



# **Entwicklung und Realisierung kompakter Messsysteme zur quantitativen Detektion von organischen Spurengasen in Luft**

Von 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.-Phys. Jens Langejürgen  
geboren am 21.08.1981 in Bad Oeynhausen

2015

1. Referent: Prof. Dr.-Ing. Stefan Zimmermann
  2. Referent: Prof. Dr. rer. nat. Thorsten Benter
- Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. Hartmut Grabinski

Tag der Promotion: 03.Juli 2015

Berichte aus der Sensorik und Messtechnik

Band 1

**Jens Langejürgen**

**Entwicklung und Realisierung kompakter  
Messsysteme zur quantitativen Detektion  
von organischen Spurengasen in Luft**

Shaker Verlag  
Aachen 2015

**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., 2015

Copyright Shaker Verlag 2015

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-3823-1

ISSN 2365-2055

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen  
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9  
Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto: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 seine intensive Betreuung, seine Motivation, sein Vertrauen und seine Förderung in allen Bereichen der Promotion. Er gab mir die Gelegenheit, verschiedene Themengebiete, von der Ionenchemie bis hin zur Anwendung in der Medizintechnik, kennen zu lernen, unterstützte mich mit meinen Ideen und ermöglichte mir, meine Arbeit im Rahmen zahlreicher internationaler Konferenzen präsentieren zu können. Weiterhin danke ich Prof. Dr. rer. nat. Thorsten Benter für die Übernahme des zweiten Referats, die fachliche und insbesondere auch die moralische Unterstützung, sowie Prof. Dr.-Ing. Hartmut Grabinski für den Vorsitz der Prüfungskommission.

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgeführten Untersuchungen sind teilweise in Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Toxikologie und Experimentelle Medizin in Hannover und dem Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover entstanden. In diesem Zusammenhang möchte ich stellvertretend Dr. rer. nat. Michael Büring, Dr. rer. nat. Christopher Wagner und Dipl.-Chem. Arne Gaida für die tollen Diskussionen und die gute Zusammenarbeit danken.

Es ist kaum möglich, den Kolleginnen und Kollegen sowie den Studierenden am Institut und im Fachgebiet im angemessenen Maße meine Dankbarkeit für die vielen wunderschönen, erlebnisreichen und spannenden Jahre und deren Unterstützung auszusprechen. Ich möchte es an dieser Stelle zumindest versuchen, auch wenn dies bedeutet, dass ich nicht im Einzelnen auf die vielen ebenfalls relevanten Details, wie das gemeinsame Kochen, die enorme Hilfsbereitschaft, die wissenschaftlichen und manchmal auch privaten Gespräche beim Kaffee und die entsprechenden Protagonisten eingehen kann. So gilt mein Dank Dipl.-Ing. Philipp Cochems, der mir in vielen Situationen mit Rat und Tat auch deutlich nach offizieller Schließdienstzeit geholfen hat, der die Grundlagen für die in dieser Arbeit verwendete Elektronik entwickelt hat, und der es geschafft hat, auch ereignisreiche Arbeitssituationen mit einer herrlichen Prise Humor zu versehen. Ich danke weiterhin Dipl.-Ing. Andre Heptner und M.Sc. Ansgar Kirk für die etlichen Stunden wertvoller Diskussionen und die tatkräftige Unterstützung, ohne die so manches Experiment noch spät abends im Sande verlaufen wäre oder aufgrund fehlender Hardware (oder Coffeins) gar nicht erst funktioniert hätte. Ich danke Dipl.-Ing. Sven Fisahn, der mir nicht nur in organisatorischen Fragen jeglicher Art geholfen hat, sondern mich zusammen mit Dipl.-Ing. Oliver Döring, dem an dieser Stelle ebenfalls gedankt sei, auch nach meiner aktiven Zeit im Institut beim Schreiben unterstützt und mich motiviert hat. Ich danke ebenfalls Arben Pulaj, der nicht nur hervorragende Bauteile fertigt, sondern auch durch eine grandiose Hilfsbereitschaft und seinen ausgesprochenen positiven Charakter inspiriert.

Zu deutlichem Dank bin ich auch den (ehemaligen) Studierenden verpflichtet, die ihre Arbeiten bei mir angefertigt haben oder mich als Hiwis unterstützt haben. Diese gemeinsame Zeit hat mir in besonderem Maße Spaß gemacht und mich geprägt. Ich möchte an dieser Stelle jedoch insbesondere auf M.Sc. Maria Allers und M.Sc. Christian-Robert Raddatz eingehen, deren Engagement und deren Hilfsbereitschaft ich kaum hoch genug bewerten kann und ohne deren Motivation und den gemeinsamen wissenschaftlichen Diskurs die vorliegende Arbeit in diesem Maße nicht entstanden wäre. Besonderen Dank möchte ich ebenfalls B.Sc. Timo Hopmeier, B.Sc. Jens Oermann und B.Sc. Torben Last für ihre großartige Unterstützung aussprechen.

Ganz besonders möchte ich meinen Eltern, Inge Langejürgen-Müther und Dr. med. vet. Thomas Müther, für deren Kraft und Liebe danken, ohne die ich meine Arbeit niemals hätte schreiben können. Meiner Freundin, Saba Meshksar, möchte ich von ganzem Herzen danken, dass sie zu jeder Zeit an mich geglaubt und mich unterstützt hat, auch in den Momenten, in denen ich selber das Vertrauen beinahe verloren habe. Ich danke ihr für ihre Liebe, ihren Rat, ihr Verständnis, ihre Wärme, ihre Hilfe, ihre Aufmerksamkeit, ihre Inspiration und ihr Durchhaltevermögen, mit dem sie mich durch die Höhen und Tiefen meiner Promotion begleitet hat.

*„Leben: Jeder Atemzug“*

## Kurzfassung

Der vor-Ort-Nachweis geringster Konzentrationen (ppb<sub>v</sub> Volumenanteil) organischer Substanzen in hochkomplexen Gasgemischen wie etwa Atem oder Prozessabluft ist von wachsender Bedeutung in der nicht-invasiven medizinischen Diagnostik, der Bioprozesstechnik und der Sicherheitstechnik. Während in der Sicherheitstechnik eine schnelle und sensitive Detektion hochgiftiger Substanzen innerhalb weniger Sekunden gefordert wird, sind die notwendigen Zeitkonstanten in der Medizintechnik oder der Prozesskontrolle häufig um ein Vielfaches größer, die untersuchten Gasgemische in der Regel jedoch auch deutlich komplexer.

Im Rahmen dieser Arbeit werden daher zwei Ansätze gewählt, um den unterschiedlichen Anforderungsprofilen gerecht zu werden. Beide basieren auf dem Verfahren der Driftröhren-Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS), da dieses u.a. eine kompakte Bauform und somit den Einsatz vor Ort ermöglicht. Für die Analyse hochkomplexer Gasgemische wird ein Messsystem, bestehend aus einem hochauflösenden IMS (3H Ionisationsquelle mit 300 MBq, Auflösungsvermögen um 100) mit einer gaschromatischen Vortrennung (konventionelle Kapillarsäule) und einem geschlossenen Filterkreislauf, entwickelt (GC-IMS). Durch das Filtersystem, welches über eine Standzeit von einigen Monaten verfügt und eine externe Gasversorgung überflüssig macht, ist es jetzt leicht möglich, ein derart hochauflösendes System auch im Operationsaal oder direkt am Patientenbett (bedside) zu verwenden. Die damit erreichte Nachweisgrenze am Beispiel von Aceton in einem sehr feuchten (90 % r.H. bei 20 °C) Probengas beträgt 1,7 ppb<sub>v</sub>, was für die angestrebten Anwendungen hinreichend ist. Dieses GC-IMS wird erfolgreich in einer mehrmonatigen medizinischen Studie zur Atemanalyse eingesetzt. Außerdem erfolgen Untersuchungen der Abluft eines Bioreaktors, bei denen gezeigt werden kann, dass die Analyse des GC-IMS ausreichend schnell ist (20 min), um die dynamischen Vorgänge des Bioprozesses abzubilden.

Als weiteres Messsystem wird ein Hochenergie-IMS entwickelt (HiKE-IMS), durch das eine schnelle Analyse von sicherheitstechnisch relevanten Gasgemischen möglich ist. Mit diesem System ist erstmalig die kontinuierliche Bestimmung von Benzol (Integrationszeit 2 s) mit einer Nachweisgrenze von 70 ppb<sub>v</sub> in Luft bei gleichzeitiger Anwesenheit der Störsubstanzen Toluol (12,4 ppm<sub>v</sub>), Xylol (9 ppm<sub>v</sub>) und Wasser (90 % r.H. bei 20 °C) möglich. Der Betrieb bei vergleichsweise hohen kinetischen Ionenenergien (reduzierte Feldstärken von 30 Td bis 120 Td) erlaubt zusätzlich eine Charakterisierung von Substanzen anhand von feldabhängigen Effekten, die bisher mit Flugzeit-IMS nicht zugänglich waren.

Schlagwörter: Ionenmobilitätsspektrometer, IMS, GC-IMS, HiKE-IMS, Spurengasdetektion





## Abstract

The on-site sensing of ultra-low concentrations (ppb<sub>v</sub> volume fraction) of organic compounds in highly complex gas mixtures, e.g., breath or waste gas is of increasing importance in non-invasive medical diagnostics, bioprocess control and safety applications. In safety applications a fast and sensitive detection of highly toxic compounds is demanded, whereas in medical diagnostics and bioprocess control the necessary temporal response is significantly larger but the analyzed gas mixtures are usually much more complex.

In this work two different approaches are used to meet these divergent requirements. Both are based on drift tube ion mobility spectrometry (IMS) because this method enables on-site operation due to its compact design. For the analysis of highly complex gas mixtures a measuring system (GC-IMS) with a high resolution drift tube IMS (<sup>3</sup>H ionization source with 300 MBq, resolving power around 100), a gas chromatographic pre-separation stage (conventional capillary column) and a closed-loop filter circuit is developed. The implementation of a filter circuit with an endurance of several months makes the use of an external gas supply unnecessary. Thus the application of such a high resolution device in an operation room or bedside becomes readily feasible. The detection limit for acetone in a humid sample gas (90 % r.H. at 20 °C) is 1.7 ppb<sub>v</sub>, which is sufficient for the targeted applications. For a period of several months, this GC-IMS measuring system is successfully operated in a clinical trial for breath gas analysis. Furthermore, it is applied for the investigation of bio-reactor waste gas. It is shown that the time necessary for an analysis (20 min) is sufficiently short to reproduce the dynamic processes within the bioprocess.

As second approach a high kinetic energy IMS (HiKE-IMS) is developed that allows the fast and sensitive analysis of safety-relevant gas mixtures. With this system, it is possible for the first time to continuously monitor benzene (integration time 2 s) with a detection limit of 70 ppb<sub>v</sub> in the presence of toluene (12.4 ppm<sub>v</sub>), xylene (9 ppm<sub>v</sub>) and water (90 % r.H. at 20 °C). Furthermore, the operation at relatively high kinetic ion energies (reduced fields of 30 Td to 120 Td) enables the characterization of compounds by field dependent effects that are not accessible with previously available drift tube IMS.

Keywords: Ion mobility spectrometer, IMS, GC-IMS, HiKE-IMS, trace gas detection



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>i</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>iii</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>iv</b>
<b>Abkürzungen und Konstanten</b> .....	<b>vi</b>
<b>Parameter</b> .....	<b>vi</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b> .....	<b>5</b>
2.1 Spurengasanalyse.....	5
2.2 Ionenmobilitätsspektrometrie .....	19
2.3 Ionisation.....	38
<b>3 GC-IMS mit geschlossenem Gaskreislauf</b> .....	<b>67</b>
3.1 Entwicklung des GC-IMS mit geschlossenem Gaskreislauf.....	67
3.2 GC-IMS mit geschlossenem Gaskreislauf in der Feldanwendung.....	82
3.3 Substanzidentifikation mit Hilfe der Massenspektrometrie.....	92
3.4 Leistungsdaten und Kurzresümee zum GC-IMS.....	98
<b>4 Hochenergie-Ionenmobilitätsspektrometer</b> .....	<b>99</b>
4.1 Entwicklung eines Hochenergie-IMS .....	99
4.2 Untersuchung von Einzelsubstanzen .....	114
4.3 Untersuchung von Gasgemischen .....	127
4.4 Leistungsdaten und Kurzresümee zum HiKE-IMS.....	134
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>135</b>
5.1 GC-IMS .....	136
5.2 HiKE-IMS.....	138
<b>6 Literaturverzeichnis</b> .....	<b>141</b>
<b>A. Betreute Arbeiten</b> .....	<b>I</b>
<b>B. Eigene Veröffentlichungen</b> .....	<b>III</b>
B1 Journale.....	III

B2 Patente .....	III
B3 Konferenzbeiträge .....	IV
<b>C. Wissenschaftlicher Werdegang .....</b>	<b>VII</b>