

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

PATENTCHRIFT

(11) **DD 295 020 A5**

5(51) G 01 N 27/62

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD G 01 N / 341 298 5	(22)	05.06.90	(44)	17.10.91
(71)	Akademie der Wissenschaften, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE				
(72)	Adler, Joachim, Dipl.-Chem.; Arnold, Gerd, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Döring, Hans-Rüdiger, Dipl.-Phys.; Kläß, Volker, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Trapp, Ralf, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DE				
(73)	Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung, O - 7050 Leipzig; Forschungsstelle für chemische Toxikologie, O - 7050 Leipzig, DE				
(74)	Akademie der Wissenschaften, Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung Leipzig, Permoserstraße 15, O - 7050 Leipzig, DE				

(54) **Verfahren und Vorrichtung zum selektiven Nachweis von phosphororganischen Kampfstoffen**

(55) Phosphororganika; Kampfstoffe; Pflanzenschutzmittel; Ionenbeweglichkeitsspektrometrie; Trägergas; Wasserzusatz

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung auf der Grundlage der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie zum verbesserten selektiven Nachweis phosphororganischer Kampfstoffspuren bei gleichzeitiger überhörsiger Anwesenheit von phosphororganischen Pflanzenschutzmitteln. Die Erfindung eignet sich somit vor allem für Verifikationsuntersuchungen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß dem Trägergas Luft Wasser in einer Konzentration von mindestens 1000 ppm zugemischt wird, die Vorrichtung dadurch, daß der Ionenquelle des IMS ein Einlaßsystem für Umgebungsluft vorgeschaltet ist.

ISSN 0433-6461

7 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren auf der Grundlage der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie zum selektiven Nachweis phosphororganischer Kampfstoffe in Gegenwart von phosphororganischen Pflanzenschutzmittelwirkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß dem Trägergas Luft Wasser in einer Konzentration von mindestens 1 000 ppm zugemischt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserkonzentration im Trägergas 10 000–15 000 ppm beträgt.
3. Vorrichtung zum selektiven Nachweis von phosphororganischen Kampfstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß der Ionenquelle des Ionenbeweglichkeitsspektrometers ein Einlaßsystem für Umgebungsluft vorgeschaltet ist.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung auf der Grundlage der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie zum verbesserten selektiven Nachweis phosphororganischer Kampfstoffspuren bei gleichzeitiger überschüssiger Anwesenheit von phosphororganischen Pflanzenschutzmitteln in der Luft entsprechender Produktionsanlagen bzw. beim Ausmessen von mit Kampfstoffspuren kontaminierten Materialproben aus solchen Anlagen. Die Erfindung eignet sich somit vor allem für Verifikationsuntersuchungen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zum Nachweis phosphororganischer Kampfstoffe werden u. a. auch Geräte eingesetzt, bei denen die nachzuweisenden Kampfstoffmoleküle durch Ion-Molekül-Reaktionen in Ionen überführt und die Beweglichkeiten der gebildeten Quasimolekülionen mittels einer Flugzeittechnik unter Normaldruck bestimmt werden. Ein solches sogenanntes Ionenbeweglichkeitsspektrometer (Ion mobility spectrometer – IMS) besteht aus einer Ionenquelle, in der die nachzuweisenden Moleküle in detektierbare Ionen umgewandelt werden, einem Ioneneinlaßgitter und einem Driftraum, wo die Unterscheidung der Ionen entsprechend ihrer Beweglichkeit erfolgt (Anal. Chem. 46 [1974] 711 A-720 A). Um schmale Peaks im Beweglichkeitsspektrum zu erhalten, was die Substanzidentifizierung begünstigt, muß die Feuchte der in der Meßzelle vorhandenen Luft auf 10 bis 100 ppm Wasser reduziert werden. Das wird erreicht, indem die Umgebungsluft vom Meßzellenvolumen durch ein Membraneinlaßsystem abgetrennt und die Luft in der Meßzelle im Kreislauf durch eine Trockenstufe gepumpt wird (J. Testing and Evaluation 13 [1985] 234–240; Am. Lab. 18 [1986] 152–163). Ein derartiges IMS hat einen Selektivitätsfaktor von phosphororganischem Pflanzenschutzmittelwirkstoff zu phosphororganischem Kampfstoff von etwa (100... 500):1, was für die Lösung der bei Verifikationsuntersuchungen auftretenden analytischen Probleme aber nicht ausreicht.

Zur Erhöhung der Selektivität eines IMS werden im allgemeinen drei verschiedene Maßnahmen angewandt:

- Vorschalten einer gaschromatographischen Trennsäule vor die Ionenquelle des IMS,
- Anwendung der Photoionisation mit Lampen unterschiedlicher Wellenlänge, d. h. unterschiedlicher Ionisierungsenergie,
- Zumischen von Reagentien mit unterschiedlichen Protonen- oder Elektronenaffinitäten.

Durch das Vorschalten einer gaschromatographischen Trennsäule vor das IMS entsteht ein wesentlich höherer Aufwand. Da die Molmassen der nachzuweisenden Phosphororganika zwischen 150 und 300 liegen, ist eine Heizung der Trennsäule erforderlich. Des weiteren muß eine Bevorratung des Trägergases und ein quasikontinuierliches Probegabesystem vorgesehen werden. Bei der Verwendung von gepackten Trennsäulen zeigen sich längere (bis zu 20 Minuten) Retentionszeiten (J. Chromatogr. 238 [1982] 445–456), weshalb sich diese Lösung nicht für sniff-test-Geräte eignet. Werden dagegen Kapillarsäulen verwendet, dann entstehen in Folge der geringeren Probenmassen, die die Säule verlassen, nur sehr kleine IMS-Signale. Außerdem bewirken die sehr kurzen Retentionszeiten dieser Trennsäulen niedrigere Akkumulationsraten im IMS, was stärker verrauschte Spektren zur Folge hat (Chemia Analytyczna 30 [1985] 491). Diesem negativen Effekt kann nur durch erhöhtem rechentechnischen Aufwand bei der Spektrenbearbeitung (Fourier-Transformation) begegnet werden (LC-GC 6 [1988] 810–814; Anal. Chem. 57 [1985] 402–406).

Die Photoionisation kann nur dann angewendet werden, wenn die Ionisierungspotentiale der nachzuweisenden Kampfstoffe deutlich größer sind als die der PSM-Wirkstoffe (PSM = Pflanzenschutzmittel) und wenn diesen energetischen Verhältnissen angepaßte UV-Lampen vorliegen. Beide Voraussetzungen sind aber nicht zweifelsfrei gegeben. Außerdem sind die derzeit verfügbaren UV-Lampen empfindlich gegen mechanische Belastungen, was ihren Einsatz in transportablen sniff-test-Geräten problematisch macht (Anal. Chem. 58 [1986] 2142–2147, 2331–2335).

Wenn sich die nachzuweisenden Substanzen durch besonders hohe Protonen- bzw. Elektronenaffinitäten auszeichnen, können unerwünschte Querempfindlichkeiten unterdrückt werden, indem Reagentien mit solchen Protonen- bzw.

Elektronenaffinitätswerten dem Trägergas des IMS zugemischt werden, die größer als die der Störsubstanzen, aber kleiner als die der nachzuweisenden Substanzen sind. Für das vorliegende analytische Problem kommen Ammoniak bzw. Amine in Frage, was jedoch eine Bevorratung und Dosierung dieser Reagentien und eine zusätzliche Belastung der Filter nach sich zieht.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Erfassung phosphororganischer Kampfstoffspuren in Gegenwart eines Überschusses an phosphororganischen Pflanzenschutzmittelwirkstoffen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, solche Bedingungen für das Verfahren bzw. eine solche Konstruktion für die Vorrichtung auf der Grundlage der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie anzugeben, daß ohne Einschränkungen an Empfindlichkeit, Schnelligkeit und Robustheit Spuren im subletalen Dosisbereich der genannten Kampfstoffe selbst bei einem Überschuß von mehreren Größenordnungen an Pflanzenschutzmitteln sicher erfaßt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß dem Trägergas Luft in der Ionenquelle des IMS Wasserdampf bis zu einer Konzentration von mindestens 1000 ppm, vornehmlich 10000–15000 ppm, zugemischt wird.

Überraschend wurde gefunden, daß bei einer Wasserkonzentration > 1000 ppm im Trägergas in der Ionenquelle des IMS aus den PSM-Wirkstoffmolekülen anstelle von Quasimolekülonen kleinere Fragmentionen entstehen. Das hat zur Folge:

- Die Fragmente besitzen infolge ihrer Strukturen Dipolmomente, die kleiner sind als die der Moleküle der phosphororganischen Kampfstoffe, wodurch das Zueinanderfinden von Reaktionsion und Fragment und somit die Ratenkonstante der Ionenbildung aus dem Wirkstofffragment herabgesetzt wird.
- Analog dazu besitzen die Fragmente im Vergleich zu den Molekülen der Kampfstoffe kleinere Protonenaffinitäten, was in gleicher Weise auf die Ratenkonstanten einwirkt.
- Da die Massen der Fragmentionen kleiner als die Kampfstoffionen sind, besitzen sie größere Beweglichkeiten und bewirken im IM-Spektrum Peaks, die links von dem durch die Quasimolekülonen der Kampfstoffe besetzten Driftzeitbereich liegen.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Ionenquelle des IMS ein Einlaßsystem für Umgebungsluft vorgeschaltet ist. Da der Wassergehalt der Umgebungsluft in der Regel ausreichend groß ist, kann auf eine Bevorratung des Reagenz Wasser verzichtet werden, d. h., daß das sonst notwendige Membraneinlaßsystem nebst Gaskreislauf überflüssig ist. Das bringt den zusätzlichen Vorteil, daß die niedrige Transmission der Phosphororganika durch das Membraneinlaßsystem wegfällt und dadurch die Erfassungsgrenze dieser Verbindungen um etwa eine Größenordnung sinkt.

Ausführungsbeispiel

Figur 1 zeigt die schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung. In den Figuren 2 und 3 sind die Spektren der Kampfstoffsimulationssubstanz DIMP und einer Gasphasenmischung von DIMP mit dem PSM-Wirkstoff Dimethoat dargestellt. Die Vorrichtung umfaßt

- die Meßzelle 1, bestehend aus der Ionenquelle 2 mit der Betateilchenquelle 3 in Form einer mit Tritium beladenen Titanfolie, dem Reaktionsraum 4, dem Ioneneinlaßgitter 5, dem Driftraum 6 und der Fängerelektrode 7
- die Meßverarbeitungselektronik, bestehend aus dem Verstärker 8, dem Analog-Digital-Umsetzer 9 und dem Mikrorechner 10,
- die Gitteransteuerungsschaltung 11,
- die Hochspannungsquelle 12 und
- das Lufttransportsystem, bestehend aus dem Staubfilter 13, den Kapillaren 14 und 15, den Luftreinigungsfiltern 16 und 17 und der Pumpe 18.

An der Meßzelle 1 befinden sich der Trägergaseingang 19, der Driftgaseingang 20 und der Gasausgang 21.

Die zu analysierende Luft tritt durch das Staubfilter 13 in die Vorrichtung ein und wird mittels der Kapillaren 14 und 15 in einen Träger- und Driftgasstrom aufgetrennt. Das Driftgas wird im Filter 16 von störenden Substanzen gereinigt und gelangt durch den Eingang 20 in den Driftraum 6. Das Trägergas fließt durch den Eingang 19 in die Ionenquelle 2 und wird dort mittels der Betateilchenquelle 3 ionisiert – es bilden sich die sogenannten Reaktionsionen $(H_2O)_nH^+$. Bei Anwesenheit von nachzuweisenden Phosphororganikamolekülen im Trägergas erfolgt deren Ionisierung ebenfalls in der Ionenquelle 2 und im Reaktionsraum 4 durch Wechselwirkung mit den Reaktionsionen infolge Protonentransfer, sodaß dann im Reaktionsraum 4 leichte Reaktionsionen und deutlich schwerere Quasimolekülonen, die sogenannten Produktionen, vorliegen. Das längs der Achse der Meßzelle 1 wirkende elektrische Feld, herbeigerufen durch das an der Ionenquelle 2 anliegende Potential der Hochspannungsquelle 12, transportiert diese Ionen zum Ioneneinlaßgitter 5 vom Nielsen-Bradbury-Typ. Dieses Gitter ist während des Meßvorganges etwa 30 ms lang geschlossen und etwa 0,5... 1 ms lang geöffnet. Diese Gitterfunktion wird durch die vom Rechner 10 getaktete Gitteransteuerungsschaltung 11 bewirkt. Ist das Gitter 5 gesperrt, dann fließen die Ionen in die Gitterdrähte ab, ist es kurzzeitig geöffnet, dann transportiert das elektrische Feld eine Wolke aus Reaktions- und Produktionen in und durch den Driftraum 6. Auf ihrem Weg durch den Driftraum 6 entmischt sich die Ionenwolke infolge der unterschiedlichen Beweglichkeiten von Reaktions- und Produktionen, sodaß die Ionen zu unterschiedlichen Driftzeiten die Fängerelektrode 7 erreichen. Am Ausgang des Verstärkers 8 entsteht eine Folge von Peaks, die als Ionenbeweglichkeitsspektrum bezeichnet und über den Analog-Digital-Umsetzer 9 an den Rechner 10 übertragen wird. Das vom Rechner 10 mittels geeigneter Software bearbeitete und angezeigte Spektrum besteht aus der Akkumulation von 256... 1024 einzelnen Ionenlaufzeitmessungen. Mit Hilfe der beschriebenen Vorrichtung wurden die Spektren einer Kampfstoffsimulationssubstanz DIMP und einer Gasphasenmischung von DIMP mit dem PSM-Wirkstoff Dimethoat aufgenommen. Die Feuchte des Trägergases Luft lag bei ca. 12000 ppm. Die Kurven I bzw. II der Figur 2 zeigen die Spektren für 205 mg/m³ Dimethoat bzw. für 0,04 mg/m³ DIMP. Kurve III gibt das Spektrum für das Gasphasengemisch von 205 mg/m³ Dimethoat und 0,04 mg/m³ DIMP wieder. Als Produktionen treten $(DIMP)_2H^+$ und $(CH_3CO)_2PSOH(DIMP)H^+$ auf. Da die Peaks beider Ionentypen zur DIMP-Identifizierung verwendet werden können und da der $(DIMP)_2H^+$ -Peak hinreichend groß ist, beträgt das Konzentrationsverhältnis Dimethoat:DIMP $\geq 5000:1$, was einer Selektivitätssteigerung gegenüber einem herkömmlichen IMS um den Faktor ≥ 10 entspricht.

Zum Vergleich wurden mit einem konventionellen IMS (Membraneinlaßsystem mit Gaskreislauf, Trägergasfeuchte ≤ 100 ppm) die Spektren für $0,45 \text{ mg/m}^3$ DIMP (Kurve I der Figur 3) und einer Mischung von $0,45 \text{ mg/m}^3$ DIMP mit 230 mg/m^3 Dimethoat (Kurve II der Figur 3) gemessen. Es ist zu erkennen, daß der Peak des Ions (DIMP) $(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$ vom entsprechenden Peak des Wirkstoffions (DEMETH) $(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$ überlagert wird. Folglich muß zur Identifizierung der KS-Simulationssubstanz der Peak des Ions $(\text{DIMP})_2\text{H}^+$ benutzt werden. Das Konzentrationsverhältnis, bei dem die DIMP-Identifizierung noch gelingt, beträgt in diesem Falle Dimethoat:DIMP = 500:1.

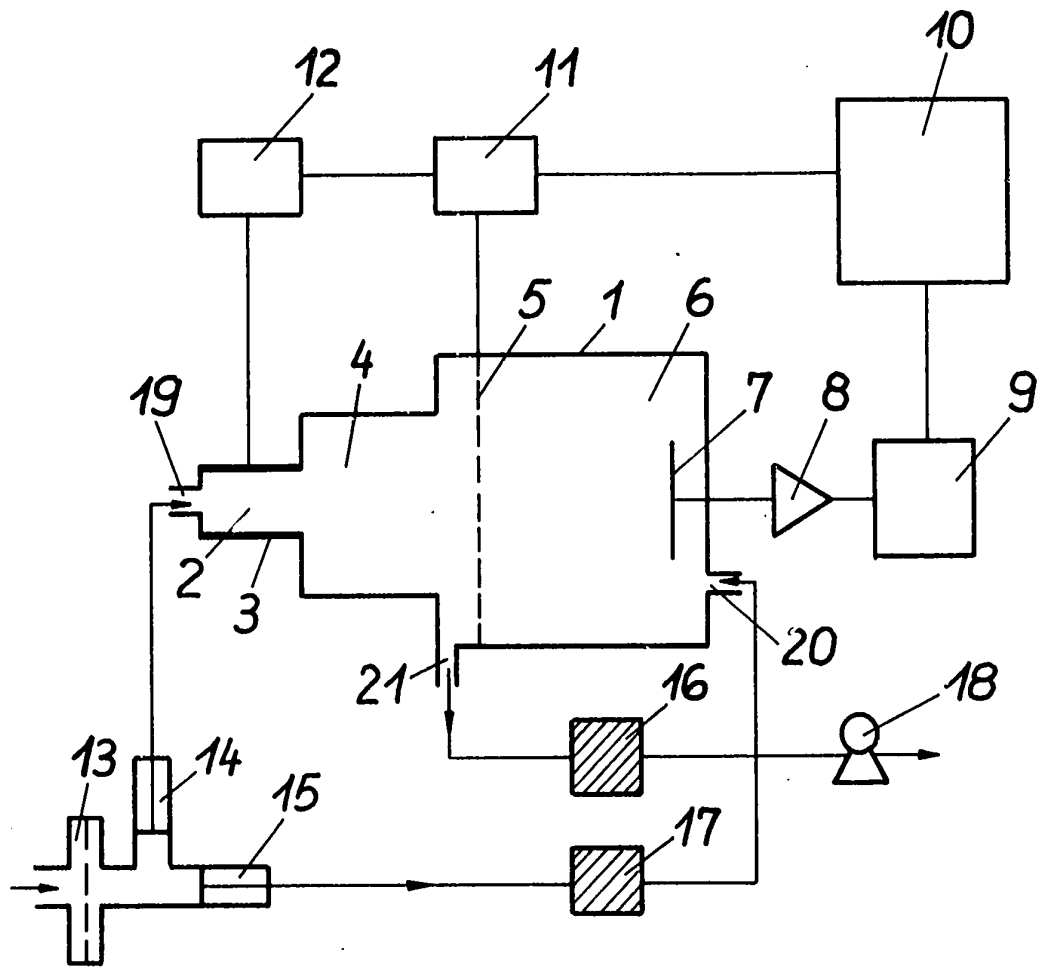


Fig. 1

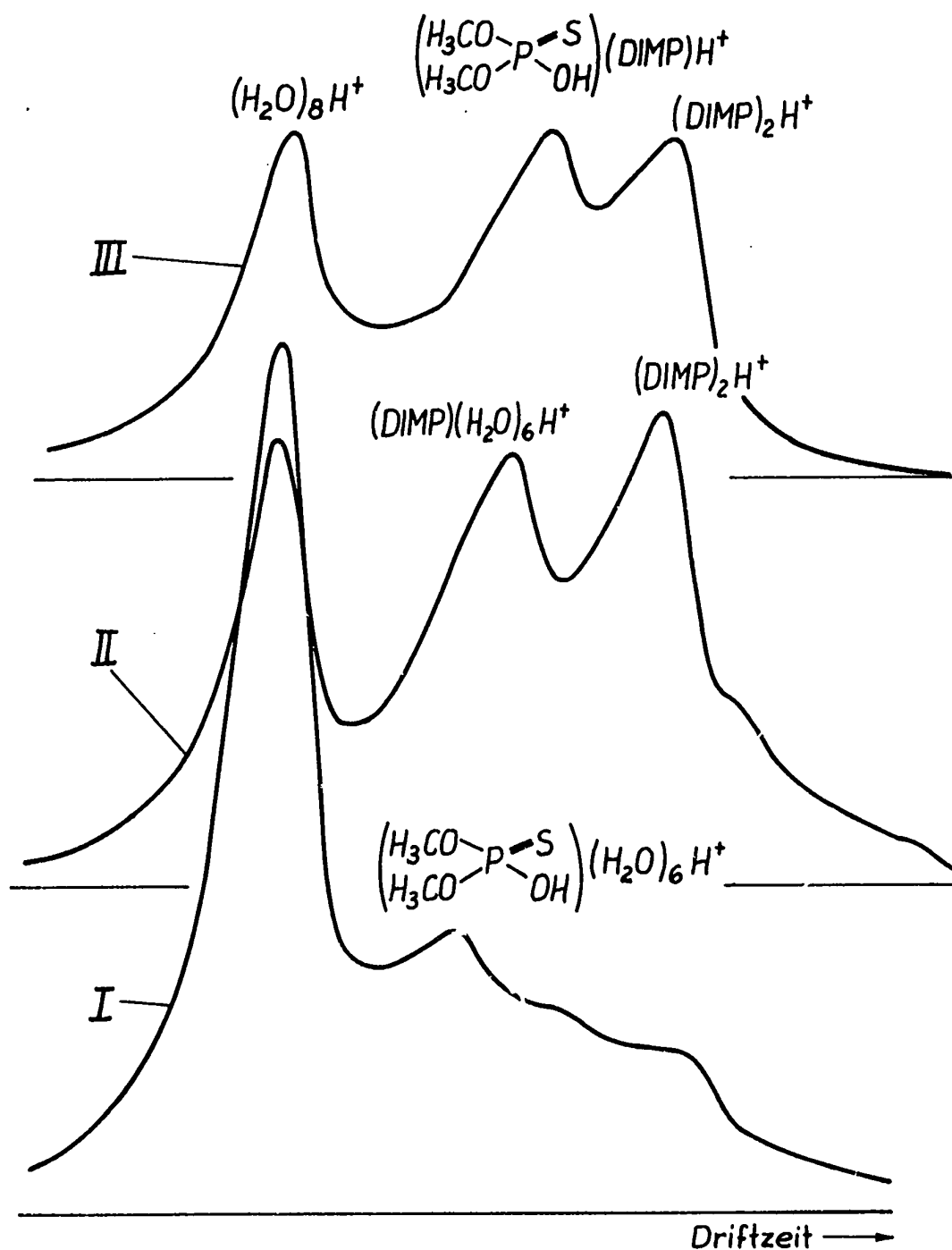


Fig. 2

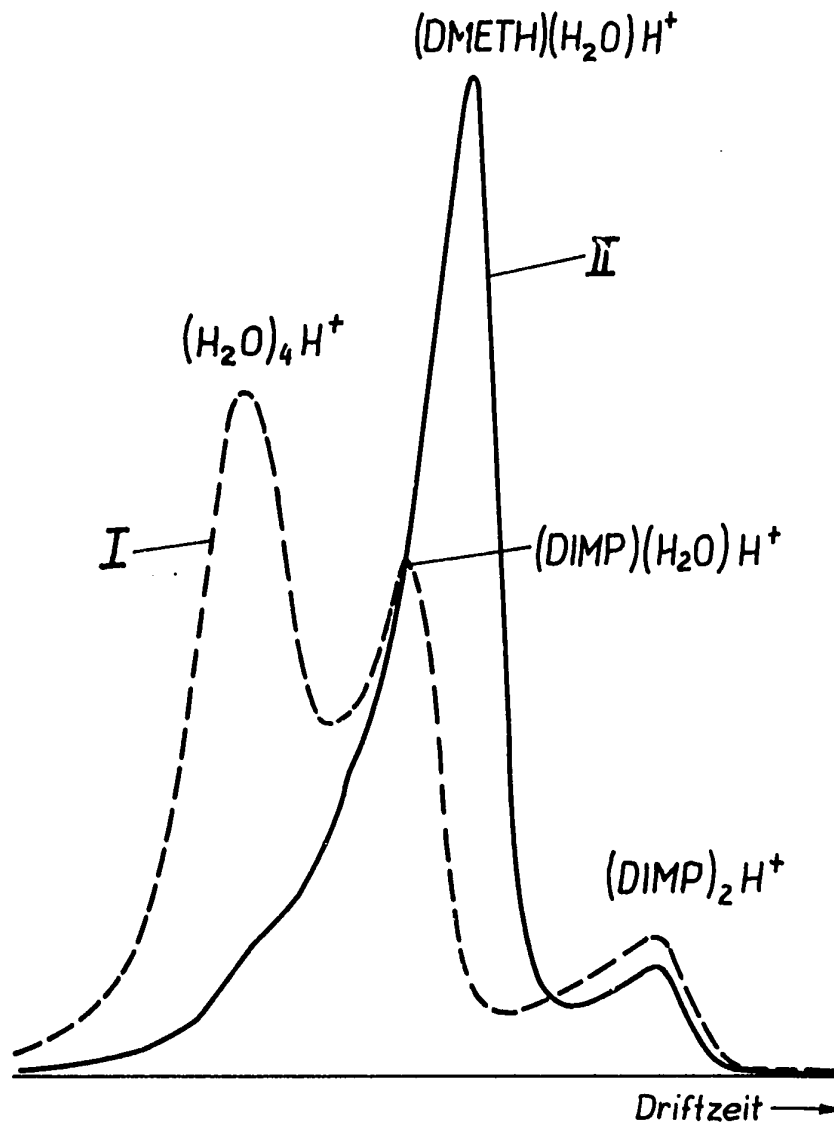


Fig. 3