

11
102
1004

Leibniz
Universität
Hannover

Berichte aus der Sensorik und Messtechnik
Prof. Dr.-Ing. S. Zimmermann

Maria Allers

Experimentelle Untersuchung und theoretische Modellierung von Ionen-Molekül-Reaktionen in chemischen Atmosphärendruckionisationsquellen für die Ionenmobilitätsspektrometrie



Institut für Grundlagen der Elektrotechnik und Messtechnik
Fachgebiet Sensorik + Messtechnik

Band 6

Experimentelle Untersuchung und theoretische Modellierung von Ionen-Molekül-Reaktionen in chemischen Atmosphärendruckionisationsquellen für die Ionenmobilitätsspektrometrie

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 Frau

M. Sc. Maria Allers

geboren am 04.12.1989

in Zeven

2021

1. Referent: Prof. Dr.-Ing. Stefan Zimmermann

2. Referent: Prof. Dr. rer. nat. Thorsten Benter

Vorsitz: Prof. Dr. sc. nat. Hans-Jörg Osten

Tag der Promotion: 30. April 2021

Berichte aus der Sensorik und Messtechnik

Band 6

Maria Allers

**Experimentelle Untersuchung und theoretische
Modellierung von Ionen-Molekül-Reaktionen in
chemischen Atmosphärendruckionisationsquellen
für die Ionenmobilitätsspektrometrie**

Shaker Verlag
Düren 2021

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., 2021

Copyright Shaker Verlag 2021

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8056-8

ISSN 2365-2055

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

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

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Grundlagen der Elektrotechnik und Messtechnik an der Leibniz Universität Hannover. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Zimmermann für die stetige Unterstützung über meine gesamte Universitätszeit hinweg, beginnend im ersten Semester bis hin zur Promotion. Er stand mir sowohl fachlich als auch persönlich immer mit Rat und Tat zur Seite, gab mir die Freiheit, verschiedene Themengebiete, von der Ionenchemie über die Nanosensorik bis hin zu Anwendungen in der Medizintechnik, kennenzulernen, und ermöglichte mir, meine Arbeiten im Rahmen zahlreicher internationaler Konferenzen präsentieren zu können. Durch seine einzigartige, fördernde und fordernde Art trug er entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit bei. Weiterhin danke ich Prof. Dr. rer. nat. Thorsten Benter für die Übernahme des zweiten Referats, für zahlreiche fachliche Diskussionen und insbesondere für die von ihm ausgestrahlte Begeisterung für dieses Thema.

Ich werde immer mit großer Freude auf meine Zeit am Institut zurückblicken. Es war eine wunderschöne Zeit, die ich nicht nur mit Kollegen, sondern vor allem auch mit Freunden verbringen durfte. Ich bedanke mich bei allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Instituts für die endlose Unterstützung und Hilfe sowie den großartigen Zusammenhalt. Für die Umsetzung von „Mal-eben-kurz-Aktionen“ bis in die Nacht hinein, für die unermüdlichen Versuche, mir Elektronik näher zu bringen, für die unzähligen Diskussionen über vermenschlichte Ionen, Gott und die Welt, für die Feierabende, (ja, sogar für die Wortwitze!), für Bär, für verlorene Wetten, für Kaltgetränke, für blutige Knie und für alle Erinnerungen, die bei mir auf ewig ein Lächeln hervorrufen werden. Vielen Dank für Alles, ohne Euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen!

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern und Malte bedanken. Ihr habt mich immer bedingungslos unterstützt, an mich geglaubt und mir den Rücken freigehalten.

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden die bei der chemischen Atmosphärendruckionisation (APCI) in einem klassischen Ionenmobilitätsspektrometer (IMS) sowie in einem Hochenergie-Ionenmobilitätsspektrometer (HiKE-IMS) ablaufenden Reaktionsmechanismen umfassend experimentell untersucht und theoretisch modelliert. Das HiKE-IMS ist ein spezielles, am Institut für Grundlagen der Elektrotechnik und Messtechnik der Leibniz Universität Hannover entwickeltes IMS. Es arbeitet nicht wie sonst für IMS üblich bei Umgebungsdruck, sondern bei einem reduzierten Druck zwischen 10 und 40 mbar. Hierdurch lassen sich im HiKE-IMS sehr hohe reduzierte elektrische Feldstärken bis zu 120 Td erreichen. Die damit zwischen zwei Kollisionen von den Ionen zusätzlich aufgenommene Energie führt zu deutlich erhöhten effektiven Iontemperaturen von bis zu 1500 K.

Für die Untersuchung der in beiden IMS ablaufenden Reaktionsmechanismen wurden im Rahmen dieser Arbeit ein klassisches IMS und ein HiKE-IMS mit einem Massenspektrometer (MS) gekoppelt. Auf diese Weise konnten die in den IMS vorliegenden Ionenspezies identifiziert und die ablaufenden Ionen-Molekül-Reaktionen unter Verwendung thermodynamischer und kinetischer Literaturdaten in Abhängigkeit vom Betriebsdruck, der effektiven Iontemperatur sowie der Gaszusammensetzung modelliert und analysiert werden. Es zeigte sich, dass in beiden IMS grundsätzlich die gleichen Ionen-Molekül-Reaktionssysteme existieren, sich diese allerdings in unterschiedlichen Zuständen befinden. Im klassischen bei Umgebungsdruck betriebenen IMS erreichen die Reaktionssysteme sehr schnell einen chemischen Gleichgewichtszustand, so dass die in diesem System vorliegende Ionenpopulation thermodynamisch kontrolliert ist. Aufgrund des Betriebs bei verringerten Gasdrücken sowie hohen reduzierten elektrischen Feldstärken und den damit einhergehenden kürzeren Reaktionszeiten wird dieser Gleichgewichtszustand im HiKE-IMS nicht erreicht. Die Ionenpopulation im HiKE-IMS ist kinetisch kontrolliert. Dieser Unterschied wirkt sich signifikant auf die Ionenbildung in den IMS aus.

Während die APCI im klassischen IMS für bestimmte Substanzen einen besonders sensitiven und auch selektiven Nachweis ermöglicht, geht sie für andere Substanzen mit erheblichen Nachteilen wie chemischen Querempfindlichkeiten, d.h. der Abhängigkeit der Ionenkonzentration einer Zielsubstanz von der Neutralgaskonzentration einer anderen Substanz, einher. Zusätzlich führen im klassischen IMS insbesondere Assoziationsreaktionen mit Wasser zu weiteren Nachteilen bei der Ionisation, da die Reaktivität von hydratisierten Ionen deutlich vermindert ist. Der Einfluss der Probengasfeuchte auf die Ionisation ist im HiKE-IMS dagegen deutlich geringer als im klassischen IMS, da es bei den im HiKE-IMS herrschenden hohen effektiven Ionentemperaturen zur Dissoziation von hydratisierten Ionen kommt. Aufgrund der deutlich höheren Reaktivität dehydrierter Ionen gegenüber hydratisierter Ionen, führt die Dissoziation auch zu einer erheblichen Erweiterung des ionisierbaren Substanzspektrums. Die kinetische Kontrolle der Reaktionssysteme im HiKE-IMS resultiert außerdem in einer Reduzierung der chemischen Querempfindlichkeit. Zudem lässt sich die Abhängigkeit der Ionenpopulation und der Ionenmobilität von der reduzierten elektrischen Feldstärke für eine deutlich verbesserte Substanzidentifikation aufgrund orthogonaler Informationen nutzen. Nachteilig im Vergleich zum klassischen IMS sind allerdings der etwas größere instrumentelle Aufwand des HiKE-IMS und die verringerte Empfindlichkeit für Substanzen, die sich unter Umgebungsdruck sehr gut ionisieren lassen. Letztere ist auf die verringerte Reaktionszeit und die mit dem reduzierten Druck einhergehenden verringerten Teilchendichten zurückzuführen. Diese Aussage gilt allerdings nur für den direkten Vergleich mit dem am Institut entwickelten hochsensitiven IMS, das in dieser Arbeit aufgebaut und genutzt wurde. Verglichen mit klassischen kommerziellen IMS zeigt das HiKE-IMS teilweise ähnliche Nachweisgrenzen.

Schlagwörter:

Ionenmobilitätsspektrometrie, IMS, Chemische Atmosphärendruckionisation, APCI, Hochenergie-Ionenmobilitätsspektrometrie, HiKE-IMS, Modellierung, Ionen-Molekül-Reaktionen

Abstract

In this work, the reaction mechanisms occurring in atmospheric pressure chemical ionization (APCI) sources in a classical ion mobility spectrometer (IMS) as well as in a high kinetic energy ion mobility spectrometer (HiKE-IMS) were experimentally investigated and theoretically modeled. In contrast to classical IMS operating at ambient pressure, the HiKE-IMS is operated at decreased pressures between 10 and 40 mbar and high reduced electric field strengths up to 120 Td. At these high reduced electric field strengths, the ions reach effective ion temperatures up to 1500 K.

To study the reaction mechanisms in both IMS, a classical IMS and a HiKE-IMS are coupled to mass spectrometers (MS). By IMS-MS, the ion species present in both IMS could be identified. The knowledge of the ion population present in both IMS in combination with thermodynamic and kinetic data from the literature enabled the modelling of the ion-molecules reactions occurring in the IMS as a function of pressure, effective ion temperature and gas composition.

The state of the ion-molecule reaction systems in the HiKE-IMS was found to be different from that in the classical IMS operated at ambient pressure. In the classical IMS, the reaction systems very quickly reach a chemical equilibrium state. Thus, the ion population present in this IMS is thermodynamically controlled. In contrast, due to the operation at high reduced electric field strengths and decreased pressures resulting in short reaction times, this equilibrium state is not reached in the HiKE-IMS. Hence, the ion population in the HiKE-IMS is kinetically controlled. This difference significantly affects ion formation in the IMS.

While APCI in classical IMS enables for certain substances a sensitive and selective detection, for other substances it is accompanied by considerable disadvantages such as chemical cross-sensitivities, i.e. the dependence of the ion concentration of a target substance on the neutral gas concentration of another substance. Furthermore, in classical IMS, especially association reactions with water lead to additional drawbacks related to ionization, since the reactivity of

hydrated ions is significantly reduced. In HiKE-IMS, the influence of sample gas humidity on ionization is lower than in classical IMS, as dissociation of hydrated ions occurs at high effective ion temperatures. Due to the higher reactivity of dehydrated ions compared to hydrated ions, dissociation also leads to a considerable extension of the ionizable substance spectrum. The kinetic control of the reaction systems in the HiKE-IMS also results in a significant reduction of chemical cross-sensitivity. In addition, the dependence of the ion population and ion mobility on the reduced electric field strength can be used for improved substance identification based on orthogonal information. However, disadvantages compared to classical IMS are the rather increased instrumental effort of the HiKE-IMS and the reduced sensitivity for substances that can be ionized well under ambient pressure. The latter is due to the reduced reaction time and the reduced neutral densities associated with the reduced pressure. Nevertheless, this only applies to the direct comparison with the high sensitive IMS developed at the institute for electrical engineering and measurement technology. Compared to classical commercial IMS, the HiKE-IMS reaches similar detection limits.

Keywords:

Ion mobility spectrometry, IMS, High kinetic energy ion mobility spectrometry, HiKE-IMS, Atmospheric pressure chemical ionization, APCI, modelling, ion-molecule reactions

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis & Formelverzeichnis	1
1. Einleitung.....	3
2. Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck.....	7
2.1. Thermodynamik.....	8
2.2. Kinetik.....	11
2.3. Chemisches Gleichgewicht.....	15
2.4. Reaktionsmechanismen.....	17
3. Grundlagen der Ionenmobilitätsspektrometrie	29
3.1. Bewegung von Ionen in elektrischen Feldern.....	29
3.2. Driftzeit-Ionenmobilitätsspektrometer	32
4. Grundlagen der APCI-Massenspektrometrie	41
4.1. Flugzeit-Massenspektrometer	41
4.2. Gasströmungen	47
4.3. Transferelemente.....	55
4.4. Kopplungen zwischen Driftzeit-IMS und Flugzeit-MS.....	62
5. Experimentelle Aufbauten	67
5.1. Gasmischanlage.....	67
5.2. Umgebungsdruck-Driftzeit-IMS-TOF-MS	69
5.3. HiKE-IMS-TOF-MS	80

6. Untersuchungen zur Bildung von Reaktantionen	99
6.1. Bildung positiv geladener Reaktantionen.....	100
6.2. Bildung negativ geladener Reaktantionen.....	128
7. Reduzierte Ionenmobilitäten der Reaktantionen	163
8. Untersuchungen zur Ionisation von Analytmolekülen	179
8.1. Bildung positiv geladener Produktionen.....	179
8.2. Bildung negativ geladener Produktionen.....	208
9. Zusammenfassung	227
Literaturverzeichnis.....	231
Abbildungsverzeichnis.....	252
Tabellenverzeichnis.....	258
Wissenschaftlicher Werdegang.....	269