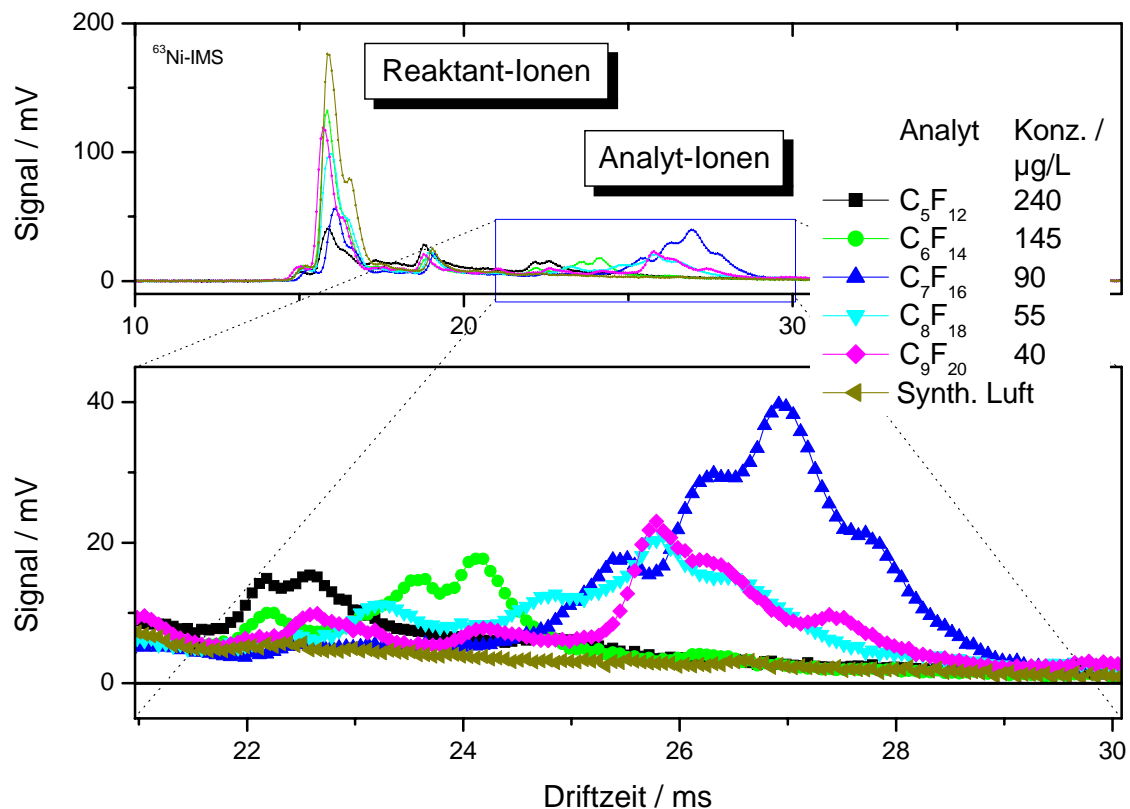


Abbildung 15: Beweglichkeitsspektren von Perfluoralkanen ( $\text{C}_5\text{F}_{12}$ - $\text{C}_9\text{F}_{20}$ ) in Luft (Überblick und Ausschnitt)

Zusätzlich zum Überblick über die Beweglichkeitsspektren im oberen Teil der Abbildung ist im unteren Teil ein Ausschnitt des Bereichs der Driftzeiten zwischen 21 und 30 ms ( $1,65 \geq K_0 \geq 1,15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) vergrößert dargestellt, um die in diesem Bereich vorliegende komplexe Verteilung der PFA-Analyt-Ionen zu verdeutlichen. Kleinere

Fluktuationen der Peaklagen, wie z. B. zwischen den RIPs verschiedener Meßreihen zu beobachten, sind geringfügigen Schwankungen der Meßtemperatur zuzuschreiben und werden bei der Berechnung der reduzierten Beweglichkeiten korrigiert.

Die reduzierten Beweglichkeiten der negativen Analyt-Ionen der untersuchten PFAs sind ebenso wie ihre relativen Peakintensitäten in Tabelle 7 zusammengefaßt. Hierbei werden die jeweiligen Intensitäten auf den Analyt-Ionenpeak der höchsten Intensität für jede Substanz individuell normiert.

*Tabelle 7: Beweglichkeiten und ihre relativen Intensitäten der Analyt-Ionen von PFAs*

<b>C<sub>5</sub>F<sub>12</sub></b> <b>(240 µg/L)</b>		<b>C<sub>6</sub>F<sub>14</sub></b> <b>(145 µg/L)</b>		<b>C<sub>7</sub>F<sub>16</sub></b> <b>(90 µg/L)</b>		<b>C<sub>8</sub>F<sub>18</sub></b> <b>(55 µg/L)</b>		<b>C<sub>9</sub>F<sub>20</sub></b> <b>(40 µg/L)</b>	
<i>K<sub>0</sub>/cm<sup>2</sup>/Vs</i>	<i>Int. / %</i>	<i>K<sub>0</sub>/cm<sup>2</sup>/Vs</i>	<i>Int. / %</i>	<i>K<sub>0</sub>/cm<sup>2</sup>/Vs</i>	<i>Int. / %</i>	<i>K<sub>0</sub>/cm<sup>2</sup>/Vs</i>	<i>Int. / %</i>	<i>K<sub>0</sub>/cm<sup>2</sup>/Vs</i>	<i>Int. / %</i>
1,93 ± 0,03	34			1,92 ± 0,03	12	1,92 ± 0,03	7	1,93 ± 0,03	8
1,78 ± 0,03	34							1,79 ± 0,03	7
1,57 ± 0,03	97	1,57 ± 0,03	61	1,57 ± 0,03	16	1,57 ± 0,03	39		
1,52 ± 0,03	100			1,53 ± 0,03	10			1,54 ± 0,03	42
		1,49 ± 0,03	84	1,47 ± 0,03	17	1,50 ± 0,03	66	1,50 ± 0,03	32
1,42 ± 0,03	57	1,44 ± 0,03	100			1,41 ± 0,03	72	1,43 ± 0,03	42
				1,38 ± 0,03	49				
				1,34 ± 0,02	81	1,35 ± 0,02	100	1,35 ± 0,02	100
				1,31 ± 0,02	100	1,31 ± 0,02	73	1,32 ± 0,02	73
1,31 ± 0,02	26			1,27 ± 0,02	62	1,25 ± 0,02	26	1,27 ± 0,02	50
						1,17 ± 0,02	16	1,17 ± 0,02	16
				1,15 ± 0,02	5				

Bei allen untersuchten PFAs sind bis zu neun Analyt-Ionen unterschiedlicher Beweglichkeiten ( $1,93 \geq K_0 \geq 1,15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) zu beobachten. Eine für alle PFAs vorhandene Fragmentierung ist für die schwereren Analyten (C<sub>7</sub>F<sub>16</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>18</sub>, C<sub>9</sub>F<sub>20</sub>) mit

acht bis neun Analyt-Ionen stärker ausgeprägt als für die leichten (drei bzw. sechs Analyt-Ionen).

Die Mehrheit der in Abbildung 15 bzw. Tabelle 7 beschriebenen PFA-Analyt-Ionen findet sich für mindestens zwei, häufig sogar für vier verschiedene PFAs. Alle untersuchten PFAs bilden mindestens drei Analyt-Ionen, deren relative Peakintensität mehr als 50 % beträgt, deren Beweglichkeitsverteilungen sich jedoch deutlich voneinander unterscheiden: Allgemein bilden die leichteren PFAs wie  $C_5F_{12}$  und  $C_6F_{14}$  vorzugsweise Ionen von höherer Beweglichkeit ( $K_0 > 1,42 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), wohingegen bei  $C_7F_{16}$ ,  $C_8F_{18}$  und  $C_9F_{20}$  Ionen geringerer Beweglichkeit vorherrschen ( $K_0 < 1,35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). Deutlich wird hierbei, daß, um beispielsweise PFAs in Umgebungsluft zu identifizieren, eine Kombination der jeweiligen Schlüssel-Analyt-Ionen notwendig ist, da fast kein Ion allein eine eindeutige Aussage über das Vorhandensein eines PFA erlauben würde.

Um die Möglichkeit zu überprüfen, ob PFA-Mischungen mit Hilfe eines  $^{63}\text{Ni}$ -IMS auch ohne vorherige Trennung der Analyten untersucht werden können, wird eine binäre Mischung aus Perfluorpentan ( $240 \mu\text{g/L}$ ) und Perfluornonan ( $40 \mu\text{g/L}$ ) in Luft in ein  $^{63}\text{Ni}$ -IMS geleitet. Das Beweglichkeitsspektrum dieser Mischung ist in Abbildung 16 den zum Vergleich bei gleichen Konzentrationen aufgenommenen Spektren der Einzelsubstanzen gegenübergestellt. Wie zuvor wird auch hier wieder nur der zur Beobachtung von PFA-Analyt-Ionen interessante Bereich zwischen 21 und 30 ms dargestellt. Zusätzliche Markierungen verdeutlichen die für Reinsubstanzen berechneten und in Tabelle 7 aufgeführten Beweglichkeiten der Analyt-Ionen, deren relative Intensitäten mehr als 50 % betragen.

Der Bereich niedriger Driftzeiten des Gemischspektrums wird vorzugsweise durch Beiträge der Ionen beherrscht, die von Perfluorpentan stammen, der Bereich höherer Driftzeiten hingegen läßt sich nahezu vollständig den Ionen zuschreiben, die auf Perfluornonan zurückzuführen sind. Abgesehen von einer Ausnahme bei  $K_0 = 1,31 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bildet  $C_5F_{12}$  keine Analyt-Ionen, deren Beweglichkeiten kleiner als  $1,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  sind. Es ist zu erkennen, daß alle Peaks des Gemischspektrums aus den Spektren der einzelnen Substanzen abgeleitet werden können; Anzeichen für Ionen, welche teils aus  $C_5F_{12}^-$  und teils aus  $C_9F_{20}^-$ -Fragmenten bestehen, finden sich im Gemischspektrum nicht. Folglich lassen sich IMS für eine schnelle qualitative Untersuchung einer Mischung aus Perfluorpentan und Perfluornonan ohne Vortrennung der Analyten einsetzen. Aus Abbildung 16 wird jedoch weiter deutlich,

daß eine Quantifizierung der Mischung mit Schwierigkeiten verbunden ist, da sich die Intensität des Gemischspektrums nicht als bloße Addition der Intensitäten beider Einzelspektren darstellen läßt. In solchem Falle wäre auf eine schnelle Vortrennung der Analyten, beispielsweise unter Verwendung geeigneter Multi-Kapillar-Säulen, zurückzugreifen.

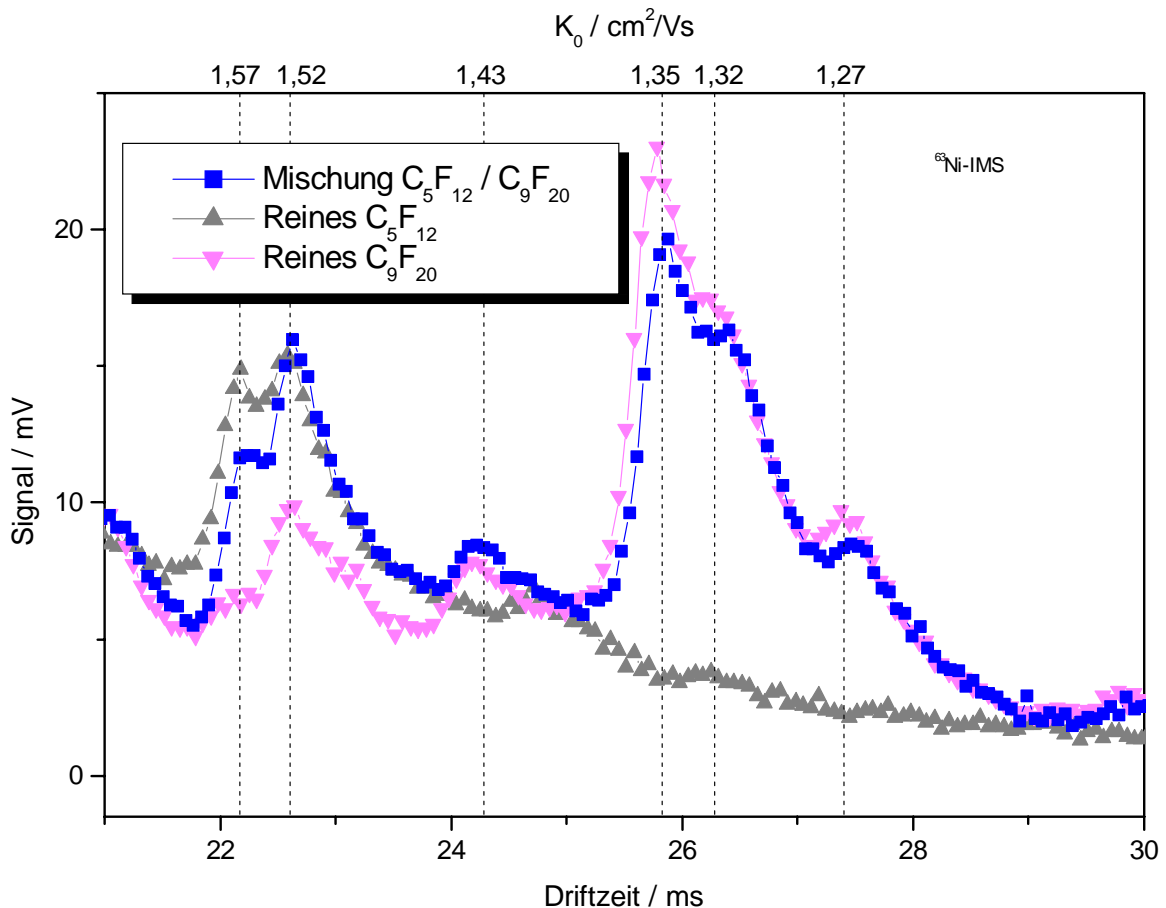


Abbildung 16: Beweglichkeitsspektren der negativen Ionen von  $C_5F_{12}$  und  $C_9F_{20}$  und einer Mischung beider PFAs

Um analytische Güteziffern wie z. B. Stabilität und Reproduzierbarkeit des Systems zu untersuchen, wurde ein aus Perfluorheptan ( $90 \mu\text{g/L}$ ) in trockener Luft bestehendes Testgas über mehrere Tage in das Instrument eingeleitet. Hierbei wurde regelmäßig überprüft, ob die Feuchte im System ständig weniger als  $100 \text{ ppb}_v$  betrug. Anhand gitteröffnungszeit- und basislinienkorrigierter Beweglichkeitsspektren wird in Abbildung 17 ein Überblick über Messungen eines kontinuierlichen Zeitraums von ca. drei Tagen gegeben. Während auf der linken Seite der Abbildung anhand eines Peak-Höhen-Diagramms (Peakhöhe durch Farbtiefe repräsentiert) die Entwicklung der Beweglichkeitsspektren während der Messungen verfolgt werden

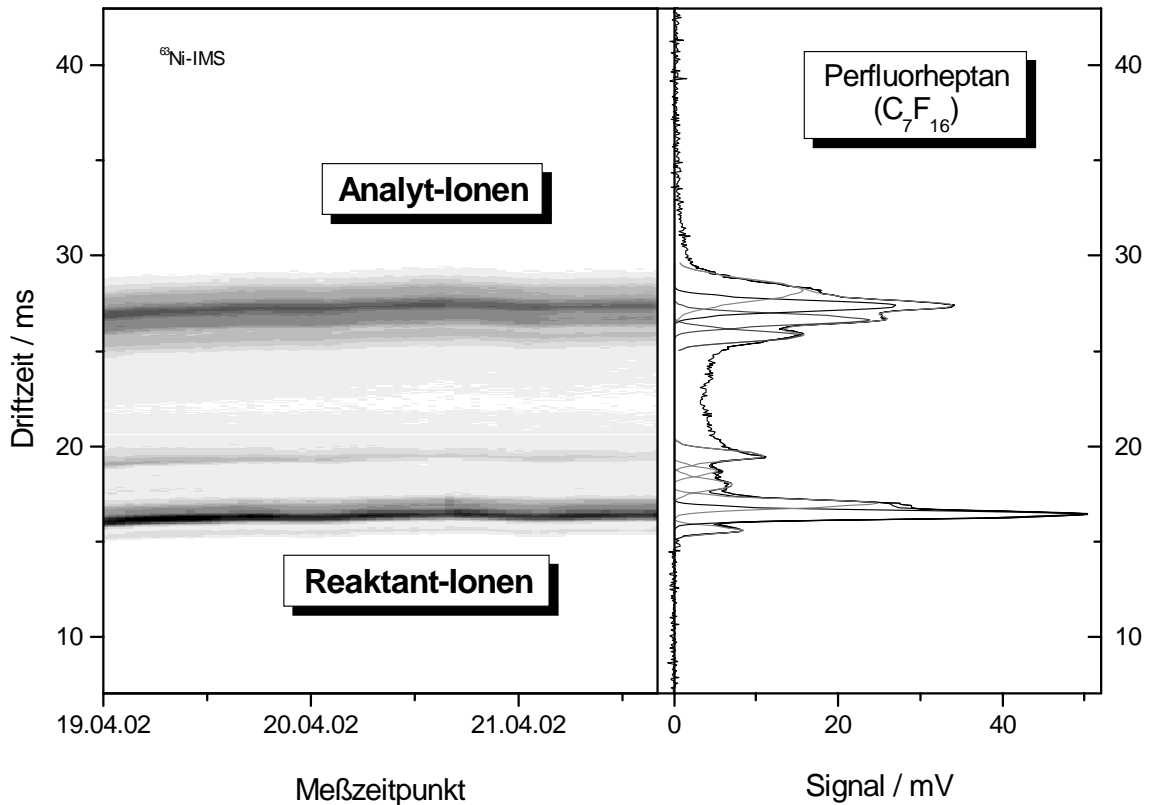


Abbildung 17: *Beweglichkeitsspektren einer Dauermessung von Perfluorheptan in Luft (inkl. Gauß-Kurven-Analyse)*

kann, ist auf deren rechter Seite ein Beweglichkeitsspektrum von  $C_7F_{16}$  zusammen mit seinen zugehörigen Gauß-Kurven-Unterlegungen dargestellt. Auch wenn sich bei einer Auflösung von mehr als 30 eine Basislinientrennung der Peaks nicht durchgängig erreichen lässt, können mehrere Peaks festgestellt werden, deren Gauß-Kurven zur Berechnung der reduzierten Beweglichkeiten (vgl. Tabelle 7) dienen können. Auch an dieser Stelle verändern Temperaturfluktuationen von weniger als 1 K die Beweglichkeitsspektren nicht signifikant.

#### 4.1.3 Differenz-Beweglichkeitsspektren

In Abbildung 18, in der im oberen Teil die Beweglichkeitsspektren von Perfluoroktan und synthetischer Luft gezeigt sind, wird im unteren Teil ein sogenanntes „Differenz-Beweglichkeitsspektrum“ dargestellt, welches gemäß der in Abschnitt 3.4 (Datenverarbeitung) beschriebenen Vorgehensweise erhalten wird.

Deutlich lässt sich erkennen, daß Ionen, die nach Zugabe des Analyten eine geringere Intensität aufweisen, wie z. B. die Reaktant-Ionen, ein negatives Signal bilden, wohingegen zugleich Analyt-Ionen, deren Intensität dann natürlich höher ist,

ein positives Signal ausprägen. Ionen, deren Intensität sich nach Zugabe des Analyten nicht ändert, d.h. die in einem Reaktionsschema bei der Bildung von Analyt-Ionen nicht beteiligt sind, tragen zum Differenz-Beweglichkeitsspektrum nicht bei, so daß dieses sich im Vergleich zum Original-Spektrum vereinfacht. Um zu verdeutlichen, daß die berechneten Beweglichkeiten (Tabelle 7) wiederum zur Identifizierung herangezogen werden können, sind die jeweiligen Signale, die relative Peakintensitäten von mehr als 50 % aufweisen, sowohl für die Reaktant- (Punkte) als auch für die Analyt-Ionen (Striche) eingezeichnet.

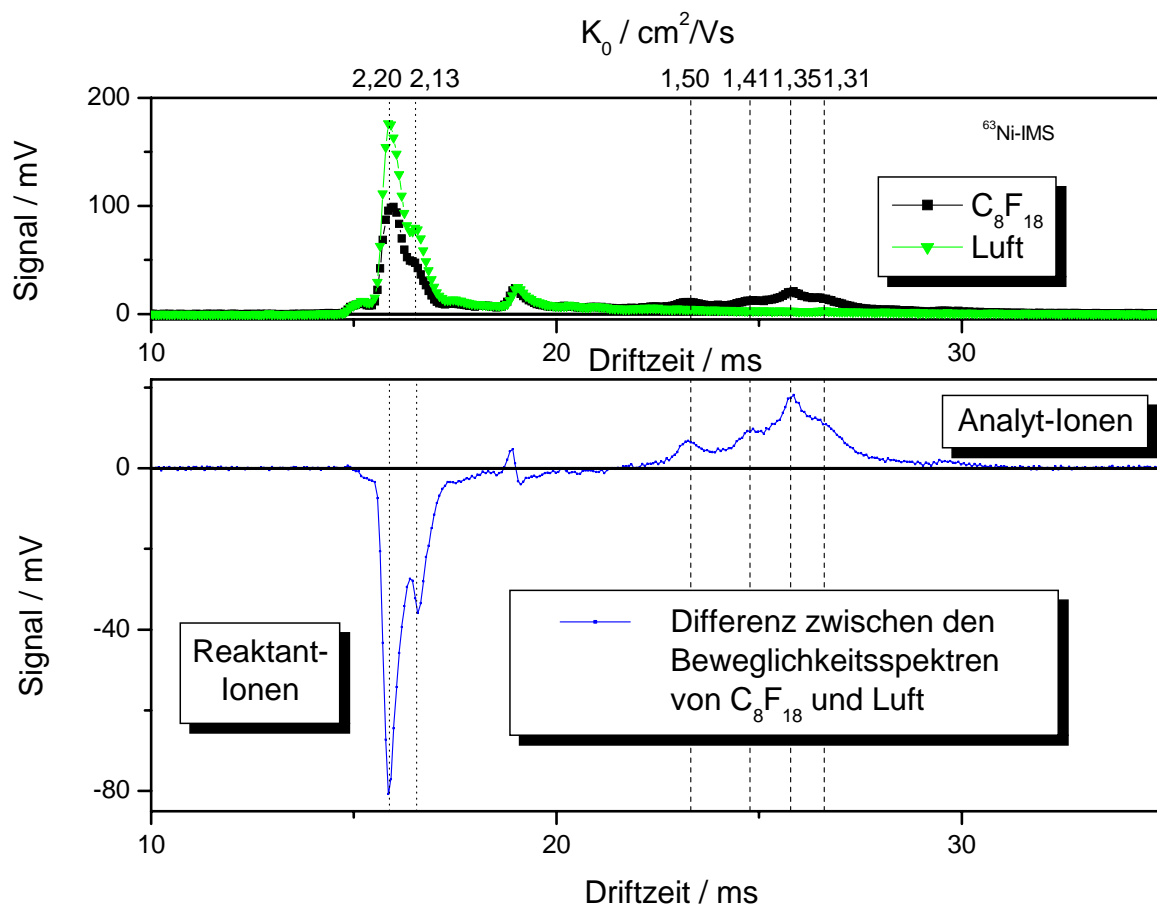


Abbildung 18: Beweglichkeits- (oben) und Differenz-Beweglichkeitsspektren (unten) von Perfluoroktan in Luft

Differenz-Beweglichkeitsspektren der negativen Ionen von Perfluorhexan ( $C_6F_{14}$ ) in Luft werden in Abbildung 19 für eine exponentielle Verdünnung einer Anfangskonzentration von  $145 \mu\text{g/L}$  bis hinab zur Nachweisgrenze gezeigt. Zusätzlich zum Überblick im oberen Teil der Abbildung sind Ausschnitte über die Reaktant-Ionen (unten, links) wie auch die Analyt-Ionen von  $C_6F_{14}$  (unten, rechts) hinzugefügt. Beide verdeutlichen anhand der Markierungen, daß im untersuchten

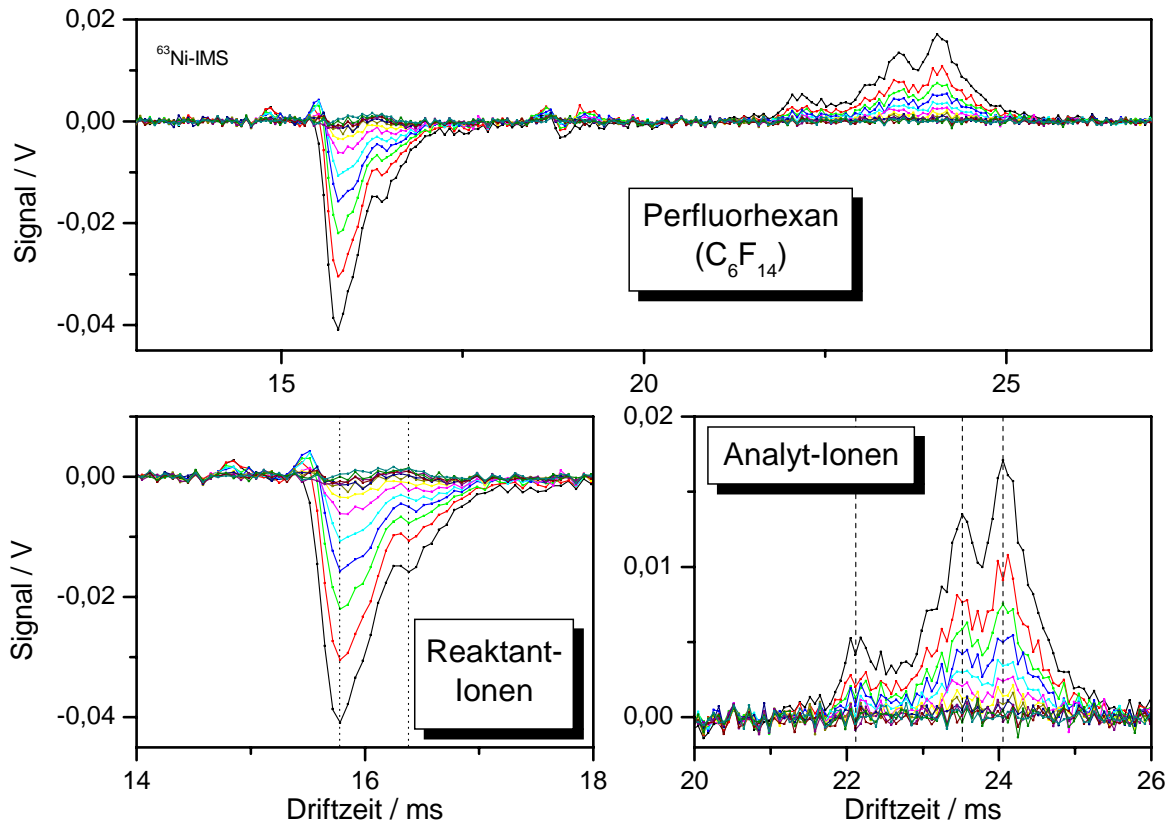


Abbildung 19: Differenz-Beweglichkeitsspektren von Perfluorhexan in Luft (Exponentielle Verdünnung) oben, Reaktant-Ionen links, Analyt-Ionen rechts

Konzentrationsbereich von etwa zwei Dekaden die Beweglichkeiten sowie die Intensitätsverteilungen der Signale konstant sind. Folglich ist bei der Detektion von  $C_6F_{14}$  keine größere Abhängigkeit der Ionenbildung von der Analyt-Konzentration zu erwarten.

Ein weiterer Vorteil, der bei Verwendung von Differenz-Beweglichkeitsspektren ausgenutzt werden kann, wird in Abbildung 20 exemplarisch anhand einer „Differenz-Kalibrationskurve“ von Perfluoroktan ( $C_8F_{18}$ ) in Luft vorgestellt: Die Signalfäche der Analyt-Ionen ist hier in Abhängigkeit von der Analyt-Konzentration für einen Bereich zwischen 400 ng/L und 60 µg/L doppelt-logarithmisch aufgetragen (Dreiecke, rechte Skala).

Um einen direkten Vergleich zu einer konventionellen Quantifizierung zu ermöglichen, bei der die Peakflächen der Original-Beweglichkeitsspektren ausgewertet werden, ist der zuvor beschriebenen „Differenz-Kalibrationskurve“ eine Kalibrationskurve für den gleichen Analyten ohne Bildung eines Differenz-

Beweglichkeitsspektrums gegenübergestellt (Quadrate, linke Skala). Die kleinen Einsätze zeigen Beweglichkeitsspektren für Konzentrationen von 500 ng/L bzw. 55 µg/L, was der niedrigsten bzw. der höchsten detektierten Konzentration entspricht.

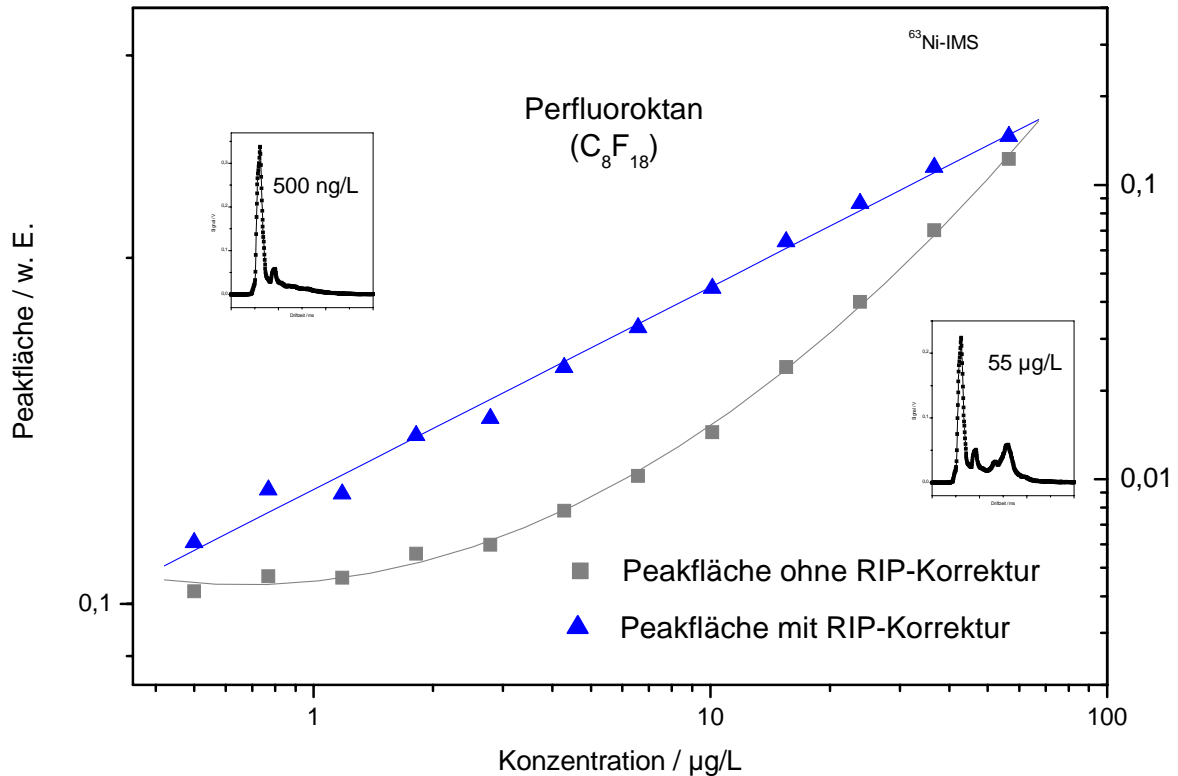


Abbildung 20: Vergleich der Kalibrationskurven für Perfluoroktan in Luft: Peakflächen aus Original-Beweglichkeitsspektren (Quadrate) / Differenz-Beweglichkeitsspektren (Dreiecke)

Für die Kalibration, bei der das Beweglichkeitsspektrum synthetischer Luft nicht subtrahiert wurde, konnte keine Linearität festgestellt werden. Die Kalibrationskurve unter Berücksichtigung der Differenz-Beweglichkeitsspektren zeigt hingegen für den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich von etwa zwei Dekaden einen linearen Verlauf.

Für alle untersuchten PFAs ( $C_5F_{12}$  bis  $C_9F_{20}$ ) in synthetischer Luft als Trägergas sind die Nachweisgrenzen in Tabelle 8 zusammengefasst. Allgemein liegen sie für alle PFAs im oberen ng/L-Bereich, sind jedoch für die schwereren PFAs ( $C_7F_{16}$ ,  $C_8F_{18}$ ,  $C_9F_{20}$ ) im Vergleich mit den leichteren etwas geringer. Dies tritt noch deutlicher hervor, wenn die Nachweisgrenzen einander auf molarer Basis gegenübergestellt werden: Während für  $C_7F_{16}$  und  $C_9F_{20}$  Stoffmengen-Konzentrationen von weniger als 900 pmol/L nachgewiesen werden können, liegt diese Grenze für  $C_5F_{12}$  und  $C_6F_{14}$  um einen Faktor zwei bis drei höher.



Tabelle 8: Nachweisgrenzen von Perfluoralkanen in Luft ( $^{63}\text{Ni-IMS}$ )

Analyt	Nachweisgrenze / ng/L / nmol/L	Linearer Bereich (R = 0.99)
Perfluorpentan ( $\text{C}_5\text{F}_{12}$ )	560 / 1,9	560 ng/L – 250 $\mu\text{g/L}$
Perfluorhexan ( $\text{C}_6\text{F}_{14}$ )	780 / 2,3	1,9 $\mu\text{g/L}$ – 60 $\mu\text{g/L}$
Perfluorheptan ( $\text{C}_7\text{F}_{16}$ )	340 / 0,88	340 ng/L – 20 $\mu\text{g/L}$
Perfluoroktan ( $\text{C}_8\text{F}_{18}$ )	500 / 1,1	500 ng/L – 55 $\mu\text{g/L}$
Perfluornonan ( $\text{C}_9\text{F}_{20}$ )	420 / 0,86	420 ng/L – 40 $\mu\text{g/L}$

Bei einem Vergleich der Kalibrationskurven von Perfluorhexan und Perfluornonan in Abbildung 21 wird deutlich, daß bei gleichen Analytkonzentrationen für  $\text{C}_9\text{F}_{20}$  eine größere Peakfläche erzielt wird als für  $\text{C}_6\text{F}_{14}$ , bzw. daß für  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  eine höhere Konzentration benötigt wird, um eine gleiche Signalintensität wie bei der Ionisierung von  $\text{C}_9\text{F}_{20}$  zu erreichen.

Die in der Literatur vermutete abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit von PFAs mit  $\text{O}^-$ -Ionen mit abnehmender Kohlenstoffkettenlänge könnte hierbei eine Rolle spielen: So liegt die Ratenkonstante für die Reaktion  $\text{O}^- + \text{CF}_4$  um einen Faktor von etwa  $10^3$  unter derjenigen der Reaktion  $\text{O}^- + \text{C}_6\text{F}_{14}$ <sup>230</sup>. Zudem wurden von Spyrou et al.<sup>231</sup> mittels eines anderen Verfahrens mit abnehmender Kohlenstoffkettenlänge kürzere Lebensdauern von negativen Ionen bei Stößen zwischen langsamen Elektronen und PFAs beobachtet: Während für  $\text{C}_6\text{F}_{14}^-$  eine Zeit von etwa 53  $\mu\text{s}$  bestimmt wurde, sanken die Werte für  $\text{C}_5\text{F}_{12}^-$  und  $\text{C}_4\text{F}_{10}^-$  auf 49 bzw. 21  $\mu\text{s}$  ab. Längere Lebensdauern von Ionen aus längererkettigen PFAs lassen eine höhere Ionenpopulation und letztendlich eine größere Signalintensität am Detektor plausibel erscheinen. Auch deuten höhere Bindungsenergien bei kurzkettigen PFAs darauf hin, daß schwerere PFAs nachweisstärker als leichtere detektiert werden können, wenn auch nicht für alle PFAs entsprechende physiko-chemische Daten vorliegen.

Lineare Kalibrationsbereiche (R = 0,99) von etwa zwei Größenordnungen werden für alle untersuchten PFAs erzielt (vgl. Tabelle 8), Perfluorhexan, bei welchem der lineare Bereich etwas kleiner ist, bildet hierbei eine Ausnahme, wie auch in Abbildung 23 zu sehen ist.

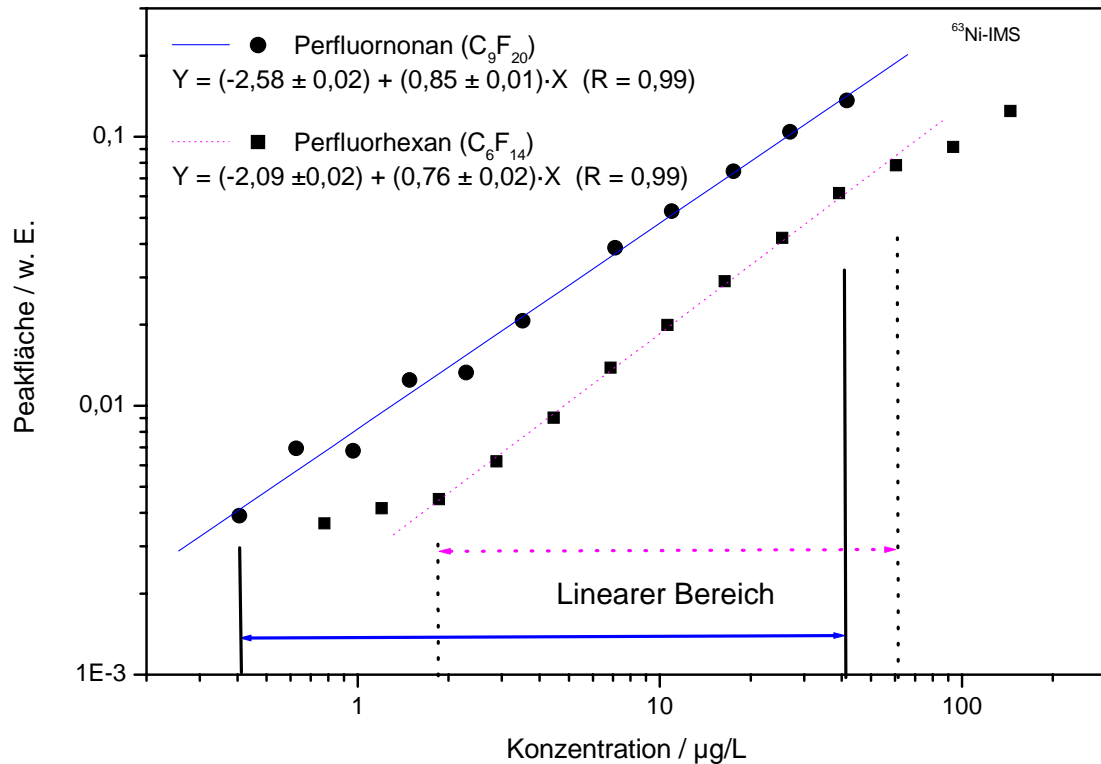


Abbildung 21: Vergleich von Kalibrationskurven für Perfluornonan (C<sub>9</sub>F<sub>20</sub>) und Perfluorhexan (C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>) (aus Differenzspektren)

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das <sup>63</sup>Ni-IMS ein geeignetes Werkzeug darstellt, um Perfluoralkane wie C<sub>5</sub>F<sub>12</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>, ..., C<sub>9</sub>F<sub>20</sub> in Luft anhand ihrer negativen Analyt-Ionen bis hinab in den pmol/L - Bereich zu detektieren. Hierbei sind für alle untersuchten PFAs mehrere Analyt-Fragment-Ionen zu beobachten, deren Anzahl mit zunehmender Kettenlänge des Kohlenstoffgerüsts noch ansteigt und deren Beweglichkeit zugleich abnimmt. Für unterschiedliche PFAs lassen sich Ionen gleicher Beweglichkeit detektieren, woraus geschlossen werden kann, daß gleiche Fragmente gebildet werden. Daher ist es sinnvoll, bei der qualitativen IMS-Bestimmung von PFAs nicht allein ein einziges Ion bzw. eine einzige Beweglichkeit zur Identifizierung heranzuziehen, sondern eine Kombination verschiedener charakteristischer Ionen auszusuchen.

Durch Differenzbildung zwischen Spektren vor und nach Zugabe von Analyten zum Trägergas können sog. Differenz-Beweglichkeitsspektren erhalten werden. Vorteilhaft ist hier zu sehen, daß Reaktant- und Analyt-Ionen anhand ihrer entgegengesetzten Vorzeichen problemlos voneinander unterschieden werden können und für die untersuchten PFAs lineare Kalibrationskurven für Konzentrationsbereiche von ca. zwei Größenordnungen erhalten werden.

## 4.2 Teilentladungs-Ionenbeweglichkeitsspektrometrie

### 4.2.1 Stabilitätsuntersuchungen

Wie zuvor gezeigt, kann die für eine erfolgreiche Durchführung der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie notwendige Stabilität bezüglich Peaklage und –intensität bei Verwendung radioaktiver Strahlungsquellen als gewährleistet angesehen werden. Jedes Ionisierungsprinzip, das diese Quellen ersetzen soll, muß somit im Hinblick auf seine Stabilität untersucht werden, damit verlässliche Messungen gesichert durchgeführt werden können.

Während die Betriebsdauer der bei der Photo-Ionisation eingesetzten UV-Lampen bei sachgemäßer Handhabung oberhalb von 5.000 h liegen kann und Sielemann die hinreichende Stabilität von UV-IMS charakterisierte<sup>30</sup>, sind TE-IMS und ihr Stabilitätsverhalten in der Literatur bislang kaum beschrieben<sup>59</sup>.

Untersuchungen hierzu lassen sich vorteilhafterweise anhand des Reaktant-Ionen-Peaks (RIP) durchführen, da sich in diesem Falle experimentelle Parameter, die Einfluß auf die Stabilität nehmen können, sehr genau einstellen lassen, ohne daß hier Analyt-Ionen einen störenden Einfluß ausüben.

Im Gegensatz zu Stickstoff werden in Sauerstoff-haltigem Trägergas negative Reaktant-Ionen gebildet, welche als Stabilitätsindikator dienen können. Daher wurden mit Hilfe des in Abschnitt 3.2 beschriebenen TE-IMS Beweglichkeitsspektren von Luft während einer Zeit von ca. drei Tagen aufgenommen und der RIP bezüglich der Veränderung seiner Breite, Lage und Fläche in Abhängigkeit von der Experimentdauer untersucht. Die zeitlichen Entwicklungen von Peakbreite, Lage des Peakzentrums, Peakfläche sowie der Beweglichkeitsspektren sind in Abb. 22 a-d aufgetragen. Während der Meßzeit erfolgte die Datenaufnahme halbstündlich. Dem Peakhöhendigramm (Abb. 22 d) hinzugefügt sind zu Beginn der Versuchsreihe und nach dreitägiger Dauermessung aufgenommene Beweglichkeitsspektren von Luft, die eine hervorragende Übereinstimmung zeigen.

Ebenfalls eingezeichnet sind die für die gesamte Meßdauer bestimmten Durchschnittswerte der zuvor genannten Parameter (Striche), sowie ihre jeweiligen Standardabweichungen (gepunktet). Über drei Tage beträgt die Standardabweichung der Peakbreite (Abb. 22 a) etwa 20 µs, was bei einer absoluten Halbwertsbreite von etwa 350 µs relativ ca. 5 % entspricht. Daten-Abtastraten von 50 kHz erlaubten ohnehin keine höhere Auflösung zwischen einzelnen Datenpunkten. Die

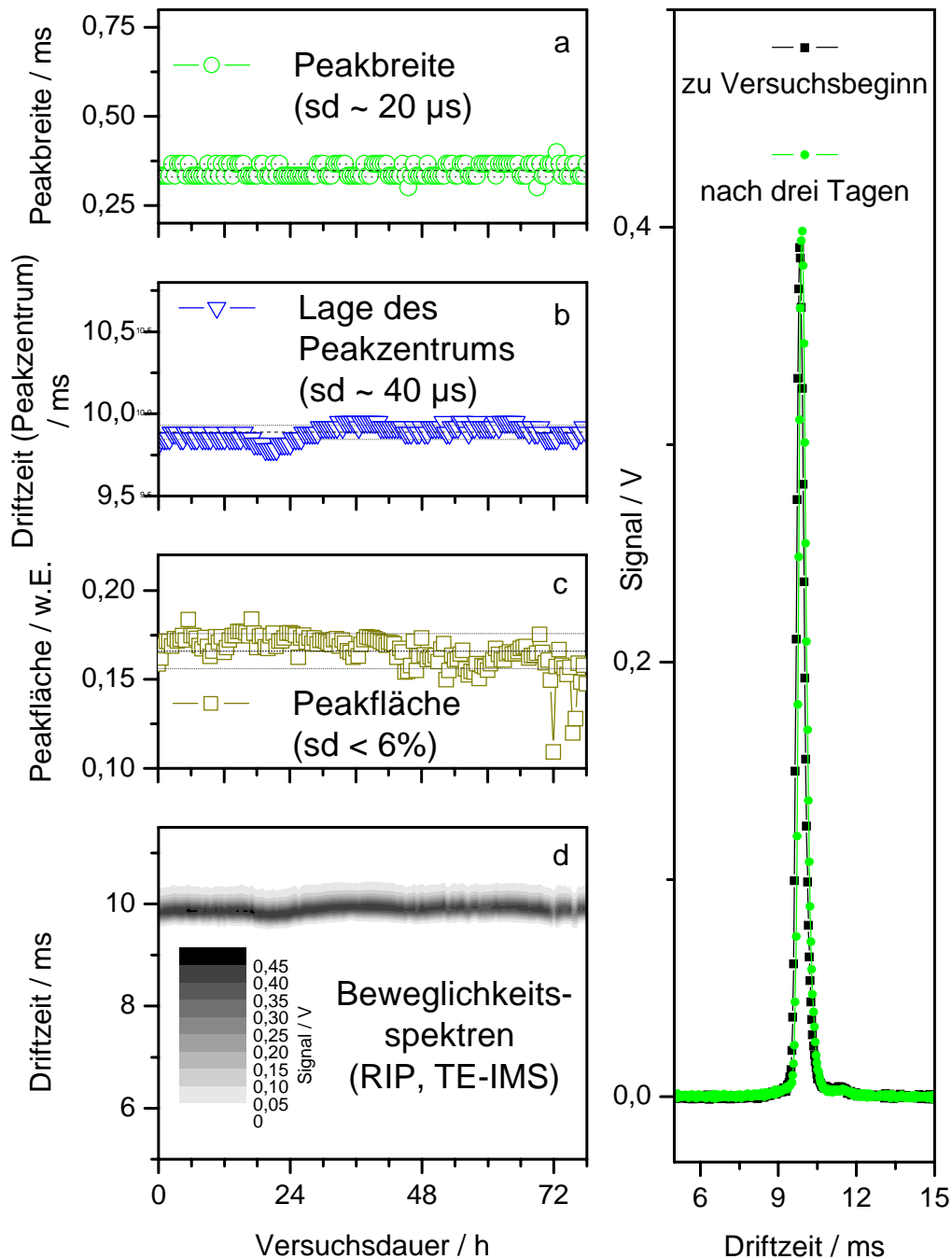


Abbildung 22: Stabilität von Peakbreite (a, oben, links), Lage des Peakzentrums (b, 2. v. oben, links) und Peakfläche (c, 3. v. oben, links) der negativen Reaktant-Ionen von Luft sowie deren Beweglichkeitsspektren (Peakhöhendigramm) gemessen mittels TE-IMS (d, unten, links) während einer Versuchsdauer von drei Tagen; Spektren zu Beginn und nach Abschluß (rechts)

Standardabweichung der Lage des Peakzentrums (Abb. 22 b) ist mit etwa 40 μs etwas höher, dieses läßt sich anhand unvermeidbarer geringfügiger Schwankungen von Druck und Temperatur verstehen: Kleine Fluktuationen von weniger als  $\pm 1,5$  K

oder  $\pm 0,4$  kPa reichen aus, um Schwankungen in dieser Größenordnung zu bewirken, welche die Verlässlichkeit von Messungen jedoch keinesfalls beeinträchtigen. Die Standardabweichung der Peakfläche (Abb. 22 c) beträgt weniger als 6 %, so daß die für Reaktionen im IMS zur Verfügung stehende Reaktant-Ionenmenge als konstant angesehen werden kann.

Erkennbar ist, daß im Gegensatz zu der im  $^{63}\text{Ni}$ -IMS beobachteten Mehrzahl von RIPs bei Verwendung einer Entladung als Ionisierungsquelle unter den gewählten Bedingungen ein einziger RIP weitaus deutlicher dominiert.

Während der Teilentladung kann es an der Nadelspitze infolge elektrischer Beanspruchung zu geringen Metallabsplitterungen kommen, welche beispielsweise eine Änderung des Nadeldurchmessers bzw. der Nadelgeometrie hervorrufen können. Ungünstigstenfalls werden hierdurch Entladungsbedingungen kurzzeitig oder auch dauerhaft verändert, was sich in einer verminderten Peakfläche manifestieren kann, wie z. B. in Abbildung 22 c nach ca. 72 h zu sehen ist.

Eine Möglichkeit, dieser Art von Instabilität zu begegnen, besteht darin, eine zylindrische Elektrodenform zu wählen, z. B. einen Draht. Dieser behält auch nach längerer Entladungstätigkeit seine Anfangsgeometrie bzw. seinen Durchmesser und demgemäß seine Einsatzspannung (vgl. Kapitel 2) weitestgehend bei. Ein Vergleich zweier nadelähnlicher Elektrodenformen wird in Abbildung 23, wiederum für den Peak der negativen Reaktant-Ionen in Luft, dargestellt. Sowohl für eine Nadel aus rostfreiem Stahl als auch für einen Draht aus Nickel beschreibt Abb. 23 das Verhalten in den ersten 2,5 h nach Start der Teilentladung anhand der gemessenen Peakfläche.

Es ist in dieser Abbildung erkennbar, daß in der Versuchsreihe, bei welcher die Nadel als Elektrode Verwendung findet, anfangs zwei separate Peaks (Peak 1 und 2) zu beobachten sind. Innerhalb von 90 min wachsen diese zu einem einzigen zusammen, wodurch jedoch die Gesamtpeakfläche nicht verändert wird.

Ein kürzeres Einlaufverhalten zeigt sich bei Einsatz des Nickeldrahtes, bei welchem von Beginn an nur ein Peak im Spektrum beobachtet wird. Mit einer Standardabweichung der Peakfläche von ca. 3 % über 90 min kann der Nickeldraht als eine gute und stabile Alternative zur Verwendung einer Nadel angesehen werden.

Werden Beweglichkeitsspektren der negativen Reaktant-Ionen von Luft sowohl mit Hilfe von Nadel- (rostfreier Stahl) als auch Ni-Draht-Elektroden bei nahezu

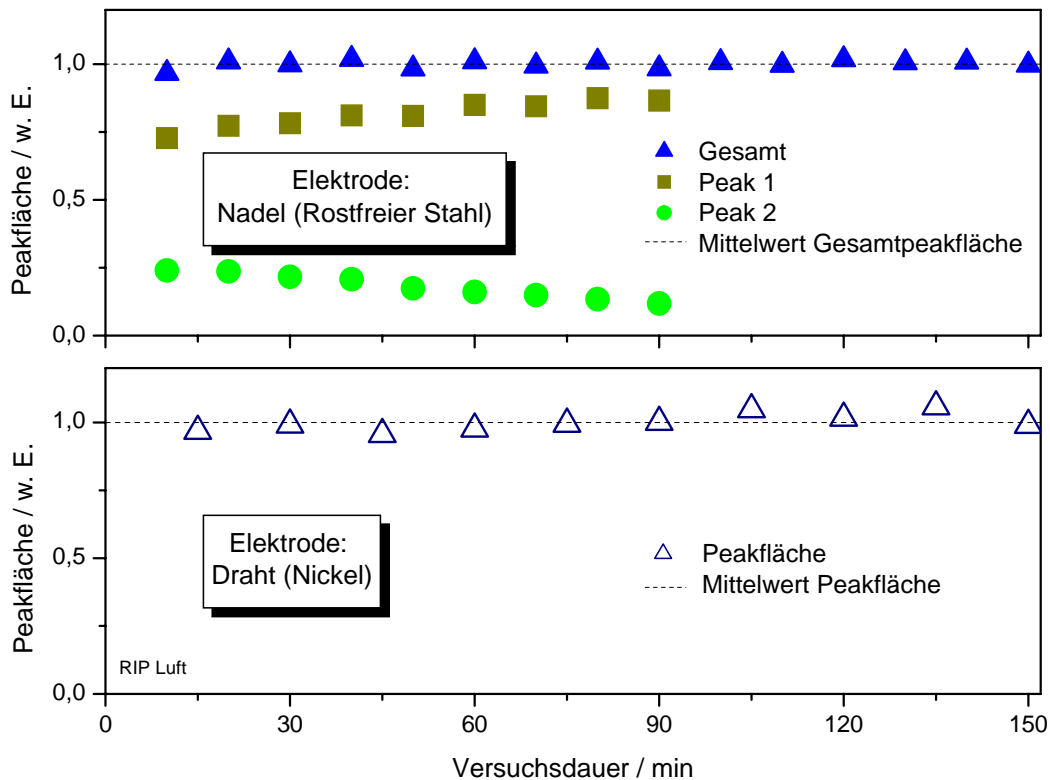


Abbildung 23: Vergleich der Peakflächen der negativen Reaktant-Ionen von Luft bei Verwendung unterschiedlicher Elektroden im TE-IMS: Nadel rostfreier Stahl (oben) und Nickeldraht (unten)

identischen Versuchsbedingungen aufgenommen (z. B. Gasflüsse, Entladungsspannung, Schlagweite) und miteinander verglichen, betragen die Standardabweichungen der Peakflächen und -höhen der RIPs für beide Elektrodengeometrien weniger als 2 %. Bei übereinstimmenden Lagen des RIPs ( $\Delta t_d \leq 0,1$  ms) kann nach Erreichen stabiler Entladungen für beide Elektrodenpaare von qualitativ vergleichbaren Reaktant-Ionen ausgegangen werden. Somit ist auch zu erwarten, daß die im Ionisierungs- und Reaktionsraum ablaufende Ionenchemie, welche letztendlich das Beweglichkeitsspektrum bestimmt, für beide Elektrodenpaare vergleichbar ist.

#### 4.2.2 Parametereinflüsse

Um das Teilentladungs-IMS zu analytischen Bestimmungen verwenden zu können, ist es notwendig, den Einfluß unterschiedlicher Parameter wie z. B. Spannungen (Drift- und Entladungsspannung), Gitteröffnungszeiten sowie Gasflüsse auf die jeweiligen Antwortfunktionen zu ermitteln. Diese sind vor allem Peaklage, -fläche und -form.

#### 4.2.2.1 Entladungsspannung

Zunächst soll der Einfluß der Entladungsspannung auf den Peak der negativen Reaktant-Ionen von Luft untersucht werden. Hierzu wurden unter Beibehaltung aller übriger Parameter die Entladungsspannung von  $-5,9$  kV auf  $-9,3$  kV erhöht und die zugehörigen Beweglichkeitsspektren eines TE-IMS im unidirektionalen Modus aufgezeichnet. Während bei den gewählten Versuchsbedingungen (Schlagweite  $5,05$  mm) eine Entladungsspannung von weniger als  $-5,9$  kV nicht ausreichte, um eine Teilentladung zu erzeugen ( $U \leq U_{\text{Einsatz}}$ ), zeigten für Spannungen größer  $-6,0$  kV Signale in den Beweglichkeitsspektren die Anwesenheit von Ionen und somit eine Entladung an. Oberhalb einer Spannung von  $-9,3$  kV konnte eine kontrollierte Entladung nicht weiter aufrecht erhalten werden, da die Durchschlagsspannung überschritten wurde (vgl. Kapitel 2). Der Verlauf der Beweglichkeitsspektren als Funktion der Entladungsspannung ist in Abbildung 24 a in Form eines Peakhöhendigrammes sowie in Abb. 24 b für ausgewählte und in der Legende

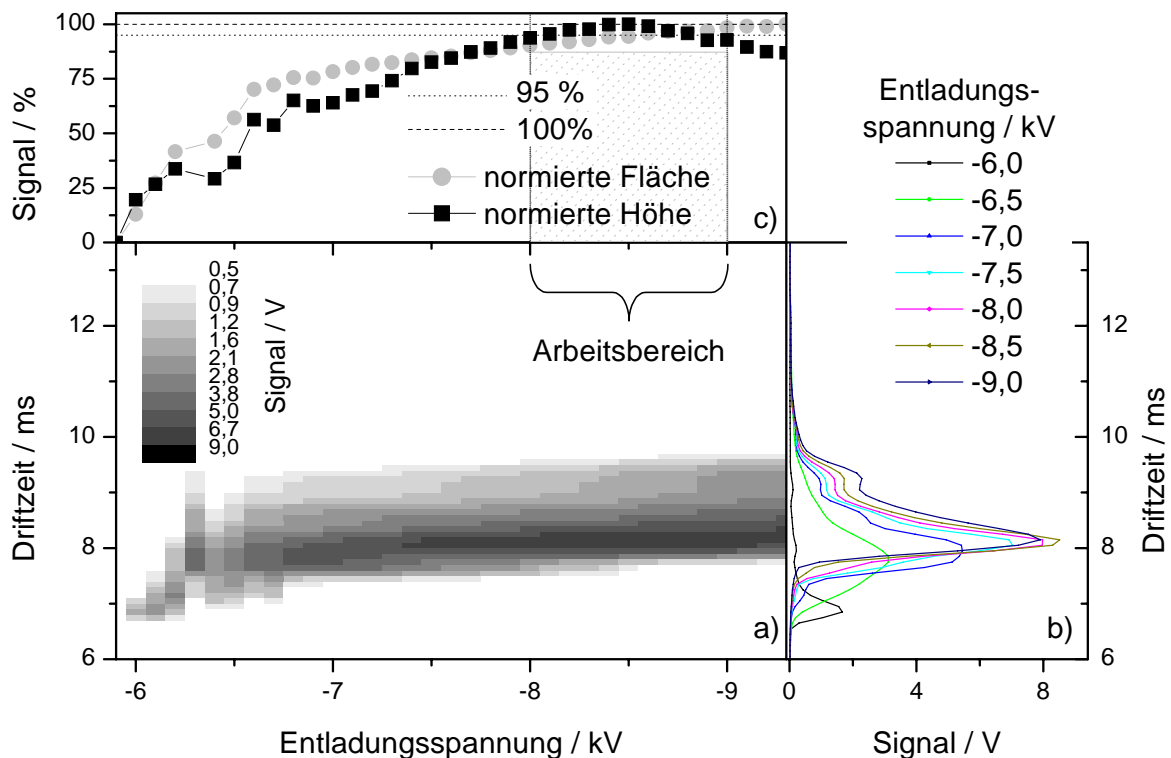


Abbildung 24: Einfluß der Entladungsspannung ( $-5,9$  kV  $\leq X \leq -9,3$  kV) auf den negativen Reaktant-Ionen-Peak in Luft bei unidirektionalem Betrieb eines TE-IMS: Peakhöhendigramm (a), Beweglichkeitsspektren bei ausgewählten Entladungsspannungen (b), normierte Peakfläche bzw. Peakhöhe als Funktion der Entladungsspannung (c)

benannte Entladungsspannungen dargestellt. Während zwischen  $-6,0$  und  $-7,0$  kV die Lage des Peakzentrums von  $6,95$  auf  $7,95$  ms steigt, bleibt bei weiterer Erhöhung der Spannung ein Wert von  $(8,1 \pm 0,05)$  ms stabil. Ein zusätzlicher Peak bei etwa  $9,25$  ms tritt darüber hinaus bei höherer Entladungsspannung immer deutlicher in Erscheinung.

In Abbildung 24 c ist der Verlauf der Peakfläche bzw. der Peakhöhe in Abhängigkeit von der Entladungsspannung aufgetragen. Hierbei sind beide Antwortfunktionen auf das jeweilige Maximum normiert. Die Peakfläche dient als Maß für die Menge der erzeugten Reaktant-Ionen, welche für eine Reaktion mit dem Analyten bereitstehen. Insbesondere dann, wenn eine quantitative Aussage erhalten werden soll, ist die Kontrolle der Anzahl der bereitgestellten Reaktant-Ionen sehr wichtig. Erkennbar ist, daß mit zunehmender Entladungsspannung die Peakfläche anwächst: Während bei  $-6,8$  kV bereits  $75\%$  der maximalen Ionenmenge erzeugt werden, steigt dieser Wert ab  $-8$  kV auf über  $90\%$  an und zeigt darüber hinaus quasi asymptotisches Verhalten. Im Gegensatz hierzu wächst die Peakhöhe bis  $-8,5$  kV zunächst zwar auch auf ihren Maximalwert an, sinkt bei weiterer Erhöhung der Entladungsspannung aber auf weniger als  $90\%$  ab. Dies findet seinen Grund darin, daß für hohe Entladungsspannungen, wie zuvor beschrieben, ein zweiter Peak erwächst, dessen Ionen offenbar die Anzahl derer aus Peak 1 vermindern.

Aus den gemessenen Werten läßt sich schließen, daß ca.  $85\%$  der Durchschlagsspannung ( $-8$  kV) als Entladungsspannung ausreichen, um  $90\%$  der maximal möglichen Reaktant-Ionen bereitzustellen. Nicht nur aus Gründen der Sicherheit erscheint es ratsam, den Arbeitspunkt der Entladungsspannung nicht zu dicht an der Durchschlagsspannung liegend zu wählen. Darüber hinaus könnten hier zusätzliche, neu entstehende Reaktant-Ionen für eine möglicherweise veränderte, schwer kontrollierbare Ionenchemie sorgen. Der auf Grundlage dieser Messungen festgelegte Arbeitsbereich liegt, wie in Abbildung 24 c markiert, zwischen  $-8$  und  $-9$  kV.

Anzumerken ist, daß der Arbeitsbereich für die jeweils vorherrschenden Bedingungen, wie z. B. Gasflüsse und insbesondere Elektrodengeometrie und -abstand, individuell zu ermitteln ist.

Der Einfluß der Entladungsspannung auf das Beweglichkeitsspektrum nach Analytzugabe (ca.  $130 \mu\text{g/L}$  Perfluorhexan in  $\text{N}_2$ ) und TE-Ionisierung wird beispielhaft



anhand der negativen Ionen von Perfluorhexan in Abbildung 25 gezeigt. Hier ist die jeweils angelegte Entladungsspannung im Ionisierungsraum auf den Wert, oberhalb dessen ein Durchschlag entsteht, normiert und als relative Entladungsspannung bezeichnet. Für die gezeigten Messungen wurde dieser Wert zwischen 83 und 100 % variiert, alle anderen Parameter, z. B. Gasflüsse, Analytkonzentration, Elektrodenabstand und elektrisches Feld der Driftröhre, wurden konstant gehalten.

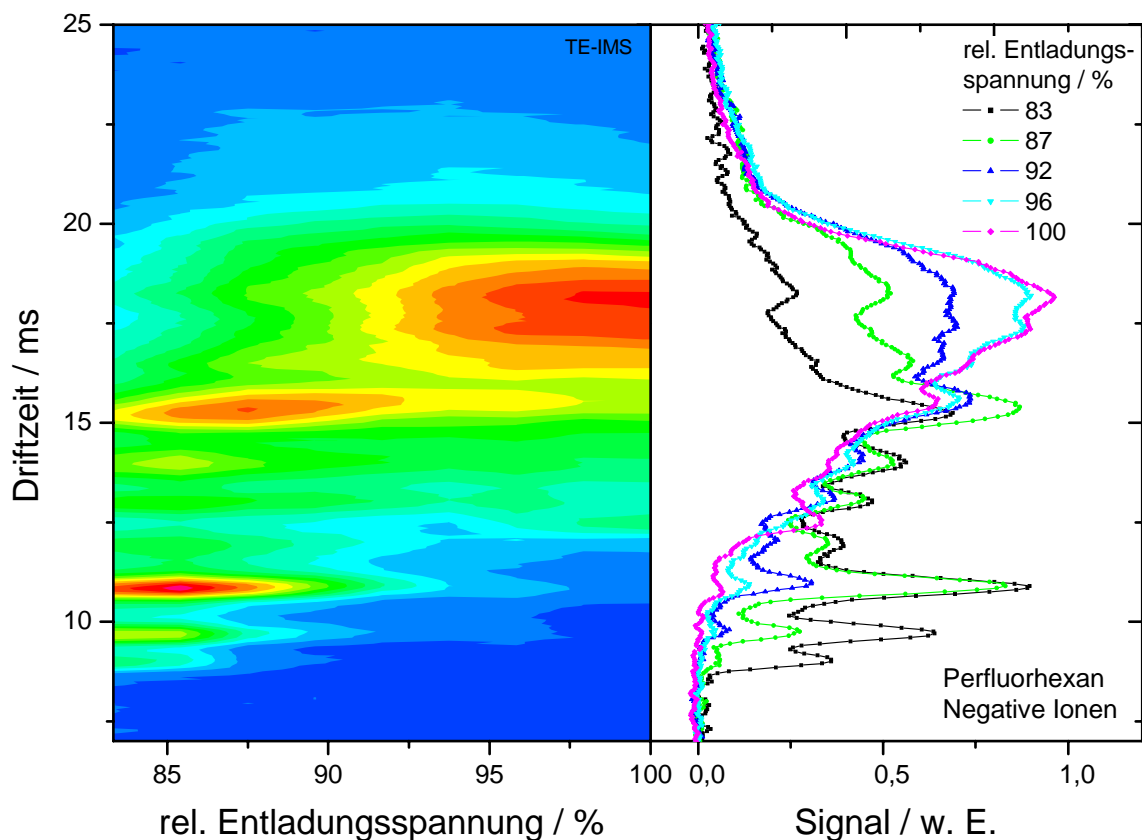


Abbildung 25: *Abhängigkeit der Ionenverteilung (negative Analyt-Ionen von Perfluorhexan in Stickstoff) von der relativen Entladungsspannung im Ionisierungsraum*

Während in der linken Hälfte der Abbildung 25 das Peakhöhendigramm (relative Entladungsspannung, Driftzeit, Intensität) gezeigt wird, sind in der rechten Hälfte die bei fünf ausgewählten relativen Entladungsspannungen zwischen 83 und 100 % aufgenommenen Beweglichkeitsspektren aufgetragen.

Für den gesamten untersuchten Bereich relativer Entladungsspannungen lassen sich Ionen mindestens 11 unterschiedlicher Beweglichkeiten beobachten. Sowohl die Beweglichkeiten als auch die Signalintensitäten (Peakflächen) sind in Tabelle 9 als Funktion der relativen Entladungsspannung zusammengefasst. Hierbei werden die

jeweiligen Intensitäten auf den Analyt-Ionenpeak von höchster Intensität für jede Entladungsspannung individuell normiert.

Bei niedrigen Entladungsspannungen werden häufiger Bruchstücke vergleichsweise hoher Beweglichkeiten und daher vermutlich kleinerer Massen gebildet als bei höheren Entladungsspannungen, bei denen sich der Schwerpunkt der Ionenwolke deutlich zu höheren Driftzeiten hin verlagert. Die Häufigkeit von Ionen mittlerer Beweglichkeit hingegen wird weniger deutlich beeinflusst.

*Tabelle 9: Reduzierte Beweglichkeiten  $K_0$  der negativen Analyt-Ionen von Perfluorhexan in Stickstoff als Funktion der relativen Entladungsspannung*

Relative Entladungsspannung	83 %		87 %		92 %		96 %		100 %	
	$K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	Intensität / %	$K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	Intensität / %	$K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	Intensität / %	$K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	Intensität / %	$K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	Intensität / %
	1,93	42	1,94	7						
	1,79	74	1,78	28	1,76	10	1,77	5		
	1,60	100	1,60	85	1,58	42	1,60	16	1,61	11
	1,45	47	1,46	39	1,44	31	1,46	17	1,47	15
									1,39	48
	1,33	46	1,33	40	1,33	47	1,34	43	1,32	37
	1,24	67	1,24	57	1,24	59	1,25	45	1,25	54
					1,17	49	1,17	55	1,18	61
	1,14	73	1,13	100	1,11	100	1,11	83	1,12	80
	1,09	21								
	1,05	22	1,05	45	1,04	81	1,05	88	1,06	100
	1,00	11	1,01	42	1,00	81	1,00	100	1,01	99
	0,95	9	0,95	43	0,95	78	0,95	100	0,97	98
									0,93	86
			0,90	39	0,91	72	0,91	78	0,90	55
					0,86	26	0,86	19	0,86	28

Während beispielsweise die Intensität eines Ions der reduzierten Beweglichkeit  $K_0 \approx 1,60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  von maximaler Intensität bei einer relativen Entladungsspannung von 83 % auf nur 11 % bei der Durchschlagsspannung (100 %) sinkt, nimmt bei gleichen relativen Entladungsspannungen die Intensität des Ions mit

$K_0 \approx 1,33 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  nur geringfügig von 46 auf 37 % ab. 12 der Ionen innerhalb der experimentellen Unsicherheit von ca. 1,5 - 2 % gleicher  $K_0$ -Werte treten bei mehr als der Hälfte der gewählten relativen Entladungsspannungen auf und variieren dabei lediglich in ihren Intensitäten.

Wie zuvor anhand von Abbildung 24 diskutiert, kann die Teilentladungsspannung einen Einfluß auf die Bildung der Reaktant-Ionen und damit auf die Ionenchemie im Ionisierungs- bzw. Reaktionsraum eines Beweglichkeitsspektrometers ausüben. Auch nach TE-Ionisierung in einer Stickstoff-Matrix, bei der Elektronen die am wahrscheinlichsten gebildeten Ladungsträger sind, darf bei Variation der Entladungsspannung eine Veränderung der Energieverteilung der Elektronen, welche die Bildung von Analyt-Ionen beeinflussen kann, vermutet werden. In der Stickstoff-Matrix vorhandene Spuren von Sauerstoff-Molekülen dürften ein den in Abbildung 24 gezeigten Reaktant-Ionen ähnliches Verhalten aufweisen.

Zusammenfassend läßt sich erkennen, daß besondere Sorgfalt auf die Einhaltung kontrollierter Entladungsbedingungen zu legen ist, damit die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gesichert werden kann. Wenn auch bei Variation der Entladungsspannung qualitativ völlig neue Analyt-Ionen unterschiedlicher Beweglichkeiten kaum zu erwarten sind, unterliegt deren Intensitätsverteilung deutlichen Abhängigkeiten von diesem Betriebsparameter.

#### 4.2.2.2 Gitteröffnungszeit

Für den Erhalt hochaufgelöster Ionenbeweglichkeitsspektren sind die Gitteröffnungszeiten von großer Bedeutung. Während Gitteröffnungszeiten im Betrieb mit  $^{63}\text{Ni}$ -IMS meist im Bereich zwischen 100  $\mu\text{s}$  und 1 ms und mit UV-IMS sogar überwiegend zwischen 300  $\mu\text{s}$  und 1 ms lagen, konnten mittels des TE-IMS Beweglichkeitsspektren bei Gitteröffnungszeiten bis hinab zu 10  $\mu\text{s}$  aufgenommen werden. Hierzu ist in Abbildung 26 die Signalfläche in Abhängigkeit von der Gitteröffnungszeit für den Bereich zwischen 10  $\mu\text{s}$  und 1 ms aufgetragen. Auch für diese Untersuchungen diente aufgrund seiner zuvor nachgewiesenen Stabilität der negative Luft-Reaktant-Ionenpeak als Basis. Die Fehlerbalken als Standardabweichungen aus meist drei Einzelmessungen, die innerhalb eines Zeitraumes von ca. 10 Tagen aufgenommen wurden, sowie Beispielspektren für Gitteröffnungszeiten von 10  $\mu\text{s}$  bzw. 1 ms sind ebenfalls dargestellt. Hierbei wurden jeweils 50 Einzelspektren akkumuliert.

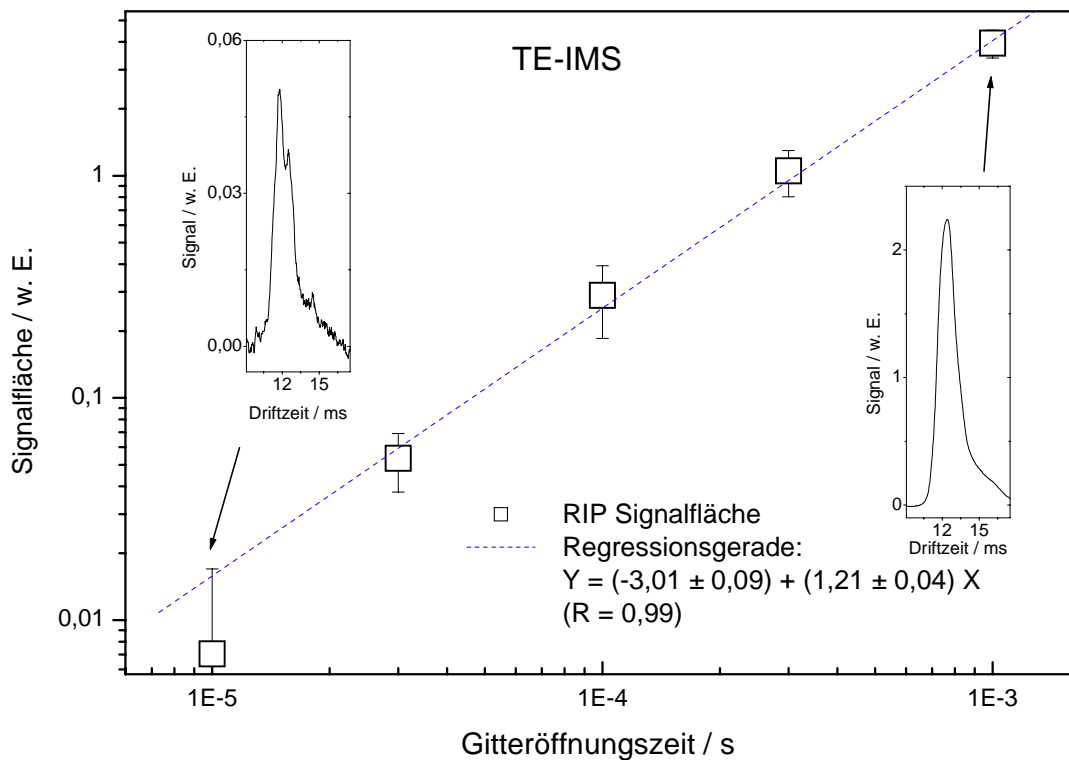


Abbildung 26: *Einfluß der Gitteröffnungszeit des TE-IMS auf die Signalfäche des Peaks der negativen Reaktant-Ionen in Luft*

Wie zu erwarten, zeigt sich ein linearer Zusammenhang ( $R = 0,99$ ) zwischen Gitteröffnungszeit und Peakfläche, d. h. der Zahl der bereitgestellten Reaktant-Ionen. Es wird deutlich, daß auch bei Gitteröffnungszeiten von  $10 \mu\text{s}$  noch ein Signal/Rausch-Verhältnis von mehr als zehn erreicht wird. Kleinere Zeiten, die aufgrund einer zu erwartenden höheren Auflösung von Interesse sind, können jedoch aus schaltungsbedingten Gründen gegenwärtig noch nicht realisiert werden; zudem müßten weitere Komponenten im experimentellen Aufbau, wie z. B. das zeitliche Ansprechverhalten der Signalverstärkung für noch kleinere Gitteröffnungszeiten, speziell konfiguriert werden. Insgesamt führt jedoch eine möglichst kurze Gitteröffnungszeit zu einer verbesserten Auflösung des Spektrums.

Es wird weiterhin deutlich, daß - wenn auch insgesamt die Meßunsicherheiten zu kleineren Gitteröffnungszeiten hin zunehmen - die relativen Standardabweichungen der Signalfächen bei Öffnungszeiten von  $30 \mu\text{s}$  nur um einen Faktor 2 höher liegen als bei 1 ms. Für noch kürzere Öffnungszeiten verringert das verschlechterte Signal- / Rausch-Verhältnis die Präzision derartig, daß von Messungen bei Gitteröffnungszeiten  $< 30 \mu\text{s}$  in der vorliegenden Arbeit Abstand genommen wurde.

Die verbesserte Auflösung, die durch eine Verringerung der Gitteröffnungszeit bei einem TE-IMS erzielt werden kann, wird exemplarisch in Abbildung 27 anhand der basislinienkorrigierten und normierten Beweglichkeitsspektren der negativen Ionen von Trichlorethen in Stickstoff nach Teilentladungs-Ionisierung für Öffnungszeiten von 1 ms bzw. 300  $\mu$ s gezeigt. Zusätzlich ist für das bei 300  $\mu$ s aufgenommene Spektrum eine Gauß-Kurven-Unterlegung dargestellt, für welche 10 Peaks zugrunde gelegt wurden.

Während im Spektrum bei einer Öffnungszeit von 1 ms zwar mehrere Peaks angedeutet, aber nur unzureichend aufgelöst werden, liegt wie erwartet nach

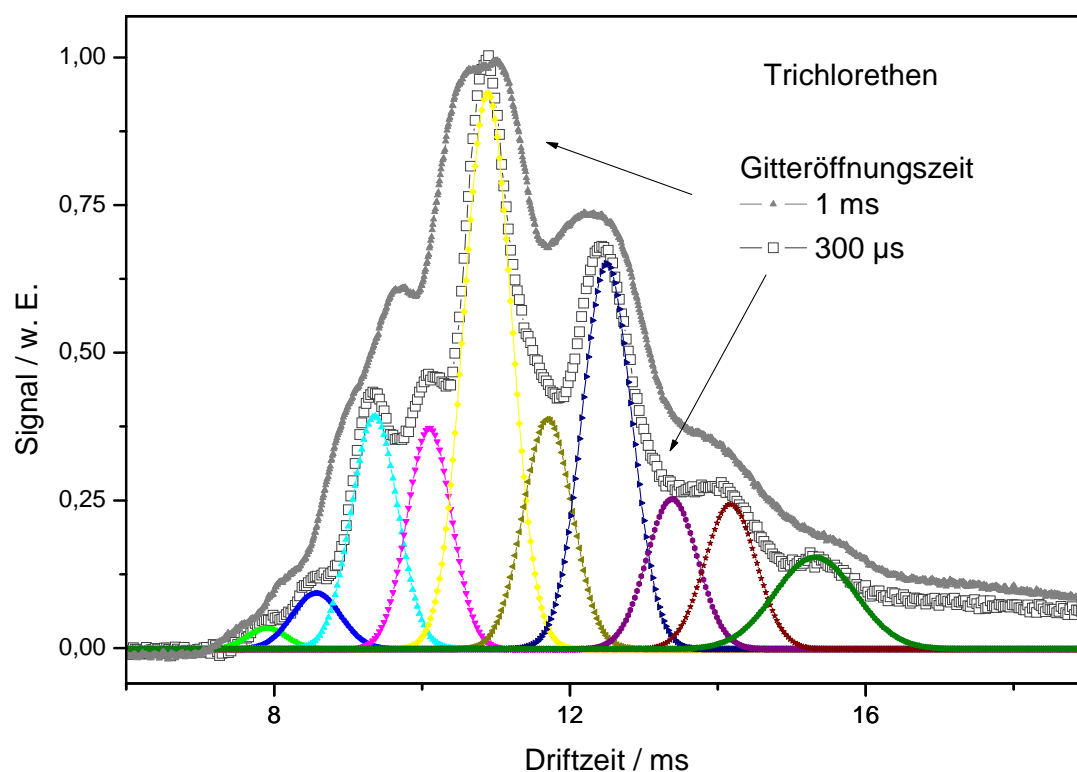


Abbildung 27: Ionenbeweglichkeitsspektren der negativen Ionen von Trichlorethen in Stickstoff, aufgenommen mittels TE-IMS, bei zwei verschiedenen Gitteröffnungszeiten: 1 ms und 300  $\mu$ s (inkl. Gauß-Kurven-Unterlegung, 10 Peaks)

Verkürzung der Öffnungszeit ein deutlich strukturierteres Spektrum vor. Dieses ermöglicht eine sicherere Unterlegung mit Gauß-Kurven zur Bestimmung der Beweglichkeiten der Ionen.

Um zu überprüfen, ob und in welcher Weise die Gitteröffnungszeit die Bestimmung der reduzierten Beweglichkeiten der Ionen beeinflussen kann, wurden

mittels eines TE-IMS Beweglichkeitsspektren der negativen Ionen von Trichlorethen bei Öffnungszeiten zwischen 30  $\mu\text{s}$  und 1 ms aufgenommen. Wiederum wurden Gauß-Kurven-Unterlegungen bei 10 Peaks vorgenommen. Die auf diese Weise ermittelten reduzierten Beweglichkeiten sowie deren relative Intensitäten, d. h. Peakflächen der unterlegten Gauß-Kurven normiert auf die der jeweils höchsten Intensität, sind dreidimensional in Abbildung 28 a dargestellt.

Um den Verlauf der reduzierten Beweglichkeiten abhängig von der Gitteröffnungszeit deutlicher hervorzuheben, wird die Projektion der Werte auf die Grundfläche der Abbildung 28 a zweidimensional in Abbildung 28 b vergrößert dargestellt. Die Durchschnittswerte der zehn reduzierten Beweglichkeiten  $K_{0;1}$  (d. h.  $K_{0\sigma}$ -Wert Peak 1) bis  $K_{0;10}$  ( $K_{0\sigma}$ -Wert Peak 10) mit einfacher Standardabweichung als Fehlerbalken finden sich zusätzlich in Abbildung 28 c.

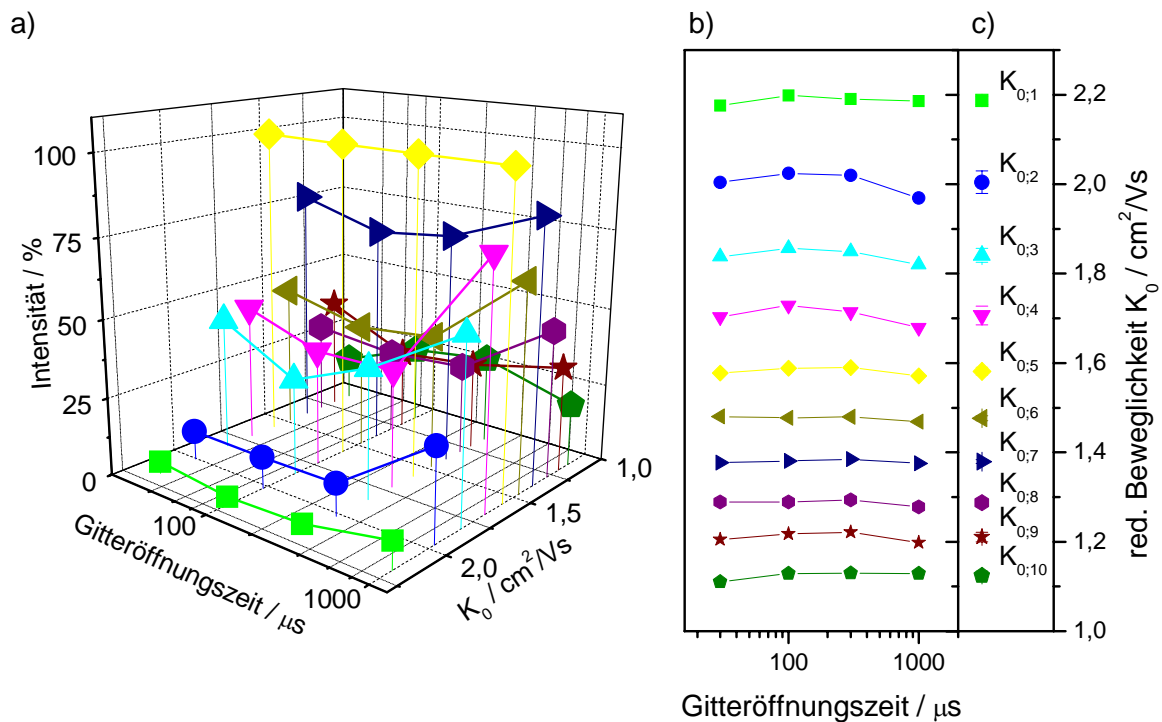


Abbildung 28: Beweglichkeiten und Intensitäten der negativen Ionen von Trichlorethen in Stickstoff, aufgenommen mittels TE-IMS, in Abhängigkeit von der Gitteröffnungszeit: 3D (a), 2D (b), Durchschnittswerte (c); (10 Peaks nach Gauß-Kurven-Unterlegung)

Es ist in Abb. 28 a zu erkennen, daß für alle Gitteröffnungszeiten die Intensität des Ions, dessen Beweglichkeit  $K_{0;5} = 1,59 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  beträgt, am höchsten (100 %) ist, gefolgt von den Ionen  $K_{0;7} = 1,38 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (Intensität ca. 75 %),  $K_{0;6} = 1,48 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (ca. 45 %),  $K_{0;4} = 1,71 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (ca. 40 %) und  $K_{0;3} = 1,85 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (ca. 40 %). Bei dieser

Angabe der Intensitäten bleiben die Ergebnisse, die für eine Öffnungszeit von 1 ms erzielt wurden, unberücksichtigt. Sie weichen von den anderen Werten, wie z. B. für die Ionen 2, 4 und 6 in Abbildung 28 a zu sehen ist, mitunter deutlich ab. Eine Erklärung hierfür stützt sich mehr auf eine infolge der unzureichenden Auflösung des Beweglichkeitsspektrums ungenaue, mit Unsicherheiten behaftete Gauß-Kurven-Unterlegung als auf eine physikochemische Begründung.

Diese Problematik tritt erneut beim Verlauf der reduzierten Beweglichkeiten in Abhängigkeit von der Gitteröffnungszeit, wie in Abbildung 28 b dargestellt, zutage: Während sich die zwischen 30 und 300  $\mu\text{s}$  bestimmten  $K_0$ -Werte nahezu unveränderlich bzgl. der Gitteröffnungszeit zeigen, weichen sie z. B. für die Ionen der Beweglichkeiten  $K_{0;2}$ ,  $K_{0;3}$  und  $K_{0;4}$  bei Öffnung des Verschlusgitters während einer Dauer von 1 ms sichtbar davon ab. Diese Abweichungen werden jedoch für Ionen geringerer Beweglichkeit ( $K_0 < 1,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) kleiner.

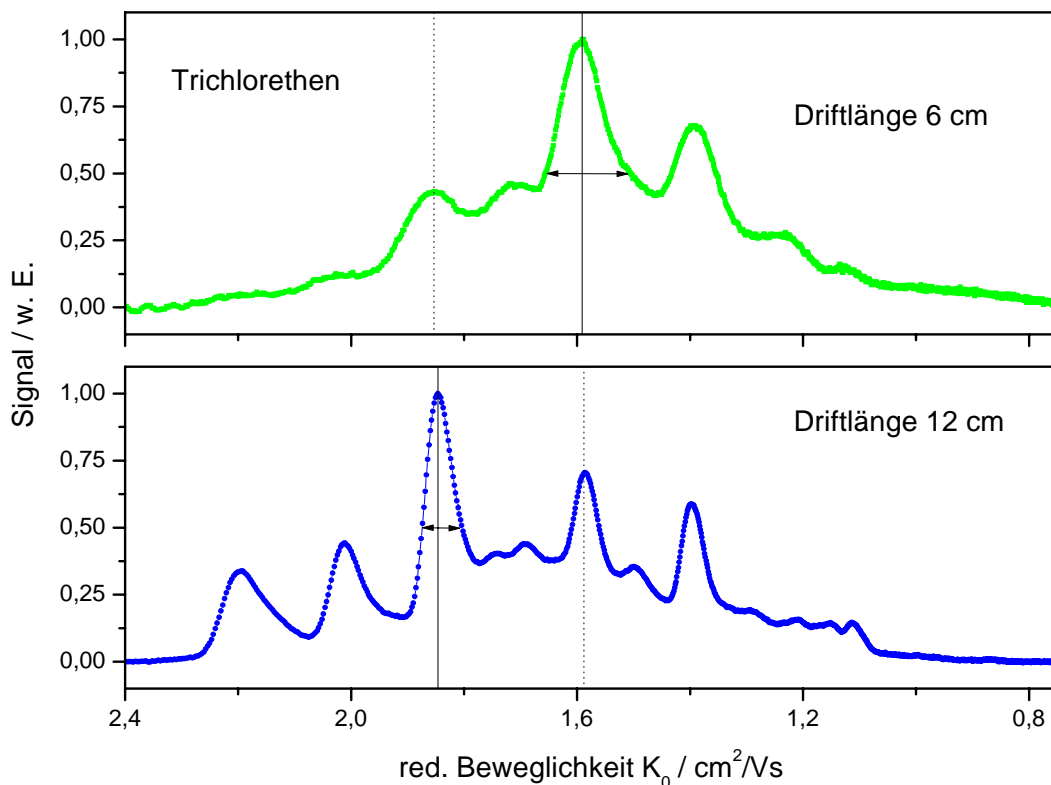
Um verlässliche Gauß-Kurven-Unterlegungen durchführen zu können, welche die zahlreichen den Beweglichkeitsspektren nach TE-Ionisierung zugrunde liegenden Peaks im Hinblick auf Peaklage und Intensität einer qualitativen und quantitativen Auswertung zugänglich machen, ist somit eine gute Auflösung der Spektren unabdingbar geboten. Hierbei zeigt sich, daß die Gitteröffnungszeit eine Dauer von 300  $\mu\text{s}$  nicht überschreiten sollte, um dieser Bedingung zu genügen. TE-IMS eröffnen aufgrund ihrer hohen Reaktant- bzw. Analyt-Ionenmenge die Möglichkeit, kurze Öffnungszeiten bis hinab zu 30  $\mu\text{s}$  oder kürzer zu realisieren. Wird die Gitteröffnungszeit entsprechend zwischen 30 und 300  $\mu\text{s}$  gewählt, sind, wie am Beispiel für die negativen Ionen von Trichlorethen in Stickstoff nach TE-Ionisierung gezeigt, hinsichtlich Bestimmung der reduzierten Beweglichkeiten der einzelnen Ionen sowie ihrer relativen Intensitäten zueinander keine öffnungszeitbedingten Abweichungen zu erwarten.

#### 4.2.2.3 Driftlänge

Ein weiterer Geräteparameter, der die Auflösung des Spektrometers, d. h. gemäß Gl. (25) das Verhältnis von Driftzeit und Peakbreite, beeinflusst, ist dessen Driftlänge. Um diesen Einfluß zu dokumentieren, werden anhand der als Beispiel in Abbildung 29 dargestellten normierten Beweglichkeitsspektren der negativen Ionen von Trichlorethen in Stickstoff (ca. 80  $\mu\text{g/L}$ ) zwei TE-IMS der Driftlänge 6 cm (oberes Spektrum) bzw. 12 cm (unteres Spektrum) miteinander verglichen. Statt der in der

Darstellung von Beweglichkeitsspektren üblicherweise verwandten Driftzeitskala wird in diesem Falle die reduzierte Beweglichkeit  $K_0$  als Abszisse gewählt, um eine bessere Vergleichbarkeit der Spektren zu gewährleisten. Zu diesem Zweck wird die entsprechende Driftzeit unter Berücksichtigung der jeweils vorherrschenden Bedingungen, wie z. B. der elektrischen Feldstärke oder der Temperatur, gemäß Gl. (17) und Gl. (24) (Kapitel 2) in eine zugehörige reduzierte Beweglichkeit umgerechnet. Zu beachten ist, daß durch dieses mathematische Vorgehen die auf der Abszisse vormals äquidistanten, d. h. in konstanten Driftzeitintervallen aufgenommenen Datenpunkte nicht gleichen Beweglichkeitsintervallen entsprechen können.

Die für die unterschiedlichen Driftlängen bestimmten reduzierten Beweglichkeiten stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit sehr gut überein. Die relativen Intensitätsverteilungen hingegen weichen geringfügig voneinander ab: Während für



**Abbildung 29:** Vergleich der Beweglichkeitsspektren der negativen Ionen von Trichlorethen nach Teilentladungsisierung bei unterschiedlichen Driftlängen (oberes Spektrum: 6 cm, unteres Spektrum 12 cm Driftlänge, Gitteröffnungszeit jeweils 300  $\mu\text{s}$ ); hervorgehoben sind die Ionen der red. Beweglichkeit  $K_0 = 1,85$  bzw.  $1,59 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (s. Text)



die kürzere Driftröhre das Ion  $K_0 \approx (1,59 \pm 0,03) \text{ cm}^2/\text{Vs}$  die höchste Intensität aufweist, liegt bei der längeren Driftstrecke dessen Intensität unter der des Ions  $K_0 \approx (1,85 \pm 0,03) \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Deutlich ist zu erkennen, daß durch die Verdopplung der Driftlänge das Beweglichkeitsspektrum besser aufgelöst wird, was eine präzise Gauß-Kurven-Unterlegung, wie zuvor ausgeführt, sehr erleichtert.

Ausgehend von diesem Vergleich wird die Verbesserung der Auflösung durch Verwendung einer längeren Driftstrecke (6 cm / 12 cm) und einer kürzeren Gitteröffnungszeit (1 ms / 300  $\mu\text{s}$  / 100  $\mu\text{s}$  / 30  $\mu\text{s}$ ) in Tabelle 10 quantitativ demonstriert. Die Berechnung erfolgt exemplarisch jeweils für das zuvor genannte negative Ion maximaler Intensität im TE-Beweglichkeitsspektrum von Trichlorethen in Stickstoff, ( $K_0 \approx (1,59 \pm 0,03) \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (6 cm) bzw.  $K_0 \approx (1,85 \pm 0,03) \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (12 cm), durchgezogen bzw. gepunktet in Abbildung 29 gekennzeichnet).

Berechnungen, die auf Messungen mittels eines TE-IMS von 12 cm Driftlänge basieren, beschränken sich auf Gitteröffnungszeiten von 30 bis 300  $\mu\text{s}$ . Für eine Öffnungszeit von 1 ms entfällt eine Bestimmung, weil bei diesen Bedingungen die Datenerfassung die durch den Verstärker ausgegebene Spannung nicht mehr verarbeiten kann („Overflow“); die detektierte Ionenmenge ist zu hoch.

*Tabelle 10: Auflösung des TE-IMS in Abhängigkeit von Driftlänge und Gitteröffnungszeit, berechnet für das Ion mit  $K_0 \approx 1,59 \pm 0,04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (6 cm) bzw.  $K_0 \approx (1,85 \pm 0,03) \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (12 cm), bei der Detektion von Trichlorethen in Stickstoff*

Driftlänge	6 cm	12 cm
	Auflösung	
Gitteröffnungszeit		
1 ms	3	n.b.
300 $\mu\text{s}$	11	26
100 $\mu\text{s}$	13	35
30 $\mu\text{s}$	17	50

n.b.: nicht berechnet (s. Text)

Aus Tabelle 10 ist zu entnehmen, daß die Auflösung für eine Öffnungszeit von 1 ms, wie bereits bei Abbildung 27 diskutiert, mit einem Wert von 3 sehr niedrig ist. Sie läßt sich jedoch bei Verkürzung der Gitteröffnungszeit auf 30  $\mu\text{s}$  um mehr als

einen Faktor 5 steigern. Wird die Länge der Driftröhre von 6 cm auf 12 cm erhöht, läßt sich bei jeweils gegebener Öffnungszeit die Auflösung noch einmal mehr als verdoppeln. Bei 12 cm Driftlänge und 100  $\mu$ s Gitteröffnungszeit läßt sich so eine Auflösung von ca. 35 erreichen. Dieser Wert ist für analytische Messungen gut geeignet und den Daten ebenbürtig, die z. B. für Beweglichkeitsspektrometer mit radioaktiven Strahlungsquellen ermittelt wurden (Abschnitt 4.1, <sup>232</sup>). Eine weitere Verkürzung der Gitteröffnungszeit auf 30  $\mu$ s steigert die Auflösung zwar abermals ( $R \approx 50$ ), jedoch sei noch einmal darauf hingewiesen, daß diese Verbesserung nur unter Inkaufnahme eines abnehmenden Signal / Rausch-Verhältnisses erzielbar ist.

#### 4.2.2.4 Driftspannung

Der Einfluß der Driftspannung bzw. des elektrischen Feldes auf das Signal wird anhand der Beweglichkeitsspektren der negativen Ionen von Tetrachlormethan (20  $\mu$ g/L in  $N_2$ ) untersucht. Zu diesem Zweck wird die elektrische Feldstärke über die Driftstrecke zwischen 160 und 294 V/cm variiert. Um beständige Entladungsbedingungen sowie eine konstante Ionenproduktion zu gewährleisten, beträgt während dieser Meßreihe die Differenz zwischen angelegter Driftspannung und Entladungsspannung jeweils 3 kV (s. Abb. 30).

Die auf diese Weise erhaltenen Beweglichkeitsspektren sind in Abbildung 31 dargestellt. Zum einen gibt ein Peakhöhendigramm in Abbildung 31 a einen

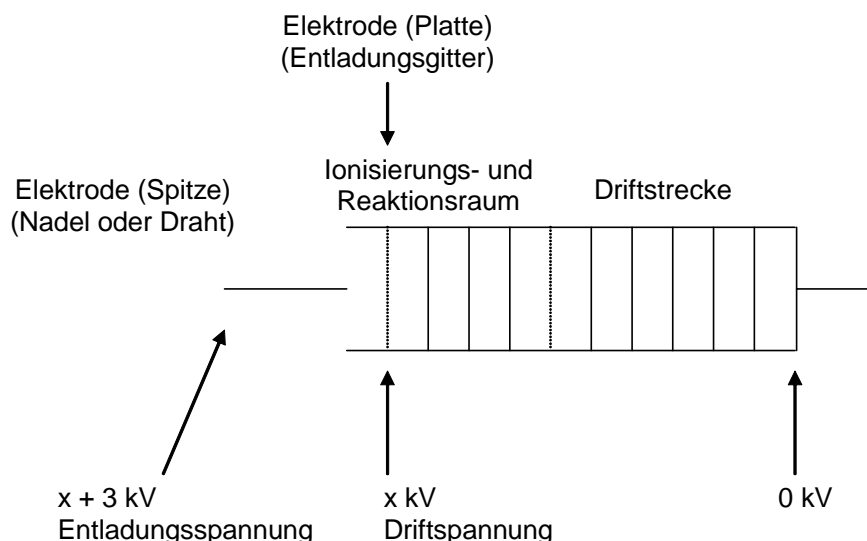


Abbildung 30: Experimenteller Aufbau (Schema) zur Bestimmung des Einflusses der Driftspannung auf die Beweglichkeitsspektren

Überblick über den Spektrenverlauf, aus dem für drei ausgewählte Feldstärken (205, 250 und 294 V/cm) die Beweglichkeitsspektren in Abb. 31 b gezeigt werden. Es lassen sich zwei Hauptpeaks ( $K_0(H1) = 2,23 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 100 %;  $K_0(H2) = 2,07 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 40 %) sowie sieben Nebenpeaks beobachten, deren reduzierte Beweglichkeiten zwischen 2,36 und  $1,66 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  liegen und deren relative Intensitäten weniger als 10 % betragen.

Für die Darstellung der Signalintensität wurde ein logarithmischer Maßstab der Ordinate gewählt, um die Sichtbarkeit schwächerer Signale (Peaks bei kleineren Feldstärken und Nebenpeaks) zu erhöhen. Dieses Vorgehen hat sich u. a. zur automatischen Spektrenerkennung in Verbindung mit neuronalen Netzen als sehr wirkungsvoll erwiesen<sup>63</sup>.

Mit abnehmender Feldstärke sinkt erwartungsgemäß die Signalintensität infolge von Diffusionsverlusten ab, wie am Verlauf der Peakfläche in Abhängigkeit vom elektrischen Feld in Abbildung 31 c (Quadrate) gezeigt wird. Hierbei wurde die

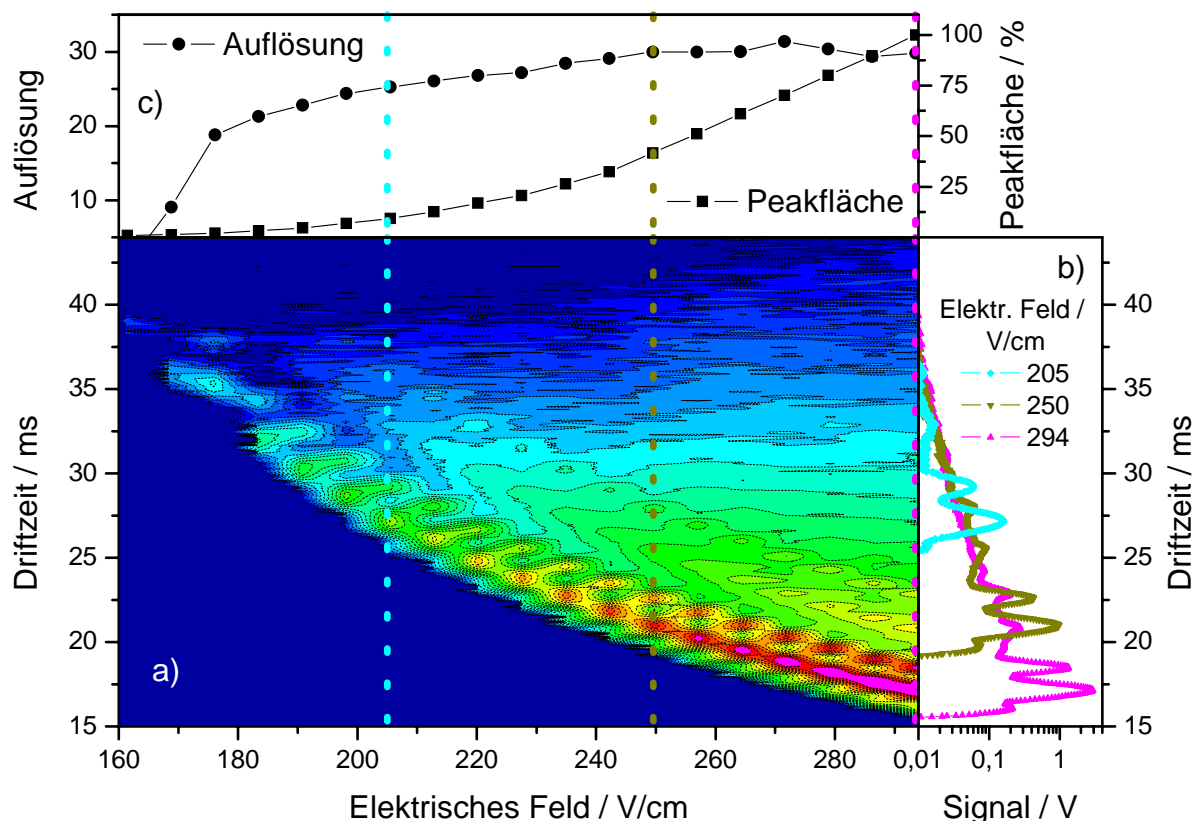


Abbildung 31: Beweglichkeitsspektren der negativen Ionen von Tetrachlormethan in Stickstoff nach TE-Ionisierung in Abhängigkeit vom elektrischen Driftfeld (160 – 294 V/cm): Peakhöhendigramm (a), Beweglichkeitsspektren bei ausgewählten Feldstärken (b), Auflösung und Peakfläche (c)

Gesamtpeakfläche (alle Peaks im Beweglichkeitsspektrum) auf den bei einer Feldstärke von 294 V/cm erhaltenen Wert normiert (Spektrum 1, magentafarben, Abb. 31 b). Sinkt die Feldstärke um etwa 50 V/cm ab (Spektrum 2, ocker, Abb. 31b), erreichen unter diesen Bedingungen weniger als die Hälfte der für die maximale Feldstärke gemessenen Ionen die Faraday-Platte, bei einer Verringerung um etwa 100 V/cm (Spektrum 3, cyan, Abb. 31 b) weniger als 10 %.

Die Auflösung (Abb. 31 c, Kreise) ist hingegen weniger stark von der elektrischen Feldstärke abhängig: Während für 294 und 250 V/cm gleichermaßen ein Wert von 30 (berechnet für das Ion  $K_0(H1) = 2,23 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei einer Gitteröffnungszeit von 300  $\mu\text{s}$ ) erzielt wird, sinkt die Auflösung erst bei weiterer Verringerung der Feldstärke ab (25 bei 205 V/cm).

Bei Verkürzung der Gitteröffnungszeit läßt sich auch hier eine deutliche Erhöhung der Auflösung (berechnet für das Ion  $K_0(H2) = 2,07 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) erreichen: Sie steigert sich von 37 (Öffnungszeit 300  $\mu\text{s}$ ) auf 40 (100  $\mu\text{s}$ ) bzw. 60 (30  $\mu\text{s}$ ).

Während bei einer Feldstärke von 205 V/cm beide Hauptpeaks vergleichbare Peakbreiten aufweisen, liegt die Peakbreite des ersten Hauptpeaks bei 250 V/cm um ca. 10 %, bei maximaler Feldstärke um ca. 15 % über der des zweiten. Dieses unerwartete Verhalten, welches die beim Driften von Ionen üblicherweise zu beobachtende Diffusionsverbreiterung insbesondere bei höheren Feldstärken umzukehren scheint, zeigt, daß dort weitere Verbreiterungsgründe eine Rolle spielen können. So muß eine weitere Erhöhung der Feldstärke nicht notwendigerweise eine zusätzliche Verbesserung der Auflösung mit sich bringen<sup>233</sup>, wenn bei hohen Intensitäten coulombsche Abstoßungen zwischen den Ionen zu unerwünschten Peakverbreiterungen führen. Daher überrascht es nicht, ein solches Phänomen vermehrt beim signalstärksten Hauptpeak H1 zu beobachten, bei welchem diese Abstoßungen stärker als bei H2 sein dürften.

Aus den vorgestellten Messungen wird deutlich, daß es weniger im Hinblick auf eine gute Auflösung, als vielmehr zum Erreichen einer möglichst hohen Signalintensität entscheidend ist, bei den letztendlich gewählten hohen elektrischen Feldstärken in der Driftstrecke zu arbeiten. Infolge geräte- und sicherheitstechnischer Limitierungen muß bislang auf eine weitere Erhöhung der elektrischen Feldstärke verzichtet werden.

#### 4.2.2.5 Driftgasfluß

Als letzter Parameter wird innerhalb der Arbeit der Einfluß des Driftgasflusses vorgestellt. Selbstverständlich helfen Massenflußregler, die Gasflüsse während der Durchführung der Experimente konstant zu halten. Dennoch ist es zur Beurteilung der Robustheit einer Methode wichtig, die Einflußnahme einer eventuellen Flußschwankung einschätzen zu können.

Zu diesem Zwecke wird am in Abbildung 32 vorgestellten Beispiel von Perfluorheptan (ca. 35 µg/L in N<sub>2</sub>) gezeigt, in welcher Weise sich eine Erhöhung des Driftgasflusses um etwa den Faktor zwei von 110 auf 210 mL/min auf die TE-Beweglichkeitsspektren auswirken kann. Bei Aufnahme der dargestellten, basislinien-korrigierten Spektren der negativen Ionen von Perfluorheptan nach TE-Ionisierung bleiben selbstverständlich alle anderen im Rahmen der Arbeit zuvor vorgestellten Parameter konstant, um die durch sie ausgelösten Beeinflussungen zu minimieren.

Die in Kenntnis der zuvor vorgestellten Beweglichkeitsspektren von Perfluorhexan nicht überraschende Vielzahl von Peaks ist in Abb. 32 gut zu beobachten. Erkennbar ist, daß die markierten Peaks der Spektren bei kürzeren

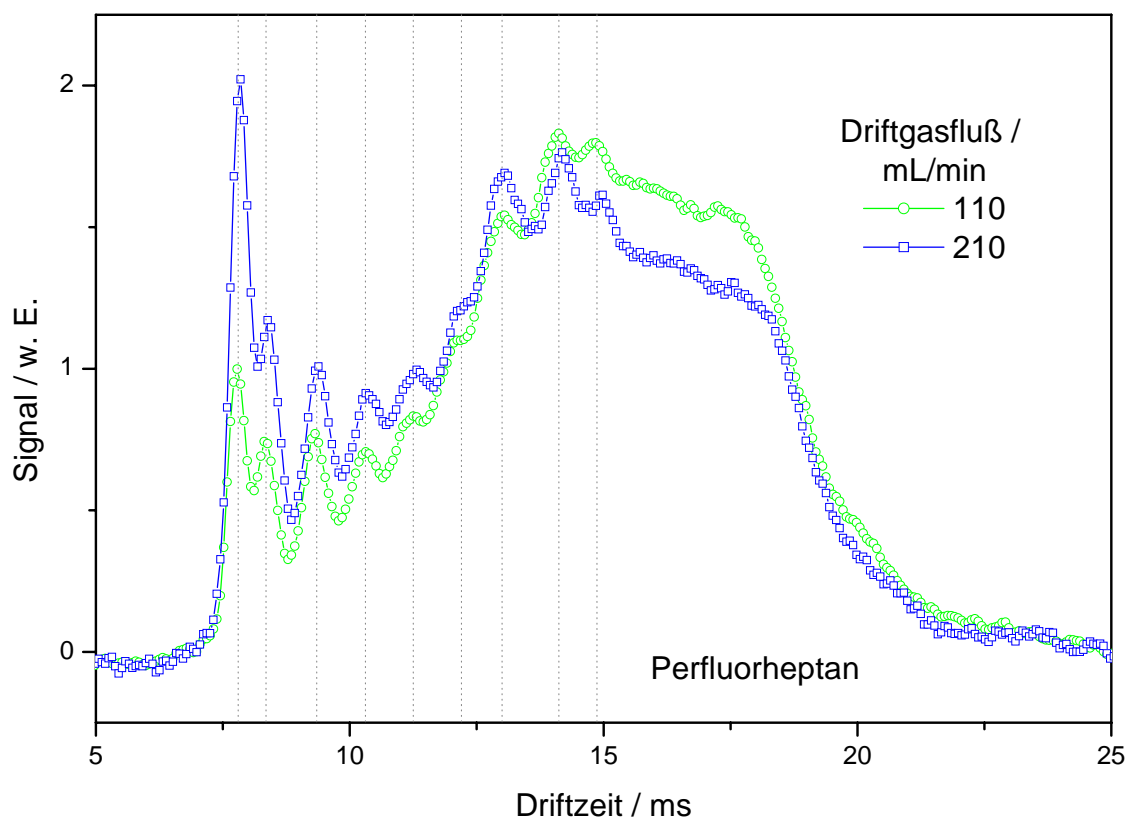


Abbildung 32: Beweglichkeitsspektren der negativen Ionen von Perfluorheptan in Stickstoff nach TE-Ionisierung bei unterschiedlichen Driftgasflüssen

Driftzeiten aufgelöst sind, sich jedoch zu längeren Driftzeiten ( $> 15$  ms) hin nicht weiter mit der gleichen Sicherheit bestimmen lassen.

Auch wird deutlich, daß sich am generellen Erscheinungsbild der Spektren nach Änderung des Driftgasflusses grundsätzlich nichts ändert. Die Peaklagen stimmen im Rahmen der Wiederholbarkeit sehr gut überein, d. h. daß qualitativ keine neuen Ionen gebildet werden. Jedoch scheint quantitativ bei Erhöhung des Driftgasflusses die Bildung der leichteren Ionen, die kürzere Driftzeiten aufweisen ( $t_d < 13,5$  ms), gefördert zu werden.

Die Gesamtpeakflächen als Maß für die detektierte Gesamtionenmenge bleiben auch nach Änderung des Driftgasflusses nahezu identisch: Die Standardabweichung (vier Messungen) liegt unter 2 %. Die üblicherweise in Experimenten auftretenden Fluktuationen der Driftgasflüsse können daher bei der Aufnahme von TE-Beweglichkeitsspektren in gewissem Rahmen unberücksichtigt bleiben, ohne daß die Spektrenqualität entscheidend gemindert würde.

#### **4.2.3 Teilentladungs-Beweglichkeitsspektren chlorierter und fluoriertes Verbindungen**

Nachdem zuvor die Betriebsparameter, die bei Beweglichkeitsspektren nach Teilentladungs-Ionisierung eine Rolle spielen können, diskutiert worden sind, werden im folgenden die Spektren von strukturell ähnlichen Substanzen aus Gruppen halogener Verbindungen untersucht und miteinander verglichen. Dieser Vergleich geschieht zum einen an ungesättigten Chlorethenen, trans-1,2-Dichlorethen ( $C_2H_2Cl_2$ ), Trichlorethen ( $C_2HCl_3$ ) und Tetrachlorethen ( $C_2Cl_4$ ), zum anderen an gesättigten Fluorkohlenstoffen, nämlich Perfluorpentan ( $C_5F_{12}$ ), -hexan ( $C_6F_{14}$ ), -heptan ( $C_7F_{16}$ ) und -oktan ( $C_8F_{18}$ ). Um die Abweichungen in den Spektren infolge der zuvor beschriebenen Parametereinflüsse zu minimieren, wird bei zum Vergleich herangezogenen Spektren auf vergleichbare Aufnahmebedingungen geachtet. Wiederum werden die Beweglichkeitsspektren gitteröffnungszeit- und basislinienkorrigiert sowie normiert dargestellt, um auch visuell eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Zunächst werden in Abbildung 33 die Beweglichkeitsspektren der negativen Ionen von  $C_2H_2Cl_2$  (ca.  $8 \mu\text{g/L}$  in  $N_2$ ),  $C_2HCl_3$  (ca.  $3 \mu\text{g/L}$  in  $N_2$ ) und  $C_2Cl_4$  (ca.  $6 \mu\text{g/L}$  in  $N_2$ ) gezeigt. Bei allen drei Substanzen ist in den Spektren eine Vielzahl von Peaks, d. h. von Ionen unterschiedlicher Beweglichkeiten zu beobachten. Um diese Peaks

besser beschreiben zu können, wird auch hier von der bereits zuvor genutzten Technik der Gauß-Kurven-Unterlegung Gebrauch gemacht. Die zu dem Beweglichkeitsspektrum der jeweiligen Substanz zugehörigen Gauß-Kurven sind in der entsprechenden Farbe in der Abbildung mit eingezeichnet. Zusätzlich werden sowohl die Haupt- als auch einige charakteristische Nebenpeaks anhand durchgezogener bzw. gepunkteter Linien inkl. ihrer berechneten reduzierten Beweglichkeiten gekennzeichnet.

Obwohl die drei ausgewählten chlorierten Kohlenwasserstoffe von ähnlicher chemischer Struktur sind, unterscheiden sich die TE-Beweglichkeitsspektren deutlich. Während für  $C_2H_2Cl_2$  und  $C_2HCl_3$  jeweils zehn Gauß-Kurven angenommen wurden, erwiesen sich für  $C_2Cl_4$  sieben Kurven als ausreichend. Aus Tetrachlorethen folgen vornehmlich intensitätsstarke kleine Ionen hoher Beweglichkeit ( $K_0(H, C_2Cl_4) \approx (2,28 \pm 0,04) \text{ cm}^2/Vs$ ), wohingegen von Di- und Trichlorethen vorzugsweise größere Ionen geringerer Beweglichkeit gebildet werden ( $K_0(H, C_2H_2Cl_2) \approx (1,86 \pm 0,04) \text{ cm}^2/Vs$ ;  $K_0(H, C_2HCl_3) \approx (1,59 \pm 0,03) \text{ cm}^2/Vs$ ) (H = Hauptpeak).

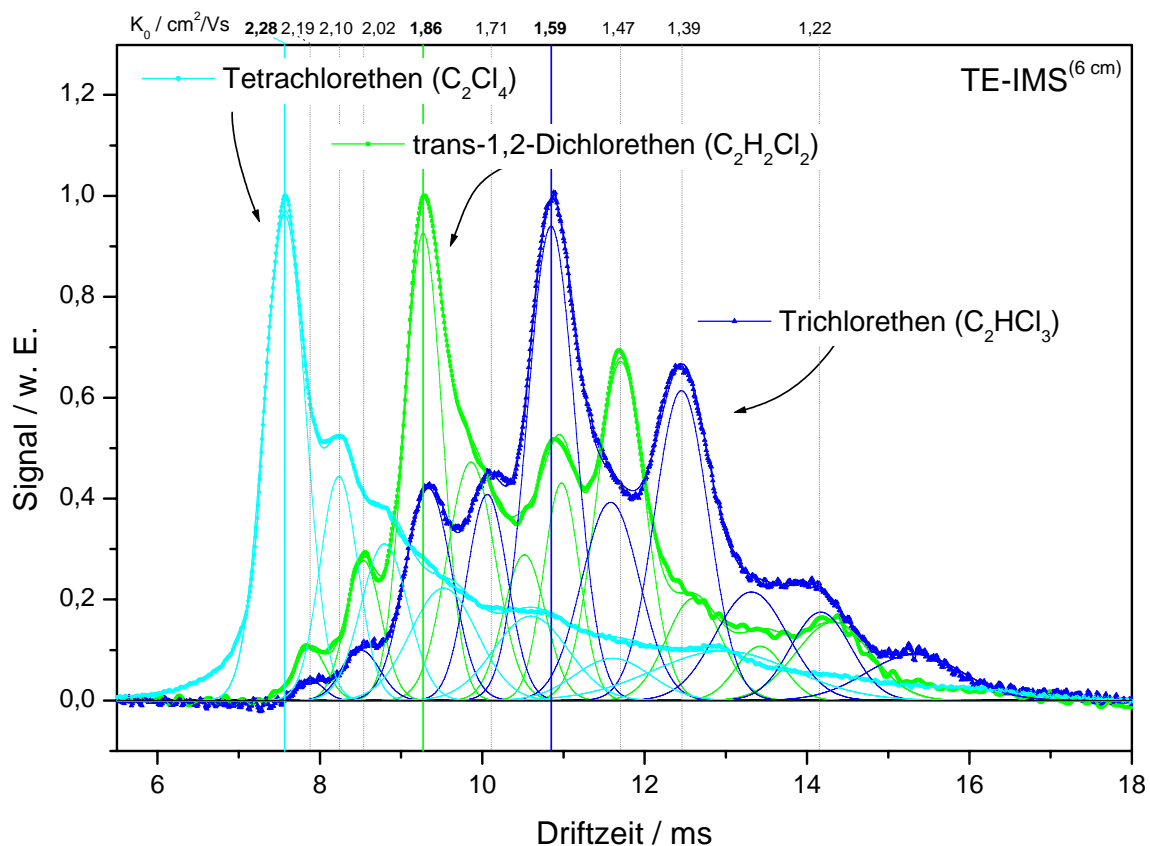


Abbildung 33: Vergleich der Beweglichkeitsspektren der negativen Ionen von trans-1,2-Di-, Tri- und Tetrachlorethen in Stickstoff nach Teilentladungsionisierung (inkl. Gauß-Kurven-Unterlegung), aufgenommen mittels TE-IMS<sup>(6 cm)</sup>

In Tabelle 11 sind die für trans-1,2-Di-, Tri- und Tetrachlorethen berechneten reduzierten Beweglichkeiten zusammengestellt. In Spektren verschiedener Substanzen beobachtete Ionen im Rahmen der Meßgenauigkeit gleicher  $K_0$ -Werte stehen waagrecht nebeneinander. Für die Intensitäten wurden drei Kategorien erstellt, Hauptpeaks der Intensität 100 % (H), Nebenpeaks der Intensität zwischen 33 und 100 % (N1) und solche der Intensität < 33 % (N2).

Wie sich anhand der Tabelle 11 erkennen läßt, werden von  $C_2H_2Cl_2$  und  $C_2HCl_3$  mehrere Ionen erzeugt, welche die gleichen reduzierten Beweglichkeiten aufweisen: So stimmt beispielsweise der für  $C_2H_2Cl_2$  einem Hauptpeak zugeordnete  $K_0$ -Wert von  $(1,86 \pm 0,04) \text{ cm}^2/\text{Vs}$  im Rahmen der Meßgenauigkeit gut mit dem Wert für einen Nebenpeak von  $C_2HCl_3$  überein ( $1,85 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). Ausgehend von dieser Beobachtung wäre zu erwarten, daß nach massenspektrometrischen Identifizierungen der mittels der TE-Quelle gebildeten Ionen eine stärkere Übereinstimmung der Ionen von  $C_2H_2Cl_2$  mit denen von  $C_2HCl_3$  als mit denen von  $C_2Cl_4$  zu beobachten wäre.

*Tabelle 11: Reduzierte Beweglichkeiten  $K_0$  der negativen Ionen von trans-1,2-Di-, Tri- und Tetrachlorethen in Stickstoff nach Teilentladungsisionisierung*

$C_2H_2Cl_2$		$C_2HCl_3$		$C_2Cl_4$	
$K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	Intensität	$K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	Intensität	$K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	Intensität
				2,28	H
2,19	N2	2,19	N2		
				2,10	N1
2,02	N2	2,03	N2		
				1,96	N1
1,86	H	1,85	N1		
				1,81	N1
1,75	N1				
		1,71	N1		
1,64	N1			1,63	N2
1,57	N1	1,59	H		
1,47	N1	1,48	N1	1,49	N2
1,37	N2	1,38	N1		
				1,33	N2
1,29	N2	1,30	N2		
1,20	N2	1,22	N2		
		1,13	N2		

H: Hauptpeak	100 %	N1: Nebenpeak	33 - 100 %	N2: Nebenpeak	< 33 %
--------------	-------	---------------	------------	---------------	--------



Die jeweiligen Gesamtspektren erweisen sich also als individuell für jedes chlorierte Ethen. Für potentielle Identifizierungen unter Zuhilfenahme von Datenbanken ist zukünftig eine Kombination aus mehreren charakteristischen Schlüssel-Ionen sehr empfehlenswert.

Deutliche Unterschiede zeigen sich beim Vergleich von Beweglichkeitsspektren negativer Ionen chlorierter Ethene, die mit Hilfe unterschiedlicher Ionisierungsmethoden erzeugt wurden: Während sich zwischen den mit Hilfe radioaktiver Strahlungsquellen generierten Ionen von Tri- und Tetrachlorethen Beweglichkeitsunterschiede nicht feststellen ließen <sup>30</sup> ( $K_0 = 2,74 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für beide Substanzen) und negative Ionen nach Photo-Ionisierung chlorierter Ethene nicht detektiert wurden <sup>30</sup>, bietet im Gegensatz dazu die TE-Ionisierungsquelle eine einfache Möglichkeit, diese Substanzen wie oben erläutert anhand ihrer Beweglichkeitsspektren deutlich voneinander zu unterscheiden.

Als ein weiterer Vorteil der TE-Beweglichkeitsspektrometrie ist deren gutes Nachweisvermögen anzusehen. Während Kalibrationen mittels UV-Beweglichkeitsspektrometrie bei positiver Polarität Nachweisgrenzen für chlorierte Ethene in Stickstoff von etwa 100 ng/L lieferten <sup>30</sup>, kann im negativen Modus nach Ionisierung

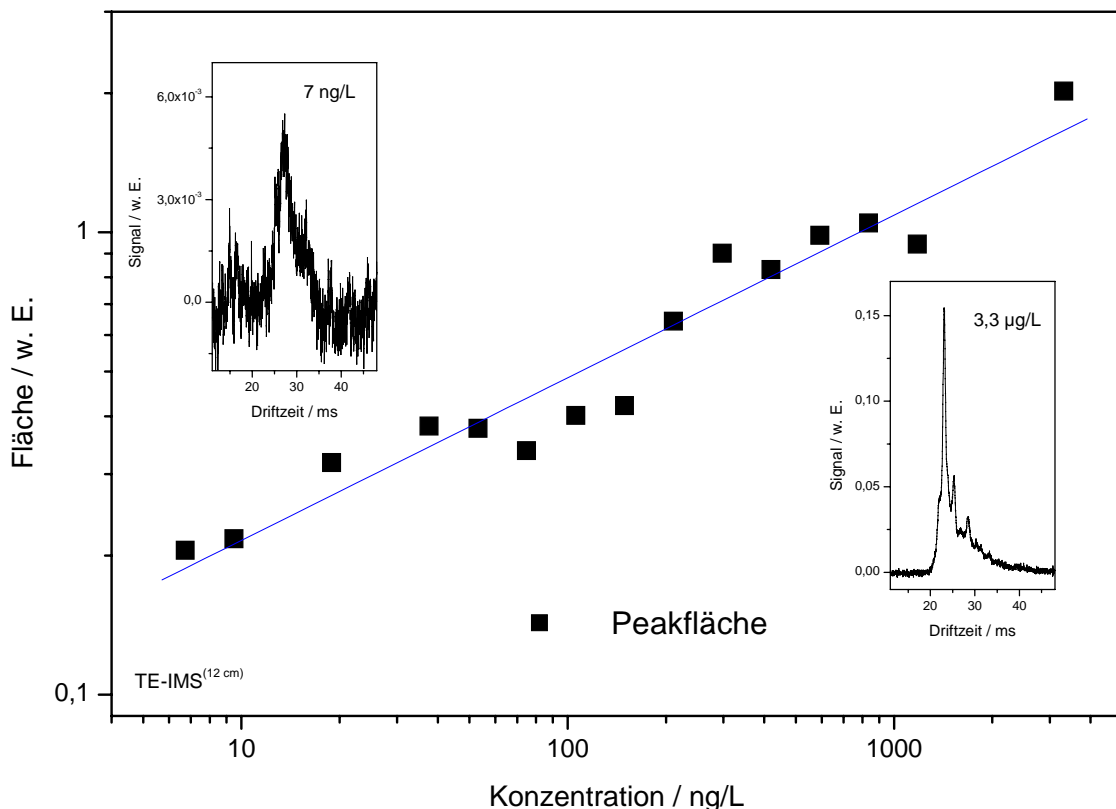


Abbildung 34: Kalibrationskurve für Tetrachlorethen in Stickstoff und Spektren für die Konzentrationen von 3,3 µg/L und 7 ng/L an Tetrachlorethen aufgenommen mittels TE-IMS<sup>(12 cm)</sup>

mittels Teilentladungen infolge der hohen Ionenmenge dieser Wert gesenkt werden (7 ng/L). Eine Kalibrationskurve für Tetrachlorethen, dargestellt in Abbildung 34, veranschaulicht dies. Zusätzlich zur Kalibrationskurve sind darin neben dem linearen Ausgleich ( $Y = (-2,02 \pm 0,06) + (0,35 \pm 0,03) * X$ ; ca. zwei Größenordnungen) die Beweglichkeitsspektren für die höchste (3,3  $\mu\text{g/L}$   $\text{C}_2\text{Cl}_4$  in  $\text{N}_2$ ) bzw. niedrigste (7 ng/L) gemessene Konzentration mit aufgetragen.

Während somit der mittels TE-IMS gefundene lineare Bereich mit dem mittels UV-IMS erhaltenen vergleichbar ist, liegt nach TE-Ionisierung die Nachweisgrenze mit 7 ng/L um etwa zwei Größenordnungen unter dem durch Photo-Ionisierung bestimmten Wert<sup>30</sup>.

Innerhalb der Gruppe der halogenierten Kohlenstoffe weisen Fluorkohlenstoffe die höchste Ionisierungsenergie auf. Daher besteht im Gegensatz zu den zuvor betrachteten chlorierten Ethenen keine Möglichkeit, diese Substanzklasse mit Hilfe 10,6 eV UV-Lampen verwendender UV-IMS empfindlich zu detektieren.

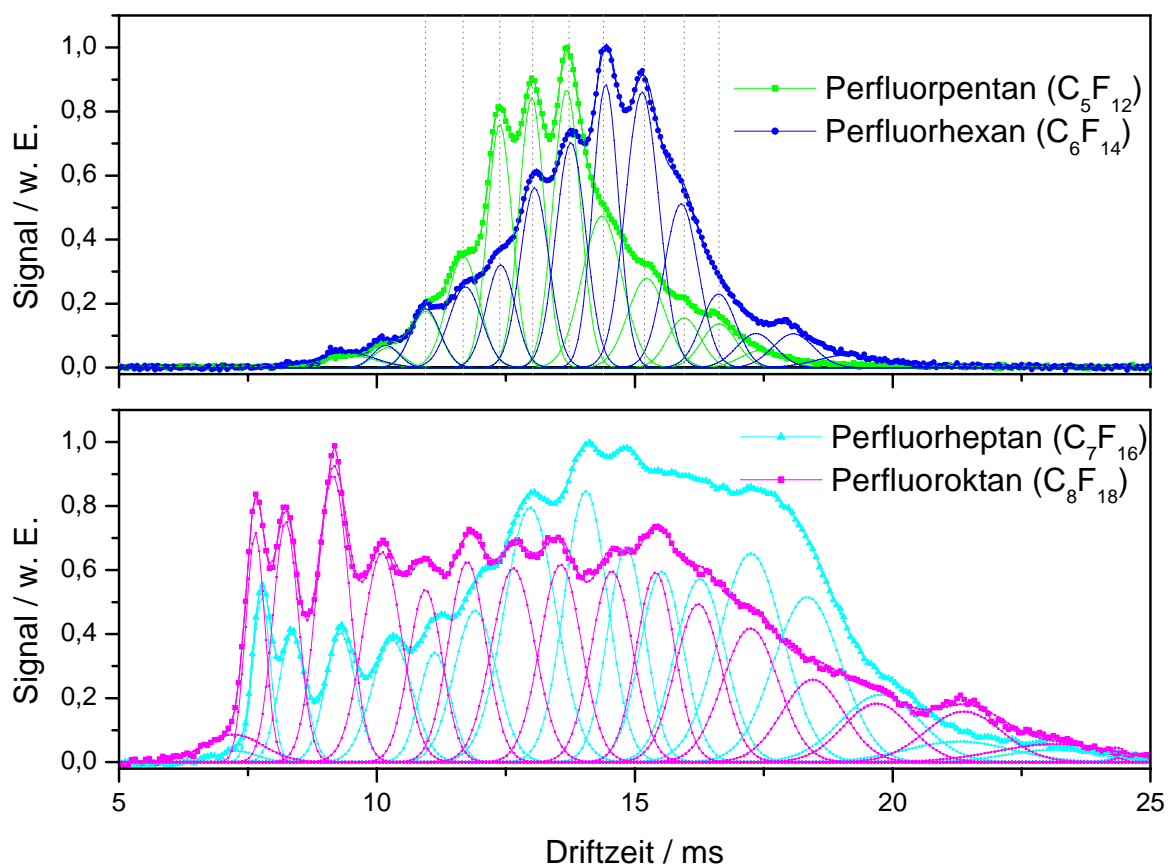


Abbildung 35: Vergleich der Beweglichkeitsspektren der negativen Ionen von Perfluorpentan, Perfluorhexan (oberer Graph), Perfluorheptan, Perfluoroktan (unterer Graph) in Stickstoff nach Teilentladungsionisierung (inkl. Gauß-Kurven-Unterlegung), aufgenommen mittels TE-IMS<sup>(6 cm)</sup>

Dieser Limitierung unterliegen TE-IMS nicht, wie anhand der nach TE-Ionisierung aufgenommenen Beweglichkeitsspektren (negative Ionen) einer homologen Reihe perfluorierter gesättigter Kohlenstoffe ( $C_5F_{12}$ :  $\approx 90 \mu\text{g/L}$  ;  $C_6F_{14}$ :  $\approx 50 \mu\text{g/L}$  ;  $C_7F_{16}$ :  $\approx 20 \mu\text{g/L}$ ;  $C_8F_{18}$ :  $\approx 10 \mu\text{g/L}$ , je in  $N_2$ ) in Abbildung 35 deutlich gezeigt wird. Im Vergleich zu den in Abbildung 33 dargestellten Spektren liegt die Anzahl der zu beobachtenden Peaks, und der dementsprechend unterlegten, farblich mit dem jeweiligen Spektrum übereinstimmenden Gauß-Kurven, hier noch höher: Während für Perfluorpentan 12 Gauß-Kurven genügen, steigert sich deren Zahl auf bis zu 18 für Perfluoroktan. Alle zugehörigen  $K_0$ -Werte sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

*Tabelle 12: Reduzierte Beweglichkeiten  $K_0$  der negativen Ionen von Perfluorpentan, Perfluorhexan, Perfluorheptan und Perfluoroktan in  $N_2$  nach Teilentladungsisionisierung*

<b>C<sub>5</sub>F<sub>12</sub></b>		<b>C<sub>6</sub>F<sub>14</sub></b>		<b>C<sub>7</sub>F<sub>16</sub></b>		<b>C<sub>8</sub>F<sub>18</sub></b>	
$K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	Intensität	$K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	Intensität	$K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	Intensität	$K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	Intensität
				2,37	N3	2,39	N3
				2,22	N3	2,25	N2
				2,06	N2	2,09	N1
1,83	N3	1,84	N3	1,85	N2	1,88	H
1,69	N3	1,70	N3	1,67	N2	1,71	N1
1,58	N3	1,58	N3	1,55	N2	1,57	N2
1,48	N2	1,48	N2	1,45	N2	1,47	N2
1,40	N1	1,40	N2				
						1,36	H
1,33	H	1,33	N1	1,33	H		
1,27	H	1,26	N1			1,27	N1
1,21	N1	1,20	N1	1,23	N1		
1,14	N2	1,14	H	1,16	N1	1,18	N1
1,08	N3	1,09	N1	1,11	N1	1,12	N1
1,04	N3	1,04	N2	1,06	N1	1,06	N1
0,99	N3	1,00	N3	1,00	H	1,00	N1
		0,96	N3	0,94	N1	0,93	N1
		0,90	N3	0,87	N2	0,87	N2
				0,81	N3	0,81	N2
				0,75	N3	0,74	N3
				0,70	N3	0,71	N3
H Hauptpeak	> 90 %	N1 Nebenpeak	50 – 90 %	N2 Nebenpeak	25 – 50 %	N3 Nebenpeak	< 25 %

Wiederum wurden für die Intensitäten Kategorien gebildet: Als Hauptpeaks (H) wurden Peaks einer Intensität größer 90 % (bezogen auf den Peak der pro Spektrum höchsten Intensität) eingeordnet, die Nebenpeaks N1 (50 - 90 %), N2 (25 - 50 %) und N3 (< 25 %) entsprechen der Einteilung gemäß der Legende am Fuß von Tabelle 12.

In den Spektren der untersuchten Perfluoralkane ist zu beobachten, daß sich mit zunehmender Kohlenstoff-Kettenlänge der Schwerpunkt der Ionenwolke zu längeren Driftzeiten bzw. kleineren Beweglichkeiten hin verlagert ( $C_5F_{12}$ ,  $C_6F_{14}$ ). Gleichzeitig wird auch deutlich, daß ein Schlußfolgern dieses Verhaltens auf Perfluorheptan bzw. Perfluoroktan nicht streng gültig ist: Bei letzterem bestimmen Ionen von größerer Beweglichkeit (z. B.  $C_8F_{18}$ :  $K_0 \approx (1,88 \pm 0,04) \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) das Spektrum.

Möglicherweise findet während des Ionisierungsprozesses eine gewisse Fragmentierung der Analyt-Moleküle statt. Hierfür spricht, daß gemäß Tabelle 12 für unterschiedliche perfluorierte Kohlenstoffe eine Anzahl verschiedener Ionen mit im Rahmen der Meßgenauigkeit identischer Beweglichkeit detektiert werden kann (z. B.  $K_0 \approx (1,33 \pm 0,03) \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für  $C_5F_{12}$ ,  $C_6F_{14}$  und  $C_7F_{16}$ ;  $K_0 \approx (1,47 \pm 0,03) \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für  $C_8F_{18}$  und mit nahezu gleichen Beweglichkeiten für die anderen untersuchten Perfluoralkane). Zudem bleibt die Driftzeitdifferenz zwischen zwei Peaks innerhalb eines Spektrums (ca. 700  $\mu\text{s}$ ,  $C_5F_{12}$ ) relativ gleich, so daß sich eine solche Regelmäßigkeit durch eine Reihe gleichartiger homologer Ionen begründen lassen sollte. Diese könnte z. B. auf Addukte oder aber auf Fragment-Ionen zurückzuführen sein.

Derartige Fragmentierungsmuster sind in bei Raumtemperatur aufgenommenen Beweglichkeitsspektren unter Verwendung anderer Ionisierungsquellen, wie z. B. radioaktiver Strahlungsquellen, gewöhnlich eher schwächer ausgeprägt<sup>63</sup>. Bei Perfluoralkanen können sie aber auch dort in Betracht gezogen werden (s. Abschnitt 4.1), wenn auch in deutlich schwächerem Maße als bei Einsatz der TE-Quelle.

Bei Durchführung einer Kalibration für Perfluorpentan in Stickstoff, für welche die Signalfäche in Abhängigkeit von der Analytkonzentration aufgetragen ist (Abbildung 36), wird eine Nachweisgrenze von ca. 30 ng/L ermittelt. Die Graphen der bei Konzentrationen an der Nachweisgrenze sowie bei 100  $\mu\text{g}/\text{L}$  aufgenommenen Beweglichkeitsspektren sind wiederum hinzugefügt. Der innerhalb der Kalibrierkurve bestimmte angezeigte lineare Bereich ( $Y = (-0,75 \pm 0,02) + (0,52 \pm 0,02) X$ ,  $R = 0,99$ ) umfaßt mit 900 ng/L bis 60  $\mu\text{g}/\text{L}$  nahezu zwei Größenordnungen. Möglicherweise gibt

es bei niedrigeren Konzentrationen einen zweiten, gepunktet angezeigten linearen Bereich, der eine deutlich kleinere Steigung aufweist.

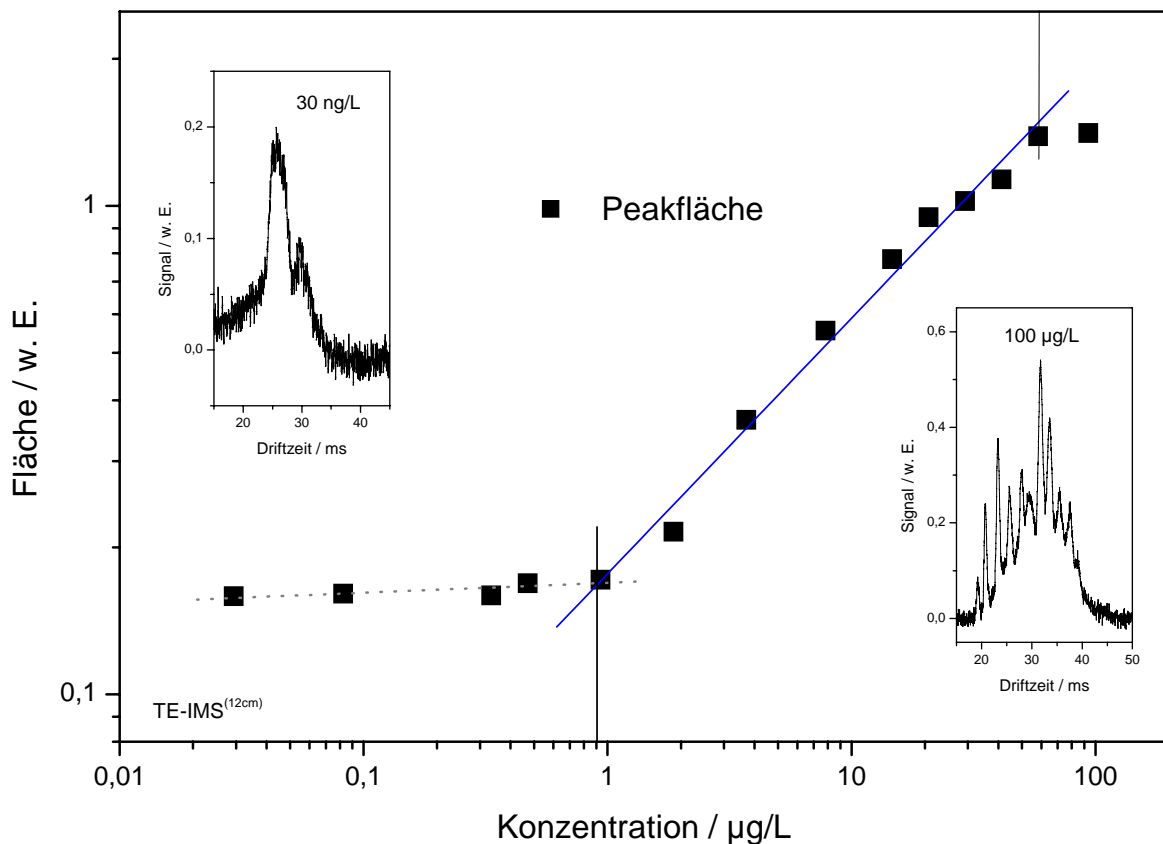


Abbildung 36: Kalibrationskurve für Perfluorpentan in Stickstoff und Spektren für die Konzentrationen von 100 µg/L und 30 ng/L an Perfluorpentan aufgenommen mittels TE-IMS<sup>(12 cm)</sup>

Die Nachweisgrenze für die Detektion von Perfluoralkanen konnte somit durch einen Wechsel der Ionisierungsquelle, d. h. Einsatz einer Teilentladung statt einer radioaktiven Strahlungsquelle, bei gleichzeitiger Verkürzung der Gitteröffnungszeit auf 100 µs um mehr als eine Größenordnung verbessert werden. Der lineare Bereich von zwei Größenordnungen konnte beibehalten werden.

Insgesamt lassen sich TE-IMS als eine interessante und konkurrenzfähige Alternative zu den weiter verbreiteten <sup>63</sup>Ni-IMS bzw. UV-IMS ansehen, um Spuren flüchtiger Kohlenstoffchloride und -fluoride zu detektieren. Deren Beweglichkeitsspektren nach TE-Ionisierung zeichnen sich durch eine Vielzahl stark strukturierter Peaks von unterschiedlicher Beweglichkeit und hoher Intensität aus. Ein einzelnes Ion einer für eine Substanz charakteristischen Beweglichkeit zu finden, stellt sich

insbesondere bei strukturell ähnlichen Analyten, die ein vergleichbares Fragmentierungsmuster aufweisen, als schwierig dar. Eine Identifizierung ist aber z. B. mittels einer Kombination mehrerer Peaks verschiedener Ionenbeweglichkeiten und verschiedener Intensitäten möglich.

Um die Spektren und die ihnen zugrundeliegende Ionenchemie in der Gasphase zu verstehen, soll eine Identifizierung der die Beweglichkeitsspektren erzeugenden Ionen vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke wurde die Ionisierungsquelle, wie im Kapitel 3 beschrieben, mit einem Massenspektrometer verbunden.

## 4.3 Massenspektrometrische Identifizierung der mittels einer Teilentladungs-Quelle erzeugten Ionen

### 4.3.1 Teilentladungs-Massenspektren der Reaktant-Ionen

Wie eingangs dargelegt, lassen sich nach Entladungen in Luft eine Vielzahl unterschiedlicher negativer Reaktant-Ionen beobachten. Diese Erwartung wird anhand der Abbildung 37, in der die normierte Intensität der nach einer Corona-Entladung in Luft registrierten negativen Ionen gegen ihr Masse / Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) aufgetragen ist, voll bestätigt. Im Massenspektrum sind 14 verschiedene Ionen im Massenbereich zwischen 20 und 130 zu erkennen. Die anhand des  $m/z$ -Wertes vorgenommene Zuordnung der jeweiligen Ionen inkl. ihrer auf das häufigste Ion

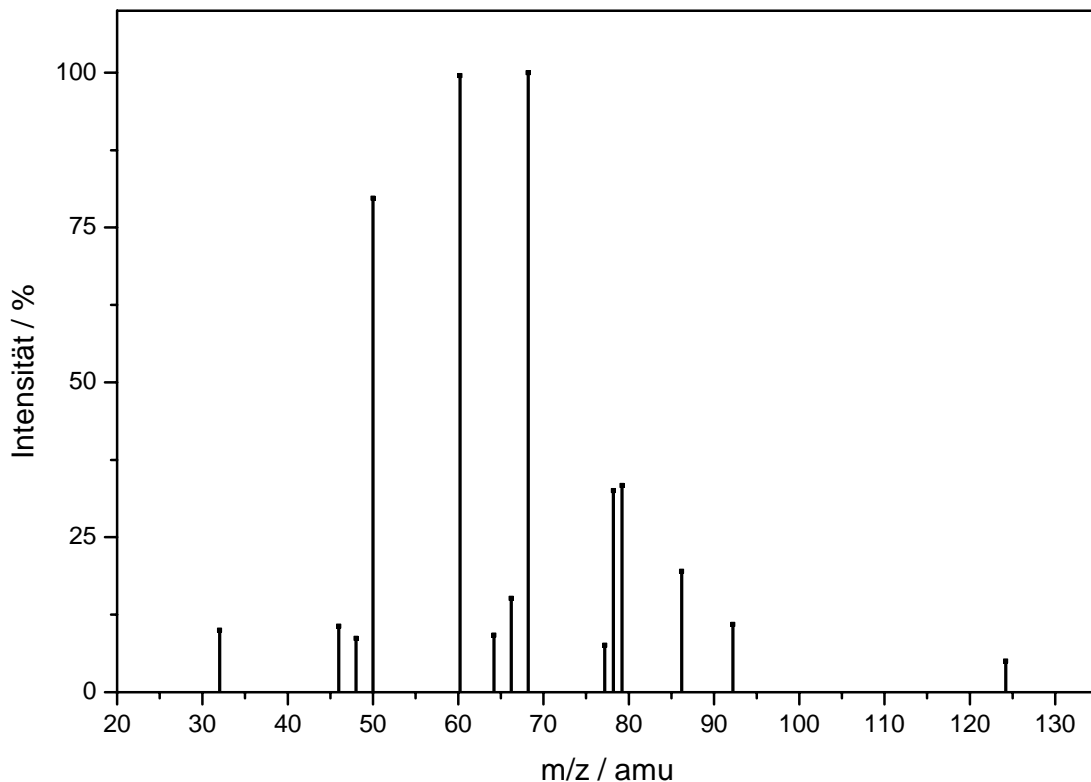


Abbildung 37: *Massenspektrum der negativen Ionen nach Corona-Entladung in Luft unter Verwendung der Perkin-Elmer Sciex Corona-Quelle*

$m/z=68$  ( $(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_2^-$ ) bzw.  $m/z=60$   $\text{CO}_3^-$  normierten Intensität wird in Tabelle 13 gezeigt. Hierbei lassen sich die beobachteten Reaktant-Ionen in vier verschiedene Gruppen einteilen:

1.  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_2^-$ ;  $n = 0 \dots 3$  („ $\text{O}_2^-$ -Reihe“);
2.  $\text{X}_n\text{CO}_3^-$ ;  $n = 0; 1$ ;  $\text{X} = \text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \text{H}(\text{H}_2\text{O})$  („ $\text{CO}_3^-$ -Reihe“);

3.  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_3^-$ ;  $n = 0;1$  („ $\text{O}_3^-$ -Reihe“);  
 4.  $\text{X}_n\text{NO}_2^-$ ;  $n = 0;1$ ;  $\text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{NO}_2, (\text{NO}_2)\text{O}_2$  („ $\text{NO}_2^-$ -Reihe“).

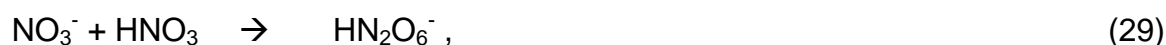
Tabelle 13: Peakzuordnungen aus massenspektrometrischen Untersuchungen der negativen Reaktant-Ionen nach Corona-Entladung in Luft

m/z	Intensität / %	Zuordnung	Gruppe	m/z	Intensität / %	Zuordnung	Gruppe
32	10	$\text{O}_2^-$	1	68	100	$(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_2^-$	1
46	11	$\text{NO}_2^-$	4	77	8	$\text{CO}_3\cdot\text{OH}^-$	2
48	9	$\text{O}_3^-$	3	78	33	$(\text{H}_2\text{O})\text{CO}_3^-$	2
50	80	$(\text{H}_2\text{O})\text{O}_2^-$	1	79	33	$(\text{H}_2\text{O})\text{HCO}_3^-$	2
60	100	$\text{CO}_3^-$	2	86	19	$(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_2^-$	1
64	9	$(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_2^-$	4	92	11	$(\text{NO}_2)_2^-$	4
66	15	$(\text{H}_2\text{O})\text{O}_3^-$	3	124	5	$(\text{NO}_2)_2\text{O}_2^-$	4

Die Ionen der Gruppen 1 („ $\text{O}_2^-$ -Reihe“) und 2 („ $\text{CO}_3^-$ -Reihe“) dominieren im Spektrum, sie erreichen zumeist Intensitäten  $> 30\%$ , wohingegen Ionen der anderen beiden Gruppen 3 („ $\text{O}_3^-$ -Reihe“) und 4 („ $\text{NO}_2^-$ -Reihe“) deutlich weniger häufig detektiert werden. Diese Zuordnung der Reaktant-Ionen nach Corona-Entladung in Luft stimmt weitgehend mit den von Hayhurst et al.<sup>171</sup> für Ionisierungen mit Hilfe einer radioaktiven Strahlungsquelle ( $^{63}\text{Ni}$ ) vorgenommenen und in der Diskussion der RIPs in Abschnitt 4.1.1 („ $^{63}\text{Ni}$ -IMS“) zugrunde gelegten Identifizierungen überein.

Bei Kopplung einer ISAS-TE-Quelle an das Massenspektrometer ändert sich das Spektrum wie folgt (Abb. 38): Die komplexe Vielzahl der zuvor beobachteten Ionen vermindert sich zugunsten der Reaktant-Ionen  $m/z = 62$  (Hauptpeak) und  $m/z = 125$  (Nebenpeak). Diesen Ionen können  $\text{NO}_3^-$  sowie  $\text{HNO}_3(\text{NO}_3)^-$  (im weiteren Verlauf als  $(\text{HN}_2\text{O}_6)^-$  bezeichnet) zugeordnet werden.

Benoit beschreibt einen konzentrationsabhängigen Zusammenhang zwischen Reaktionen unter Beteiligung unterschiedlicher Stickoxid-Moleküle<sup>234</sup>, welcher zur Erzeugung der Ionen  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{HN}_2\text{O}_6^-$  führt:





Während bei  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen einiger  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Reaktion Gl. (27) dominiert und ein deutliches Signal bei  $m/z = 46$  ( $\text{NO}_2^-$ ) beobachtet werden kann, sinkt dieses bei weiterer Erhöhung der Konzentration von Stickstoffdioxid, und Peaks bei  $m/z = 62$  bzw.  $m/z = 125$  entstehen gemäß Gl. (28) und Gl. (29).

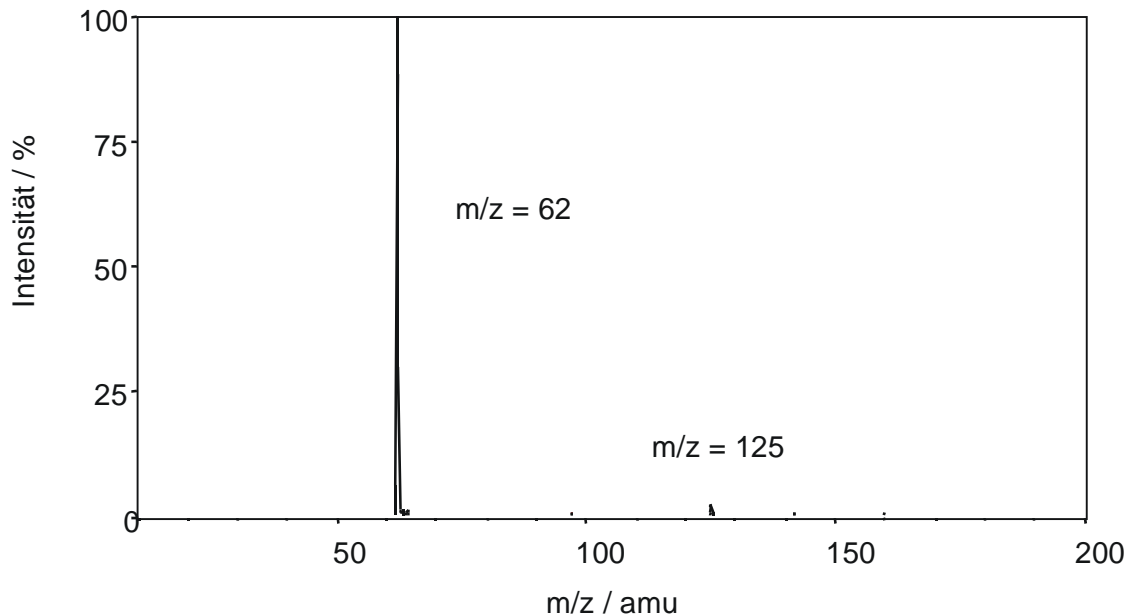
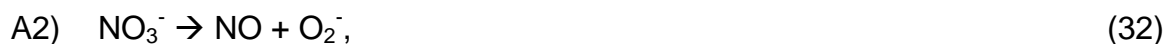
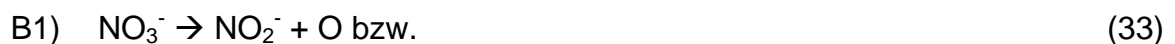


Abbildung 38: *Massenspektrum der negativen Ionen nach Teilentladung in Luft unter Verwendung der TE-Quelle*

Für das Ion  $m/z = 62$  ( $\text{NO}_3^-$ ) existieren nun zwei Möglichkeiten der Formulierung: Entweder liegt es in Form von  $(\text{NO} \cdot \text{O}_2)^-$  oder als  $(\text{NO}_2 \cdot \text{O})^-$  vor. Um erkennen zu können, welche Spezies tatsächlich vorhanden ist, bieten sich CAD-Experimente (Stoßunterstützte Dissoziation) an, bei denen Argon-Atome auf die zu untersuchenden Moleküle geschossen werden, mit diesen kollidieren und sie fragmentieren. Bei einem sog. Tochterscan des Ions  $m/z = 62$  ( $\text{NO}_3^-$ ) sind demgemäß folgende Dissoziationen möglich:



sofern  $(\text{NO}_3^-)$  als  $(\text{NO} \cdot \text{O}_2)^-$  vorliegt,



sofern  $(\text{NO}_3^-)$  als  $(\text{NO}_2 \cdot \text{O})^-$  vorliegt.

Träfe Möglichkeit A) zu, wären Signale im Massenspektrum bei  $m/z = 30$  (A1) oder  $32$  (A2) zu beobachten, im Falle von Möglichkeit B) Signale bei  $m/z = 46$  (B1) oder  $16$  (B2).

Wie in Abbildung 39 zu erkennen ist, kann anhand des sog. Tochtterspektrums des Ions  $m/z = 62$  aus der Existenz des Signals bei  $m/z = 46$  die Möglichkeit B1) gefolgert werden:  $\text{NO}_3^-$  liegt im System als  $(\text{NO}_2 \cdot \text{O})^-$  vor. Daß nach der Dissoziation die negative Ladung bei dem Fragment  $\text{NO}_2^-$  verbleibt, läßt sich leicht mit Hilfe der jeweiligen Elektronenaffinitäten verstehen: Der Wert für  $\text{NO}_2^-$  von 2,27 eV übersteigt den von  $\text{O}^-$  (1,46 eV) deutlich <sup>235</sup>.

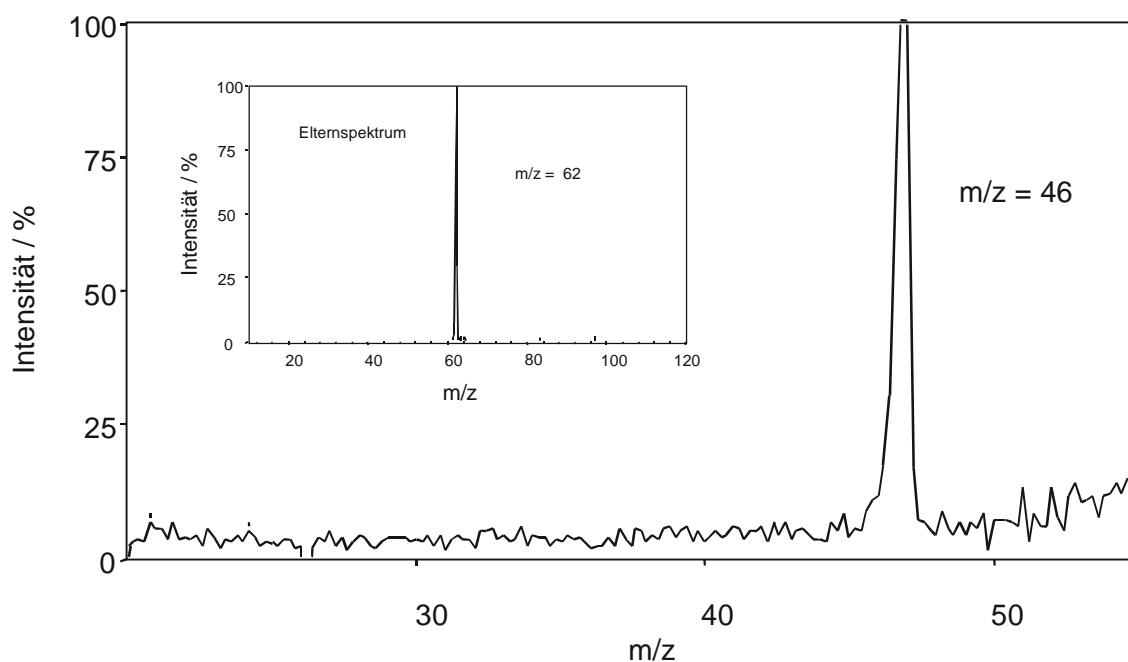


Abbildung 39: Massenspektrum der Tochter-Ionen von  $m/z = 62$  (negative Ionen nach CAD-Experiment)

Bell und Ross <sup>187</sup> beobachten eine Abhängigkeit der relativen Intensitäten der negativen Reaktant-Ionen  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{CO}_4^-$ ,  $\text{O}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^-$  und  $\text{NO}_3^-$  von den im System eingesetzten Gasflüssen sowie deren Flußrichtung. Werden in der Entladung gebildetes Ozon oder Stickstoffdioxid in die Reaktionskammer eingetragen, verschiebt sich das Gleichgewicht von  $\text{O}_2^-$  und  $\text{CO}_2 \cdot \text{O}_2^-$  zugunsten  $\text{O}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^-$  und  $\text{NO}_3^-$ .

Zusammenfassend lassen sich die unterschiedlichen Prozesse, welche in Entladungen in Luft zur Bildung negativer Reaktant-Ionen beitragen können, anhand des Überblickes in Abbildung 40 systematisieren. Welche Ionen in welchem relativen



Nach Zugabe der Analyten Tetrachlorethen bzw. Trichlorethen können neben bereits zuvor beschriebenen Signalen der Reaktant-Ionen zusätzliche negative Analyt-Ionen in den Massenspektren ( $70 < m/z < 300$ ) registriert werden (Abbildung 41). Die vorgenommenen Zuordnungen zu den MS-Peaks sind in Tabelle 14 zusammengefaßt. Deutlich wird hierbei, daß Cl-enhaltende Ionen erwartungsgemäß nicht nur ein einziges  $m/z$ -Verhältnis, sondern ein Isotopenmuster infolge  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$  aufweisen.

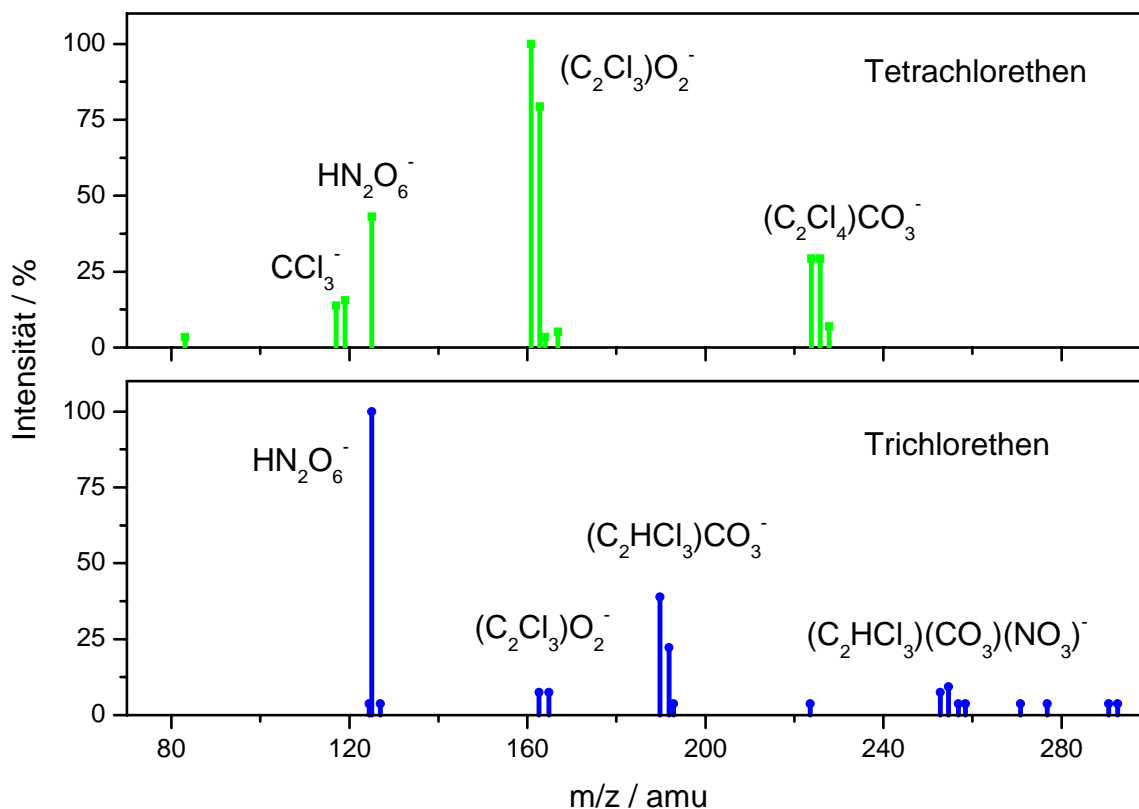


Abbildung 41: Massenspektren der negativen Ionen von Tetrachlorethen (oberes Spektrum) und Trichlorethen (unteres Spektrum) nach TE-Ionisierung in Luft

Nach TE-Ionisierung von Tetrachlorethen in Luft sind drei Hauptgruppen negativer Analyt-Ionen im Massenspektrum zu beobachten: 1)  $\text{CCl}_3^-$ , 2)  $(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{O}_2^-$  und 3)  $(\text{C}_2\text{Cl}_4)\text{CO}_3^-$ .

Vorstellbar ist, daß das Ion  $\text{CCl}_3^-$  als ein Produkt eines Fragmentierungsprozesses aus  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  entsteht. Zur Erzeugung von  $(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{O}_2^-$  könnte hingegen eher eine Substitutionsreaktion eines Cl am  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  durch  $\text{O}_2^-$  beitragen:



Tabelle 14: Peakzuordnungen aus massenspektrometrischen Untersuchungen der negativen Ionen von Tetra- bzw. Trichlorethen nach TE-Ionisierung in Luft

a) Tetrachlorethen

m/z	Zuordnung	
83	$(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})^{35}\text{Cl}^-$	} $(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^-$
117	$\text{C}^{35}\text{Cl}_3^-$	
119	$\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^-$	} $(\text{CCl}_3)^-$
125	$(\text{HN}_2\text{O}_6)^-$	
161	$(\text{C}_2^{35}\text{Cl}_3)\text{O}_2^-$	} $(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{O}_2^-$
163	$(\text{C}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl})\text{O}_2^-$	
165	$(\text{C}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2)\text{O}_2^-$	
167	$(\text{C}_2^{37}\text{Cl}_3)\text{O}_2^-$	
224	$(\text{C}_2^{35}\text{Cl}_4)(\text{CO}_3)^-$	} $(\text{C}_2\text{Cl}_4)\text{CO}_3^-$
226	$(\text{C}_2^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl})(\text{CO}_3)^-$	
228	$(\text{C}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2)(\text{CO}_3)^-$	

b) Trichlorethen

m/z	Zuordnung	
125	$(\text{HN}_2\text{O}_6)^-$	} $(\text{HN}_2\text{O}_6)^-$
163	$(\text{C}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl})\text{O}_2^-$	
165	$(\text{C}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2)\text{O}_2^-$	} $(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{O}_2^-$
190	$(\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}_3)(\text{CO}_3)^-$	
192	$(\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl})(\text{CO}_3)^-$	} $(\text{C}_2\text{HCl}_3)(\text{CO}_3)^-$
194	$(\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2)(\text{CO}_3)^-$	
224	$(\text{C}_2^{35}\text{Cl}_4)(\text{CO}_3)^-?$	
253	$(\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}_3)(\text{CO}_3)(\text{NO}_3)^-$	} $(\text{C}_2\text{HCl}_3)(\text{CO}_3)(\text{NO}_3)^-$
255	$(\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl})(\text{CO}_3)(\text{NO}_3)^-$	
257	$(\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2)(\text{CO}_3)(\text{NO}_3)^-$	
259	$(\text{C}_2\text{H}^{37}\text{Cl}_3)(\text{CO}_3)(\text{NO}_3)^-$	
271	Nicht zugeordnet	
277	Nicht zugeordnet	
291	Nicht zugeordnet	
293	Nicht zugeordnet	

Bemerkenswert ist, daß die negative Ladung offenbar am Ion  $(C_2Cl_3)O_2^-$  verbleibt und kein Chlorid-Ion gebildet wird. Letzterer Prozeß wäre gemäß Beobachtungen an  $^{63}Ni$ -IMS zu erwarten: Hiermit aufgenommene Beweglichkeitspektren verschiedener chlorierter Ethene wichen nicht voneinander ab und zeigten jeweils ein Signal gleicher Beweglichkeit, welches der Existenz von Chlorid-Ionen zugeschrieben wurde<sup>30</sup>.

$(C_2Cl_4)CO_3^-$  läßt sich als Produkt einer nicht-dissoziativen Anlagerung des Reaktant-Ions  $CO_3^-$  an  $C_2Cl_4$  verstehen.

Aus der Existenz der Analyt-Ionen  $(C_2Cl_3)O_2^-$  und  $(C_2Cl_4)CO_3^-$  läßt sich schließen, daß die Reaktionen (27) - (30), welche Umsetzungen zwischen  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HN_2O_6^-$ ,  $O_2^-$  und  $CO_3^-$  beschreiben, reversibel sind bzw. nicht vollständig ablaufen, da gemäß der gefundenen und identifizierten Ionen  $O_2^-$  und  $CO_3^-$  vorhanden sind. Trotz der höheren Elektronenaffinitäten von  $NO_2$  (2,27 eV)<sup>235</sup> und  $NO_3$  (3,94 eV) im Vergleich zu  $O_2$  (0,45 eV) und  $CO_3$  (2,69 eV) ist ungeachtet der von Bell und Ross<sup>187</sup> geäußerten Bedenken,  $CO_3^-$ -Ionen seien unreaktiv, durchaus eine hinreichende Zahl von  $O_2^-$  und  $CO_3^-$  als Reaktant-Ionen an den Prozessen im Reaktionsraum der TE-Ionisierungsquelle beteiligt.

Dieses wird auch bei der Betrachtung des Massenspektrums der negativen Analyt-Ionen von Trichlorethen nach TE-Ionisierung in Luft (Abb. 41, unteres Spektrum) bestätigt. Neben  $(C_2Cl_3)O_2^-$  entstehen hier vor allem  $(C_2HCl_3)(CO_3)^-$  und  $(C_2HCl_3)(CO_3)(NO_3)^-$ . Details zur Zuordnung der MS-Signale finden sich in Tabelle 14 b. Wenige intensitätsschwache Peaks zwischen  $m/z = 270$  und  $300$  amu konnten nicht identifiziert werden.

Wenn sich auch die in den Beweglichkeitsspektren nach TE-Ionisierung von chlorierten Ethenen zu beobachtende Vielzahl der Analyt-Ionen (vgl. Abb. 33) nur leicht abgeschwächt in den Massenspektren widerspiegelt, so liefert doch ein Vergleich der Beweglichkeits- und Massenspektren von Tri- und Tetrachlorethen übereinstimmende Aussagen: Liegt der Schwerpunkt der gebildeten Analyt-Ionen im Falle von Tetrachlorethen zwischen  $m/z = 110$  und  $230$  amu, so findet beim Übergang zu Trichlorethen eine Verschiebung zu schwereren Massen des Bereiches zwischen  $m/z = 160$  und  $300$  amu statt. Gemäß Gl. (21) und (22), in denen die umgekehrte Proportionalität zwischen Beweglichkeit und Masse der driftenden Ionen beschrieben wird, manifestiert sich diese Beobachtung in den Beweglichkeitspektren: Der Hauptpeak von Trichlorethen liegt im Vergleich zu dem von

Tetrachlorethen ( $K_0 = 2,28 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) bei meßbar niedrigeren Beweglichkeiten ( $K_0 = 1,59 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ).

Die im Massenspektrometer beobachteten unterschiedlichen Analyt-Ionen von Tetra- und Trichlorethen sind also der Grund für deren Unterscheidbarkeit in Beweglichkeitsspektren, welche nach Teilentladungs-Ionisierung erhalten werden.

#### 4.3.3 Teilentladungs-Massenspektren fluorierter Verbindungen

Massenspektrometrische Untersuchungen dienen auch dazu, um Informationen über die den TE-Beweglichkeitsspektren der Perfluoralkane zugrundeliegenden Ionen zu gewinnen.

Daher wurden Perfluoralkane (ca. 3 mg/L in synth. Luft) mit Hilfe der TE-Quelle ionisiert und die erzeugten negativen Ionen im Massenspektrometer getrennt und registriert. Die so erhaltenen Massenspektren der Analyten Perfluorpentan (oberes), Perfluorhexan (mittleres) und Perfluorheptan (unteres Spektrum) werden in Abbildung 42 im Vergleich dargestellt.

Aus den Untersuchungen chlorierter Verbindungen bekannte charakteristische Isotopenmuster sind nicht zu erkennen, da Fluor monoisotopisch als  $^{19}\text{F}$  in den Fluor-Kohlenstoff-Verbindungen vorliegt. Beiträge des Nuklids  $^{13}\text{C}$  zum Spektrum erscheinen bei einer natürlichen Häufigkeit von ca. 1 % der  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffatome vernachlässigbar. Ungeachtet dessen ist zusätzlich zu den wiederum zu detektierenden Reaktant-Ionen ( $m/z = 125$ ,  $\text{HN}_2\text{O}_6$ ) eine Vielzahl von MS-Signalen feststellbar, welche mit zunehmender Kohlenstoffkettenlänge noch weiter anwächst: Während bei Perfluorpentan mehr als 15 Analyt-Ionen unterschiedlichen  $m/z$ -Verhältnisses beobachtet werden können, liegen bei Perfluorhexan mehr als 20 verschiedene Analyt-Ionen vor, deren Zahl sich zu Perfluorheptan hin sogar noch einmal etwa verdoppelt. Wie zu erwarten, verschiebt sich der Schwerpunkt der erzeugten Analyt-Ionen gleichzeitig zu höheren  $m/z$ -Werten.

Damit läßt sich wiederum eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den Beobachtungen aus Ionenbeweglichkeits- und Massenspektrometrie feststellen. Auch in den Beweglichkeitsspektren war für Perfluoralkane mit zunehmender Kettenlänge eine wachsende Peakzahl ebenso wie eine Verschiebung der Peaks zu größeren Driftzeiten hin registriert worden.

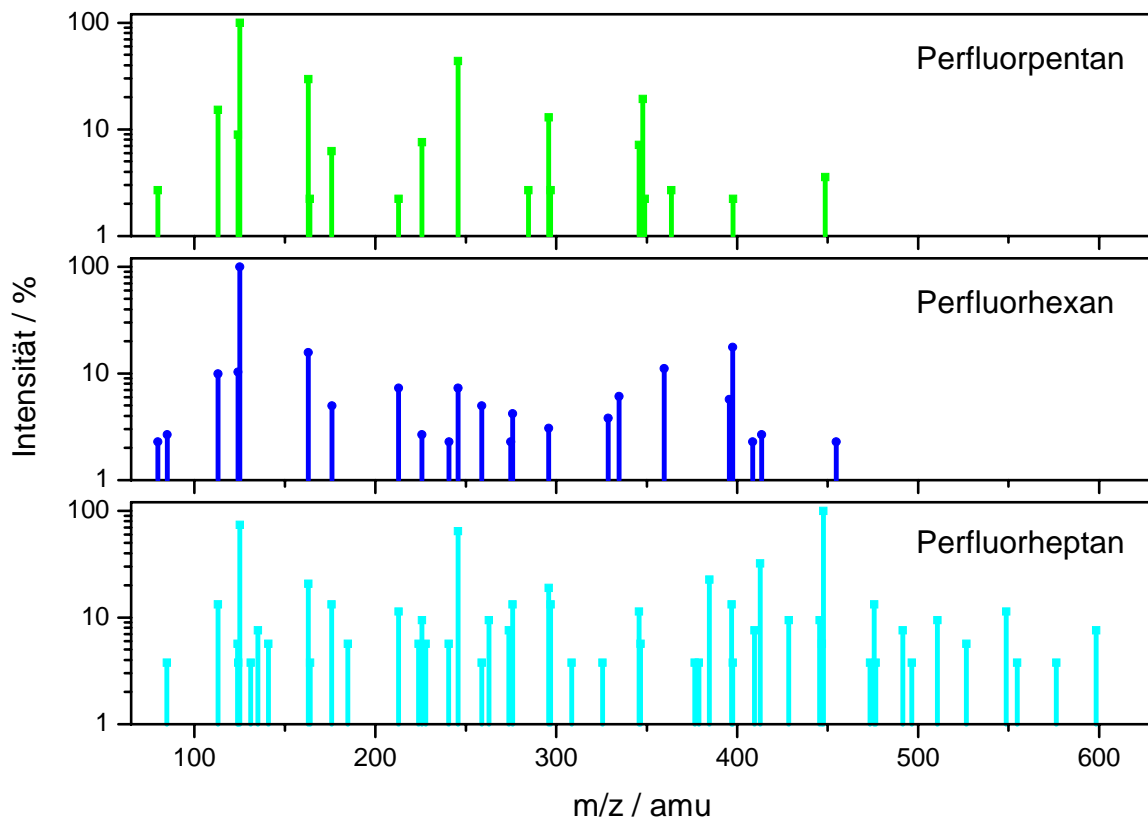


Abbildung 42: Massenspektren der negativen Ionen von Perfluoropentan (oberes Spektrum), Perfluorhexan (mittleres Spektrum) und Perfluorheptan (unteres Spektrum) nach TE-Ionisierung in Luft

Um die sehr komplexen Massenspektren systematisieren zu können, hilft folgende Überlegung: Einer solchen zu beobachtenden Vielzahl von Signalen bei unterschiedlichen  $m/z$ -Verhältnissen müssen in erheblichem Maße Fragmentierungsreaktionen zugrunde liegen. Im Falle der hier vorliegenden perfluorierten Alkane bedeutet dies, daß z. B.  $\text{CF}_2$ -Fragmente von  $\Delta m/z = 50$  vom Ausgangsmolekül abgespalten werden. Demzufolge sollten homologe Reihen von Analyt-Ionen gefunden werden können, deren  $m/z$ -Verhältnisse der Bedingung (36) genügen:

$$(m/z) = (m/z)_0 + n \cdot 50 \quad (n \in \mathbb{N}_0). \quad (36)$$

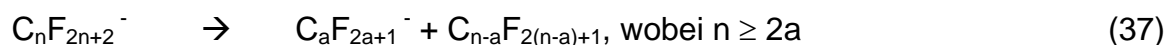
So hieße dies, daß z. B. für  $(m/z)_0 = 69$  ( $\text{CF}_3^-$ ) entsprechend Signale bei  $m/z = 119$  ( $\text{C}_2\text{F}_5^-$ ),  $169$  ( $\text{C}_3\text{F}_7^-$ ) usw. beobachtet werden können. Eine Auswahl verschiedener Reihen negativer Analyt-Ionen, welche aus Perfluoralkanen ( $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ ,  $5 \leq n \leq 9$ ) erhalten wurden, ist in Tabelle 15 aufgeführt und bestätigt die durch Gl. (36) zum Ausdruck gebrachte Annahme.



Tabelle 15: Peakzuordnungen aus massenspektrometrischen Untersuchungen der negativen Ionen von Perfluoralkanen ( $C_nF_{2n+2}$ ,  $5 \leq n \leq 9$ ) nach TE-Ionisierung in Luft

1) $C_nF_{2n+1}^-$	2) $C_nF_{2n+1}O^-$	3) $C_nF_{2n+1}ONO_3^-$	4) $C_nF_{2n+1}O_2NO_3^-$	5) $C_nF_{2n+1}HCO_4^-$
m/z Zuordnung	m/z Zuordnung	m/z Zuordnung	m/z Zuordnung	m/z Zuordnung
69 $CF_3^-$	85 $CF_3O^-$	147 $CF_3ONO_3^-$	163 $CF_3O_2NO_3^-$	
119 $C_2F_5^-$	135 $C_2F_5O^-$	197 $C_2F_5ONO_3^-$	213 $C_2F_5O_2NO_3^-$	
169 $C_3F_7^-$	185 $C_3F_7O^-$	247 $C_3F_7ONO_3^-$	263 $C_3F_7O_2NO_3^-$	246 $C_3F_7HCO_4^-$
219 $C_4F_9^-$	235 $C_4F_9O^-$	297 $C_4F_9ONO_3^-$	313 $C_4F_9O_2NO_3^-$	296 $C_4F_9HCO_4^-$
269 $C_5F_{11}^-$	285 $C_5F_{11}O^-$	347 $C_5F_{11}ONO_3^-$	363 $C_5F_{11}O_2NO_3^-$	346 $C_5F_{11}HCO_4^-$
	335 $C_6F_{13}O^-$	397 $C_6F_{13}ONO_3^-$	413 $C_6F_{13}O_2NO_3^-$	396 $C_6F_{13}HCO_4^-$
	385 $C_7F_{15}O^-$	447 $C_7F_{15}ONO_3^-$	463 $C_7F_{15}O_2NO_3^-$	446 $C_7F_{15}HCO_4^-$
	435 $C_8F_{17}O^-$	497 $C_8F_{17}ONO_3^-$	513 $C_8F_{17}O_2NO_3^-$	496 $C_8F_{17}HCO_4^-$
	485 $C_9F_{19}O^-$	547 $C_9F_{19}ONO_3^-$	563 $C_9F_{19}O_2NO_3^-$	546 $C_9F_{19}HCO_4^-$

Aus der Tabelle ist erkennbar, daß nicht alle Ionen einer gemäß Gl. (36) erhaltenen Serie stabil sind. So wurden beispielsweise Ionen eines m/z-Verhältnisses von 319, dem ein Ion  $C_6F_{13}^-$  zugeordnet werden könnte (Spalte 1,  $C_nF_{2n+1}^-$ ), auch bei höheren Perfluoralkanen wie Perfluornonan nicht detektiert. Dies ließe sich dadurch erklären, daß bei der Fragmentierung eines  $C_nF_{2n+2}$  – Moleküls, wie in Gl. (37) allgemein sowie in Gl. (37a) am Beispiel von Perfluornonan gezeigt, die negative Ladung bevorzugt auf ein kleineres Fragment übertragen wird.



Denkbar wäre auch, daß mehrere Reaktionen zwischen  $O^-$ -Ionen und Perfluoralkanen, wie in Gl. 38 a - f für Perfluorpentan postuliert, bei der Ionisierung zusammenwirken, wie Überlegungen von Morris et al. vermuten lassen könnten<sup>230</sup>.



Auf diese Weise entstehende Reaktionsprodukte ließen sich beispielsweise in den Spalten 1 und 2 der Tabelle 15 wiederfinden. Die Existenz der in den Massenspektren beobachteten Ionen, die in den Spalten 3 ( $C_nF_{2n+1}ONO_3^-$ ), 4 ( $C_nF_{2n+1}O_2NO_3^-$ ) und 5 ( $C_nF_{2n+1}HCO_4^-$ ) der gleichen Tabelle aufgeführt sind, widerspricht jedoch Ergebnissen von Morris et al.<sup>230</sup>, nach denen eine Reaktion zwischen  $CO_3^-$  bzw.  $NO_3^-$ -Ionen und perfluorierten Verbindungen nur unmeßbar langsam ablaufen sollte. Die Vielzahl der im Rahmen dieser Arbeit massenspektrometrisch detektierten Ionen zeigt jedoch, daß unter TE-Bedingungen  $CO_3^-$  bzw.  $NO_3^-$ -Ionen durchaus als Reaktant-Ionen zu berücksichtigen sind.

Zusammenfassend lassen sich anhand der massenspektrometrischen Experimente die aus den TE-IMS-Messungen gewonnenen Ergebnisse verifizieren: Tetra- und Trichlorethen zeigen voneinander unterscheidbare Massenspektren, welche bzgl. des relativen Schwerpunktes der entstandenen Ionen mit IMS-Ergebnissen übereinstimmen. Perfluoralkane bilden nach TE-Ionisierung eine Fülle von Analyt-Ionen, von denen bislang viele, wenn auch nicht alle, zugeordnet werden können. Für Ionisierungsreaktionen, die im Ionisierungs- und Reaktionsbereich des TE-IMS ablaufen, ist ein Zusammenwirken aus Elektronen,  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $CO_3^-$  und  $NO_3^-$ -Ionen zu vermuten, deren individuelle Beiträge bisher nur schwer abgeschätzt werden können.

## 5 Zusammenfassung

Ausgehend von einem mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Projekt „Aufschluß und Analyse von Refraktärsubstanzen durch Verbrennungsreaktion mit elementarem Fluor und Einsatz geeigneter Detektionsmethoden“ (DFG-Projekt BR 932/15-1 KL 228/17-1, Universität Dortmund / Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, ISAS, Dortmund) wurden am ISAS Ionenbeweglichkeitsspektrometer (IMS) zur Detektion flüchtiger fluorierter und chlorierter Kohlenstoffe entwickelt.

Für die Bestimmungen dieser Substanzen wurden die IMS mit radioaktiven Strahlungsquellen ( $^{63}\text{Ni}$ -IMS) und Teilentladungs-Ionenquellen (TE-IMS) ausgestattet.

Aus Homologen von fünf Perfluoralkanen (PFA, Perfluorpentan bis Perfluor-nonan) in Luft wurden mit Hilfe des  $^{63}\text{Ni}$ -IMS die Beweglichkeitsspektren der negativen Analyt-Ionen gemessen, aus denen nach Gauß-Kurven-Unterlegung reduzierte Beweglichkeiten mehrheitlich zwischen 1,15 und 1,65  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  berechnet wurden. Zur qualitativen Identifizierung der untersuchten Analyten ließen sich Kombinationen charakteristischer PFA-Analyt-Ionen heranziehen. Durch Einsatz sog. Differenz-Beweglichkeitsspektren konnten diejenigen Beiträge in den Beweglichkeitsspektren, welche Analyt-Ionen zuzuschreiben waren, gut hervorgehoben werden. Bei Kalibrierungen über Peakflächen wurden lineare Konzentrationsbereiche von mehr als zwei Größenordnungen erhalten. Mit Nachweisgrenzen bis hinab in den oberen ng/L-Bereich ohne Voranreicherung konnte demonstriert werden, daß mit  $^{63}\text{Ni}$ -Strahlungsquellen ausgestattete Beweglichkeitsspektrometer stabile und einfach zu handhabende Meßinstrumente für die PFA-Spurendetektion darstellen.

Als alternative Ionisierungsquellen für IMS, die sich nicht radioaktiver Strahlung bedienen, wurden Teilentladungen untersucht. Zu diesem Zweck wurden zur Detektion fluorierter und chlorierter Kohlenstoffe geeignete TE-IMS entwickelt, in denen als Elektroden Nadeln und Drähte aus rostfreiem Stahl oder Nickel zum Einsatz kamen. Nach erfolgreichen Stabilitätsuntersuchungen wurden die Einflüsse unterschiedlicher Parameter wie Entladungsspannung, Gitteröffnungszeit oder Driftlänge auf Peaklage, -form und -intensität in den Beweglichkeitsspektren detailliert untersucht, um so die TE-IMS zu charakterisieren. Es konnte gezeigt werden, daß im Vergleich zu Messungen mittels  $^{63}\text{Ni}$ -IMS die zu beobachtende

Anzahl an Analyt-Ionen unterschiedlicher Beweglichkeiten deutlich größer ist. Die Intensitätsverteilung der Ionen wird dabei von der Entladungsspannung dahingehend beeinflusst, daß mit zunehmender Spannung bevorzugt Ionen kleinerer Beweglichkeit entstehen. Aufgrund der hohen Intensitäten der Reaktant- sowie Analyt-Ionen konnten Gitteröffnungszeiten bis hinab zu 30  $\mu\text{s}$  realisiert werden, was sich in einer deutlichen Verbesserung der Auflösung des Spektrometers im Vergleich zu dem verwendeten  $^{63}\text{Ni}$ -IMS widerspiegelte. So wurde bei gleichzeitiger kurzer Gitteröffnungszeit von 30  $\mu\text{s}$  und verlängerter Driftstrecke von 12 cm eine Auflösung von mehr als 50 erreicht. Um im Hinblick auf Peaklage und Intensität Gauß-Kurven-Unterlegungen verlässlich durchführen zu können, sollte die Gitteröffnungszeit eine Dauer von 300  $\mu\text{s}$  nicht überschreiten, um die für die Unterlegung notwendige gute Auflösung voll ausschöpfen zu können. Eine Verringerung der elektrischen Feldstärke um etwa 15 % verschlechterte zwar die Auflösung nicht, führte jedoch zu einer Abnahme der Intensität der Analyt-Ionen um ca. 50 %, so daß die gewählte hohe elektrische Feldstärke nicht vermindert werden sollte. Änderungen des Driftgasflusses bewirkten qualitativ keine Bildung neuer Analyt-Ionen, jedoch schien bei Erhöhung des Flusses die Bildung leichterer Ionen, die kürzere Driftzeiten zeigen, gefördert zu werden.

Die mit Hilfe des entwickelten TE-IMS aufgenommenen Beweglichkeitsspektren der negativen Ionen der Analyten trans-1,2-Di-, Tri- und Tetrachlorethen wurden nach Bestimmung der reduzierten Beweglichkeiten ( $1,13 \leq K_0 \leq 2,28 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) miteinander verglichen. Hierbei zeigten sich deutlich sichtbare Unterschiede zwischen den jeweiligen Beweglichkeitsspektren hinsichtlich Peaklage und Intensitätsverteilung, die eine eindeutige Identifizierung der Analyten erlaubten. Der mit dem TE-IMS erreichte lineare Konzentrationsbereich von zwei Größenordnungen entsprach dem mittels UV-IMS gemessenen. Zusätzlich gelang es vermöge der TE-Quelle, die Nachweisgrenzen chlorierter Ethene im Vergleich zu den mit Hilfe von UV-IMS durchgeführten Messungen um mehr als eine Größenordnung bis in den unteren ng/L-Bereich zu senken.

Die TE-Beweglichkeitsspektren der untersuchten Perfluoralkane zeichneten sich durch eine Vielzahl (>10) stark strukturierter Peaks aus. Diese wiesen unter Berücksichtigung von Peaklage und Intensität, wie auch bei den chlorierten Alkenen beobachtet, individuelle, deutlich ausgeprägte Fragmentierungsmuster auf. Kalibrationsmessungen zeigten, daß durch Ersatz der radioaktiven Strahlungsquelle

durch die TE-Ionisierungsquelle die Nachweisgrenze bei gleichzeitiger Verkürzung der Gitteröffnungszeit um mehr als eine Größenordnung verbessert werden konnte.

Durch Kopplung der TE-Ionisierungsquelle mit einem Atmosphärendruck-Ionisierungs-Quadrupol-Massenspektrometer gelang es, einen Einblick in die im TE-IMS ablaufenden Reaktionen zu geben und die generierten Reaktant- sowie Analyt-Ionen chlorierter und fluorierter Kohlenstoffe zu charakterisieren. Die anhand der massenspektrometrischen Experimente gewonnenen Zuordnungen für die Analyt-Ionen der ausgewählten Substanzen stützen die aus IMS-Messungen gezogenen Schlüsse. Es zeigte sich nämlich, daß sich unter den gewählten experimentellen Bedingungen durch Fragmentierungen eine große Anzahl von Analyt-Ionen bilden, deren Massenspektren sich in charakteristischen Beweglichkeitsspektren widerspiegeln. Durch die Zuordnung der entstandenen Analyt-Ionen der Art  $C_nF_{2n+1}^-$ ,  $C_nF_{2n+1}O^-$ ,  $C_nF_{2n+1}ONO_3^-$ ,  $C_nF_{2n+1}O_2NO_3^-$ ,  $C_nF_{2n+1}HCO_4^-$  kann auf ein Zusammenwirken von freien Elektronen sowie  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $CO_3^-$  und  $NO_3^-$  als Reaktant-Ionen bei im TE-IMS ablaufenden Reaktionen geschlossen werden.

## 6 Ausblick

Anhand der in dieser Arbeit zusammengefaßten Ergebnisse läßt sich erkennen, daß die Ionenbeweglichkeitsspektrometrie ein ausgezeichnetes Instrument für die Detektion gasförmiger chlorierter und fluorierter Substanzen darstellt. Um mit Hilfe der hier vorgestellten Spektrometer auch weniger flüchtige Analyten bestimmen zu können, wäre ein beheiztes Hochtemperatur-IMS eine hervorragende Ergänzung. Kondensationen solcher Analyten im Gerät ließen sich auf diese Weise minimieren. Zudem könnten durch Variation der Temperaturen bei Aufnahme der Beweglichkeitsspektren Stabilitätsabschätzungen der beobachteten Ionen erfolgen. Bei zusätzlicher Generierung spezifischer Feuchten im System ließe sich der Einfluß von Wasserclustern detailliert untersuchen.

Um die analytischen Güteziffern des TE-IMS noch weiter zu erhöhen, wäre sicherlich eine Weiterentwicklung des Ionisierungsraumes hilfreich, vorteilhafterweise unter Zusammenführung experimentell und durch Modellierung elektrischer Felder und Gasflüsse erzielter Ergebnisse. Ein solcher Ansatz trug bereits erfolgreich zur Optimierung mit UV-Lampen ausgestatteter IMS bei<sup>143, 236</sup>. Auf die Erzeugung der Reaktant- sowie der Analyt-Ionen ließe sich auf diese Weise im Spektrometer orts aufgelöst dahingehend Einfluß ausüben, daß sowohl die Ionisierung durch den gezielten Einsatz spezifischer Reaktant-Ionen noch selektiver gestaltet als auch die Stabilität der Entladung weiter verbessert werden könnte. Zudem ließen sich die Nachweisgrenzen infolge maximierter Reaktant-Ionenmengen weiter senken und die dynamischen Bereiche erhöhen.

Die im Rahmen der Arbeit begonnene Identifizierung der in Bewegungsspektren beobachteten Ionen muß aus Gründen der Nachweissicherheit unbedingt weiter verfolgt werden. Gerätetechnisch böte sich eine Zwei-Gitter-Anordnung bei der Kopplung IMS / MS an, so daß sich Ionen spezifischer Driftzeitbereiche gezielt massenspektrometrisch identifizieren ließen. Umgekehrt könnten auf diese Weise die Beweglichkeiten ausgewählter Ionen im IMS bestimmt werden. Als hilfreich erweisen sich in diesem Zusammenhang am ISAS fortschreitende Arbeiten zur Kopplung von Beweglichkeits- und Flugzeit-Massenspektrometern, deren hohe Aufnahme rate bei gleichzeitig guter Empfindlichkeit die genannte Zwei-Gitter-Anordnung unterstützt.

## 7 Literatur

1. F.S. Rowland; M.J. Molina, *Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalyzed destruction of ozone*, Nature **249**: 810-812, (1974).
2. M.J. Molina, *Die Abnahme des Ozongehaltes in der Polaratmosphäre*, Angew. Chem. **108**: 1900-1907, (1996).
3. F.S. Rowland, *Der Abbau des stratosphärischen Ozons durch Fluorchlorkohlenwasserstoffe*, Angew. Chem. **108**: 1908-1921, (1996).
4. O.N. Singh, *The Hole in the Ozone Layer - a Much Discussed Phenomenon of this Decade*, Naturwissenschaften **75**: 191-193, (1998).
5. U.E.P. Agency, *National Air Pollutant Emission Trends Report 1990-1998*; Office of Air Quality Planning and Standards, : Research Triangle Park, NC, USA, (1999).
6. W. Mosch; W. Hauschild, *Hochspannungsisolierungen mit Schwefelhexafluorid*; Kahle, M., Hüthig Verlag: Heidelberg, (1979).
7. G. Mauthe; K. Pettersson; D. Gleeson; D. König; J. Lewis; T. Molony; P.O. Connell; A. Porter; L. Niemeyer, *Handling of SF<sub>6</sub> and its decomposition products in gas insulated switchgear (GIS)*, Electran **136**: 69-89, (1991).
8. G. Mauthe; K. Pettersson; D. Gleeson; D. König; J. Lewis; T. Molony, *Handling of SF<sub>6</sub> and its decomposition products in gas insulated switchgear (GIS) -2nd Part*, Electran **137**: 81-108, (1991).
9. L. Beu; T. Brown, *An Analysis of Fluorinated Compound Emissions Reduction Technologies and Emission Reduction Goals*, Electrochem. Soc. Proc. **99**: 91-95, (1999).
10. W.T. Tsai; H.P. Cheng; W.Y. Hsien, *A review of uses, environmental hazards and recovery/recycle technologies of perfluorocarbons (PFCs) emissions from the semiconductor manufacturing processes*, J. Loss Prevent. Proc. Industr. **15**: 65-75, (2002).
11. J.T. Houghton; L.G. Meira Filho; B.A. Callander; N. Harris In: *Intergovernmental Panel on Climate Change*; K.M. A. Kattenberg, Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1996.
12. W.T. Sturges; T.J. Wallington; M.D. Hurley; K.P. Shine; K. Sihra; A. Engel; D.E. Oram; S.A. Penkett; R. Mulvaney; C.A.M. Brenninkmeijer, *A potent Greenhouse Gas Identified in the Atmosphere: SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>*, Science **289**: 611-613, (2000).
13. A.R. Ravishankara; S. Solomon; A.A. Turnipseed; R.F. Warren, *Atmospheric Lifetimes of Long-Lived Halogenated Species*, Science **259**: 194-199, (1993).
14. R.J. Lagomarsino, *An Improved Gas Chromatographic Method for the Determination of Perfluorocarbon Tracers in the Atmosphere*, J. Chromatogr. Sci. **34**: 405-412, (1996).
15. C.U. Galdiga; T. Greibokk, *Simultaneous Determination of Trace Amounts of Sulphur Hexafluoride and Cyclic Perfluorocarbons in Reservoir Samples by Gas Chromatography*, Chromatographia **46**: 440-443, (1997).
16. C.U. Galdiga; T. Greibokk, *Ultra-Trace Determination of Fluorinated Aromatic Carboxylic Acids in Aqueous Reservoir Fluids Using Solid-Phase Extraction in Combination with Gas Chromatography-Mass Spectrometry*, J. Chromatogr. A **793**: 297-306, (1998).
17. K.M. Cooke; P.G. Simmonds; G. Nickless; A.P.W. Makepeace, *Use of Capillary Gas Chromatography with Negative Ion-Chemical Ionization Mass*

- Spectrometry for the Determination of Perfluorocarbon Tracers in the Atmosphere*, Anal. Chem. **73**: 4295-4300, (2001).
18. P.G. Simmonds; B.R. Grealley; S. Olivier; G. Nickless; K.M. Cooke; R.N. Dietz, *The background atmospheric concentrations of cyclic perfluorocarbon tracers determined by negative ion-chemical ionization mass spectrometry*, Atmospheric Environment **2002**: 2147-2156, (2002).
  19. F. Mangani; M. Maione; L. Lattanzi; J. Arduini, *Analysis of Chlorofluorocarbons (CFCs) and their Replacement Compounds (HCFCs and HFCs) in Air Samples Collected in Remote Areas*, Annali di Chimica **89**: 731-738, (1999).
  20. F. Mangani; M. Maione; L. Lattanzi; J. Arduini, *A Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Method for Trace Analysis of Chlorofluorocarbons and their Replacement Compounds in Atmospheric Samples*, Chromatographia **51**: 325-330, (2000).
  21. M.J. Cohen; F.W. Karasek, *Plasma chromatograph - a new dimension for gas chromatography and mass spectrometry*, J. Chromatogr. Sci. **8**: 330-337, (1970).
  22. T.W. Carr, *Plasma Chromatography*, Plenum Press, (1984).
  23. G.A. Eiceman; Z. Karpas, *Ion mobility spectrometry*, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo: 1-228, (1994).
  24. J.I. Baumbach; G.A. Eiceman, *Ion Mobility Spectrometry: Arriving On Site and Moving Beyond a Low Profile*, Appl. Spectrosc. **53**: 338A-355A, (1999).
  25. G.A. Eiceman, *Ion-mobility spectrometry as a fast monitor of chemical composition*, Trends in Analytical Chemistry **21**: 259-275, (2002).
  26. F.W. Karasek; O.S. Tatone, *Plasma chromatography of the mono-halogenated benzenes*, Anal. Chem. **44**: 1758-1763, (1972).
  27. Z. Karpas; Y.F. Wang; G.A. Eiceman, *Qualitative and Quantitative Response Characteristics of a Capillary Gas Chromatograph/Ion Mobility Spectrometer to Halogenated Compounds*, Anal. Chim. Acta **282**: 19-31, (1993).
  28. G. Simpson; M. Klasmeier; H.H. Hill, Jr.; D. Atkinson; G. Radolovich; V. Lopezavila; T.L. Jones, *Evaluation of gas chromatography coupled with ion mobility spectrometry for monitoring vinyl chloride and other chlorinated and aromatic compounds in air samples*, J. High Resol. Chromatogr. **19**: 301-312, (1996).
  29. H. Borsdorf; H. Schelhorn; M. Rudolph; J. Flachowsky; J. Stach, *Ion mobility measurements of mono-halogenated benzenes using different ionization processes*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **2**: 40-44, (1999).
  30. S. Sielemann, *Detektion flüchtiger organischer Verbindungen mittels Ionenmobilitätsspektrometrie und deren Kopplung mit Multi-Kapillar-Gas-Chromatographie*, Universität Dortmund **Dissertation**, (1999).
  31. S.P. Cram; S.N. Chesler, *Coupling of High Speed Plasma Chromatography with Gas Chromatography*, J. Chromatogr. Sci. **11**: 391-401, (1973).
  32. A.J. Bell; C.J. Hayhurst; C.A. Mayhew; P. Watts, *On the reactions of perfluoroisobutene with some anions in the gas phase: studies in an ion mobility spectrometer*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **140**: 133-147, (1994).
  33. G.A. Eiceman; J.F. Bergloff; J.E. Rodriguez, *Atmospheric pressure chemical ionization of fluorinated phenols in atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, Tandem Mass Spectrometry, and Ion Mobility Spectrometry*, J. Am. Soc. Mass Spectrom. **10**: 1157-1165, (1999).
  34. R.H. St. Louis; H.H. Hill, Jr., *Ion mobility spectrometry in analytical chemistry*, Crit. Rev. Anal. Chem. **21**: 321-355, (1990).



35. D. Young; C.L.P. Thomas; J. Breach; A.H. Brittain; G.A. Eiceman, *Extending the concentration and linear dynamic range of ion mobility spectrometry with a sheath flow inlet*, *Anal. Chim. Acta* **381**: 69-83, (1999).
36. R.G. Ewing; D.A. Atkinson; G.A. Eiceman; G.J. Ewing, *A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds*, *Talanta* **54**: 515-529, (2001).
37. M. Teepe; W.J. Kang; A. Neyer; J.I. Baumbach; H. Schmidt, *Miniaturized <sup>63</sup>Ni ion mobility spectrometer*, *Int. J. Ion Mobility Spectrom.* **4 (2)**: 173-176, (2001).
38. D.M. Lubman; M.N. Kronick, *Plasma chromatography with laser-produced ions*, *Anal. Chem.* **54**: 1546-1551, (1982).
39. M.A. Baim; R.L. Eatherton; H.H. Hill, Jr., *Ion mobility detector for gas chromatography with a direct photoionization source*, *Anal. Chem.* **55**: 1761-1766, (1983).
40. C.S. Leasure; M.E. Fleischer; G.K. Anderson; G.A. Eiceman, *Photoionization in air with ion mobility spectrometry using a hydrogen discharge lamp*, *Anal. Chem.* **58**: 2142-2147, (1986).
41. P. Begley; R. Corbin; B.E. Foulger; P.G. Simmonds, *Photoemissive ionization source for ion mobility detectors*, *J. Chromatogr.* **588**: 239-249, (1991).
42. S. Sielemann; J.I. Baumbach; G. Walendzik; D. Klockow, *Detection of Volatile Organic Compounds Using Multi-Capillary Column Coupled Ion Mobility Spectrometry*, *Proc. 6th Int. Workshop Ion Mobility Spectrom.*: 308, (1998).
43. S. Sielemann; J.I. Baumbach; H. Schmidt; P. Pilzecker, *Detection of alcohols using UV - Ion mobility spectrometers*, *Anal. Chim. Acta* **431**: 293-301, (2001).
44. D. Wittmer; B.K. Luckenbill; H.H. Hill, Jr.; Y.H. Chen, *Electrospray ionization ion mobility spectrometry*, *Anal. Chem.* **66**: 2348-2355, (1994).
45. Y.H. Chen; W.F. Siems; H.H. Hill, Jr., *Fourier transform electrospray ion mobility spectrometry*, *Anal. Chim. Acta* **334**: 75-84, (1996).
46. R. Guevremont; K.W.M. Siu; J. Wang, *Combined Ion Mobility/Time-of-Flight Mass Spectrometry Study of Electrospray-Generated Ions*, *Anal. Chem.* **69**: 3959-3965, (1997).
47. C.S. Hoaglund; S.J. Valentine; D.E. Clemmer, *An Ion Trap Interface for ESI-Ion Mobility Experiments*, *Anal. Chem.* **69**: 4156-4161, (1997).
48. R.W. Purves; R. Guevremont, *Electrospray Ionization High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry*, *Anal. Chem.* **71**: 2346-2357, (1999).
49. L.M. Matz; B.H. Clowers; H.H. Hill, Jr., *Electrospray/Ion mobility spectrometry/Mass spectrometry of proteins*, *Int. J. Ion Mobility Spectrom.* **4 (2)**: 77-80, (2001).
50. H. Borsdorf; H. Schelhorn; J. Flachowsky; H. Döring; J. Stach, *Determination of n-alkanes and branched chain alkanes by Corona discharge ion mobility spectrometry*, *Int. J. Ion Mobility Spectrom.* **2**: 9-14, (1999).
51. H. Borsdorf; H. Schelhorn; J. Flachowski; H.-R. Döring; J. Stach, *Corona discharge ion mobility spectrometry of aliphatic and aromatic hydrocarbons*, *Anal. Chim. Acta* **403**: 235-242, (2000).
52. M. Tabrizchi; T. Khayamian; N. Taj, *Design and optimization of a corona discharge ionization source for ion mobility spectrometry*, *Rev. Sci. Instrum.* **71**: 2321-2328, (2000).
53. J. Xu; W.B. Whitten; T.A. Lewis; J.M. Ramsey, *A Miniature Ion Mobility Spectrometer with a Pulsed Corona-Discharge Ion Source*, *Int. J. Ion Mobility Spectrom.* **4 (1)**: 3-6, (2001).

54. T. Khayamian; M. Tabrizchi; N. Taj, *Direct determination of ultra-trace amounts of acetone by corona-discharge ion mobility spectrometry*, Fresen. J. Anal. Chem. **370**: 1114-1116, (2001).
55. M. Tabrizchi; A. Abedi, *Negative corona discharge ionization source for ion mobility spectrometry*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **4 (2)**: 129-131, (2001).
56. S.K. Ross; A.J. Bell, *Reverse flow continuous corona discharge ionisation applied to ion mobility spectrometry*, Int. J. Mass Spectrom. **218**: L1-L6, (2002).
57. O. Soppart; J.I. Baumbach; D. Klockow, *Partial discharge as ionisation source for ion mobility spectrometry*. XXIII International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Toulouse, (1997).
58. O. Soppart; S. Sielemann; J.I. Baumbach; D. Klockow, *Overcoming the Nickel - Partial Discharges as Ionisation Source for Ion Mobility Spectrometry*, Proc. 6th Int. Workshop Ion Mobility Spectrom., Bastei, Germany: 312, (1998).
59. H. Schmidt; J.I. Baumbach; P. Pilzecker; D. Klockow, *Detection of chlorinated and fluorinated substances using partial discharge ion mobility spectrometry*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **3**: 8-14, (2000).
60. H. Schmidt; J.I. Baumbach; S. Sielemann; M. Wember; D. Klockow, *Is partial discharge ion mobility spectrometry an effective tool for the sensitive determination of halogenated hydrocarbons?*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **4 (2)**: 39-42, (2001).
61. G.A. Eiceman; D.B. Shoff; C.S. Harden; A.P. Snyder, *Fragmentation of butyl acetate isomers in the drift region of an ion mobility spectrometer*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **85**: 265-275, (1988).
62. S. Bell; E. Nazarov; Y.F. Wang; G.A. Eiceman, *Classification of ion mobility spectra by functional groups using neural networks*, Anal. Chim. Acta **394**: 121-133, (1999).
63. G.A. Eiceman; E.G. Nazarov; J.E. Rodriguez, *Chemical class information in ion mobility spectra at low and elevated temperatures*, Anal. Chim. Acta **433**: 53-70, (2001).
64. W.C. Röntgen, *A New Form of Radiation*, Science **3**: 726-729, (1886).
65. J.S. Townsend, *The Diffusion of Ions into Gases*, Philos. Trans. R. Soc. London **A193**: 129-158, (1899).
66. M.P. Langevin, *Recombinaison Et Mobilités Des Ions Dans Les Gaz*, Ann. Chim. et de Phys. **28**: 433-530, (1903).
67. J.I. Thomson; G.P. Rutherford, *Conduction of Electricity Through Gases*; Dover, New York, (1928).
68. E.W. McDaniel; E.A. Mason, *The mobility and diffusion of ions in gases*, Wiley-Interscience, New York: 1973.
69. M.J. Cohen; D.I. Carroll; R.F. Wernlund; W.D. Kilpatrick In: *Verfahren und Einrichtung zum Feststellen von Gasbestandteilen*, DE2028805, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington DC, 1970.
70. M.J. Cohen In: *Sampling apparatus for use with chemical processes and the like*, US 3526137, Franklin GNO Corporation, West Palm Beach, FL, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington DC, 1970.
71. D.I. Carroll; M.J. Cohen; R.F. Wernlund In: *Apparatus and methods for separating, detecting, and measuring trace gases with enhanced resolution*, US 3626180, Franklin GNO Corporation, West Palm Beach, FL, 1971.

72. W. Karasek; W.D. Kilpatrick; J. Cohen, *Qualitative studies of trace constituents by plasma chromatography*, Anal. Chem. **43**: 1441-1447, (1971).
73. F.W. Karasek; M.J. Cohen; D.I. Carroll, *Trace studies of alcohols in the plasma chromatograph - mass spectrometer*, J. Chromatogr. Sci. **9**: 390-392, (1971).
74. J.M. Preston; F.W. Karasek; S.H. Kim, *Plasma chromatography of phosphorus esters*, Anal. Chem. **49**: 1746-1750, (1977).
75. D.A. Blyth, *A vapour monitor for detection and contamination control*, Proc. Int. Symp. on Protection against Chem. Warfare, (1983).
76. J. Adler; H.R. Doering, *Verification of organophosphorus chemical warfare agents in the presence of plant protective agents based on organophosphorus compounds by ion-mobility spectrometry*, Zfl-Mitt. **154**: 75-96, (1990).
77. F.W. Karasek; D.W. Denney, *Detection of 2,4,6-trinitrotoluene vapours in air using plasma chromatography*, J. Chromatogr. **93**: 141, (1974).
78. F.W. Karasek, *Detection of TNT in air*, Res. / Dev. **25**: 32, (1974).
79. R.F. Wernlund; M.J. Cohen; R.C. Kindel, *The ion mobility spectrometer as an explosive or taggant vapor detector*, Proc. New Concepts Symposium Reston 1978: 185, (1978).
80. G.E. Spangler; J.P. Carrico; D.N. Campbell, *Recent advances in ion mobility spectrometry for explosives vapor detection*, J. Test. Eval. **13**: 234-240, (1985).
81. S.D. Huang; L. Kolaitis; D.M. Lubman, *Detection of explosives using laser desorption in ion mobility spectrometry/mass spectrometry*, Appl. Spectrosc. **41**: 1371-1376, (1987).
82. F.W. Karasek; H.H. Hill, Jr.; S.H. Kim, *Plasma chromatography of heroin and cocaine with mass identified mobility spectra*, J. Chromatogr. **117**: 327-336, (1976).
83. A.H. Lawrence, *Ion mobility spectrometry/mass spectrometry of some prescription and illicit drugs*, Anal. Chem. **58**: 1269-1272, (1986).
84. A.H. Lawrence, *Detection of drug residues on the hands of subjects by surface sampling and ion mobility spectrometry*, Forensic Sci. Int. **34**: 73-83, (1987).
85. C.W. Su; S. Rigdon; K. Babcock, *The detection of illicit drugs on wet samples utilizing ion mobility spectrometry*, Fifth Int. Workshop on IMS, Jackson, Wyoming: 199-214, (1996).
86. M.A. Baim; H.H. Hill, Jr., *Tunable selective detection for capillary gas chromatography by ion mobility monitoring*, Anal. Chem. **54**: 38-43, (1982).
87. A.T. Bacon; R. Getz; J. Reategui, *Ion-mobility spectrometry tackles tough process monitoring*, Chem. Eng. Prog. **87**: 61-64, (1991).
88. R.E. Roehl, *Environmental and process applications for ion mobility spectrometry*, Appl. Spectrosc. Rev. **26**: 1-57, (1991).
89. O. Soppart; P. Pilzecker; J.I. Baumbach; D. Klockow; E. Trindade, *Ion Mobility Spectrometry for On-site Sensing of SF<sub>6</sub> Decomposition*, IEEE Transact. Dielectr. Electr. Insul. **7**: 229-233, (2000).
90. C. Wu; J. Klasmeier; H.H. Hill, Jr., *Atmospheric Pressure Ion Mobility Spectrometry of Protonated and Sodiated Peptides*, Rapid Commun. Mass Spectrom. **13**: 1138-1142, (1999).
91. C. Wu; W.F. Siems; J. Klasmeier; H.H. Hill, Jr., *Separation of Isomeric Peptides Using Electrospray Ionization/High Resolution Ion Mobility Spectrometry*, Anal. Chem. **72**: 391-395, (2000).

92. D.A. Barnett; B. Ells; R. Guevremont; R.W. Purves, *Application of ESI-FAIMS-MS to the Analysis of Tryptic Peptides*, J. Am. Soc. Mass Spectrom. **13**: 1282-1291, (2002).
93. D.A. Barnett; L. Ding; B. Ells; R.W. Purves; R. Guevremont, *Tandem mass spectra of tryptic peptides at signal-to-background ratios approaching unity using electrospray ionization high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry/hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometry*, Rapid Commun. Mass Spectrom. **16**: 676-680, (2002).
94. D.E. Clemmer; M.F. Jarrold, *Ion Mobility Measurements and their Applications to Cluster and Biomolecules*, J. Mass Spectrom. **32**: 577-592, (1997).
95. Y. Liu; S.J. Valentine; A.E. Counterman, *Injected-Ion Mobility Analysis of Biomolecules*, Anal. Chem. **69**: 728A-735A, (1997).
96. C.S. Hoaglund; S.J. Valentine; C.R. Sporleder, *Three-Dimensional Ion Mobility/TOFMS Analysis of Electrosprayed Biomolecules*, Anal. Chem. **70**: 2236-2242, (1998).
97. A.P. Snyder; D.B. Shoff; G.A. Eiceman; D.A. Blyth; J.A. Parsons, *Detection of bacteria by ion mobility spectrometry*, Anal. Chem. **63**: 526-529, (1991).
98. A.P. Snyder; M. Miller; D.B. Shoff; G.A. Eiceman; D.A. Blyth; J.A. Parsons, *Enzyme-substrate assay for the qualitative detection of microorganisms by ion mobility spectrometry*, J. Microbiol. Meth. **14**: 21-32, (1991).
99. A.P. Snyder; S.N. Thornton; J.P. Dworzanski; H.L.C. Meuzelaar, *Detection of the Picolinic Acid Biomarker in Bacillus Spores Using a Potentially Field-Portable Pyrolysis-Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry System*, Field Anal. Chem. Technol. **1**: 49-58, (1996).
100. A.P. Snyder; A. Tripathi; W.M. Maswadeh; J. Ho; M. Spence, *Field Detection and Identification of a Bioaerosol Suite by Pyrolysis-Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry*, Field Anal. Chem. Technol. **5**: 190-204, (2001).
101. A. Tripathi; W.M. Maswadeh; A.P. Snyder, *Optimization of quartz tube pyrolysis atmospheric pressure ionization mass spectrometry for the generation of bacterial biomarkers*, Rapid Commun. Mass Spectrom. **15**: 1672-1680, (2001).
102. M.M. Metro; R.A. Keller, *Fast scan ion mobility spectra of diethyl, dipropyl, and dibutyl ethers as determined by the plasma chromatograph*, J. Chromatogr. Sci. **11**: 520-524, (1973).
103. G.O. Nelson, *Controlled test atmospheres, Principles and techniques*; Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, (1971).
104. G.E. Spangler; P.A. Lawless, *Ionization of Nitrotoluene Compounds in Negative Ion Plasma Chromatography*, Anal. Chem. **50**: 884-892, (1978).
105. R.J. Dam, Ed. *Analysis of Toxic Vapors by Plasma Chromatography*. Plasma Chromatography. New York, Plenum, (1984).
106. F. Bruner; C. Canulli; M. Possanzini, *Coupling of Permeation and Exponential Dilution Methods for Use in Gas Chromatographic Trace Analysis*, Anal. Chem. **45**: 1790-1791, (1973).
107. J.J. Ritter; N.K. Adams, *Exponential Dilution as a Calibration Technique*, Anal. Chem. **48**: 612-619, (1976).
108. S. Sielemann; J.I. Baumbach; P. Pilzecker; G. Walendzik, *Detection of Trans-1,2-Dichloroethene, Trichloroethene and Tetrachloroethene using Multi-Capillary Columns Coupled to Ion Mobility Spectrometers with UV-Ionisation Sources*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **2**: 15-21, (1999).

109. F.W. Karasek; R.A. Keller, *Gas chromatograph/plasma chromatograph interface and its performance in the detection of musk ambrette*, J. Chrom. Sci. **10**: 626-628, (1972).
110. M.A. Baim; F.J. Schuetze; J.M. Frame; H.H. Hill, Jr., *A microprocessor-controlled ion mobility spectrometer for selective and nonselective detection following gas chromatography*, Am. Lab. **68**: 59-70, (1982).
111. R.H. St. Louis; H.H. Hill, Jr., *Electron capture ion mobility spectrometry for the selective detection of chlorinated and brominated species after capillary gas chromatography*, J. High Resolut. Chromatogr. **13**: 628-632, (1990).
112. A.A. Nanji; A.H. Lawrence; N.Z. Mikhael, *Use of skin surface sampling and ion mobility spectrometry as a preliminary screening method for drug detection in an emergency room*, J. Toxicol. Clin. Toxicol. **25**: 501-515, (1987).
113. A.H. Lawrence; R.J. Barbour; R. Sutcliffe, *Identification of wood species by ion mobility spectrometry*, Anal. Chem. **63**: 1217-1221, (1991).
114. L.M. Fytche; M. Hupe; J.B. Kovar; P. Pilon, *Ion mobility spectrometry of drugs of abuse in customs scenarios: concentration and temperature study*, J. Forensic Sci. **37**: 1550-1566, (1992).
115. J.P. Dworzanski; M.G. Kim; A.P. Snyder; N.S. Arnold; H.L.C. Meuzelaar, *Performance advances in ion mobility spectrometry through combination with high speed vapor sampling, preconcentration and separation techniques*, Anal. Chim. Acta **293**: 219-235, (1994).
116. C.-W. Su; S. Rigdon; T. Noble; M. Donahue; C. Ranslem, *Operational assessment of a handheld ion mobility spectrometry instrument*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **4 (1)**: 45-47, (2001).
117. C.-W. Su; S. Rigdon; K. Babcock; T. Noble; M. Donahue; C. Ranslem, *Operational assessment of a handheld ion mobility spectrometry instrument Part II*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **4 (2)**: 27-30, (2001).
118. R. DeBono; A. Grigoriev; R. Jackson; R.E. James; F.J. Kuja; A.J. Loveless; T. Le; S. Nacson; A. Rudolph; S. Yin, *Rapid analysis of pesticides on important fruits by GC-IONSCAN*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **4 (1)**: 16-19, (2001).
119. A. Grigoriev; R. Jackson; F.J. Kuja; S. Nacson; A. Rudolph, *Principles and applications of a solid phase desorption unit coupled to a GC-Ionscan system*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **4 (1)**: 41-44, (2001).
120. P. Lafontaine; P. Pilon; R.D. Morrison; P. Neudorfl, *The use of GC-IMS to analyze high volume vapour samples from cargo containers*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **4 (1)**: 34-36, (2001).
121. G.A. Eiceman; G.K. Anderson; W.C. Danen; M.J. Ferris; J.J. Tiee, *Laser desorption and ionization of solid polycyclic aromatic hydrocarbons in air with analysis by ion mobility spectrometry*, Anal. Lett. **21**: 539-552, (1988).
122. J. Phillips; J. Gormally, *The Laser Desorption of Organic Molecules in Ion Mobility Spectrometry*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **112**: 205-214, (1992).
123. M. Simpson; D.R. Anderson; C.W. McLeod; M. Cooke, *Polymer characterization using laser desorption - ion mobility spectrometry*, Analyst **118**: 449-451, (1993).
124. T. Roch; J.I. Baumbach, *Laser-Based Ion Mobility Spectrometry as Analytical Tool for Soil Analysis*. Proc. 6th Int. Workshop Ion Mobility Spectrom., (1998).
125. G.A. Eiceman; D. Young; D.A. Lake; M.V. Johnston, *Ion mobility spectrometry for Laser Desorption-Ionization Analysis*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **3**: 74, (2000).
126. D. Young; K.M. Douglas; G.A. Eiceman; D.A. Lake; M.V. Johnston, *Laser desorption-ionization of polycyclic aromatic hydrocarbons from glass surfaces*

- with ion mobility spectrometry analysis*, Anal. Chim. Acta **453**: 231-243, (2002).
127. G.E. Spangler; J.P. Carrico, *Membrane inlet for ion mobility spectrometry (plasma chromatography)*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **52**: 267-287, (1983).
  128. G.A. Eiceman; D.A. Blyth; D.B. Shoff; A.P. Snyder, *Screening of solid commercial pharmaceuticals using ion mobility spectrometry*, Anal. Chem. **62**: 1374-1379, (1990).
  129. G.A. Eiceman; M.R. Salazar; M.R. Rodriguez; T.F. Limerio; S.W. Beck; J.H. Cross; R. Young; J.T. James, *Ion mobility spectrometry of hydrazine, monomethylhydrazine, and ammonia in air with 5-nonanone reagent gas*, Anal. Chem. **65**: 1696-1702, (1993).
  130. J. Fitzgerald; D.B. Shoff; D.M. Davis; L. Katzoff; A.P. Snyder; D.E. Riegner; J.A. Parsons; S.J. Taylor; J.H. Adams; A.H. Brittain, *Relative performance characteristics of hand-held ion mobility spectrometers - the chemical agent monitor and a new miniature IMS instrument*, Proc. ERDEC Sci. Conf. Chem. Biol. Def. Res.: 217-223, (1996).
  131. H.H. Hill, Jr.; W.F. Siems; R.H. St. Louis; D.G. McMinn, *Ion mobility spectrometry*, Anal. Chem. **62**: 1201A-1209A, (1990).
  132. J.W. Leonhardt, *New detectors in environmental monitoring using tritium sources*, J. Radioanal. Nucl. Chem. **206**: 333-339, (1996).
  133. G.A. Eiceman; V.J. Vandiver, *Charge Exchange in Binary Mixtures of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Photoionization-Ion Mobility Spectrometry*, Anal. Chem. **58**: 2331-2335, (1986).
  134. R.A. Miller; G.A. Eiceman; E.G. Nazarov; A.T. King, *A novel micromachined high-field asymmetric waveform-ion mobility spectrometer*, Sens. Actuat. B-Chemical **67**: 300-306, (2000).
  135. H. Borsdorf; M. Rudolph, *Comparative ion mobility measurements of isomeric nitrogenous aromatics using different ionization techniques*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **3**: 1-7, (2000).
  136. W.J. Kang; M. Teepe; A. Neyer; J.I. Baumbach; H. Schmidt; S. Sielemann, *Miniaturized ion mobility spectrometer ( $\mu$ IMS) with UV-lamp as a photoionization source*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **4 (2)**: 108-111, (2001).
  137. D.M. Lubman; M.N. Kronick, *Multiwavelength-selective ionization of organic compounds in an ion mobility spectrometer*, Anal. Chem. **55**: 867-873, (1983).
  138. D.M. Lubman; M.N. Kronick, *Resonance-enhanced two-photon ionization spectroscopy in plasma chromatography*, Anal. Chem. **55**: 1486-1492, (1983).
  139. G.A. Eiceman; V.J. Vandiver; C.S. Leasure; G.K. Anderson; J.J. Tiee; W.C. Danen, *Effects of laser beam parameters in laser-ion mobility spectrometry*, Anal. Chem. **58**: 1690-1695, (1986).
  140. J. Gormally; J. Phillips, *The performance of an ion mobility spectrometer for use with laser ionization*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **107**: 441-451, (1991).
  141. T. Roch; J.I. Baumbach, *Laser-based ion mobility spectrometry as an analytical tool for soil analysis*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **1**: 43-47, (1998).
  142. C. Illenseer; H.-G. Löhmannsröben, *Investigation of ion-molecule collisions with laser-based ion mobility spectrometry*, Phys. Chem. Chem. Phys. **3**: 2388-2393, (2001).
  143. G. Walendzik, *Entwicklung einer Feldmethode zur Untersuchung von durch Störfälle verursachten Kontaminationen von Wasser auf der Grundlage der Ionenmobilitätsspektrometrie*, Universität Dortmund **Dissertation**, (2004).

144. NIST Chemistry WebBook: NIST Standard Reference Database Number 69 - July 2001 Release, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, (2002).
145. C.B. Shumate; H.H. Hill, Jr., *Coronaspray nebulization and ionization of liquid samples for ion mobility spectrometry*, Anal. Chem. **61**: 601-606, (1989).
146. R.B. Turner; S.J. Taylor In: Corona discharge ion source for analytical instruments, GB 2 324 875 A, Graseby Dynamics Ltd, UK, 1996.
147. J. Adler; G. Arnold; H.-R. Döring; V. Starrock; E. Wülfing, *First Results with the Bruker Saxonia Corona Discharge IMS*, Proc. 6th Int. Workshop Ion Mobility Spectrom.: 109-119, (1998).
148. M. Tabrizchi; A. Abedi, *A novel electron source for negative ion mobility spectrometry*, Int. J. Mass Spectrom. **218**: 75-85, (2002).
149. J.I. Baumbach; D. Klockow; M. Kurrat; S.M. Alberti Segundo; O. Soppart, *Verfahren zur Überwachung des Qualitätszustandes des Füllgases Schwefelhexafluorid in gasgefüllten Anlagen*, Patent DE 195 28 290, 1997 (3.8.1995).
150. O. Soppart; J.I. Baumbach; S.M. Alberti; D. Klockow, *Partial Discharge Ion Mobility Spectrometry for Rapid Quality Assessment of SF<sub>6</sub> used in high Voltage Substations*. Field Screening Europe, Karlsruhe, Germany, (1997).
151. O. Soppart, *Einsatz der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie zur Qualitätsbewertung von SF<sub>6</sub> in gasisolierten Schaltanlagen*, Berichte aus der Energietechnik, Universität Dortmund **Dissertation**: 1-112, (1998).
152. P. Pilzecker; J.I. Baumbach, *Partial discharge - IMS indicates remaining decomposition products in gas insulated substations and circuit breakers*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **4 (2)**: 92-95, (2001).
153. I. Dzidic; D.I. Carroll; R.N. Stillwell; E.C. Horning, *Comparison of Positive Ions formed in Nickel-63 and Corona Discharge Ion Sources using Nitrogen, Argon, Isobutane, Ammonia and Nitric Oxide as Reagents in Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry*, Anal. Chem. **48**: 1763-1768, (1976).
154. R.K. Mitchum; W.A. Korfmacher, *Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry*, Anal. Chem. **55**: 1485A-1499A, (1983).
155. R.J. an de Graaf, *Mobility of ions in gases*, Nature **124**: 10-11, (1929).
156. N.E. Bradbury; R.A. Nielsen, *Absolute values of the electron mobility in hydrogen*, Phys. Rev. **49**: 388-393, (1936).
157. J.I. Baumbach; H. Schmidt; M. Teepe; W.J. Kang, *Zentralsymmetrisches Ionentor*, DE 101 552 59 vom 10.11.2001, (2003).
158. O. Soppart; J.I. Baumbach, *Comparison of electric fields within drift tubes for ion mobility spectrometry*, Meas. Sci. Tech. **11**: 1473-1479, (2000).
159. G.A. Eiceman; E.G. Nazarov; J.E. Rodriguez; J.A. Stone, *Analysis of a drift tube at ambient pressure: Models and precise measurements in ion mobility spectrometry*, Rev. Sci. Instrum. **72**: 3610-3621, (2001).
160. J.P. Carrico; D.W. Sickenberger; G.E. Spangler; K.N. Vora, *Simple electrode design for ion mobility spectrometer*, J. Phys. E **16**: 1058-1062, (1983).
161. G.A. Eiceman; V.J. Vandiver; T. Chen; G. Rico-Martinez, *Electrical parameters in drift tubes for ion mobility spectrometry*, Anal. Instrum. **18**: 227-242, (1989).
162. J. Stach; J.I. Baumbach, *Ion Mobility Spectrometry - Basic Elements and Applications*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **5 (1)**: 1-21, (2002).
163. J. Stach, *Ionenmobilitätsspektrometrie - Grundlagen und Applikationen*, Analytiker Taschenbuch: 119-154, Springer-Verlag (1997).
164. A. Good; D.A. Durden; P. Kebarle, *Ion-molecule reactions in pure nitrogen and nitrogen containing traces of water at total pressures 0.5 - 4 torr. Kinetics of clustering reactions forming H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>*, J. Chem. Phys. **52**: 212-221, (1970).



165. A. Good; D.A. Durden; P. Kebarle, *Mechanism and rate constants of ion-molecule reactions leading to formation of  $H^+(H_2O)_n$  in moist oxygen and air*, J. Chem. Phys. **52**: 222-229, (1970).
166. D.I. Carroll; I. Dzidic; R.N. Stillwell; E.C. Horning, *Identification of positive reactant ions observed for nitrogen carrier gas in plasma chromatograph mobility studies*, Anal. Chem. **47**: 1956-1959, (1975).
167. G.A. Eiceman; K. Kelly; E.G. Nazarov, *Nitric Oxide as a Reagent Gas in Ion Mobility Spectrometry*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **5 (1)**: 22-30, (2002).
168. F.W. Karasek, *Plasma chromatography of the polychlorinated biphenyls*, Anal. Chem. **43**: 1982-1986, (1971).
169. G.E. Spangler; C.I. Collins, *Reactant ions in negative ion plasma chromatography*, Anal. Chem. **47**: 393-402, (1975).
170. T.W. Carr, *Negative ions in plasma chromatography-mass spectroscopy*, Anal. Chem. **49**: 828-831, (1977).
171. C.J. Hayhurst; P. Watts; A. Wilders, *Studies on Gas-Phase Negative Ion/Molecule Reactions of Relevance to Ion Mobility Spectrometry - Mass Analysis and Ion Identification of the Negative Reactant Ion Peak in 'Clean' Air*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **121**: 127-139, (1992).
172. S.H. Kim; K.R. Betty; F.W. Karasek, *Plasma chromatography of benzene with mass identified mobility spectra*, Anal. Chem. **50**: 1784-1788, (1978).
173. F.W. Karasek; S.H. Kim; H.H. Hill, Jr., *Mass identified mobility spectra of p-nitrophenol and reactant ions in plasma chromatography*, Anal. Chem. **48**: 1133-1137, (1976).
174. F.W. Karasek; D.M. Kane, *Ionic species of organic compounds observed in mobility spectra by plasma chromatography*, J. Chromatogr. **93**: 129-139, (1974).
175. F.W. Karasek; O.S. Tatone; D.M. Kane, *Study of electron capture behavior of substituted aromatics by plasma chromatography*, Anal. Chem. **45**: 1210-1214, (1973).
176. G.A. Eiceman; D.B. Shoff; C.S. Harden; A.P. Snyder; P.M. Martinez; M.E. Fleischer; M.L. Watkins, *Ion mobility spectrometry of halothane, enflurane, and isoflurane anesthetics in air and respired gases*, Anal. Chem. **61**: 1093-1099, (1989).
177. K.A. Daum; D.A. Atkinson; R.G. Ewing, *Formation of halide reactant ions and effects of excess reagent chemical on the ionization of TNT in ion mobility spectrometry*, Talanta **55**: 491-500, (2001).
178. K.A. Daum; D.A. Atkinson; R.G. Ewing, *The role of oxygen in the formation of TNT product ions in ion mobility spectrometry*, Int. J. Mass Spectrom. **214**: 257-267, (2002).
179. A. K uchler, *Hochspannungstechnik: Grundlagen-Technologie-Anwendungen*; VDI Verlag GmbH: D usseldorf, (1996).
180. E.C. Horning; D.I. Carroll; I. Dzidic; K.D. Haegele; E.C. Horning; R.N. Stillwell, *Atmospheric pressure ionization (API) mass spectrometry. solvent-mediated ionization of samples introduced in solution and in a liquid chromatograph effluent stream*, J. Chromatogr. Sci. **12**: 725-729, (1974).
181. D.I. Carroll; I. Dzidic; K.D. Haegele; E.C. Horning, *Atmospheric pressure ionization mass spectrometry: corona discharge ion source for use in liquid chromatograph-mass spectrometer-computer analytical system*, Anal. Chem. **47**: 2369-2373, (1975).



182. E.C. Huang; T. Wachs; J.J. Conboy; J.D. Henion, *Atmospheric pressure ionization mass spectrometry - detection for separation science*, *Anal. Chem.* **62**: 713A-725A, (1990).
183. G.A. Eiceman; J.H. Kremer; A.P. Snyder; J.K. Tofferi, *Quantitative Assessment of a Corona Discharge Ion Source in Atmospheric Pressure Ionization-Mass Spectrometry for Ambient Air Monitoring*, *Intern. J. Environm. Anal. Chem.* **33**: 161-183, (1988).
184. C.A. Hill; C.L.P. Thomas, *A pulsed corona discharge switchable high resolution ion mobility spectrometer-mass spectrometer*, *Analyst* **128**: 55-60, (2003).
185. J.J. Lowke; R. Morrow, *Theory of Electric Corona Including the Role of Plasma Chemistry*, *Pure Appl. Chem.* **66**: 1287-1294, (1994).
186. J. Skalny, *Mass Spectrometry of low Energy Ions Extracted from Negative Corona Discharge in Air at Medium Pressure*, *Acta Phys.* **XXVIII**: 161-176, (1987).
187. A.J. Bell; S.K. Ross, *Reverse Flow Continuous Corona Discharge Ionisation*, *Int. J. Ion Mobility Spectrom.* **5 (3)**: 95-99, (2002).
188. I.A. Buryakov; E.V. Krylov; E.G. Nazarov; U.K. Rasulev, *A New Method of Separation of Multi-Atomic Ions by Mobility at Atmospheric Pressure Using a High-Frequency Amplitude- Asymmetric Strong Electric Field*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **128**: 143-148, (1993).
189. R. Guevremont; R.W. Purves; D.A. Barnett; L. Ding, *Ion trapping at atmospheric pressure (760 Torr) and room temperature with a high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometer*, *Int. J. Mass Spectrom.* **193**: 45-56, (1999).
190. L.A. Viehland; R. Guevremont; R.W. Purves; D.A. Barnett, *Comparison of high-field ion mobility obtained from drift tubes and a FAIMS apparatus*, *Int. J. Mass Spectrom.* **197**: 123-130, (2000).
191. R.A. Miller; E.G. Nazarov; G.A. Eiceman; A.T. King, *A MEMS radio-frequency ion mobility spectrometer for chemical vapor detection*, *Sens. Actuat. A* **91**: 301-312, (2001).
192. E. Krylov; E.G. Nazarov; R.A. Miller; B. Tadjikov; G.A. Eiceman, *Field Dependence of Mobilities for Gas-Phase-Protonated Monomers and Proton-Bound Dimers of Ketones by Planar Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometer (PFAIMS)*, *J. Phys. Chem. A* **106**: 5437-5444, (2002).
193. H.C. Revercomb; E.A. Mason, *Theory of Plasma Chromatography/Gaseous Electrophoresis - A Review*, *Anal. Chem.* **47**: 970-983, (1975).
194. D.F. Hagen, *Characterization of Isomeric Compounds by gas and plasma chromatography*, *Anal. Chem.* **51**: 870-873, (1979).
195. F.W. Karasek; D.M. Kane, *Plasma chromatography of isomeric halogenated nitrobenzenes*, *Anal. Chem.* **46**: 780-782, (1974).
196. S.C. Henderson; S.J. Valentine; A.E. Counterman; D.E. Clemmer, *ESI/Ion Trap/Ion Mobility/Time-of-Flight Mass Spectrometry for Rapid and Sensitive Analysis of Biomolecular Mixtures*, *Anal. Chem.* **71**: 291-301, (1999).
197. K.J. Gillig; B. Ruotolo; E.G. Stone; D.H. Russell, *Coupling High-Pressure MALDI with Ion Mobility/Orthogonal Time-of-Flight Mass Spectrometry*, *Anal. Chem.* **72**: 3965-3971, (2000).
198. A.E. Counterman; A.E. Hildebrand; C.A. Srebalus Barnes; D.E. Clemmer, *Formation of Peptide Aggregates during ESI: Size, Charge, Composition, and Contributions to Noise*, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **12**: 1020-1035, (2001).

199. Z. Karpas; R.M. Stimac; Z. Rappoport, *Differentiating between large isomers and derivation of structural information by ion mobility spectrometry/mass spectrometry techniques*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **83**: 163-175, (1988).
200. D.C. Parent; M.T. Bowers, *Temperature dependence of ion mobilities: experiment and theory*, Chem. Phys. **60**: 257-275, (1981).
201. Z. Karpas; Z. Berant; O. Shahal, *Effect of temperature on the mobility of ions*, J. Am. Chem. Soc. **111**: 6015-6018, (1989).
202. D. Davis; D. Shoff, *Temperature corrections in ion mobility spectrometers*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **3**: 67, (2000).
203. M. Tabrizchi, *Temperature corrections in the 30-250°C for ion mobility spectrometry*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **4 (2)**: 181-183, (2001).
204. M. Tabrizchi, *Temperature Corrections for Ion Mobility Spectrometry*, Appl. Spectrosc. **55**: 1653-1659, (2001).
205. P. Watts; A. Wilders, *On the Resolution Obtainable in Practical Ion Mobility Systems*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **112**: 179-190, (1992).
206. W.F. Siems; C. Wu; E.E. Tarver; H.H. Hill, Jr., *Measuring the Resolving Power of Ion Mobility Spectrometers*, Anal. Chem. **66**: 4195-4201, (1994).
207. J.I. Baumbach, *Auswertung von Ionenbeweglichkeitsspektren mittels Unterlegung von Gaußkurven; Abschätzung der Ratenkonstanten für die Bildung von Monomeren und Dimeren für DIMP und SIM1*, ZFI-Mitteilungen **154**: 55-73, (1990).
208. M. Linscheid, *Mass Spectrometry*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry **B5**: 515-557, (1994).
209. A.L. Burlingame; R.K. Boyd; S.J. Gaskell, *Mass Spectrometry*, Anal. Chem. **70**: 647R-716R, (1998).
210. S.E. Bell; R.G. Ewing; G.A. Eiceman; Z. Karpas, *Atmospheric pressure chemical ionization of alkanes, alkenes, and cycloalkanes*, J. Am. Soc. Mass Spectrom. **5**: 177-185, (1994).
211. D. Puig; I. Silgoner; M. Grasserbauer; D. Barceló, *Part-per-Trillion Level Determination of Priority Methyl-, Nitro-, and Chlorophenols in River Water Samples by Automated On-Line Liquid/Solid Extraction Followed by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry Using Atmospheric Pressure Chemical Ionization and Ion Spray Interfaces*, Anal. Chem. **69**: 2756-2761, (1997).
212. G. Zehentbauer; T. Krick; G.A. Reineccius, *Use of Humidified Air in Optimizing APCI-MS Response in Breath Analysis*, J. Agric. Food Chem. **48**: 5389-5395, (2000).
213. 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 Spectrom. **13**: 1078-1087, (2002).
214. S. Schmidt; M.F. Appel; R.M. Garnica; R.N. Schindler; T. Benter, *Atmospheric Pressure Laser Ionization. An Analytical Technique for Highly Selective Detection of Ultralow Concentrations in the Gas Phase*, Anal. Chem. **71**: 3721-3729, (1999).
215. D.B. Robb; T. Covey; A.P. Bruins, *Atmospheric Pressure Photoionization: An Ionization Method for Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*, Anal. Chem. **72**: 3653-3659, (2000).
216. Z. Karpas; G.A. Eiceman; C.S. Harden; R.G. Ewing; P.B.W. Smith, *Collision-induced Dissociation Studies of Protonated Alcohol and Alcohol- Water*

- Clusters by Atmospheric Pressure Ionization Tandem Mass Spectrometry. 1-Methanol*, *Organic Mass Spectrom.* **29**: 159-168, (1994).
217. Z. Karpas; G.A. Eiceman; G.J. Ewing; C.S. Harden, *Collision-induced dissociation studies of protonated alcohol and alcohol-water clusters by atmospheric pressure ionization tandem mass spectrometry. Part 2. Ethanol, propanol, butanol*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **133**: 47-58, (1994).
218. C. Wu; W.F. Siems; G.R. Asbury; H.H. Hill, Jr., *Electrospray Ionization High-Resolution Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry*, *Anal. Chem.* **70**: 4929-4938, (1998).
219. G.A. Eiceman; E. Nazarov; R.A. Miller, *A micro-machined ion mobility spectrometer-mass spectrometer*, *Int. J. Ion Mobility Spectrom.* **3**: 15-27, (2000).
220. F. Li; T. Horvath; H. Schmidt; Z. Xie; T. Hoffmann; J.I. Baumbach, *UV-ion mobility spectrometer coupled to mass spectrometer*, *Int. J. Ion Mobility Spectrom.* **4 (2)**: 100-103, (2001).
221. W.E. Steiner; B.H. Clowers; K. Fuhrer; M. Gonin; L.M. Matz; W.F. Siems; A.J. Schultz; H.H. Hill, Jr., *Electrospray ionization with ambient pressure ion mobility separation and mass analysis by orthogonal time-of-flight mass spectrometry*, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15**: 2221-2226, (2001).
222. D.C. Collins; M.L. Lee, *Developments in ion mobility spectrometry-mass spectrometry*, *Anal. Bioanal. Chem.* **372**: 66-73, (2002).
223. B.K. Bluhm; K.J. Gillig; D.H. Russell, *Development of a Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometer-ion mobility spectrometer*, *Rev. Sci. Instrum.* **71**: 4078-4086, (2000).
224. C.K. Yeom; H.K. Kim; J.W. Rhim, *Removal of Trace VOCs from Water through PDMS Membranes and Analysis of their Permeation Behaviors*, *J. Appl. Polymer Sci.* **73**: 601-611, (1999).
225. O. Soppart; J.I. Baumbach, *Comparison of electric fields within drift tubes for ion mobility spectrometry*, *Meas. Sci. Technol.* **11**: 1473-1479, (2000).
226. A.N. Davies; J.I. Baumbach; P. Lampen; H. Schmidt, *Finalisation of a IUPAC/JCAMP-DX data transfer standard for ion mobility spectrometry data*, *Int. J. Ion Mobility Spectrom.* **4 (1)**: 84-108, (2001).
227. J.I. Baumbach; A. Davies; P. Lampen; H. Schmidt, *JCAMP-DX. A Standard Format for the Exchange of Ion Mobility Spectrometry Data*, *Pure Appl. Chem.* **73**: 1765-1782, (2001).
228. F.W. Karasek; D.W. Denney; E.H. DeDecker, *Plasma Chromatography of Normal Alkanes and Its Relationship to Chemical Ionization Mass Spectrometry*, *Anal. Chem.* **46**: 970-973, (1974).
229. A.H. Lawrence; A.A. Nanji, *Ion mobility spectrometry and ion mobility spectrometry/mass spectrometric characterization of dimenhydrinate*, *Biomed. Environ. Mass Spectrom.* **16**: 345-347, (1988).
230. A.R. Morris; A.A. Viggiano; S.T. Arnold; J.F. Paulson, *Chemistry of Atmospheric Ions Reacting with Fully Fluorinated Compounds*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **149/150**: 287-298, (1995).
231. S.M. Spyrou; I. Sauers; L.G. Christophorou, *Electron attachment to the perfluoroalkanes  $n\text{-C}_N\text{F}_{2N+2}$  ( $N=1-6$ ) and  $i\text{-C}_4\text{F}_{10}$* , *J. Chem. Phys.* **78**: 7200-7216, (1983).
232. Z. Xie; S. Sielemann; H. Schmidt; J.I. Baumbach, *A novel method for the detection of MTBE: Ion Mobility Spectrometry coupled to multi capillary column*, *Int. J. Ion Mobility Spectrom.* **4 (1)**: 77-83, (2001).

233. J. Xu; W.B. Whitten; J.M. Ramsey, *Space Charge Effects on Resolution in a Miniature Ion Mobility Spectrometer*, *Anal. Chem.* **72**: 5787-5791, (2000).
234. F.M. Benoit, *Detection of Nitrogen and Sulfur Dioxides in the Atmosphere by Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry*, *Anal. Chem.* **55**: 2097-2099, (1983).
235. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79 ed.; D.R. Lide; CRC Press: Boca Raton, (1998/1999).
236. W. Vautz; S. Sielemann; J.I. Baumbach, *3D Gas flow simulation as a tool for the characterisation and optimisation of ion mobility spectrometers (IMS)*, *Int. J. Ion Mobility Spectrom.* **7**: 18-23, (2004).

## 8 Abkürzungsverzeichnis

AC	Wechselstrom
A/D	Analog/Digital
amu	Atomare Masseneinheit
APCI	Chemische Ionisierung bei Atmosphärendruck ( <u>A</u> tmospheric <u>P</u> ressure <u>C</u> hemical <u>I</u> onization)
API	Ionisierung bei Atmosphärendruck
APIMS	Atmosphärendruck-Ionisierungs-Massenspektrometrie
APPI	Photoionisierung bei Atmosphärendruck
ASCII	American Standard Code for Information Interchange
$\alpha$	${}^4_2\text{He}^{2+}$ -Teilchen
$\alpha$	Korrekturfaktor
$\alpha_a$	Anlagerungskoeffizient
$\alpha_e$	Effektiver Ionisierungskoeffizient
$\alpha_i$	Ionisierungszahl
$\alpha(E/N)$	Alpha-Funktion der feldstärkeabhängigen Beweglichkeit
$\alpha_2, \alpha_4$	Koeffizienten der elektrischen Feldstärke
$\beta$	$\beta$ -Teilchen
$\beta'$	$\beta$ -Teilchen mit reduzierter Energie
$c_0$	Anfangskonzentration der Analyten im Testgas
$c_\infty$	Fiktiver Endwert der Testgaskonzentration
C	Trägergasmolekül
CAD	Stoßunterstützte Ionisierung
CAS	Chemical Abstract System
CEM	Elektronenvervielfacher ( <u>C</u> hannel <u>E</u> lectron Multiplier)
CI	Chemische Ionisierung
CVD	<u>C</u> hemical <u>V</u> apor <u>D</u> eposition
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
e	Elementarladung
$e^-$	Elektron
E	Kinetische Energie
ECD	Elektronenanlagerungsdetektor

$E_d$	Elektrische Feldstärke
EI	Elektronenstoßionisierung
ESI	Elektrospray- Ionisierung
F	Faraday-Konstante
Fa.	Firma
FAB	Fast-Atom-Bombardment
FAIMS	Field Asymmetric Waveform IMS
FCK	Fluorchlorkohlenstoffe
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FD	Feld-Desorption
FI	Feld-Ionisierung
FKW	Fluorkohlenwasserstoffe
FP	Faraday-Platte
FT-ICR-MS	Fourier-Transform-Ionen-Cyclotron Resonanz Massenspektrometer
FWHM	Full Width at Half Maximum
GC	Gas-Chromatographie
GC-ECD	Gas-Chromatograph mit Elektronenanlagerungsdetektor
GC-MS	Gas-Chromatograph mit massenselektivem Detektor
GWP	Globales Erwärmungspotential
$\gamma$	Rückwirkungskoeffizient
H1, H2	Bezeichnung eines Hauptpeaks der Nummer 1 bzw. 2
$\eta$	Homogenitätsgrad
$\eta_G$	Grenzhomogenitätsgrad
I	Intensität
i.D.	Innerer Durchmesser
IE	Ionisierungsenergie
IMS	Ionenbeweglichkeitsspektrometer
IN	Interface-Platte
IR	Infrarot
ISAS	Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektrometrie
IT	Ionenfalle (Ion Trap)
JCAMP-DX	<u>J</u> oint <u>C</u> ommittee on <u>A</u> tomic and <u>M</u> olecular <u>P</u> hysical <u>D</u> ata <u>E</u> xchange

$k$	Geschwindigkeitskonstante
$k_B$	Boltzmannkonstante
$k_R$	Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination
$k_T$	Townsendkoeffizient
$K$	Beweglichkeit der Ionen
$K_0$	Reduzierte Beweglichkeit der Ionen
$l_d$	Länge der Driftstrecke der Ionenbeweglichkeitsspektrometer
$L$	Länge des Ionisationsraumes der Ionenbeweglichkeitsspektrometer
LC	Flüssigkeits-Chromatographie
L7	Abschirmlinse
L9	Ausgangslinse
$m$	Masse der Ionen
$M$	Masse der neutralen Moleküle
$M$	Analytmolekül
$M$	Molmasse
$M^+$	Molekül-Kation
$M^-$	Molekül-Anion
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization
MCC	Multi-Kapillarsäule
MS	Massenspektrometer
MU	Elektronenvervielfacher
MX	Molekül-Halogen-Addukt
$\mu$	Reduzierte Masse
$n$	Hydratisierungsgrad
n. b.	Nicht berechnet
$N$	Teilchenzahldichte
N1, N2	Bezeichnung eines Nebenpeaks der Nummer 1 bzw. 2
$N_i$	Zahl der positiven Ionen
$N_0$	Standardteilchenzahldichte
$N_L$	Loschmidt-Zahl
$^{63}\text{Ni-IMS}$	Ionenbeweglichkeitsspektrometer mit $^{63}\text{Ni}$ radioaktiver Strahlungsquelle
NMSU	New Mexiko State University

OR	Öffnungslinse
$\omega$	Frequenz
$\Omega_d$	Stoßquerschnitt
$p$	Druck
$p_0$	Standarddruck 101,3 kPa
p. a.	Pro analysis
puriss.	Purissimum
PAH	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PDMS	Polydimethylsiloxan
PFA	Perfluoralkane
PFK	Perfluorkohlenstoff
PI	Photoionisierung
PI-IMS	Ionenbeweglichkeitsspektrometer mit Photoionierungsquelle
PID	Photoionisationsdetektor
PTFE	Polytetrafluorethen
$q$	Ladung des Ions
Q0, Q1, Q2, Q3	Quadrupol 0 – 3
$r_{ion}$	Radius des Ions
$r_{Gas}$	Radius des neutralen Gasteilchens
R	Ideale Gaskonstante
RAM	Schreib - Lesespeicher ( <u>R</u> andom <u>A</u> ccess <u>M</u> emory)
RF	Radiofrequenz
RIP	Reaktant-Ionen-Peak
R0	Q0 AC-Stäbe
R1	Q1 Massenfilter
R2	Q2 RF-Stäbe
R3	Q3 Massenfilter
$\rho$	Dichte
SPME	Festphasenmikroextraktion ( <u>S</u> olid <u>P</u> hase <u>M</u> icro <u>E</u> xtraction)
$t$	Zeit
$t_d$	Driftzeit der Ionen
$\Delta t_d$	Driftzeitunterschied
$\Delta t_i^2$	Beitrag der Komponente i zur Peakbreite
$t_R$	Retentionszeit



$t_w$	Breite des Peaks bei halber Höhe
$T$	Temperatur
$T_{eff}$	effektive Temperatur
$T_0$	Standardtemperatur 273 K
Td	Townsend
TE	Teilentladung
TE-IMS	Ionenbeweglichkeitsspektrometer mit Teilentladungsionisierung
U	Spannung
$U_d$	Durchschlagsspannung
$U_e$	Einsatzspannung der Teilentladung
$U_z$	Zündspannung
UV	Ultraviolett
UV-IMS	Mit UV-Lampe ausgestattetes Ionenbeweglichkeitsspektrometer
$v_d$	Driftgeschwindigkeit der Ionen
V1, V2	Ventil 1, Ventil 2
VUV	Vakuum-UV
$w$	Basisbreite eines Peaks
w. E.	Willkürliche Einheit
$X^-$	Halogenid-Anionen
$z$	Zahl der Elementarladungen des Ions
z. A.	Zur Analyse

## Publikationsliste

*Schmidt, H.; Baumbach, J.I.; Klockow, D.:*

**Detection of perfluorocarbons using ion mobility spectrometry**

Anal. Chim. Acta 484 (1) (2003) 63-74

*Baumbach, J.I.; Sielemann, S.; Xie, Z.; Schmidt, H.:*

**Detection of the gasoline components MTBE, Benzene, Toluene and m-Xylene using ion mobility spectrometers with radioactive and UV-ionization source**

Anal. Chem. 75(6) (2003) 1483-1490

*Baumbach, J.I.; Schmidt, H.; Sielemann, S.; Pilzecker, P.:*

**Ion Mobility Spectrometry: A Novel Technology for Process Analysis**

J. Proc. Anal. Chem. 8 (2) (2004) 1-20

*Xie, Z.; Sielemann, S.; Schmidt, H.; Li, F.; Baumbach, J.I.:*

**Determination of acetone, 2-butanone, diethyl ketone and BTX using HSCC-UV-IMS**

Anal. Bioanal. Chem. 372 (2002): 606-610

*Davies, A.N.; Lampen, P.; Schmidt, H.; Baumbach, J.I.:*

**Reporting Ion Mobility Spectrometry Data and the IUPAC/JCAMP-DX International Data Standard**

Int. J. Ion Mobility Spectrom. 5 (1) (2002) 47-50

*Li, F.; Xie, Z.; Schmidt, H.; Sielemann, S.; Baumbach, J.I.:*

**Ion mobility spectrometer for online monitoring of trace compounds**

Spectrochim. Acta B 57 (10) (2002) 1563-1574

*Li, F.; Horvath, T.; Schmidt, H.; Sielemann, S.; Baumbach, J.I.:*

**The interface between a mobility spectrometer and a time-of-flight mass spectrometer: concept and first results**

Int. J. Ion Mobility Spectrom. 5 (3) (2002) 149-154

*Sielemann, S.; Baumbach, J.I.; Schmidt, H.:*

**IMS with non radioactive ionization sources suitable to detect chemical warfare agent simulation substances**

Int. J. Ion Mobility Spectrom. 5 (3) (2002) 143-148

*Li, F.; Xie, Z.; Schmidt, H.; Sielemann, S.; Baumbach, J.I.:*

**Ion Mobility Spectrometer (IMS): A novel online monitor of trace volatile organic compounds**

Spectroscopy and Spectral Analysis (China) 22 (2002) 1025-1029

*Sielemann, S.; Baumbach, J.I.; Schmidt, H.; Pilzecker, P.:*

**Detection of alcohols using UV - Ion mobility spectrometers**

Anal. Chim. Acta 431 (2001) 293-301

*Xie, Z.; Sielemann, S.; Schmidt, H.; Baumbach, J.I.:*  
**A novel method for the detection of MTBE: Ion Mobility Spectrometry coupled to multi capillary column**  
Int. J. Ion Mobility Spectrom. 4 (1) (2001) 77-83

*Davies, A.N.; Baumbach, J.I.; Lampen, P.; Schmidt, H.:*  
**Finalisation of a IUPAC/JCAMP-DX data transfer standard for ion mobility spectrometry data**  
Int. J. Ion Mobility Spectrom. 4 (1) (2001) 84-108

*Schmidt, H.; Baumbach, J.I.; Sielemann, S.; Wember, M.; Klockow, D.:*  
**Is Partial Discharge Ion Mobility Spectrometry an Effective Tool for the Sensitive Determination of Halogenated Hydrocarbons?**  
Int. J. Ion Mobility Spectrom. 4 (2) (2001) 39-42

*Sielemann, S.; Xie, Z.; Schmidt, H.; Baumbach, J.I.:*  
**Determination of MTBE next to Benzene, Toluene and Xylene within 90 s using GC/IMS with Multi-Capillary Column**  
Int. J. Ion Mobility Spectrom. 4 (2) (2001) 69-73

*Sielemann, S.; Li, F.; Schmidt, H.; Baumbach, J.I.:*  
**Ion Mobility Spectrometer with UV-Ionization Source for the Determination of Chemical Warfare Agent Simulants**  
Int. J. Ion Mobility Spectrom. 4 (2) (2001) 81-84

*Xie, Zh. Y.; Ruzsanyi, V.; Sielemann, S.; Schmidt, H.; Baumbach, J.I.:*  
**Determination of Pentane, Isoprene and Acetone Using HSCC-UV-MS**  
Int. J. Ion Mobility Spectrom. 4 (2) (2001) 88-91

*Li, F.; Horvath, T.; Schmidt, H.; Xie, Z.; Hoffmann, T.; Baumbach, J.I.:*  
**UV-Ion Mobility Spectrometer Coupled to Mass Spectrometer**  
Int. J. Ion Mobility Spectrometry 4 (2) (2001) 100-103

*Kang, W.J.; Teepe, A.; Neyer, A.; Baumbach, J.I.; Schmidt, H.; Sielemann, S.:*  
**Miniaturized Ion Mobility Spectrometer ( $\mu$ IMS) with UV-Lamp as a Photoionization Source**  
Int. J. Ion Mobility Spectrom. 4 (2) (2001) 108-111

*Li, F.; Sielemann, S.; Schmidt, H.; Baumbach, J.I.:*  
**A novel ionization source for ion mobility spectrometer: Flashlamp IMS**  
Int. J. Ion Mobility Spectrom. 4 (2) (2001) 132-135

*Teepe, M.; Kang, W.J.; Neyer, A.; Baumbach, J.I.; Schmidt, H.:*  
**Miniaturized  $^{63}\text{Ni}$  Ion Mobility Spectrometer**  
Int. J. Ion Mobility Spectrom. 4 (2) (2001) 175-178

*Baumbach, J.I.; Davies, A.N.; Lampen, P.; Schmidt, H.:*  
**JCAMP-DX - A standard format for the exchange of ion mobility spectrometry data (IUPAC Recommendations 2001)**  
Pure + Appl. Chem. 73 (11) (2001) 1765-1782

*Sielemann, S.; Baumbach, J.I.; Schmidt, H.; Pilzecker, P.:*

**Quantitative Analysis of Benzene, Toluene, and m-Xylene with the Use of a UV-Ion Mobility Spectrometer**

Field Anal. Chem. Tech. 4 (4) (2000) 157-169

*Schmidt, H.; Baumbach, J.I.; Pilzecker, P.; Klockow, D.:*

**Detection of chlorinated and fluorinated substances using partial discharge ion mobility spectrometry**

Int. J. Ion Mobility Spectrom. 3 (1) (2000) 8-14

## Lebenslauf

*Name* Hartwig Schmidt  
*Geburtstag* 03.10.1970  
*Geburtsort* Hüttental  
*Familienstand* ledig  
*Staatsangehörigkeit* deutsch

*Schulbildung* 1977 - 1990 Grundschule und Gymnasium mit Abitur in Iserlohn

*Zivildienst* 1990 - 1991 Johanniter Unfallhilfe e.V. Lüdenscheid / Iserlohn

*Studium* 1991 - 1996 Studium der Chemie an der Universität Dortmund

1996 - 1997 Diplomarbeit (Arbeitskreis Analytische Chemie, Universität Dortmund, Herr Prof. Dr. Broekaert, und Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund, Herr Dr. Leis)

1997 Abschluß des Studiums als Dipl.-Chemiker

1997 - 1999 Studium der Analytik und Spektroskopie an der Universität Leipzig

1999 Abschluß des Studiums als Fachchemiker für Analytik und Spektroskopie

*Dissertation* 1997 - 2003 Dissertation am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund, bei Herrn Prof. Dr. Klockow

*Forschungsaufenthalte* 1995 Universitaire Instelling Antwerpen (UIA), Belgien, bei Herrn Prof. Dr. van Espen

2001, seit 2003 New Mexico State University (NMSU), Las Cruces, NM, USA, bei Herrn Prof. Dr. Eiceman

