

GTfCh-Workshop – Institut für Rechtsmedizin Mainz – 05.-06.10.2023

# Nachweis von Betäubungsmitteln mittels Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie

Laura Besch und Angela Damm

Landeskriminalamt Rheinland-Pfalz, Valenciaplatz 1-7, 55118 Mainz,  
LKA.33.MA@polizei.rlp.de

---

## 1. Historie – Entwicklung der Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie (IMS)

Die Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie (IMS) ist eine Analysetechnik, die auf der charakteristischen Mobilität von Ionen in einem elektrischen Feld basiert:

*„The term ion mobility spectrometry (IMS) refers to the principles, methods and instrumentation for characterizing substances from the speed of swarms (defined as ensembles of gaseous ions) derived from substance, in an electric field and through a supporting gas atmosphere“ [1].*

Die Entwicklung dieses Verfahrens stützt sich auf die Untersuchungen von E. Rutherford, der Ende des 19. Jahrhunderts die Bewegung von Ionen in einem elektrischen Feld untersuchte [2]. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts verknüpfte P. Langevin weiterführende theoretische Überlegungen zur Mobilität von Ionen in einem elektrischen Feld mit praktischen Experimenten und beschrieb so die ersten Ionen-Molekül-Wechselwirkungen [3].

Mit der Einführung der Massenspektrometrie in den 1930er Jahren ging das Interesse jedoch zunächst zurück. Erst ca. 20 Jahre später folgten mit der Entwicklung der ersten Ionengitter auch die ersten Mobilitätsmessungen von Ionen in verschiedenen Gasen [4-5]. In den nachfolgenden Jahren wurden die Grundsteine für die moderne IMS gelegt. Arbeiten von P. Kebarle im Bereich der Kinetik von Ionen-Molekül-Reaktionen nahe dem Atmosphärendruck schlossen sich an [6-7]. Parallel begannen E. A. Mason und E. W. McDaniel zu den Transportgleichungen von Ionen im elektrischen Feld zu forschen. Ihre Arbeiten mündeten in der heute bekannten Mason-Schamp-Gleichung (s. u.) und wurden 1988 in dem Buch *„Transport Properties of Ions in Gases“* zusammengefasst [8].

Anfang der 70er Jahre veröffentlichte die Arbeitsgruppe um F. W. Karasek die ersten Spektren eines IM-Spektrometers (*„Plasma Chromatograph“*) [9-10]. 1974 kam nach einer Reihe von Patentanmeldungen auch das erste kommerzielle IM-Spektrometer der Firma Franklin GNO Corporation auf den Markt [11]. Seither wurden eine Vielzahl von Entwicklungen und Untersuchungen angestrebt, um das Verfahren der IMS zu verbessern und die Größe der Geräte zu minimieren.

Durch die vielfältigen Arbeiten der Arbeitsgruppen um G. E. Spangler, H. H. Jr. Hill und G. A. Eiceman wurde der Begriff der IMS letztlich geprägt [5,11-15]. Sie entwickelten IM-Spektrometer mit unidirektionalem Fluss eines inerten Gases, sodass Ionen-Molekül-Reaktionen minimiert und die Reproduzierbarkeit von IM-Spektren verbessert wurden. Seither hat die IMS-Technologie Einzug in viele Anwendungsbereiche gehalten. Sie ist vor allem im militärischen Sektor sowie im Gebiet der Inneren Sicherheit weit verbreitet (Detektion von chemischen Kampfstoffen und Sprengstoffen) [16-22]. IMS findet jedoch auch Anwendung in der Medizin

(z. B. Atemluftdiagnostik) [18,22], in der Pharmazie (z. B. Überprüfung/Validierung von Reinigungsprozessen für Produktionsequipment) [23-25], in der Lebensmittelindustrie (z. B. Qualitäts-/Prozesskontrolle Weinherstellung) [26]. Dieses breite Einsatzspektrum wird u. a. ermöglicht durch verschiedene Varianten der IM-Spektrometer: *traveling wave* IMS (TWIMS), *trapped* IMS (TIMS), *high field asymmetric* IMS (FAIMS), *drift time* IMS (DTIMS) u. a.

## 2. Drift Time IMS (DTIMS)

Ein DTIM-Spektrometer besteht in seiner einfachsten Ausführung aus einer Einheit für die Probenezufuhr, dem Reaktionsraum, dem Driftraum und dem Detektor (Abb. 1).

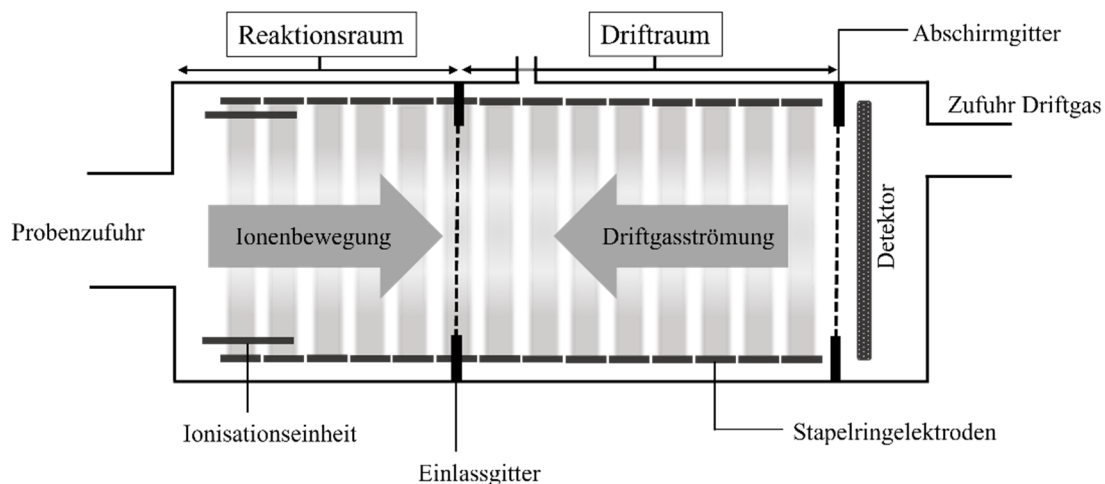


Abb. 1. Schematischer Aufbau eines Drift-Time-Ionen-Mobilitäts (DTIM)-Spektrometers. Reaktionsraum und Driftraum sind durch das Einlassgitter getrennt. Stapelringelettroden befinden sich in der Mantelfläche der Driftröhre. Linksseitig des Reaktionsraumes ist der Probeneinlass. Dem Probeneinlass nachgeordnet ist der Ionisationsbereich. Am Ende des Driftraumes befindet sich der Detektor mit einem davor angeordneten Abschirmgitter. Das Driftgas durchströmt den Driftraum entgegen der Ionenbewegung.

### 2.1. Reaktionsraum

**Ionisationseinheit.** Die Ionisierung findet in der Regel unter Umgebungsdruck statt. Neben der Koronaentladung sind als weitere häufig verwendete Techniken die APCI (*atmospheric-pressure chemical ionization*), radioaktive  $\beta$ -Strahlung (v. a.  $^{63}\text{Ni}$ ), die Photoionisation (Hohlkathodenlampen, Laser, Terahertz (THz)-Strahlung), ESI (*electrospray ionization*) und MALDI (*matrix-assisted laser desorption and ionization*) zu nennen.

**Ionengitter.** Nach der Ionisation werden die Analytionen zunächst in einer Art „trap“ gesammelt, um dann als gebündeltes Ionenpaket in die Driftröhre entlassen zu werden. Hierfür werden Ionengitter wie das Bradbury-Nielsen- oder Tyndall-Gitter verwendet [3,27]. Beide Systeme basieren darauf, dass innerhalb des Ionengitters (bestehend aus verschiedenen Drahtebenen) ein elektrisches Feld erzeugt wird, welches orthogonal zum Feld der Driftringe steht. Solange dieses Feld aktiv ist, ist das Gitter „geschlossen“ und die Ionen können nicht unkontrolliert in den Driftraum wandern. In geringem Abstand zum Detektor befindet sich außerdem ein sogenanntes Abschirmgitter. Dieses Ionengitter sorgt dafür, dass das elektrische Feld der sich nähernden Ionen nicht vorzeitig von dem Detektor wahrgenommen wird.

## 2.2 Driftraum

Im Driftraum bewegen sich die Ionen entlang eines konstanten, schwachen elektrischen Feldes durch eine längliche Driftröhre unter Anwesenheit von inerten Driftgasmolekülen.

**Driftröhre.** Die Driftröhre besteht heute standardmäßig aus mehreren Stapelringelektroden, die jeweils durch einen Isolatorring (z. B. aus Teflon<sup>®</sup>) getrennt und über Widerstände verbrückt sind [28-31]. Durch Anlegen eines linearen Spannungsgradienten vom Anfang zum Ende der Driftregion entsteht ein elektrisches Feld entlang der Driftröhre. Die maximale Feldstärke  $E$  ist dabei begrenzt durch die Gasdichte  $N$  des Driftgases, da die Mobilitätskonstante  $K$  ab einem bestimmten  $E/N$ -Verhältnis nicht mehr unabhängig von der Feldstärke ist. Die Bedingung für ein entsprechendes schwaches elektrisches Feld, bei dem die Mobilität eines Ions nicht von  $E$  beeinflusst wird, ist bei einem Verhältnis von  $E/N < 2 \times 10^{-17} \text{ V cm}^2$  (*low field limit*) gegeben.

**Driftgas.** Neben den typischen Driftgasen wie Luft und Stickstoff werden je nach Fragestellung auch Helium, Argon, Kohlendioxid oder Lachgas eingesetzt [15]. Abhängig vom Driftgas stellt sich eine spezifische Driftzeit ein. Die Mobilität der Analytione ist demnach abhängig von der Kollisionsrate mit den Driftgasmolekülen (reduzierte Masse, s. Legende Abb. 2), der Temperatur, der Molekülgeometrie des Ions (Strukturabhängigkeit) und dem Kollisionsintegral. Das Kollisionsintegral wird wiederum von der Größe der Ionen oder Moleküle sowie von deren Struktur und Polarisierbarkeit beeinflusst. Ein Modell für die Mobilität findet sich in der Mason-Schamp-Gleichung (Abb. 2), in der die reduzierte Masse und der Ionenkollisionsquerschnitt die wesentlichen Molekülparameter darstellen [12,32-33].

$$K = \frac{3q}{16N} \left( \frac{2\pi}{\mu k_B T} \right)^{1/2} \frac{1 + \alpha}{\Omega_D}$$

Abb. 2. Mason-Schamp-Gleichung zur Berechnung der Mobilitätskonstante  $K$  geladener Teilchen in Gasen mit  $q$ : Ionenladung,  $N$ : Moleküldichte des Driftgases ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $k_B$ : Boltzmann-Konstante,  $T$ : Temperatur (K),  $\mu$ : reduzierte Masse definiert als  $\mu = m \cdot M/(m+M)$  mit der Ionenmasse  $m$  und der molaren Masse  $M$  des neutralen Driftgases,  $\alpha$ : massenabhängiger Korrekturterm,  $\Omega_D$ : Ionenkollisionsquerschnitt (wird durch eine Reihe von Integrationen der Ionen-Neutralquerschnitte über alle möglichen Streuwinkel abgeleitet).

In einem gegebenen Gas wird die Mobilität kleiner Ionen weitgehend durch die reduzierte Masse  $\mu$  gesteuert. Handelt es sich jedoch um vergleichsweise große Ionen und geht  $\mu$  gegen den Wert 1, hängt die Mobilität vom Kollisionsintegral ab. In diesem Fall wird die Mobilität durch die Ionengeometrie/Ionenstruktur beeinflusst.

Vereinfacht zusammengefasst werden die Analytione zu einem definierten Startpunkt als Ionenpaket in die Driftröhre entlassen. In der Driftröhre werden die Ionen durch das elektrische Feld beschleunigt, mehrfachgeladene Ionen stärker als einfach geladene. Durch Zusammenstöße mit den Driftgasmolekülen werden die Ionen auf dem Weg zum Detektor abgebremst. Ionen mit einer kompakten Molekülgeometrie werden weniger stark durch Kollisionen abgebremst und bewegen sich schneller durch die Driftregion als Ionen mit einem größeren Kollisionsquerschnitt. Letztlich werden die Ionen anhand ihres Struktur-zu-Ladungs-Verhältnisses getrennt.

## 2.3. Detektor

Als Detektoren werden häufig einfache Faraday-Platten oder -Becher genutzt. Diese Art der Detektoren wandeln das Auftreffen gasförmiger Ionen in ein elektrisches Signal um, das als

Ionenmobilitätsspektrum visualisiert wird. Ionenmobilitätsspektren können sowohl qualitative Informationen (Peakposition) als auch quantitative Informationen (Peakfläche) enthalten.

### 3. Anwendung der DTIMS als Vortestverfahren zur Vor-Ort-Detektion von Cannabimimetika auf Papier

Das Aufkommen und die breite Verfügbarkeit von Neuen psychoaktiven Stoffen (NPS) in den rheinland-pfälzischen Justizvollzugsanstalten (JVA) nimmt seit dem Erscheinen der ersten „Legal Highs“ stetig zu. Die Auswertung der Sicherstellungen seit Beginn 2016 zeigt, dass sich vor allem die Substanzklasse der Cannabimimetika im rheinland-pfälzischen Vollzug besonderer Beliebtheit erfreut. Die als „Research Chemicals“ erworbenen „Reinsubstanzen“ werden verflüssigt und auf Papier aufgebracht. Nach dem Trocknen können diese Papiere beschrieben, bedruckt oder bemalt werden und gelangen als Briefsendungen getarnt in die JVA. Aus dem mit Cannabimimetika beträufelten Papier kann eine Vielzahl an Konsumeinheiten herausgeschnitten, als Papierschnipsel in die Zigarette eingedreht und so konsumiert werden.

Um der Fürsorgepflicht für die Strafgefangenen nachzukommen und gleichzeitig den Anstieg der Gewalt bedingt durch Rauschzustände einzudämmen, startete das Justizministerium Rheinland-Pfalz in Kooperation mit dem Landeskriminalamt Rheinland-Pfalz ein Projekt zur effektiven Erkennung von Cannabimimetika auf Papier. Hauptaugenmerk lag dabei auf einer Maßnahme zur Angebotsreduzierung von Cannabimimetika in den Justizvollzugsanstalten.

Vor diesem Hintergrund wurde im Rahmen des o. g. Projektes ein Messgerät basierend auf der DTIMS zur Detektion von Cannabimimetika auf Papier getestet und als geeignet befunden [34]. Das tragbare DTIM-Spektrometer „IONSCAN600“ ermöglicht eine einfache und schnelle Untersuchung in Form eines Wischtests. Handhabung und Probenapplikation erfordern somit keine naturwissenschaftlichen Vorkenntnisse. Aufgrund einer vergleichsweise niedrigen Auflösung des Gerätes ist eine eindeutige Unterscheidung/Identifizierung der verschiedenen Cannabimimetika nicht möglich. Dennoch zeigt die Statistik der letzten Jahre, dass im Durchschnitt ca. 80 % der positiven Vortest-Befunde mittels GC/MS als positiv bestätigt werden konnten, sodass die portable DTIMS eine Lücke im Bereich der Vortestverfahren für Cannabimimetika (auf Papier) schließen kann.

### 4. Literatur

- [1] G.A. Eiceman, Z. Karpas, H.H. Hill, *Ion Mobility Spectrometry*, CRC Press, 3, (2013), 444.
- [2] A. Técnico, R. Fernández-Maestre, *Ion Mobility Spectrometry: History, Characteristics and Applications*, Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica, 15(2), (2012), 467–479.
- [3] R. Cumeras, E. Figueras, CE Davis, JI Baumbach, *Review on Ion Mobility Spectrometry. Part 1: current instrumentation*. Analyst, 140(5), (2015), 1376–1390.
- [4] J.I. Baumbach. *Ion mobility spectrometry in scientific literature and in the International Journal for Ion Mobility Spectrometry (1998–2007)*. Int. J. Ion Mobil. Spectrom., 11(1), (2008), 3–11.
- [5] G.A. Eiceman, Z. Karpas, H.H. Hill, *Ion mobility spectrometry*, CRC Press, 3, (2014), 3487-2742.
- [6] P. Kebarle, A. M. Hogg, *J. Chem. Phys.*, 42, (1965), 668.
- [7] A.M. Hogg, P. Kebarle, *J. Chem. Phys.*, 43, (1965), 449.
- [8] E.A. Mason, E.W. McDaniel, *Transport properties of ions in gases*, Wiley, New York, (1988).
- [9] F.W. Karasek, *The plasma chromatograph*, Research and Development, 21, (1970), 34–37.
- [10] M. J. Cohen, F.W. Karasek, *Plasma chromatography- a new dimension for gas chromatography and mass spectrometry*, Journal of Chromatographic Science, 8, (1970), 330–337.
- [11] G.E. Spangler, M.J. Cohen, *Instrument design and description in plasma chromatography*, (1984).

- [12] R. Louis, H.H. Hill, Ion mobility spectrometry in analytical chemistry, *Analytical Chemistry*, *21*, (1990), 321–355.
- [13] G.E. Spangler, C.I. Collins, Reactant ions in negative ion plasma chromatography, *Analytical Chemistry*, *47*, (1975), 393.
- [14] D. Davis, C. Harden, D. Shoff, S. Bell, G.A. Eiceman, and R. Ewing, Analysis of ion mobility spectra for mixed vapours using gaussian deconvolution, *Analytica Chimica Acta*, *289*, (1994), 263–272.
- [15] G.A. Eiceman, Z. Karpas, *Ion Mobility Spectrometry*, (1995).
- [16] JW Leonhardt, New detectors in environmental monitoring using tritium sources. *Journal of Radio-analytical and Nuclear Chemistry*, *206(2)*, (1996), 333–339.
- [17] S. Sielemann, JI Baumbach, H. Schmidt, IMS with non radioactive ionization sources suitable to detect chemical warfare agent simulation substances. *Int. J. Ion Mobil. Spectrom.*, *5(3)*, (2002), 143–148.
- [18] CD Chouinard, MS Wei, CR Beekman, RHJ Kemperman, RA Yost, Ion Mobility in Clinical Analysis: Current Progress and Future Perspectives. *Clin. Chem.*, *62(1)*, (2006), 124–133.
- [19] J. Puton, J. Namieśnik, Ion mobility spectrometry: Current status and application for chemical warfare agents detection. *TrAC Trends Anal. Chem.*, *85*, (2016), 10–20.
- [20] RB Turner, JL Brokenshire, Hand-held ion mobility spectrometers. *TrAC Trends Anal. Chem.*, *13(7)*, (1994), 275–280.
- [21] S. Zimmermann, S.Barth, A Miniaturized Ion Mobility Spectrometer for Detection of Hazardous Compounds in Air. In: *TRANSDUCERS2007–2007 International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*, *4*, (2007), 1501–1504.
- [22] S. Armenta, M. Alcalá, M. Blanco, A review of recent, unconventional applications of ion mobility spectrometry (IMS). *Anal. Chim. Acta*, *703(2)*, (2011), 114–123.
- [23] JI Baumbach, Ionenmobilitätsspektrometrie für Bio- und Prozessanalytik. *Anal. News das Online-Labor-magazin für Labor und Anal.*, (2014), 1–5.
- [24] JI Baumbach, Medical applications of ion mobility spectrometry. *Int. J. Ion Mobil. Spectrom.*, *14(4)*, (2011), 137–137.
- [25] S. Armenta, M. Alcalá, M. Blanco, J.M. González, Ion mobility spectrometry for the simultaneous determination of diacetyl midecamycin and detergents in cleaning validation. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, *83*, (2013), 265–272.
- [26] Z. Karpas, Applications of ion mobility spectrometry (IMS) in the field of foodomics, *Food Res. Int.*, *54(1)*, (2013), 1146–1151.
- [27] N.E. Bradbury, R.A. Nielson, Absolute values of the electron mobility in hydrogen, *Physics reviews*, *49*, 388, 1936.
- [28] J.P. Carrico, D.W. Sickenberger, G.E. Spangler, K.N. Vora, *J. Phys. E.*, *16*, (1983), 1058.
- [29] W.C. Blanchard, *Eur. Pat. Appl.*, (1988).
- [30] D.N. Campbell, J.P. Carrico, R.C. Davis, E.F. Fafaul, G.E. Spangler, U.S. Patent 5021654 910604 (1991).
- [31] G.E. Spangler, D.N. Campbell, K.N. Vora, and J.P. Carrico, *ISA Trans.* *23*, (1984), 17.
- [32] H.E. Revercomb, E.A. Mason, Theory of plasma chromatography/gaseous electrophoresis, *Analytical Chemistry*, *47*, (1975), 970.
- [33] E.A. Mason, Ion mobility: its role in plasma chromatography, (1984).
- [34] S. Metternich, S. Zörntlein, T. Schönberger, C. Huhn, Ion mobility spectrometry as a fast screening tool for synthetic cannabinoids to uncover drug trafficking in jail via herbal mixtures, paper, food, and cosmetics, *Drug Test Anal.*, *11(6)*, (2019), 833–846.