

### 3.4 Anwendungen der IMS

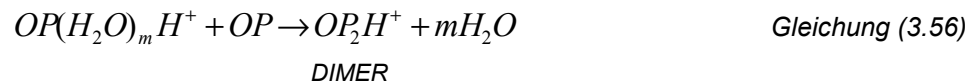
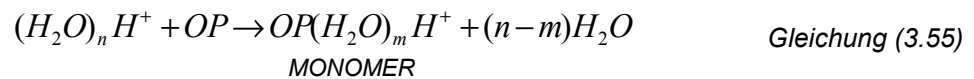
Im folgenden Kapitel soll ein kurzer Überblick über die wichtigsten Einsatzfelder der IMS seit der Verfügbarkeit kommerzieller Geräte gegeben werden.

Das Haupteinsatzgebiet der IMS liegt seit der Einführung Ende der 60er in der Detektion von Sprengstoffen, dem Nachweis von Drogen sowie dem Aufspüren chemischer Kampfstoffe im militärischen Bereich.

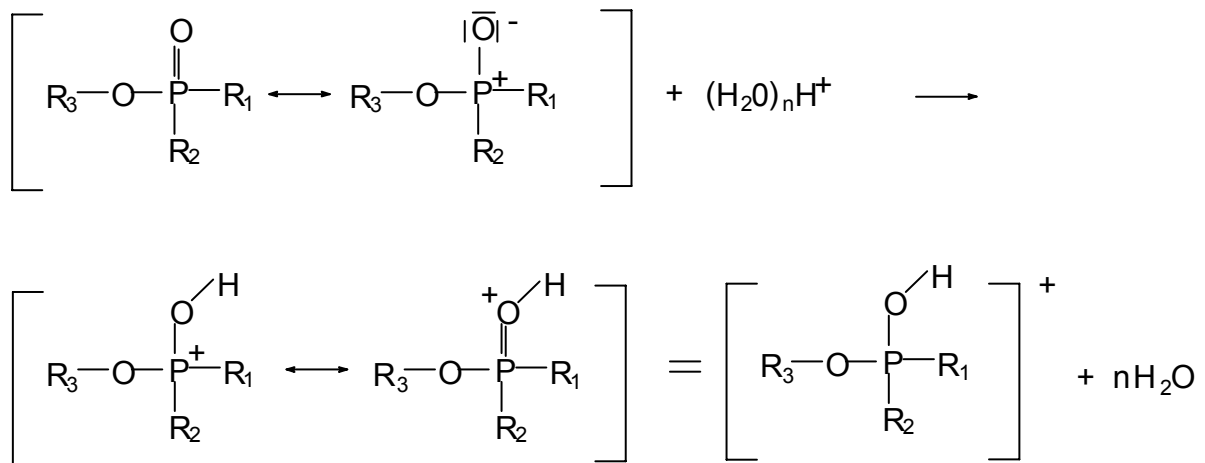
Seit Mitte der 80er Jahre sind die Anwendungen jedoch auch im zivilen Bereich stetig erweitert worden. Durch die hohe Flexibilität der Technologie stehen hier spezielle analytische Problemlösungen im Vordergrund.

#### 3.4.1 Chemische Kampfstoffe

Mit der Entwicklung der IMS-Technologie erkannte man bereits die hohen Empfindlichkeiten der Geräte gegenüber organischen Phosphorverbindungen <sup>[112-115]</sup>. Typische Vertreter der als Nervengift wirkenden Kampfstoffe sind Tabun, Sarin, Soman und VX. Die hohen Empfindlichkeiten der Spektrometer beruhen auf den hohen Protonenaffinitäten dieser Substanzen, wodurch die Bildung der Produktionen durch Protonentransfer-Reaktionen nach den Gleichungen (3.55) und (3.56) mit hoher Wahrscheinlichkeit erfolgt.



Hierin bedeutet OP die organische Phosphorverbindung. Der Mechanismus des Protonentransfers basiert auf der hoch reaktiven Phosphorylgruppe und kann für die oben genannten Nervengifte allgemein nach Gleichung (3.57) formuliert werden:



Gleichung (3.57)

Das Aufspüren der Kampfstoffe auf Übungsplätzen und ehemaligen Einsatzgebieten spielt besonders im Altlastbereich eine große Rolle. Allerdings kann der Nachweis durch verschiedene interferierende Substanzen wie Diesel- und Benzinkraftstoffe oder Öle erschwert werden. Durch Verwendung von Aceton als Reaktantgas kann die Empfindlichkeit und die Selektivität um ein Vielfaches gesteigert werden. Die Bildung von Aceton-Monomeren und Dimeren unterdrückt Interferenzreaktionen von Substanzen, deren Protonenaffinitäten größer sind als die vom Wasser. Die Nachweisgrenzen für diese Nervengase werden in der Literatur mit 2-5 ppb<sub>v</sub> angegeben [20, 116].

Die Haut-(S-Lost, N-Lost, Lewisit), Blut- und Lungenkampfstoffe wie Phosgen oder Blausäure verfügen über eine hohe Elektronenaffinität und werden im negativen Mode empfindlich detektiert. Auch hier liegen die Nachweisgrenzen im unteren ppb<sub>v</sub>-Bereich. Tabelle 3.1 zeigt typische Produkt-Ionen ausgewählter Kampfstoffe mit den zugehörigen K<sub>0</sub>-Werten unter Verwendung von Luft als Reaktantgas.

**Tabelle 3.1** Nachweisgrenzen ausgewählter Kampfstoffe und deren K<sub>0</sub>-Werte für die aufgeführten Produkt-Ionen.

Verbindung	Produkt-Ionen	K <sub>0</sub> /cm <sup>2</sup> /Vs	NWG/ppb <sub>v</sub>	Literatur
Sarin (GB)	MH <sup>+</sup> /M(H <sub>2</sub> O)H <sup>+</sup>	2.06/1.40	2 <sup>[c,d]</sup>	[112], [116]
	M(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	1.71		[117]
Tabun (GA)	MH <sup>+</sup> /M(H <sub>2</sub> O)H <sup>+</sup>	1.82/1.73	1 <sup>[c,d]</sup>	[112], [116]
	M(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	1.63		
Soman (GD)	MH <sup>+</sup> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /MH <sup>+</sup> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.06/1.92		[112]
	MH <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub>	1.76		
	MH <sup>+</sup>	1.65		
VX	MH <sup>+</sup>	1.30		[112]
Parathion	NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH <sup>+</sup> /MH <sup>+</sup>	1.78/1.27		[112]
	M(H <sub>2</sub> O)H <sup>+</sup>	1.22		
Phosgen	Cl <sup>-</sup> /(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup>	2.77/2.37	<50 <sup>[c,d]</sup>	[116]
Blausäure	(H <sub>2</sub> O)OCN <sup>-</sup>	2.50	<10 <sup>[c]</sup> 100 <sup>[d]</sup>	[116]
S-Lost	M(O <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	1.56/2.71	1 <sup>[c,d]</sup>	[116], [117]
	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup>	2.37		

<sup>[c]</sup> 0% rel. Feuchte <sup>[d]</sup> 80% rel. Feuchte

Der große Vorteil der Detektion von Kampfstoffen mittels IMS liegt neben den niedrigen Nachweisgrenzen besonders in den kurzen Ansprechzeiten der Geräte. Diese sind allerdings auch konzentrationsabhängig.

Während Konzentrationen an der Nachweisgrenze nach ca. 1 Minute angezeigt werden, können hohe Konzentrationen bereits nach wenigen Sekunden detektiert werden. Geräte, die speziell für den Nachweis der chemischen Kampfstoffe eingesetzt werden, arbeiten hauptsächlich im bipolaren Meßbetrieb, so daß eine quasi kontinuierliche Detektion der verschiedenen Gruppen erfolgen kann. Durch zuvor angelegte Spektrenbibliotheken kann eine automatische Alarmierung erfolgen. In der Vernichtungsanlage für sogenannte Kampfstoffaltfunde in Munster (Oertze) werden die IMS-Geräte auch hauptsächlich zum Personenschutz eingesetzt.

### 3.4.2 Sprengstoffe

Hohe Anforderungen zur Detektion von Sprengstoffen werden an die Nachweisgrenzen gestellt. Während quantitative Messungen im Hintergrund stehen, muß jedoch ein sicherer „Ja/Nein“-Response mit einer sehr geringen falsch-positiv- und einer noch geringeren falsch-negativ-Rate innerhalb weniger Sekunden erfolgen. Aufgrund der kleinen Gerätedimensionen und des geringen apparativen Aufwands werden IMS-Spektrometer häufig in Sicherheitsbereichen von Flughäfen direkt in die Kontrollgänge eingebaut. Während Koffer und andere Gepäckstücke sowohl durch auf Röntgenstrahlung basierende Methoden als auch durch IMS-Messungen überprüft werden, müssen Personen ausschließlich mit Hilfe von empfindlichen Gasspürgeräten kontrolliert werden. Hierbei kommen speziell konfigurierte IMS-Geräte zum Einsatz <sup>[118]</sup>. Aufgrund der geringen Dampfdrücke der Substanzen müssen mit Ausnahme von TNT allerdings zeitaufwendigere Anreicherungstechniken in Kauf genommen werden.

Das sehr gute Nachweisvermögen der IMS für viele Sprengstoffe wurde ebenso wie für chemische Kampfstoffe mit der Entwicklung der IMS-Technologie Anfang der 70 ziger Jahre gefunden. Seitdem gibt es zahlreiche vergleichende Untersuchungen unterschiedlicher IMS-Geräte. Die meisten Untersuchungen erfolgten mit Hilfe von Partikelsammlern und der anschließenden thermischen Desorption oder der Laserdesorption. Über Nachweisgrenzen bis in den unteren Picogramm-Bereich wurde berichtet <sup>[55]</sup>. Typische Peaks werden durch deprotonierte Substanzen  $(M-H)^-$ , durch Cluster-Ionen des Typs  $(M \cdot NO_3)^-$  und  $(M \cdot M)^-$  sowie bei Verwendung von Cl-haltigen Reaktantgasen auch  $(M \cdot Cl)^-$  gebildet.

Tabelle 3.2 gibt einige relevante Sprengstoffe und deren Identifizierung anhand ihrer  $K_0$ -Werte wieder.

**Tabelle 3.2** Nachweisgrenzen ausgewählter Sprengstoffe und deren  $K_0$ -Werte für die aufgeführten Produkt-Ionen.

Verbindung	Produkt-Ionen	$K_0/\text{cm}^2/\text{Vs}$	NWG/pg	Literatur
Nitroglycerin (NG)	$(\text{M-H})^-/(\text{M}\cdot\text{Cl})^-$ $\text{M}\cdot(\text{NO}_3)^-$	1,45/1,34 1,28	--/50 200	
Mononitrotoluen (MNT)				[119], [120]
Dinitrotoluen (DNT)	$(\text{M-H})^-$	1,57	200	
Trinitrotoluen (TNT)	$(\text{M-H})^-$	1,45	200	[56], [121]
Cyclotrimethylen- trinitramin (Hexogen, RDX)	$(\text{M}\cdot\text{Cl})^-/\text{M}\cdot(\text{NO}_3)$	1,39/1,32	200/200	[121], [122]
Pentaerythritetranitrat (PETN)	$(\text{M-H})^-/(\text{M}\cdot\text{Cl})^-$ $\text{M}\cdot(\text{NO}_3)^-$	1,21/1,15 1,10	80/200 1000	[121], [122]
Ethylendiglycoldinitrat (EGDN)	$(\text{M}\cdot\text{Cl})^-$	1,66	120	[123]

### 3.4.3 Drogen

Bereits 1976 berichteten Karasek et. al. über die Detektion von Cocain und Heroin mittels IMS/MS-Untersuchungen in Stickstoff. Dabei gelang es ihnen die spezifischen Molekülionen  $(\text{M})^+$ ,  $(\text{M}\cdot\text{H}_2)^+$  und  $(\text{M}\cdot\text{CH}_3\text{CO}_2)^+$  für Heroin sowie  $(\text{M})^+$ ,  $(\text{M}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)^+$  und  $(\text{M}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3\text{CO}_2)^+$  für Cocain nachzuweisen. Der Nachweis erfolgte durch thermische Desorption zwischen 150° und 200°C mit Hilfe eines Platindrahtes. Die thermische Desorption spielt auch für fast alle anderen Drogen aufgrund der relativ niedrigen Dampfdrücke eine entscheidende Rolle.

Itahkissios<sup>[124]</sup> veröffentlichte 1980 Ionenmobilitätsspektren von acht verschiedenen Barbituraten im positiven und negativen Mode.

Aus der Gruppe der Psychopharmaka untersuchte Lawrence<sup>[125]</sup> eine Reihe von Benzodiazepinen und wies bestimmte Molekülionen mit Hilfe der IMS/MS-Kombination nach. Dabei bildeten sich in den meisten Fällen die Ionen  $(\text{M})^+$  und  $(\text{MH})^+$ .

Neben den natürlichen Drogen wie Heroin und Cocain werden auch synthetische Drogen in der Gerichtsmedizin mittels IMS analysiert<sup>[126]</sup>. Keller identifizierte die sogenannten Designer Drogen 3,4-Methylenedioxyethylamphetamin (MDEA) und 3,4-Methylenedioxyethylamphetamin (MDMA) aus der Gruppe der Amphetamine im menschlichen Haar<sup>[127]</sup>.

Im allgemeinen ist der Nachweis von Drogen sehr zuverlässig und wird nur durch wenige Substanzen gestört <sup>[128]</sup>. Für die Messung von Spuren der Drogen sind spezielle IMS-Systeme entwickelt worden, die auf der thermischen Desorption der Komponenten von Partikelfiltern beruhen <sup>[129]</sup>.

Eine gute Zusammenfassung und einen ausführlichen Überblick über den Nachweis natürlicher und synthetischer Drogen mittels IMS geben Eiceman und Karpas <sup>[22]</sup>.

#### **3.4.4 Anwendungen in der Industrie und Umweltanalytik**

Die Anwendungen der IMS in der Industrie und Umweltanalytik sind breit gefächert. Besonders in der Industrie stehen Einzelanwendungen und spezielle Analysenprobleme im Vordergrund. Um einen kurzen Überblick zu erhalten, kann man die Geräte in stationäre und handgehaltene Spektrometer einteilen. Während die stationären Detektoren besonders in der Prozeßanalytik zur kontinuierlichen Überwachung an festen Orten eingesetzt werden, dienen die handgehaltenen Spektrometer zur Erfassung der flächenmäßigen Ausbreitung bestimmter Luftinhaltsstoffe und können aufgrund ihrer Mobilität an unterschiedlichen Meßstellen für einen kurzen Zeitraum eingesetzt werden. Somit sind die festinstallierten Geräte überwiegend zur Erfassung von Konzentrations-Zeit-Profilen geeignet, während die mobilen Geräte sehr hilfreich zur Aufnahme von ortsabhängigen Konzentrationen sein können.

Aufgrund der Vielzahl von Anwendungen können hier nur einige exemplarisch erwähnt werden, und es muß auf die ausführlichere Literatur verwiesen werden <sup>[22, 130]</sup>.

Von besonderer Bedeutung für die Anwendungen in der Industrie, der Prozeßanalytik sowie der Detektion von Einzelsubstanzen im Umweltbereich, ist die sorgfältige Ausarbeitung des Analysenplanes. Zur gründlichen Anpassung an das Analysenproblem müssen nicht nur gerätespezifische Parameter berücksichtigt werden, sondern auch intensive Vorarbeiten im Labor erfolgen. Hierzu zählen unter anderem die Aufnahmen von Kalibrationskurven bei unterschiedlichen Feuchtegehalten der Prozeßströme, die Erkennung möglicher Störsubstanzen sowie die Wahl des geeigneten Reaktantgases zur Unterdrückung von chemischen Interferenzen. Weiterhin müssen Vorkehrungen getroffen werden, die die Geräte speziell beim Einsatz von kontinuierlichen Langzeitmessungen vor Überladungen schützen. Eventuelle Reinigungsprozesse müssen automatisch erfolgen, so daß ein weitgehend wartungsfreier Betrieb über einen längeren Zeitraum möglich ist.

Ein klassisches Beispiel für eine Prozeßüberwachung in der Halbleiter-Industrie ist das Monitoring von Ätzgasen, die Detektion von organischen Oberflächenverunreinigungen auf Siliciumwafern <sup>[131-133]</sup> sowie Untersuchungen zur Ausgasung flüchtiger Komponenten aus elektronischen Bauteilen <sup>[134]</sup>.

Zur Raumüberwachung für Anästhetika in Operationsräumen setzten Eiceman et al. die Ionenmobilitätsspektrometrie ein und untersuchten die APCI-Verhältnisse der gebräuchlichen Inhalationsnarkotika Halothan, Enfluran und Isofluran mit Hilfe der IMS/MS-Kopplung <sup>[58]</sup>.

Im Bereich der Arbeitsplatzüberwachung in der Industrie sind das Monitoring von 2,4,- und 2,6-TDI, <sup>[135]</sup> Nicotin <sup>[136]</sup> und Brom <sup>[137]</sup> typische Beispiele.

In der Lebensmittelindustrie wurden bestimmte Bakterien anhand spezifischer Stoffwechselprodukte nachgewiesen <sup>[138]</sup>. Um die Produktion von flüchtigen Metaboliten zu induzieren, wurden tierischen Lebensmittelprodukten verschiedene biochemische Substrate zugesetzt. Durch den Metabolismus entstehen dabei mit dem IMS empfindlich detektierbare Substanzen wie o-Nitrophenol oder Ammoniak.

Anhand der Identifizierung von 1,5-Diaminopentan (Cadaverin), welches durch bakterielle Decarboxylierung von L-Lysin entsteht, zeigten Snyder et al. <sup>[139]</sup> einen Unterschied in der Gasphasenzusammensetzung von frischem und länger gelagertem Fisch. Cadaverin konnte am vierten Tag der Lagerung neben anderen flüchtigen Aminen mit Hilfe eines handgehaltenen GC/IMS-Systems innerhalb weniger Sekunden nachgewiesen werden.

Kotiaho et. al. <sup>[140]</sup> verfolgten mit Hilfe von Online-Messungen die Konzentration an Ethanol in Bier während des Herstellungsprozesses. Es gelang ihnen die Konzentration durch Vergleichsmessungen bis auf 0,05% genau zu ermitteln.

Leasure und Eiceman berichteten über den Einsatz der IMS in der Raumfahrttechnologie zur Überwachung der Raketentreibstoffe Hydrazin und Methylhydrazin. Der Dynamikbereich liegt dabei zwischen 10 ppbv und 1 ppmv <sup>[141]</sup>.

Im Umweltbereich sind Polychlorierte Biphenyle (PCB), Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Dioxine mit unterschiedlichen IMS-Geräten untersucht worden <sup>[122, 142]</sup>. Bereits 1971 identifizierte Karasek <sup>[143, 144]</sup> die positiven und negativen Ionen ( $(C_{12}H_{10-x}Cl_x)(H_2O)H^+$  bzw.  $(C_{12}H_{10-x}Cl_x)^-$ ) von PCBs. In quantitativen Untersuchungen wurden Nachweisgrenzen von < 5 ng angegeben.

Das Monitoring von Fluorwasserstoff mittels IMS wird besonders in Bereichen eingesetzt, in denen es als Nebenprodukt bei der Fluorierung verschiedener Ausgangsprodukte entsteht. Um eine höhere Auflösung und Empfindlichkeit zu erreichen wird oftmals Methylsalicylat als Reaktionsgas eingesetzt <sup>[145, 146]</sup>.

Lawrence et al. <sup>[147]</sup> gelang es verschiedene Holzsorten anhand von Ionenmobilitätsspektren zu identifizieren. Die Analysenzeiten betragen dabei 5 - 10 Sekunden.

Zur Bestimmung von Holzschutzmitteln in Alt- und Gebrauchthölzern wurden handgehaltene Spektrometer mit unterschiedlichen Probenzufuhrsystemen erfolgreich eingesetzt <sup>[148, 149]</sup>. Dabei konnten u.a die umweltrelevanten Verbindungen Pentachlorphenol (PCP) und Lindan (HCH) im unteren ppb<sub>v</sub>-Bereich sicher nachgewiesen werden.

In der Tabelle 3.3 sind einige Verbindungen und Substanzklassen aus dem Industrie- und Umweltbereich aufgeführt, die mit der Ionenmobilitätsspektrometrie nachgewiesen worden sind.

**Tabelle 3.3** Übersicht über Verbindungen/Verbindungsklassen, die im Industrie- und Umweltbereich mittels IMS mit  $\beta$ -Ionisation nachgewiesen wurden <sup>[20, 22, 130]</sup>.

Verbindung	Bestimmungsgrenze/ppb <sub>v</sub>	Verbindungsklassen	Bestimmungsgrenze/ppb <sub>v</sub>
Cl <sub>2</sub>	100	Alkohole	100
Br <sub>2</sub>	100 <sup>[137], [150]</sup>	aliphatische Amine	5 <sup>[151]</sup>
J <sub>2</sub>	5	aromatische Amine	5 <sup>[151]</sup>
HF	100 <sup>[145], [146]</sup>	Ether	100
HCl	100 <sup>[152]</sup>	Ester	10
HJ	100	Ketone	10
HCN	100 <sup>[116]</sup>	Phenole	100
COCl <sub>2</sub>	100 <sup>[116]</sup>	chlorierte Aromaten	100
SO <sub>2</sub>	100 <sup>[152]</sup>	polychlorierte Biphenyle	100 <sup>[142], [143], [144]</sup>
NO <sub>2</sub>	100 <sup>[152]</sup>	Chlorkohlenwasserstoffe	500
HNO <sub>3</sub>	100	Furane	100
NH <sub>3</sub>	100		
NH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	10 <sup>[141]</sup>	trockene Ätze	100
H <sub>2</sub> S	1000 <sup>[152]</sup>		
CH <sub>3</sub> CN	10	PAK	<sup>[122], [153]</sup>
CH <sub>3</sub> -CHO	100	Dioxine	<sup>[122]</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub>	5 <sup>[153]</sup>	Phthalate	<sup>[122]</sup>
PCI <sub>3</sub>	100		
NF <sub>3</sub>	100		
Cyclohexanon	10		
Nitrobenzen	5		
Toluendiisocyanat	5 <sup>[135]</sup>		
Vinylacetat	100		

### 3.5 Analytische Kriterien der Ionenmobilitätsspektrometrie

#### 3.5.1 Selektivität

Die direkte Analyse eines Vielstoffgemisches führt bei allen IMS-Geräten zu einem komplexen Spektrum, dessen qualitative und quantitative Auswertung sehr schwierig ist. Die Bildung der komplexen und unstrukturierten Spektren liegt in der Tatsache begründet, daß die Zahl möglicher Reaktionen im Reaktionsraum des Spektrometers sehr hoch wird. Die Ionisierung von Stoffgemischen ist als eine Folge von Konkurrenzreaktionen zu betrachten, die durch die Protonen- bzw. Elektronenaffinitäten der Einzelkomponenten gesteuert wird. Reaktionen der Probenmoleküle untereinander sowie unterschiedliche Konzentrationen haben einen weiteren Einfluß auf die Vielzahl möglicher Reaktionen. Auch die Dimensionierung der Meßröhre, die in der Regel nur 5 bis 10 cm lang ist, läßt keine zuverlässige Trennung und Identifizierung von Einzelkomponenten eines Vielstoffgemisches zu. Für diese Probleme bieten sich folgende Lösungsmöglichkeiten an:

1. Wahl einer selektiven Ionisationsquelle
2. Kombination mit einer chromatographischen Vortrennung
3. Standard-Additions-Methoden
4. Wahl eines geeigneten Reaktant-Gases

Auf die Möglichkeiten einer selektiven Ionisation mittels Laser oder UV-Lampen ist bereits in Kapitel 3.2.2. hingewiesen worden. Die Kombination der Gaschromatographie mit der Ionenmobilitätsspektrometrie ist im Laufe der Entwicklung zu einem entscheidenden Kriterium für die Leistungsfähigkeit der IMS in der analytischen Chemie geworden. Sie ist unter den Kopplungsmethoden in Kapitel 3.3 beschrieben.

Standard-Additions-Methoden, wie sie von anderen analytischen Methoden her bekannt sind, können bei bekannten Interferenzsubstanzen für quantitative Analysen sehr hilfreich sein <sup>[154]</sup>.

Die Wahl eines geeigneten Reaktant-Gases ist eine effektive und bewährte Methode zur Steigerung der Selektivität und soll anhand der Abb. 3.12 verdeutlicht werden.

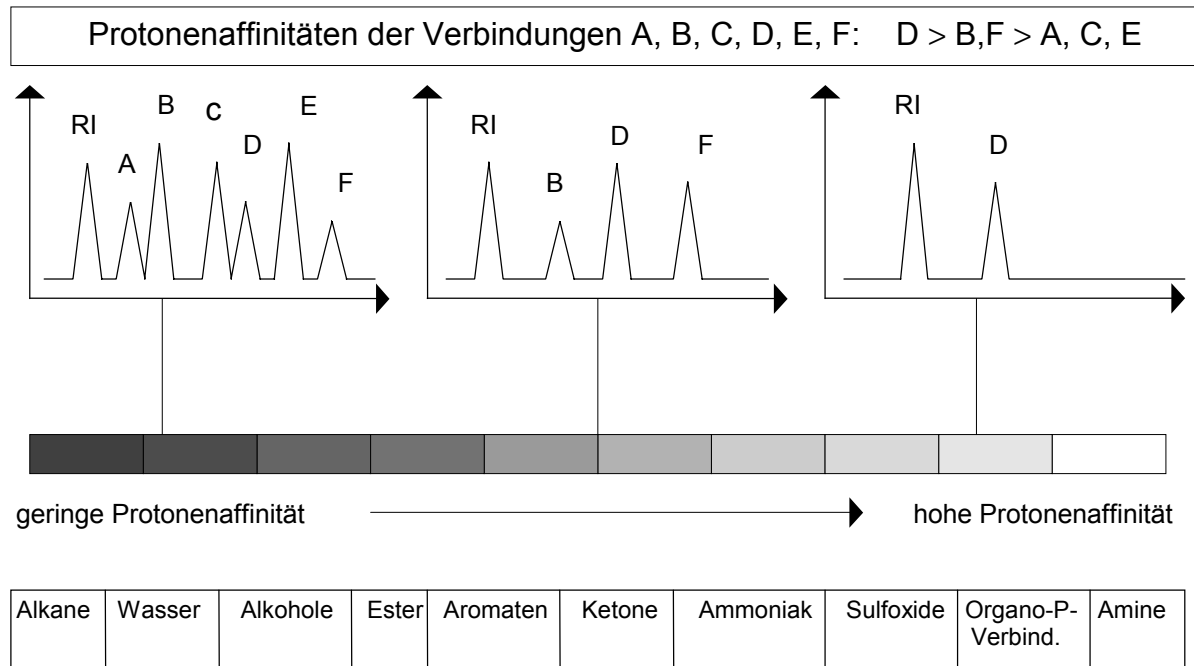
In erster Näherung wird die Anzahl der gebildeten Produkt-Ionen vom Produkt aus Protonen- oder Elektronenaffinitäten und der Konzentration bestimmt. Voraussetzung hierfür ist die Ausbildung eines stationären Gleichgewichtes im Reaktionsraum des Spektrometers. Für ein Substanzgemisch A, B, C, ..... ergibt sich der in Gleichung (3.58) dargestellte Zusammenhang.

$$\sum_{RI} \approx (PA_A[C_A] + PA_B[C_B] + PA_C[C_C] + \dots) \quad \text{Gleichung (3.58)}$$



Hierin bedeuten  $\sum_{RI}$ : Summe der Reaktant-Ionen,  $PA_x$ : Protonenaffinität der Substanz x, und  $[C_x]$  die Konzentration der Komponente x.

Wird Luft als Reaktant-Gas gewählt, so bilden sich nach den Gleichungen (3.1-3.6) Wasser-Cluster vom Typ  $(H_2O)_nH^+$ . Eine Ladungsübertragung kann zu allen Komponenten erfolgen, die eine größere Protonenaffinität als Wasser besitzen.



### Reaktant-Gase/Verbindungen

**Abb. 3.12** Selektive Ionisation durch Wahl eines geeigneten Reaktant-Gases <sup>[22,130]</sup>

Soll eine bestimmte Substanz aus einem Gemisch von Einzelkomponenten nachgewiesen werden, deren relative Protonenaffinitäten bekannt sind, so kann ein Reaktant-Gas gewählt werden, dessen Protonenaffinität einerseits über der der Einzelkomponenten liegt, andererseits aber etwas niedriger sein muß als die der nachzuweisenden Substanz selbst.

Die Wahl eines geeigneten Reaktant-Gases setzt allerdings voraus, daß unter den Einzelkomponenten eine mögliche Reaktion ausgeschlossen werden kann. In der Praxis wird häufig Aceton als Reaktant-Gas zur Detektion chemischer Kampfstoffe eingesetzt <sup>[155-158]</sup>. Aceton bildet dabei protonenverbrückte Dimere des Typs  $M_2H^+$ .

Eine vergleichbare Skala wie sie in Abbildung 3.12 dargestellt ist, läßt sich auch auf Substanzen übertragen, die nach den Gleichungen (3.27-3.30) ionisiert werden können.

Beispiel hierfür ist der Nachweis von Nitroverbindungen <sup>[159-161]</sup>, die durch Chlorkohlenwasserstoffe nach dem dissoziativen Ladungstransfer selektiv ionisiert werden können.

### 3.5.2 Dynamikbereich

Ein fundamentaler Aspekt der Ionenmobilitätsspektrometrie ist, daß die Signalintensitäten oder -flächen gegenüber unterschiedlichen Konzentrationen einer Probe nicht linear sind. Die Funktion zwischen Konzentration und Peakintensität oder Peakfläche läßt sich in drei Abschnitte einteilen. Im unteren Konzentrationsbereich zeigt sich ein kleiner linearer Zusammenhang, der bis zu einer kritischen Konzentration führt. Darüber hinaus ist zwar ein weiterer Anstieg der Intensität mit der Konzentration zu beobachten, die Funktion ist jedoch nicht mehr linear (quantitativer aber nicht linearer Bereich). Erhöht man die Konzentration wird die Steigung immer geringer, bis sich schließlich in der Sättigung ein konstanter Wert einstellt. Dieser Effekt ist in erster Linie auf die begrenzte Anzahl an Reaktant-Ionen und auf die substanzabhängigen Ion-Molekül-Reaktionen zurückzuführen. Wenn die Anzahl der Ladungen aufgrund von konkurrierenden Ladungstransferreaktionen oder ungünstiger Gleichgewichtseinstellungen abnimmt, ist keine weitere Steigerung der Produkt-Ionen-Konzentration mehr möglich.

Um exakte quantitative Messungen durchzuführen muß sichergestellt sein, daß der aktuelle Arbeitsbereich unterhalb der Sättigung liegt. In vielen Fällen sind hierbei Verdünnungstechniken erforderlich.

Der lineare Bereich der Ionenmobilitätsdetektoren ist im allgemeinen sehr klein. Er liegt bei den meisten Geräten zwischen ein und zwei Größenordnungen. In wenigen Fällen werden auch drei Größenordnungen erreicht.

Dieser sehr eingeschränkte Arbeitsbereich führte bereits 1973 zu der Idee eines Servo-Inlets <sup>[162]</sup>. Hierbei wird die Probe mit Hilfe eines gepulsten Ventils gegen den Fluß gereinigter Luft oder Stickstoff in das Einlaßsystem gefördert. Die Probenmenge wird durch die Pulsbreite des Ventils gesteuert. Das Ventil ist so lange geöffnet, bis die Konzentration der Reaktant-Ionen unter einem voreingestellten Wert fällt und das Ventil wieder schließt. Durch diese automatische Verdünnungstechnik wird dafür gesorgt, daß immer genügend Reaktant-Ionen für den Ladungstransfer zur Verfügung stehen.

### 3.5.3 Auflösungsvermögen

Da die IMS weder als rein chromatographische noch als rein massenspektrometrische Methode anzusehen ist, verwendet man eine von beiden Techniken abweichende Definition für das Auflösungsvermögen.

Während sich die chromatographischen und massenspektrometrischen Definitionen zum Auflösungsvermögen auf die Separation von zwei Peaks beziehen, ist es in der IMS üblich, die Auflösung durch eine Ein-Peak-Definition nach Gleichung (3.59) zu beschreiben <sup>[163]</sup>.

$$R = \frac{t_d}{2 \cdot W_h} \qquad \text{Gleichung (3.59)}$$

Wobei  $t_d$  die Driftzeit und  $W_h$  die Halbwertsbreite des Peaks angibt. Somit bestimmt im wesentlichen die Peakform die Auflösung.