

DIE WELT DER SPURENGASE

REFERAT VON THOMAS KASSEBACHER

INNSBRUCK, 8. MAI 2014

1 Einführung

PTR-MS - Proton-Transfer-Reaction-Mass-Spectrometry ist eine recht neue Technologie, um Spurengas in der Luft zu untersuchen. Sie wurde 1995 an der Universität Innsbruck entwickelt und bald war die PTR-MS Technologie so begehrt, dass ein Spin-Off gegründet wurde, Ionicon Analytic GmbH. In Innsbruck wird die Forschung einerseits an der Universität, andererseits bei Ionicon durchgeführt, außerdem gibt es viele Kooperationen mit Universitäten in Deutschland, Italien, Großbritannien etc. wo diese Technologie nun ebenso eingesetzt wird.

1.1 Begriffe

Auf Deutsch lautet der Begriff PTR-MS Protonen-Tausch-Reaktions-Massenspektrometrie, insofern lässt sich jeder diese Begriffe separat erklären.

Protonen-Tausch-Reaktion (PTR) Bei dieser Reaktion, geben positiv geladene Moleküle, vor allem H_3O^+ , ein Proton H^+ an ein zuvor ungeladenes Molekül R ab. Nach Ablauf der PTR bleibt nur Wasser H_2O und das geladene Molekül RH^+ übrig, sofern dieses eine wichtige Bedingung erfüllt: Die Protonenaffinität muss über der von Wasser liegen ($7.2eV$), das heißt, dass das Proton lieber am neuen Molekül kleben bleibt als am Wassermolekül (H_2O). Ähnlich verhält es sich mit einem geladenen Styroporkügelchen, dass man mit seinen Fingern nur schwer anfassen kann, solange diese nicht entsprechend sind.

Massenspektrometrie Mithilfe der Massenspektrometrie kann man im Gegensatz zu anderen Methoden (Chromatographie, IMS...) Moleküle anhand ihrer **Masse** identifizieren. Diese ist durch die Summe der Molmassen der einzelnen Atome gegeben. (Die Masse von Wasserstoff ist 1, die Masse von Sauerstoff 16 bzw. 18, je nach Isotop.) Bei sehr genauen Methoden spielt sogar noch die Bindungsenergie eine Rolle.

Dabei gibt es vor allem zwei Möglichkeiten, die Masse zu bestimmen:

- Man misst die Zeit (t), die ein Ionen mit einer fixen Energie (E) für eine vorgegebenen Strecke (s) braucht. Damit kann man sogar über recht einfach Bewegungsgleichungen die Masse bestimmen ($m = \frac{2Et^2}{s^2}$)
- Man bestimmt die Bahn, die ein Teilchen nehmen soll über elektrische und magnetische Felder und ermöglicht es nur Teilchen mit einer vorgegebenen Masse, zu passieren.

Ein wichtiger Parameter für die Qualität eines Massenspektrometers ist das **Detektionslimit**, die minimale Menge einer Konzentration, die noch erkannt werden kann. Bei PTR-MS liegt diese im Bereich von einzelnen ppt, Parts per trillion. Das ist eine Verdünnung von $1 : 10^{12}$. Zum Vergleich: Das würde bedeuten, dass man ein Stück Würfelzucker 1cm^3 noch ohne Probleme auf einem Kreuzfahrtschiff wie der Titanic finden könnte. Stoffe, auf die unsere Nase empfindlich ist, können wir bis nur zu einigen hundert ppt noch riechen.

1.2 Wozu PTR-MS

PTR-MS Geräte sind extrem empfindliche Spurengasmessgeräte, die vor allem Folgendes auszeichnet

- Extrem niedriges Detektionsniveau < 1 pptv
- Echtzeitmessungen sind problemlos möglich, da schon nach einigen Zehntelsekunden ein Resultat vorliegt
- Die zu untersuchenden Proben müssen nicht extra vorbereitet werden und können direkt untersucht werden, während sie bei anderen Geräten zuerst eingelegt etc. werden müssen.
- Die Moleküle werden während der PTR nur minimal zerstört und man kann jene Stoffe messen, die man hineingibt. Bei anderen Methoden, sieht man oft nur Fragmente der Moleküle

2 Welche Stoffe kann man damit untersuchen? Welche Forschungsmöglichkeiten ergeben sich?

2.1 Organische Spurengase

Gerät ist optimiert für die Gasanalyse.

Warum? Im Inneren des Gerätes wird ein Vakuum benötigt, um die Masse der ionisierten Moleküle zu bestimmen. Da Gase eine sehr viel kleinere Dichte als Flüssigkeiten haben, ist es sehr viel leichter diese zu untersuchen. Flüssigkeiten würden zu stark ausdampfen und das Gerät verstopfen oder sogar an den Wänden kondensieren.

Es können nicht alle Gase untersucht werden, da nicht alle die Bedingung an die Protonenaffinität erfüllen. Daraus resultieren folgende Nachteile

- Stoffe wie CO , CO_2 , Schwefelverbindungen etc. können nicht untersucht werden und man benötigt dafür ein eigenes Gerät, um diese Stoffe auch noch zu untersuchen.
- Von manchen Stoffen sieht man nur Fragmente, ohne das eigentliche Molekül zu detektieren. Dadurch kommt es zu verwirrenden Ergebnissen, wenn man ein unbekanntes Gemisch untersuchen will.

Es hat aber auch gewisse Vorteile, dass nicht alle Gase untersucht werden können

- Das sehr gute Detektionslimit kann dadurch erreicht werden, dass jene Stoffe, die am meisten in der Luft vorkommen (Stickstoff, Sauerstoff, $CO\dots$), gar nicht erst gemessen werden und diese deshalb die Messresultate

nicht stören können. Die PTR wirkt somit direkt auf die seltenen Moleküle und es reicht schon eine geringere Menge an H_3O^+ -Ionen, um ausreichend Ionen für die Massendetektion zu erzeugen.

- Es kommt zu weniger Überschneidungen in der Molekülmasse und man kann Verwechslungen besser ausschließen.

2.2 Welche Forschungsmöglichkeiten aus welchen Stoffen

In den letzten Jahren haben sich vor allem folgende Forschungsrichtungen für den Einsatz eines PTR-MS Gerätes etabliert

- In der **Lebensmitteltechnologie** kann das Gerät optimal verwendet werden, da vor allem die Nase weitgehend dieselben Stoffe detektieren kann und man die wahrgenommen Gerüche besser einzelnen Stoffen zuordnen kann.
- In der **Botanik** spielen Botenstoffe wie Terpene, die Pflanzen aussenden um über ihr Befinden kund zu tun. Diese können mithilfe der PTR-MS direkt gemessen werden und vor allem quantifiziert werden, was bisher nur schwer möglich war.
- Für **chemische Kampfstoffe** ist eine sehr schnelle Detektion essentiell um rechtzeitig Alarm schlagen zu können, deshalb sind die schnellen Ansprechzeiten von PTR-MS wichtig. Die Forschung erstreckt sich hier auf die Bereitstellung einer möglichst automatisierte Detektion dieser Stoffe.

3 Literatur

Eine ausführliche Beschreibung der Technologie, kann bei Blake et al. gefunden werden.

- Blake, Robert S., Paul S. Monks, and Andrew M. Ellis. "Proton-transfer reaction mass spectrometry." *Chemical Reviews* 109.3 (2009): 861-896.

Weitere Nachschlagemöglichkeiten und Quellen

- <http://www.ionicon.com/information/technology/ptr-ms>
- Herbig, Jens, et al. "On-line breath analysis with PTR-TOF." *Journal of breath research* 3.2 (2009): 027004.
- Biasioli, Franco, et al. "Direct-injection mass spectrometry adds the time dimension to (B)VOC analysis." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 30.7 (2011): 1003-1017.
- Biasioli, Franco, et al. "PTR-MS monitoring of VOCs and BVOCs in food science and technology." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 30.7 (2011): 968-977.
- Kassebacher, Thomas, et al. "Investigations of chemical warfare agents and toxic industrial compounds with proton-transfer-reaction mass spectrometry for a real-time threat monitoring scenario." *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 27.2 (2013): 325-332