

This is the peer reviewed version of the following article:

Kirk, A.T.; Zimmermann, S.: Ionenmobilitätsspektrometrie. In: Chemie in unserer Zeit 50 (2016), Nr. 5, S. 310-315

which has been published in final form at <https://doi.org/10.1002/ciuz.201600714>.

This article may be used for non-commercial purposes in accordance with Wiley Terms and Conditions for Self-Archiving.

Grundlagen & Anwendungen

## **Ionenmobilitätsspektrometrie**

Ansgar T. Kirk und Stefan Zimmermann

### **Vorspann**

Ionenmobilitätsspektrometer (IMS) trennen Ionen anhand ihrer Bewegung in der Gasphase und eignen sich insbesondere als extrem schnelle und empfindliche Sensoren für Spurengase in Luft. Bei vergleichsweise geringem instrumentellem Aufwand erreichen sie Nachweisgrenzen im Bereich von einem Analytmolekül auf  $10^{10}$  Gasmolekülen für Messdauern unter einer Sekunde. Zugleich bieten sie als Spektrometer ebenfalls eine gewisse Selektivität. Obwohl sie aufgrund dieser Vorteile bereits seit den 1960er Jahren in sicherheitstechnischen und militärischen Anwendungen starke Verbreitung gefunden haben, hat ihr Einsatz in der analytischen Chemie erst in den letzten zwei Jahrzehnten zugenommen.

### **Text**

Im diesem Artikel soll zunächst die grundlegende Größe der Ionenmobilitätsspektrometrie erläutert werden, die Ionenmobilität. Dabei handelt es sich um die Beweglichkeit von Ionen in einem Neutralgas. Aus dieser Fähigkeit, verschiedene Ionenspezies bei Atmosphärendruck separieren zu können,

ergeben sich die typischen Anwendungsgebiete der Ionenmobilitätsspektrometrie, welche im Anschluss vorgestellt werden sollen. Abschließend geht der Artikel auf den Aufbau verschiedener Typen von Ionenmobilitätsspektrometern ein. Für weiterführende Informationen zu all diesen Themen bietet sich insbesondere das englischsprachige Standardwerk zur Ionenmobilitätsspektrometrie an, „Ion Mobility Spectrometry“ von Gary A. Eiceman, Zeev Karpas und Herbert H. Hill Jr. [1].

### **Ionenmobilität**

Um die Funktionsweise eines Ionenmobilitätsspektrometers verstehen zu können, ist zunächst ein grundlegendes Verständnis der Ionenmobilität beziehungsweise der Bewegung von Ionen durch ein Neutralgas notwendig. Werden Ionen einem elektrischen Feld ausgesetzt, wirkt auf sie die Coulombkraft, welche sie in Richtung des elektrischen Feldes beschleunigt. Dies wird beispielsweise auch in Massenspektrometern genutzt, in welchen Ionen mittels eines elektrischen Feldes eine definierte kinetische Energie zugeführt wird, bevor sie einen evakuierten Bereich durchfliegen. Im Gegensatz zu Massenspektrometern arbeiten Ionenmobilitätsspektrometer jedoch bei Atmosphärendruck oder reduzierten Drücken bis hinunter zu einigen Millibar. Aus diesen Drücken resultieren mittlere freie Weglängen zwischen 70 nm und 100  $\mu\text{m}$ , während die Länge eines Ionenmobilitätsspektrometers, je nach Aufbau,

zwischen einigen Millimetern bis hin zu mehr als einem Meter beträgt. Somit kommt es aufgrund der thermischen Eigenbewegung der Teilchen rasch zu Kollisionen mit neutralen Gasmolekülen, bei denen die Ionen einen Teil ihrer kinetischen Energie wieder abgeben. Aufgrund des permanent vorhandenen elektrischen Feldes werden sie jedoch gleichzeitig wieder beschleunigt, sodass sich ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden Prozess einstellt. Hierdurch erreicht jede Ionenspezies eine für sie charakteristische mittlere Geschwindigkeit in Richtung des elektrischen Feldes, die sogenannte Driftgeschwindigkeit. Die Ionenmobilität  $K$  ist hierbei als die Proportionalitätskonstante zwischen dem Betrag der elektrischen Feldstärke  $E$  und der Driftgeschwindigkeit  $v_d$  definiert. Sie besitzt die Einheit  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

$$v_d = KE$$

Typische Werte für die Ionenmobilität liegen im Bereich von  $0,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  bis  $2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Hieraus ergeben sich bei üblichen elektrischen Feldstärken Driftgeschwindigkeiten in der Größenordnung von einigen Metern pro Sekunde, was in Messdauern im Bereich von Millisekunden resultiert.

**Infokasten: Ionenmobilität**

Wie bereits im Text erwähnt, hängt die Ionenmobilität sowohl von den Eigenschaften des Ions als auch von seiner Interaktion mit den Molekülen des umgebenden Neutralgases ab.

Diese unterliegen stochastischen Gesetzmäßigkeiten, da beispielsweise Kollisionen stark durch die aktuelle Ausrichtung eines Ions beeinflusst werden können. Somit unterliegen praktisch alle existierenden Modelle einer Vielzahl von Annahmen. Die üblicherweise verwendete Formel für die Ionenmobilität bei geringen elektrischen Feldstärken stellt die untenstehende Revercomb-Mason-Gleichung dar, deren Herleitung [2] entnommen werden kann. Die Parameter dieses Modells sind die Ladungszahl der Ions  $z$ , die Teilchendichte des umgebenden Neutralgases  $N$ , die absolute Temperatur  $T$ , die Masse des Ions  $m$ , die Masse eines Neutralgasmoleküls  $M$  sowie der Kollisionsquerschnitt zwischen Ion und Neutralgasmolekül  $\Omega$ . Der Kollisionsquerschnitt ist hierbei über alle möglichen Stoßrichtungen gemittelt.

$$K = \frac{3 ze}{16 N} \sqrt{\frac{2\pi}{k_B T} \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)} \frac{1}{\Omega}$$

Bei der Nutzung von Formeln zur Berechnung der Ionenmobilität ist insbesondere zu beachten, dass es bei Atmosphärendruck zu der Bildung von Clustern aus Ionen und Neutralgasmolekülen, insbesondere Wasser kommt. Hierdurch weisen auch die Masse des Ions und sein Kollisionsquerschnitt eine Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung des verwendeten Neutralgases auf, was *a-priori*-Berechnung der Ionenmobilität weiter erschwert. Für viele praktische Anwendungen, in denen lediglich die Überwachung bekannter Stoffe gewünscht ist,

wird daher auf Datenbanken von Ionenmobilitäten zurückgegriffen.
--

Es ist anschaulich zu verstehen, dass die Ionenmobilität von drei grundlegenden Effekten abhängig sein muss: Der Beschleunigung, die ein Ion durch das elektrische Feld erfährt, der Wahrscheinlichkeit für eine Kollision mit einem Neutralgasmolekül und dem Energieverlust bei einer solchen Kollision. Daher hat strenggenommen nicht ein Ion für sich eine Ionenmobilität, sondern immer ein Ion in einem bestimmten Neutralgas. Eine detaillierte Berechnung ist in [2] zu finden, welche im Infokasten „Ionenmobilität“ kurz zusammengefasst wird. Werden die Umgebungsbedingungen, also Druck, Temperatur und Zusammensetzung des umgebenden Neutralgases konstant gehalten, so hängt die Ionenmobilität nur noch von drei Eigenschaften des Ions ab: seiner Ladung, seiner Masse und seinem Querschnitt. Auf mehrfach geladene Ionen wirkt eine größere Coulombkraft, sodass diese stärker beschleunigt werden. Schwere Ionen werden schwächer beschleunigt, verlieren aber zugleich einen geringeren Anteil ihrer kinetischen Energie bei einem Stoß. Ionen mit großem Querschnitt kollidieren mit höherer Wahrscheinlichkeit mit anderen Gasmolekülen. Da die beiden massenabhängigen Effekte eine gegenteilige Wirkung aufweisen, ist die Ionenmobilitätsspektrometrie somit anschaulich betrachtet eine

Trennung von Ionen primär nach dem Verhältnis zwischen Größe und Ladung.

Das Ergebnis einer Messung mit einem Ionenmobilitätsspektrometer ist das in Abb. 1 dargestellte Ionenmobilitätsspektrum. Typischerweise wird dabei der auf dem Detektor eines Ionenmobilitätsspektrometers gemessene Ionenstrom über der Ionenmobilität aufgetragen. Da die Trennung der Ionen bei Atmosphärendruck stattfindet, spielen Diffusionsprozesse eine entscheidende Rolle. Daher besteht das Spektrum nicht aus einzelnen Linien, sondern aus gaußförmig verbreiterten Peaks. Das im Spektrum sichtbare Rauschen ist dabei nicht chemischer Natur, sondern wird durch die notwendige Elektronik zum Verstärken der verhältnismäßig geringen Ionenströme verursacht.

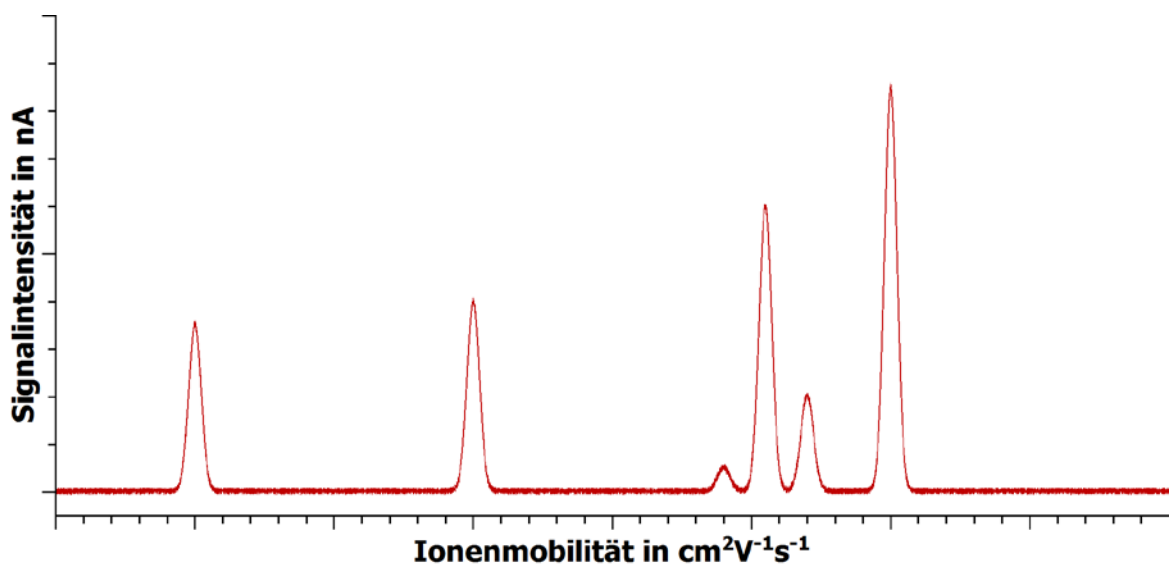


Abb.1: Exemplarisches Ionenmobilitätsspektrum. Jeder Peak

entspricht einer vorhandenen Ionenspezies, wobei eine Substanz mehrere Ionenspezies hervorrufen kann.

Bei der Interpretation von Ionenmobilitätsspektren wie dem in Abb. 1 ist zu beachten, dass nicht notwendigerweise jeder Peak im Spektrum einer vorhandenen Substanz entspricht, sondern nur einer vorhandenen Ionenspezies. Aufgrund der Vielzahl an verschiedenen möglichen Reaktionen in der Gasphase kann dabei eine einzige Substanz, je nach Zusammensetzung von Probe und verwendetem Neutralgas, auch mehrere Peaks erzeugen.

### **Ionenmobilitätsspektrometer als hochsensitive Gassensoren**

Wie im vorhergehenden Abschnitt erläutert, trennen Ionenmobilitätsspektrometer verschiedene Ionenspezies hauptsächlich nach ihrer Größe und während einer Zeitdauer von einigen Millisekunden. Hieraus ergeben sich die zwei primären Anwendungsfelder für Ionenmobilitätsspektrometer, zum einen als schnelle Methode zur Separation von Ionen und zum anderen als Möglichkeit zur Messung von Kollisionsquerschnitten in Kombination mit Massenspektrometern.

Durch ihre Fähigkeit verschiedene Ionen schnell voneinander zu trennen, bieten sich Ionenmobilitätsspektrometer zur Kopplung an eine hochsensitive chemische Atmosphärendruckionisation



(Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI) an. Bei dieser wird zunächst, beispielsweise über eine Koronaentladung oder einen  $\beta^-$ -Strahler, eine große Menge sogenannter Reaktantionen gebildet. Dabei handelt es sich typischerweise um die langlebigsten Ionenspezies, welche aus dem verwendeten Neutralgas gebildet werden können, beispielsweise protonierte Wassercluster ( $H^+[H_2O]_n$ ). Wird nun eine Probe hinzugegeben, welche protonenaffinere Analytmoleküle enthält, so werden diese durch die Reaktantionen protoniert und es bilden sich Analytionen. Die Ionisation der Probe läuft, da sie in der Gasphase stattfindet, extrem schnell ab. Typischerweise wird ein Gleichgewicht innerhalb von wenigen Millisekunden erreicht. Darüber hinaus kann durch eine hohe Konzentration an Reaktantionen auch eine geringe Konzentration an Analytmolekülen effektiv ionisiert werden. Eine genauere Erläuterung der ablaufenden Prozesse ist im Infokasten „Chemische Atmosphärendruckionisation“ zu finden.

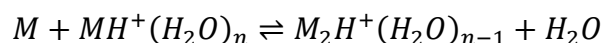
**Infokasten: Chemische Atmosphärendruckionisation**

Einer der Kernprozesse in einem Ionenmobilitätsspektrometer als hochsensitiver Gassensor ist die chemische Atmosphärendruckionisation, welche grundlegend auch in [1] beschrieben wird. Typischerweise werden Koronaentladungen oder  $\beta^-$ -Strahler eingesetzt, welche die Bestandteile des verwendeten Neutralgases ionisieren. Im Fall von Luft

entstehen so beispielsweise primär Ionenspezies wie  $N_2^+$ ,  $O_2^-$  oder  $NO^+$ , wobei  $N_2^+$  die Basis für die häufigste Reaktionskette zur Entstehung von positiven Analytionen bildet. Selbst in extrem trockener Luft (Wassergehalt  $<1\text{ppm}_v$ ) sind noch ausreichend Wassermoleküle vorhanden, damit es zu weiteren Reaktionen zwischen ihnen und dem ionisierten Stickstoff kommt. Das Ergebnis dieser Reaktionen sind protonierte Wassercluster ( $H^+[H_2O]_n$ ), wobei die Clustergröße  $n$  von Umgebungsbedingungen wie Feuchte und Temperatur abhängt. Diese Wassercluster sind äußerst langlebig und bilden so das typische Reaktantion für die chemische Atmosphärendruckreaktion. Trifft ein Analytmolekül  $M$  mit einer höheren Protonenaffinität auf ein Reaktantion, so kann es zu einem Umbau des Clusters kommen, bei dem das Analytmolekül ein Wassermolekül ersetzt.



Bei ausreichend hohen Konzentrationen an Analytmolekülen kann diese Reaktion auch mit einem Analytion als Edukt erfolgen, sodass sich Ionen mit mehreren Analytmolekülen bilden.



Aus diesem Grund kann die Interpretation von Spektren aus

einer chemischen Ionisation äußerst anspruchsvoll sein, da eine Substanz beziehungsweise Kombinationen von Substanzen mehrere Ionenspezies ausbilden können.

Um diese Reaktion jedoch zur Detektion von Substanzen nutzen zu können, ist die Fähigkeit notwendig, diese verschiedenen Ionenspezies voneinander trennen zu können. Hier bieten sich Ionenmobilitätsspektrometer an, da diese wie die Ionisation bei Atmosphärendruck arbeiten und daher kein Ionen transfer ins Vakuum wie beispielsweise bei einem Massenspektrometer notwendig ist. Da somit Ionenverluste entfallen, können Ionenmobilitätsspektrometer eine vergleichbare Sensitivität bei weitaus geringerem instrumentellem Aufwand bieten. Moderne Ionenmobilitätsspektrometer bieten dabei Nachweisgrenzen im unteren  $ppt_v$ -Bereich für Messdauern von unter einer Sekunde [3]. Dies liegt in der Größenordnung von einem Analytmolekül auf  $10^{10}$  Gasmoleküle und entspricht anschaulich betrachtet dem Anteil, den ein einziger Mensch an der gesamten Weltbevölkerung ausmacht. Diese extreme Sensitivität hat zu der Popularität von Ionenmobilitätsspektrometern als Detektoren für gefährliche Stoffe, sowohl im militärischen als auch im zivilen Bereich, geführt. Für eine detaillierte Geschichte dieser Anwendungen sei erneut auf „Ion Mobility Spectrometry“ verwiesen [1]. Ionenmobilitätsspektrometer sind jedoch keinesfalls auf diese Anwendungen limitiert, sondern haben Einzug in verschiedenste Gebiete gehalten [4] [5] [6]

[7], in denen sensitive Gasmesstechnik notwendig ist. Als Beispiele sind hier unter anderem Umweltmesstechnik [8], Qualitätskontrolle von Lebensmitteln [9] und Medikamenten [10] sowie Atemgasanalyse [11] zu nennen. Bei den vorstehenden Quellen handelt es sich allesamt um Reviews, welche eine Sammlung weiterführender Informationen für diejenigen Leser bieten, die sich mit einem dieser Anwendungsgebiete näher befassen wollen.

Um ihre Trennleistung zu erhöhen, werden Ionenmobilitätsspektrometer in komplexeren Anwendungen häufig nicht als Einzelgeräte, sondern in Kombination mit Gaschromatographen (GC) oder Flüssigchromatographen (LC) eingesetzt. Diese weisen Trenndauern in der Größenordnung von Minuten auf, sodass das deutlich schneller arbeitende Ionenmobilitätsspektrometer jeden Peak des Gas- bzw. Flüssigchromatographen nochmals vollständig untersuchen kann. Damit fungiert das Ionenmobilitätsspektrometer als hochsensitiver Detektor, der darüber hinaus im Gegensatz zu anderen Detektoren eine weitere Trennungsdimension zur Verfügung stellt [12].

### **Ionenmobilitätsspektrometrie-Massenspektrometrie**

Zum anderen kann ein Ionenmobilitätsspektrometer aber auch als Vortrennung für ein Massenspektrometer eingesetzt werden, da dieses Analysen im Mikrosekundenbereich durchführt und somit

jeden Peak des Ionenmobilitätsspektrums einzeln analysieren kann. Insbesondere Isomere können von Massenspektrometern nicht ohne zusätzliche analytische Techniken unterschieden werden, da sie sich lediglich in ihrer Struktur unterscheiden. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Größen lassen sie sich jedoch in Ionenmobilitätsspektrometern leicht trennen. In vielen Anwendungen bietet eine Kopplung zwischen einem Ionenmobilitätsspektrometer und einem Massenspektrometer jedoch mehr Vorteile als die bloße Erhöhung der Anzahl an trennbaren Stoffen im Vergleich zu den Einzelgeräten [13] [14]. Wie eingangs bereits beschrieben, ist die Ionenmobilität abhängig von Masse, Ladung und Kollisionsquerschnitt der Ionen. Kann nun mittels des Massenspektrometers beziehungsweise aus Vorkenntnissen Masse und Ladung eines Ions ermittelt werden, so ist es möglich, die Ionenmobilität dieses Ions in seinen Querschnitt umzurechnen. Dies hat zu einer starken Verbreitung dieser Kopplungen zur Analyse von Biomolekülen, insbesondere Proteinen, geführt [15]. Hier können mittels Ionenmobilitätsspektrometrie verschiedene Faltungen anhand ihres Querschnitts voneinander unterschieden und so Informationen über ihre Struktur gewonnen werden. Obwohl diese Anwendung nicht zu den klassischen Anwendungen eines Ionenmobilitätsspektrometers als Gassensor zählt, ist davon auszugehen, dass sie in den kommenden Jahren zu einer der interessantesten werden wird.

## **Aufbau von Ionenmobilitätsspektrometern**

Bis jetzt wurden die Theorie der Ionenmobilität und die Anwendung von Ionenmobilitätsspektrometern vorgestellt, aber noch nicht das Ionenmobilitätsspektrometer selbst. Dabei ist zu beachten, dass der Begriff Ionenmobilitätsspektrometer nicht etwa einen einheitlichen Aufbau beschreibt, sondern vielmehr zunächst nur ein Gerät, welches die Ionenmobilität misst. Hierzu existiert eine Vielzahl verschiedenster Ansätze, von denen beispielsweise in [16] bereits acht verschiedene vorgestellt werden. Bei manchen handelt es sich um über Jahrzehnte erprobte Konzepte, während andere erst in den letzten Jahren entwickelt wurden. Da ein kompletter Überblick weit über den Rahmen dieses Artikels hinausgehen würde, sollen hier lediglich drei typische Messaufbauten vorgestellt werden.

Der „klassische“ Aufbau eines Ionenmobilitätsspektrometers ist das sogenannte Flugzeit- oder Driftröhren-Ionenmobilitätsspektrometer, welches in Abb. 2 dargestellt ist. Es besteht typischerweise aus drei Bereichen - einer Ionenquelle, einem Driftraum und einem Faradaydetektor.

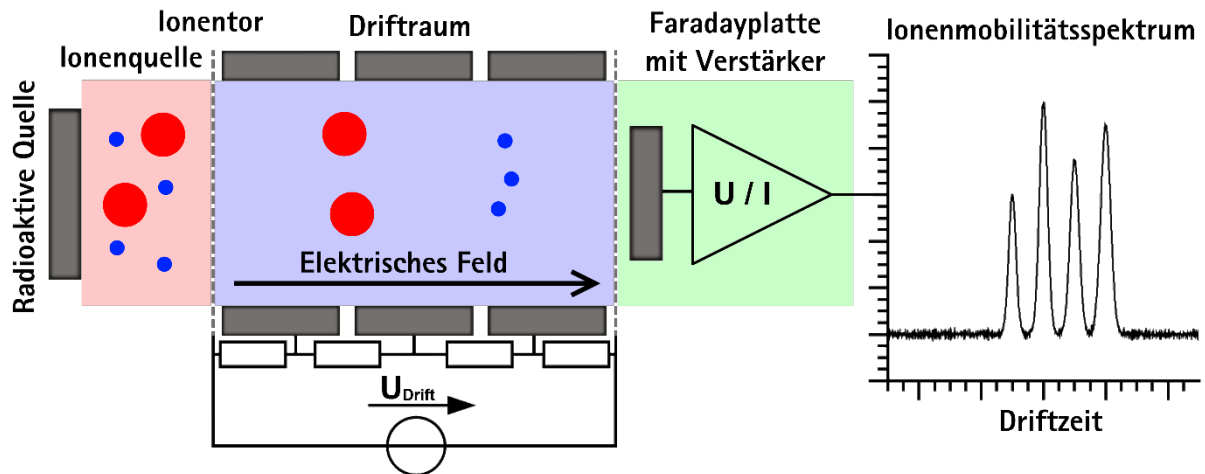


Abb. 2: Schematischer Aufbau eines Flugzeitionenmobilitätsspektrometers. Farblich gekennzeichnet sind die Ionenquelle (rot), der Driftraum zur Ionentrennung (blau) und die Detektion der Ionen (grün).

In der Ionenquelle werden wie anfangs beschrieben Reaktantionen aus dem Neutralgas gebildet und die zu untersuchende Probe eingeleitet. In einer chemischen Reaktion werden die protonenaffinen Probenbestandteile durch die zuvor gebildeten Reaktantionen protoniert. Diese Ionenquelle ist vom Driftraum durch ein Ionentor (Shutter) getrennt, welches die Ionen im geschlossenen Zustand nicht passieren können. In regelmäßigen Abständen wird das Ionentor kurzzeitig geöffnet und ein definiertes Paket von Ionen in den Driftraum injiziert. In diesem herrscht ein homogenes elektrisches Feld, durch welches sich die Ionen mit ihrer charakteristischen Driftgeschwindigkeit auf den Faradaydetektor zubewegen. Somit erreichen mobilere Ionen den Detektor eher als langsamere

Spezies. Um das homogene elektrische Feld über eine lange Strecke zu erzeugen zu können, wird eine Reihe von Metallringen mit definierten Potentialen um den Driftraum platziert. Wenn die Ionen den Faradaydetektor erreichen, entladen sie sich und erzeugen einen Ionenstrom, welcher verstärkt und über der seit dem Öffnen des Ionentors vergangenen Zeit aufgetragen wird. Daher trägt diese Methode den Namen Flugzeitionenmobilitätsspektrometrie. Diese Zeitspanne kann mit Hilfe der bekannten Länge des Driftraums und der über ihm angelegten Spannung in die Ionenmobilität umgerechnet werden. Diese Trennmethode ist extrem leistungsfähig und bietet zurzeit die höchsten Trennleistungen [17] bei gleichzeitig guten Nachweisgrenzen. Nachteilig ist jedoch, dass sowohl eine extrem schnelle Injektion als auch Detektion der Ionen notwendig ist, da die Peaks im Spektrum für bessere Trennungen immer schmaler werden müssen. Dadurch sind Flugzeitionenmobilitätsspektrometer im Vergleich zu anderen Ionenmobilitätsspektrometertypen aufwändiger zu realisieren.

Eine Möglichkeit, simplere Ionenmobilitätsspektrometer zu konstruieren, ist das in Abb.3 gezeigte Aspiration Condenser Design. Bei diesem werden die Ionen, nachdem sie analog zu der Ionenerzeugung beim Flugzeitionenmobilitätsspektrometer



gebildet wurden, mittels des Neutralgases zwischen zwei parallelen Metallelektroden hindurchgespült.

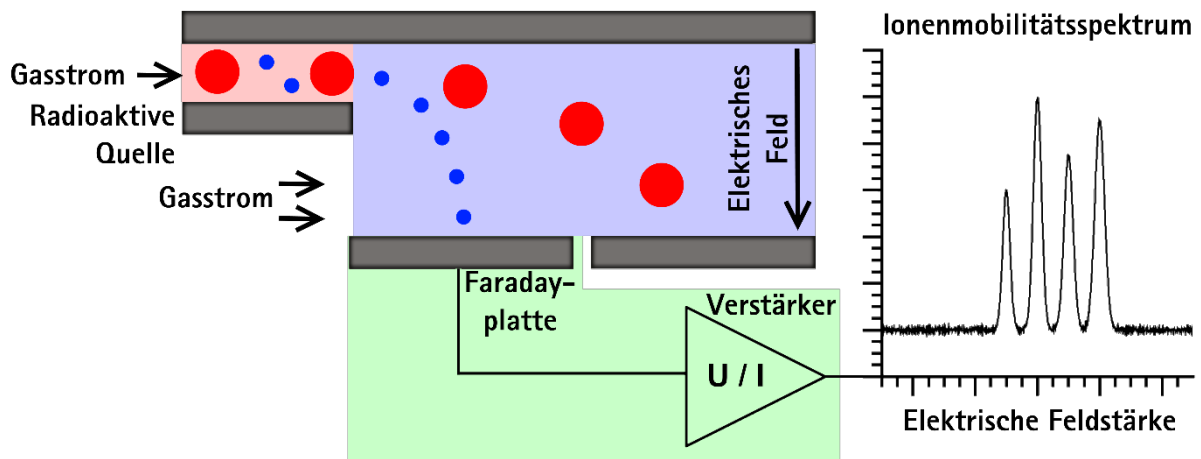


Abb.3: Schematischer Aufbau eines Aspiration-Condenser-Ionenmobilitätsspektrometers. Farblich gekennzeichnet sind die Ionenquelle (rot), der Bereich zur Ionentrennung (blau) und die Detektion der Ionen (grün).

Im Gegensatz zum Flugzeitionenmobilitätsspektrometer erfolgt hier jedoch keine gepulste Injektion der Ionen, sondern diese betreten den Trennbereich als ein kontinuierlicher Strom. In diesem wird orthogonal zum Gasstrom ein elektrisches Feld angelegt, welches die Ionen zu der unteren der beiden Elektroden ablenkt. Diese ist zweigeteilt, in einem Faradaydetektor und in eine Sekundärelektrode mit gleichem Potential. Um nun ein Ionenmobilitätsspektrum aufzunehmen, wird die elektrische Feldstärke zwischen der oberen und der unteren Elektrode variiert. Mobilere Ionen werden bei gleicher

elektrische Feldstärke stärker abgelenkt und erreichen dadurch bereits bei geringeren elektrischen Feldstärken den Faradaydetektor. Analog zu der Umrechnung zwischen Flugzeit und Ionenmobilität kann auch aus der notwendigen elektrischen Feldstärke, um eine Ionenspezies auf den Detektor abzulenken, die Ionenmobilität berechnet werden. Da auf dem Detektor ein konstanter Ionenstrom auftrifft, ist keine schnelle Verstärkung und Erfassung des Ionenstroms notwendig. In Kombination mit dem ebenfalls nicht benötigten Ionentor erlaubt dies den Aufbau von Aspiration-Condenser-Ionenmobilitätsspektrometern mit einem Volumen von wenigen Kubikzentimetern [18]. Somit bieten diese Geräte eine Möglichkeit zum Aufbau von kostengünstigen Ionenmobilitätsspektrometern, allerdings mit vergleichsweise geringer Trennleistung und der Notwendigkeit, die Ablenkspannung durchzustimmen.

Es existieren jedoch auch Aspiration-Condenser-Ionenmobilitätsspektrometer, welche für hohe Trennleistung optimiert wurden. Problematisch ist hierbei jedoch insbesondere die Notwendigkeit von immer höheren, aber trotzdem laminaren Gasströmen, welche die Ionen durch den Trennbereich bewegen. Um eine Auflösung in der Größenordnung eines leistungsfähigen Flugzeitionenmobilitätsspektrometers zu erreichen, werden bereits Strömungsgeschwindigkeiten in der

Nähe der Schallgeschwindigkeit benötigt. Damit geht bei diesen Geräten der Vorteil der Simplizität verloren. Ihre hauptsächliche Stärke ist die Tatsache, dass sie einen kontinuierlichen Strom selektierter Ionen erzeugen, was sich insbesondere bei Kopplungen an Massenspektrometer anbietet. Hierbei muss dann keine zusätzliche Ionenselektion am Einlass mehr erfolgen und es stehen mehr Ionen für die Analyse zur Verfügung.

### **Nichtlineare Ionenmobilitätsspektrometrie**

Die bisher beschriebenen Konzepte der Ionenmobilitätsspektrometrie beziehen allesamt auf die Messung der Ionenmobilität, wie sie im ersten Abschnitt und im dazugehörigen Infokasten erläutert ist. Es existiert jedoch noch ein weiteres Verfahren, welches ebenfalls in den Bereich der Ionenmobilitätsspektrometrie fällt, die Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometry (FAIMS) oder Differential Ion Mobility Spectrometry. Dieses Verfahren basiert darauf, dass die Ionenmobilität neben den bereits beschriebenen Phänomenen bei extrem hohen elektrischen Feldstärken auch eine Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke selbst aufweist. Diese wird im Infokasten „Nichtlineare Ionenmobilität“ näher beschrieben und wird üblicherweise empirisch durch den sogenannten Alpha-Koeffizienten ausgedrückt. Dieser ist ein Maß für die Abweichung der Ionenmobilität von ihrem Wert bei

vernachlässigbar geringen elektrischen Feldstärken. Für tiefergehende Erläuterungen zu diesem Thema wird auf das dazugehörige Standardwerk „Differential Ion Mobility Spectrometry“ [19] verwiesen.

$$K(E) = K[1 + \alpha(E)]$$

**Infokasten: Nichtlineare Ionenmobilität**

Wie bereits im Text beschrieben, existiert für extrem hohe elektrische Feldstärken eine Abhängigkeit der Ionenmobilität von der elektrischen Feldstärke. Hohe Feldstärken sind dabei diejenigen, die den Ionen eine mit ihrer thermischen Energie vergleichbare Menge an kinetischer Energie zuführen. Da die gerichtete Bewegung der Ionen durch Kollisionen in eine zufällige Bewegung umgewandelt wird, kann dieser Eintrag an Energie durch das elektrische Feld als eine Erhöhung der Temperatur der Ionen betrachtet werden. Hierdurch kommt es auf mehrere Arten zu einer Änderung der Ionenmobilität. Zum einen handelt es sich bei den in einem Ionenmobilitätsspektrometer driftenden Ionen wie oben beschrieben immer um Cluster, welche durch die zusätzliche Energie aufgebrochen werden können. Dies reduziert Masse und Kollisionsquerschnitt der Ionen, sodass ihre Mobilität zunimmt. Gleichzeitig sorgt die erhöhte effektive Temperatur aber auch für eine höhere Wahrscheinlichkeit einer Kollision mit einem Neutralgasmolekül, was die Mobilität gleichzeitig

verringert. Da ein Aufbrechen von Clustern nur solange möglich ist, wie geclusterte Moleküle vorhanden sind, nimmt die Mobilität der meisten Ionenspezies mit steigender elektrischer Feldstärke zunächst zu, für noch höhere Werte jedoch wieder ab.

Diese Nichtlinearität macht sich das in Abb. 4 gezeigte Field-Asymmetric-Ionenmobilitätsspektrometer zunutze, dessen grundlegender physikalischer Aufbau dem eines Aspiration-Condenser-Ionenmobilitätsspektrometers ähnlich ist. Es besitzt ebenfalls zwei parallele Metallelektroden, zwischen denen die Ionen mittels eines Gasstroms hindurchtransportiert werden.

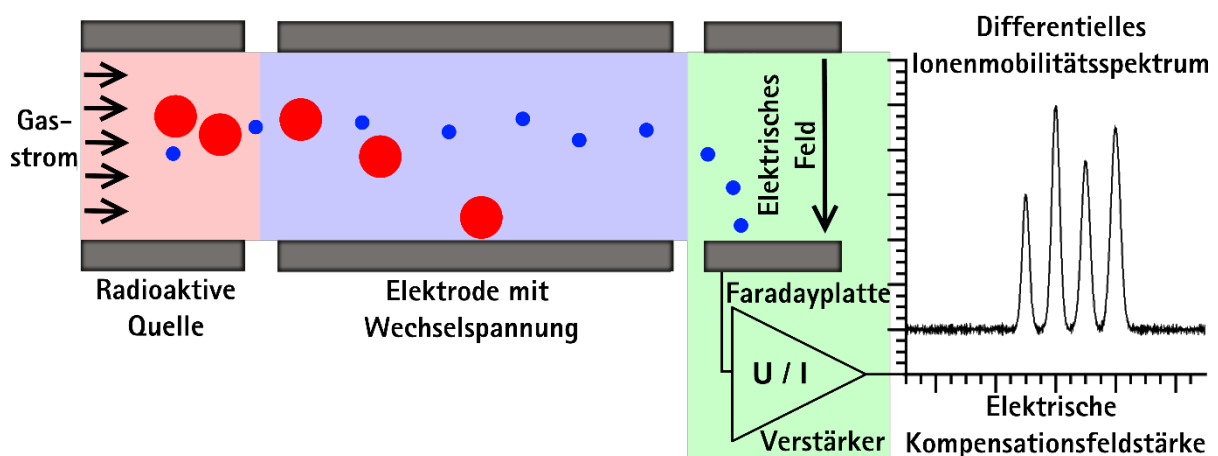


Abb. 4: Schematischer Aufbau eines Field-Asymmetric-Ionenmobilitätsspektrometers. Farblich gekennzeichnet sind die Ionenquelle (rot), der Bereich zur Ionentrennung (blau) und die Detektion der Ionen (grün).

Anstatt eines konstanten elektrischen Feldes wird nun jedoch ein starkes, hochfrequentes Wechselfeld zwischen den Elektroden angelegt. Diese besteht aus zwei Phasen, von denen die eine kurz mit einer extrem hohen elektrischen Feldstärke und die anderen lang mit einer geringen elektrischen Feldstärke ist. Die Verhältnisse von Feldstärken und Zeitdauern sind dabei so gewählt, dass ein Ion mit von der elektrischen Feldstärke unabhängiger Mobilität keinerlei Nettoverschiebung erfahren würde. Besitzt ein Ion jedoch eine solche Abhängigkeit, also einen Alpha-Koeffizienten ungleich Null, so wird es je nach dessen Vorzeichen zu der einen oder zu der anderen Platte abgelenkt. An die zweite Elektrode wird nun eine geringe Gleichspannung angelegt, welche durchgestimmt werden kann, um diese Ablenkung zu kompensieren. Je nach gewähltem Spannungswert können somit andere Ionen das System passieren und werden auf den Detektorplatten registriert, sodass sich ein Spektrum der differentiellen Mobilität ergibt. Diese differentielle Mobilität lässt sich im Gegensatz zu der Ionenmobilität nicht mehr direkt analytisch abschätzen, da sie von einer Vielzahl anderer Effekte abhängt. Hieraus resultieren direkt die Vor- und Nachteile dieser Technik gegenüber der Messung der Ionenmobilität. Zum einen existiert eine gewisse Korrelation zwischen der Größe und der Masse eines Ions, so dass auch die Ionenmobilität über die Größe mit der Masse korreliert. Die differentielle Mobilität ist jedoch unkorreliert mit der Masse und somit orthogonaler zur

Massenspektrometrie [19]. Darüber hinaus lassen sich die verschiedenen nichtlinearen Effekte nutzen, um eine Trennung deutlich spezifischer zu optimieren. Nachteilig ist hingegen, dass es nicht mehr möglich ist, die differentielle Mobilität direkt mit bestimmten Eigenschaften des untersuchten Ions zu verknüpfen, wie es mit der Ionenmobilität möglich ist. Allen diesen vorgestellten Aufbauten ist jedoch gemeinsam, dass sie aufgrund ihrer Funktionsprinzipien, der schnellen Trennung von Ionen bei Atmosphärendruck, in der Lage sind, Spurengase schnell und sensitiv zu detektieren.

### **Zusammenfassung**

Ionenmobilitätsspektrometer sind extrem schnelle und sensitive Sensoren für Spurengase, welche diese anhand ihrer Bewegung durch ein Neutralgas unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes identifizieren. In diesem Artikel wurden die Grundlagen der Ionenmobilität zusammengefasst, verschiedene Anwendungsgebiete von Ionenmobilitätsspektrometern erläutert und drei grundlegende Bauformen eines Ionenmobilitätsspektrometers vorgestellt.

### **Summary**

Ion mobility spectrometers are extremely fast and sensitive sensors for trace gases, which identify these according to

their motion through a neutral gas under the influence of an electric field. In this work, the basics of ion mobility have been summarized, different areas of application for ion mobility spectrometers have been explained and three basic types of ion mobility spectrometers have been presented.

### Schlagworte

Ionenmobilitätsspektrometer, Ionenmobilität, Spurengas, chemische Atmosphärendruckionisation

### Literaturverzeichnis

- [1] G. A. Eiceman, H. H. Hill Jr. und Z. Karpas, *Ion Mobility Spectrometry*, 3. Aufl., CRC Press, Boca Raton, 2013.
- [2] E. Mason und E. McDaniel, *Transport Properties of Ions in Gases*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 1988.
- [3] A. T. Kirk, M. Allers, P. Cochems, J. Langejuergen and S. Zimmermann, "A compact high resolution ion mobility spectrometer for fast trace gas analysis," *Analyst*, 2013, 138, 5200-5207.
- [4] G. A. Eiceman, „Ion-mobility spectrometry as a fast monitor of chemical composition,“ *Trends Anal. Chem.*, 2002, 21, 259-275.
- [5] H. Borsdorf und G. A. Eiceman, „Ion Mobility Spectrometry: Principles and Applications,“ *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2006, 41, 323-375.
- [6] H. Borsdorf, T. Mayer, M. Zarejousheghani und G. A. Eiceman, „Recent Developments in Ion Mobility Spectrometry,“ *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2011, 46, 472-521.
- [7] S. Armenta, m. Alcala und M. Blanco, „A review of recent, unconventional applications of ion mobility spectrometry (IMS),“ *Anal. Chim. Acta*, 2011, 703, 114-123.



- [8] I. Márquez-Sillero, E. Aguilera-Herrador, S. Cárdenas und M. Valcárcel, „Ion-mobility spectrometry for environmental analysis,“ *TrAC*, 2011, 30, 677-690.
- [9] Z. Karpas, „Applications of ion mobility spectrometry (IMS) in the field of foodomics,“ *Food Res. Int.*, 2013, 54, 1146-1151.
- [10] R. O'Donnell, S. Xiaobo und P. Harrington, „Pharmaceutical applications of ion mobility spectrometry,“ *TrAC*, 2008, 27, 44-53.
- [11] T. Fink, J. Baumbach und S. Kreuer, „Ion mobility spectrometry in breath research,“ *J. Breath Res.*, 2014, 8, 027104.
- [12] A. B. Kanu und H. H. Hill Jr., „Ion mobility spectrometry detection for gas chromatography,“ *J. Chromatogr. A*, 2008, 1177, 12-27.
- [13] A. B. Kanu, P. Dwivedi, M. Tam, L. Matz und H. H. Hill Jr., „Ion mobility-mass spectrometry,“ *J. Mass. Spectrom.*, 2008, 43, 1-22.
- [14] C. Laphorn, F. Pullen und B. Z. Chowdry, „Ion mobility spectrometry-mass spectrometry (IMS-MS) of small molecules: separating and assigning structures to ions,“ *Mass. Spectrom. Rev.*, 2013, 32, 43-71.
- [15] B. Bohrer, S. Merenbloom, S. Koeniger, A. Hilderbrand und D. Clemmer, „Biomolecule analysis by ion mobility spectrometry,“ *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 2008, 1, 293-327.
- [16] R. Cumeras, E. Figueras, C. Davis, J. Baumbach und I. Gràcia, „Review on Ion Mobility Spectrometry. Part 1: current instrumentation,“ *Analyst*, 2014, 10.1039/c4an01100g.
- [17] A. T. Kirk und S. Zimmermann, „Pushing a compact 15 cm long ultra-high resolution drift tube ion mobility spectrometer with R = 250 to R = 425 using peak deconvolution,“ *Int. J. Ion Mobil. Spec.*, 2015, 10.1007/s12127-015-0166-z.
- [18] S. Zimmermann, S. Barth, W. K. M. Baether und J. Ringer, „Miniaturized low-cost ion mobility spectrometer for fast detection of chemical warfare agents,“ *Anal. chem.*, 2008, 80, 6671-6676.
- [19] A. A. Shvartsburg, *Differential Ion Mobility Spectrometry*, 1. Aufl., CRC Press, Boca Raton, 2009.

## Die Autoren



**Ansgar T. Kirk** studierte Mechatronik an der Leibniz Universität Hannover mit den Schwerpunkten Messtechnik und Signalverarbeitung sowie Mikrosysteme. Bereits während seines Studium war er als Gastwissenschaftler am National Institute of Standards and Technology (NIST) in Boulder, Colorado tätig. Seit seinem Abschluss als Master of Science im Jahr 2013 promoviert er in Elektrotechnik an der Leibniz Universität Hannover. Sein aktuelles Forschungsgebiet sind ultrahochauflösende Ionenmobilitätsspektrometer.



**Stefan Zimmermann** studierte Elektrotechnik mit den Schwerpunkten Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik an der Technischen Universität Hamburg-Harburg. Nach seinem Abschluss zum Diplom-Ingenieur 1996 promovierte er dann bis 2001 am Institut für Mikrosystemtechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg zum Doktor-Ingenieur. Im direkten Anschluss war Stefan Zimmermann mit Unterstützung eines Feodor-Lynen-Forschungsstipendiums der Alexander von Humboldt-Stiftung bis 2004 als Postdoc am Berkeley Sensor and Actuator Center der University of California, Berkeley beschäftigt. Von 2004 bis 2009 folgten Tätigkeiten in der Forschung bei der Drägerwerk AG & Co. KGaA in Lübeck, zunächst als wissenschaftlicher Mitarbeiter und später als Leiter der Abteilung Chemische und Biochemische Sensoren. Im Anschluss an seine Industrietätigkeit folgte Stefan Zimmermann 2009 dem Ruf auf eine Universitätsprofessur für Sensorik und Messtechnik an der Leibniz Universität Hannover und forscht seither an Sensoren und Messsystemen zum Nachweis von Stoffspuren in Gasen und Flüssigkeiten.

**Korrespondenzadresse**

Ansgar Kirk

Leibniz Universität Hannover

Institut für Grundlagen der Elektrotechnik und Messtechnik

Fachgebiet Sensorik und Messtechnik

Appelstraße 9A, 30167 Hannover

Email: [kirk@geml.uni-hannover.de](mailto:kirk@geml.uni-hannover.de)