

**Entwicklung eines Sensorprinzips zur schnellen Detektion von
Spurengasen in Luft auf Basis zeitgesteuerter chemischer
Atmosphärendruckionisation und Ion-Ion-Rekombination**

Der Fakultät für Elektrotechnik und Informatik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur
(abgekürzt: Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Andre Heptner

geboren am 26.03.1986
in Halle (Westf.)

Hannover 2017

1. Referent: Prof. Dr.-Ing. Stefan Zimmermann
 2. Referent: Prof. Dr. rer. nat. Stefanie Sielemann
- Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. Richard Hanke-Rauschenbach
- Tag der Promotion: 23.06.2017

Berichte aus der Sensorik und Messtechnik

Band 3

Andre Heptner

**Entwicklung eines Sensorprinzips zur schnellen
Detektion von Spurengasen in Luft auf Basis zeit-
gesteuerter chemischer Atmosphärendruckionisation
und Ion-Ion-Rekombination**

Shaker Verlag
Aachen 2017

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Hannover, Leibniz Univ., Diss., 2017

Copyright Shaker Verlag 2017

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5508-5

ISSN 2365-2055

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Grundlagen der Elektrotechnik und Messtechnik an der Leibniz Universität Hannover. Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Stefan Zimmermann für die intensive Betreuung, sein entgegengebrachtes Vertrauen, seine fachliche Unterstützung sowie seine Motivationskünste. Des Weiteren danke ich Prof. Dr. rer. nat. Stefanie Sielemann für die Übernahme des zweiten Referats und Prof. Dr.-Ing. Richard Hanke-Rauschenbach für den Vorsitz der Prüfungskommission.

Für die wunderbare Zeit am Institut möchte ich allen Kollegen und Kolleginnen für die klasse Zusammenarbeit, die Unterstützung und die tollen Feierabende herzlich danken. Besonderer Dank gilt Philipp Cochems, der sowohl meine Studienarbeit als auch meine Diplomarbeit betreut und mich anschließend als Kollege begleitet hat. Weiterhin danke ich Tobias Reinecke, Erik Bunert und Ansgar Kirk für die hervorragende Unterstützung bei Versuchen, den fachlichen Diskussionen und das Gegenlesen diverser Arbeiten. Herrn Arben Pulaj danke ich für seine konstruktive Unterstützung und seinen Fußball-Sachverstand. Des Weiteren bedanke ich mich bei Nico Angerstein, der mich die ganze Zeit als studentische Hilfskraft unterstützt hat. Für die erheiternde Abwechslung im Institut danke ich meinen Bürokollegen Dominic Härke, Niklas Briest und Christian Thoben sowie Benjamin Menßen, Jens Langejürgen, Maria Allers, Tim Peikert André Ahrens und Sven Fisahn. Schließlich danke ich allen Kolleginnen, Kollegen und Studierenden des Institutes für die tolle Zeit.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meinen Eltern, Bärbel und Günter Heptner für ihre bedingungslose Unterstützung. Der letzte Satz gebührt meinem Bruder Benedikt Heptner, du bist einfach der beste Bruder der Welt - vielen Dank!

Kurzfassung

Die Überwachung der Luftgüte bezüglich der Anwesenheit möglicher Gefahrstoffe ist ein wichtiges Gebiet der Messtechnik. Bereits geringste Stoffkonzentrationen im ppb-Bereich (parts per billion Volumenanteil) können für den Menschen gesundheitsschädigend sein oder den Betrieb wichtiger elektronischer oder mechanischer Geräte stören oder zerstören. Die stetig wachsende Anzahl an Messprinzipien und den hieraus resultierenden Sensoren versucht den schnellen und sicheren Nachweis von Gefahrstoffen zu ermöglichen. Ein Gerät für die schnelle und besonders sensitive Detektion von Gefahrstoffen ist das Ionenmobilitätsspektrometer. Dieses Analysegerät ionisiert die Komponenten des zu untersuchenden Gasgemisches und trennt die vorhandenen stoffspezifischen Ionenspezies anhand ihrer Ionenmobilität. Hierbei beschreibt die Ionenmobilität die Beweglichkeit der Ionen entlang eines elektrischen Feldes bei Atmosphärendruck und ist daher von deren Struktur und Masse abhängig. Ein großes Problem ist die Strukturaufklärung der im Ionenmobilitätsspektrometer gebildeten Ionenspezies, weshalb in dieser Arbeit eine Kopplung zwischen einem Ionenmobilitätsspektrometer und einem Massenspektrometer realisiert wird. Durch diese Kopplung ist eine Zuordnung zwischen der Ionenmasse, gemessen mit dem Massenspektrometer, und der Ionenmobilität möglich, wodurch Rückschlüsse bezüglich der Art der Ionisierung möglich sind und eine Strukturaufklärung der Ionenspezies erfolgen kann. Des Weiteren wird in dieser Arbeit die zeitabhängige Ionenbildung unter Verwendung einer nicht-radioaktiven und zeitlich steuerbaren Ionisationsquelle untersucht. Die zeitliche Kontrolle des Ionisationsprozesses ermöglicht die Bestimmung der Ionenbildungsraten, was am Beispiel des Stoffes Dimethylmethylphosphonat gezeigt ist. Zusätzlich wird am Beispiel eines Gemisches von Benzol und Toluol in Luft demonstriert, dass durch die zeitliche Kontrolle der Ionisation ein Nachweis der sonst im Beisein von Toluol diskriminierten Ionenspezies des Benzols möglich ist. Ferner wird der Prozess der Ion-Ion-Rekombination als Prozess zur gezielten Unterdrückung von Ionenspezies im Ionenmobilitätsspektrometer grundlegend untersucht. Es wird gezeigt, dass dieser Prozess ionenspezifisch ist und so Stoffgemische anhand ihres Rekombinationsverhaltens unterscheidbar sind. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird in dieser Arbeit ein völlig neues Sensorkonzept basierend auf der zeitlich gesteuerten Ionenbildung und Ion-Ion-Rekombination als Trennmechanismus entwickelt. Anhand eines generierten Beispielmessdatensatzes und der Verwendung der Diskriminanzanalyse ist die Anwendung dieses Sensorkonzeptes für den schnellen Nachweis von Änderungen der Luftzusammensetzung im ppb-Bereich erfolgt.

Schlagwörter: Ionenmobilitätsspektrometer, Ionenmobilitätsspektrometer-Massenspektrometer-Kopplung, Ionenbildung, Ion-Ion-Rekombination

Abstract

Gas detection is an important sector in the measurement technology. Even small concentrations of hazardous compounds in the ppb_v-level (parts per billion volume fraction) can have a high impact on human health. Further, the operation of electrical or mechanical systems can be impaired or the systems can be destroyed. Thus, the increasing amount of measurement principles and sensors aims for fast and clear detection of hazardous compounds. One measurement system for fast trace gas analysis even in the pptv range is the ion mobility spectrometer. Here, the gas mixture is ionized and the generated ion species are separated by their ion mobility. The ion mobility describes the mobility of ions under the influence of an electrical field at atmospheric pressure. However, clear identification of compounds in a gas mixture by using an ion mobility spectrometer is sometimes a difficult task, because several ion species and even cluster ions can be generated. In this work a drift tube ion mobility spectrometer is coupled to a mass spectrometer for structure elucidation of certain ion species. With this hyphenated system, it is possible to transfer single ion species into the mass spectrometer to clearly correlate ion mobility and ion mass. Hereby, additional information about the ionization processes and the ion structure can be received. Another aspect of this work is the investigation of the time dependent ionization process by using a pulsed non-radioactive electron emitter. Controlling the ionization time allows direct determination of the reaction rate constants for the ion generation, which is shown for dimethyl-methylphosphonate. Furthermore, a promising new approach to minimize discrimination processes by using short ionization times is shown. For example, the detection of benzene in air in presence of toluene is significantly improved. In addition targeted discrimination of the ions in the ion mobility spectrometer by ion-ion-recombination is investigated. It is shown, that gas mixtures consisting of different analytes and concentrations can be clearly separated by only considering ion specific ion-ion-recombination. These findings are finally utilized for the development of a novel concept of an ion selective gas sensor based on the time dependent ion generation and ion-ion-recombination processes. Therefore, the characteristic ion-ion-recombination is measured for different gas mixtures. The generated dataset is analyzed by using discriminant analysis for pattern recognition. The results of the discriminant analysis show that changes of even smallest concentrations in a gas mixture can be detected. Thus, this sensor concept is proofed for a possible area of application such as air quality monitoring.

Keywords: ion mobility spectrometer, ion mobility spectrometer – mass spectrometer-coupling, ion generation, ion-ion-recombination

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	3
Kurzfassung	i
Abstract	i
Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungen und Konstanten	iii
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	5
2.1 Spurengasanalyse	5
2.2 Messprinzipien	8
3 Ionenmobilitätsspektrometrie	13
3.1 Ionisationsprinzipien und Ionisationsquellen	13
3.2 Ionenmobilität	21
3.3 Detektion	22
3.4 Flugzeitionenmobilitätsspektrometer	22
4 Ionenmobilitätsspektrometer-Massenspektrometer-Kopplung	27
4.1 Kopplung IMS-ToF-MS	28
4.2 Validierung des Systems anhand von Messungen	36
4.3 Fazit IMS-MS Kopplung	50
5 Untersuchung der zeitabhängigen Ionisation bei Atmosphärendruck	51
5.1 Experimenteller Aufbau	52
5.2 Reaktionen und Geschwindigkeitsraten	54

5.3	Bestimmung der Ionenbildungsraten	55
5.4	Einfluss der Ionenproduktionsrate	69
5.5	Kombination von variabler Ionisationszeit und Ionenproduktionsrate zur Vermeidung von Diskriminierungseffekten	71
5.6	Fazit zeitabhängige Ionenbildung	74
6	Untersuchung der Ion-Ion-Rekombination	77
6.1	Messprinzip	77
6.2	Positive und negative Reaktantionen	78
6.3	Rekombination einzelner Analyten	87
6.4	Ion-Ion-Rekombination von Stoffgemischen	92
6.5	Ionisationszeit/Rekombinationszeit	94
6.6	Fazit Rekombination	95
7	Ionenselektiver Sensor	97
7.1	Sensorprinzip	98
7.2	Messung der Abklingkurven	100
7.3	Datenauswertung mittels Mustererkennung	106
7.4	Fazit Ionenselektiver Sensor	123
8	Zusammenfassung	125
	Literaturverzeichnis	129
	Abbildungsverzeichnis	I
	Tabellenverzeichnis	X
	Betreute studentische Arbeiten	XI
	Eigene Veröffentlichungen	XII
	Wissenschaftlicher Werdegang	XV