

Schnelle Bestimmung von organischen Holzschutzmitteln in Gebrauchtholz mittels Ionenmobilitätsspektrometrie

Dipl.-Chem. Achim Schumann

1 Einleitung

Zur Bewertung von Rest- und Althölzern bezüglich einer weiteren Nutzung oder einer Abfallbeseitigung sind leistungsfähige und speziell angepaßte Analysensysteme erforderlich. Aufgrund des hohen Gebrauchtholzaufkommens, das z.Zt. auf ca. 8-10 Mio. Tonnen geschätzt wird, liegt das Hauptziel in der Entwicklung von Analysensysteme, die eine schnelle und sichere Detektion von umweltrelevanten Holzschutzmitteln erlauben. Mit der Laser-Plasma-Spektrometrie liegt bereits ein schnelles Analysenverfahren vor, welches sich durch eine simultane Multielementanalytik auszeichnet. Hierbei werden vor allem die Elemente Arsen, Kupfer, Chrom und Quecksilber innerhalb weniger Sekunden erfaßt, die Rückschlüsse auf anorganische Holzschutzmittel erlauben [1, 2]. In der vorliegenden Arbeit wird der Einsatz eines handgehaltenen Ionenmobilitätsspektrometers zur Detektion von organischen Holzschutzmitteln beschrieben. In Verbindung mit unterschiedlichen Probenzufuhrsystemen sollen die Möglichkeiten der Ionenmobilitätsspektrometrie als schnelles Detektionsverfahren in der Vor-Ort-Analytik aufgezeigt werden. Im Vordergrund steht hierbei das für die Ausarbeitung der Altholzverordnung relevante Pentachlorphenol (PCP).

2 Grundlagen der Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)

2.1 Prinzipieller Aufbau und Meßmethode

Mit der Ionenmobilitätsspektrometrie wird ein instrumentelles analytisches Verfahren, bezeichnet, welches die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von unter Normaldruck erzeugten Ionen in einem konstanten elektrischen Feld ausnutzt. Das Verhältnis der Ionengeschwindigkeiten (v_D) zur Stärke des elektrischen Feldes (E) wird als Ionenmobilität (K) und die Trennung dieser Ionen auf einer bestimmten Wegstrecke auf der Basis der Ionenmobilitätsunterschiede als Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) bezeichnet. Die Ionenbeweglichkeiten sind substanzspezifisch und werden zur Charakterisierung und Identifizierung einer Gaskomponente herangezogen:

$$\vec{v}_D = K \times \vec{E} \quad (1)$$

Die Ionen bewegen sich dabei gegen die Strömungsrichtung eines neutralen Driftgases, in den meisten Fällen Stickstoff oder Luft. Es kommt zu einer Abfolge von Stößen und Beschleunigungen im elektrischen Feld, so daß v_D als mittlere Geschwindigkeit anzusehen ist. Sie ist abhängig vom effektiven Stoßquerschnitt der Ionen.

Ein registriertes Ionenmobilitätsspektrum ist immer als eine Folge von Kombinationen von Ion-Molekül-Wechselwirkungen im Reaktions- und im Driftraum eines Spektrometers anzusehen. Während die theoretischen Grundlagen der Ion-Molekül-Wechselwirkungen und die Bewegung der Ionen in Gasen von komplexer Natur sind und nur mit idealisierten Modellvorstellungen beschrieben werden können, ist das physikalische Meßprinzip relativ einfach (**Bild 1**). Die nachzuweisenden Gaskomponenten gelangen durch ein Einlaßsystem in den sogenannten Reaktionsraum, in dem sie durch Elektro- oder Protonenübertragungsreaktionen ionisiert werden.

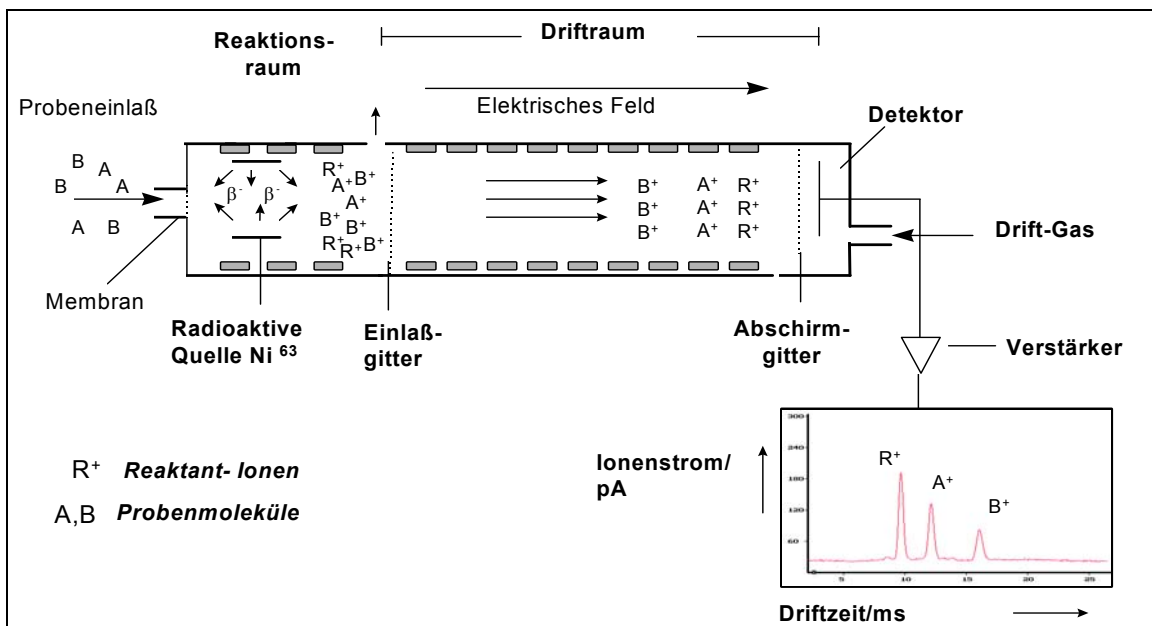


Bild 1: Schematischer Aufbau und Meßprinzip eines IMS

Durch eine kurzzeitige „Öffnung“ eines elektrischen Schaltgitters gelangen die Ionen in den anschließenden Driftraum. Das anliegende elektrische Feld führt die Ionen unterschiedlicher Masse und /oder Struktur entlang des Driftraumes, wo sie schließlich nach verschiedenen Zeiten auf eine Faradayplatte eines Detektors treffen. Ein aufgezeichnetes Ionenmobilitätsspektrum enthält demzufolge Signale mit unterschiedlichen Driftzeiten (ms) und Intensitäten (pA).

Zur qualitativen Auswertung wird meist die Ionenmobilitätskonstante K_0 herangezogen. Sie ist unter identischen Versuchsbedingungen eine stoffspezifische Größe und wird auf Normaldruck ($P_0=101,325$ kPa) und Normaltemperatur ($T_0=273,15$ K) bezogen:

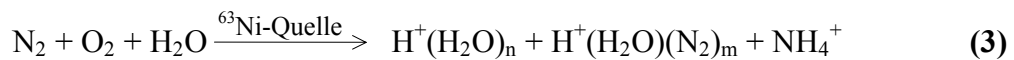
$$K_0 = K (P_1/P_0) (T_0/T_1) \quad (2)$$

Der aktuelle Druck P_1 und Temperatur T_1 werden von entsprechenden Sensoren in der Meßröhre registriert.

2.2 Bildung von Reaktant- und Produkt-Ionen

Wird Luft als Trägergas der Probenmoleküle verwendet, entstehen zunächst sogenannte Reaktant- oder Primärionen sowohl positiver als auch negativer Polarität (R^+/R^-). Liegen gleichzeitig Probenmoleküle (A, B...) im Reaktionsraum vor, die ein größeres Bestreben haben, diese Ladungen zu übernehmen, so findet eine Ladungsübertragung vom Reaktantion zum neutralen Probenmolekül statt, und es entsteht eine Produktion (A^+/A^- bzw. B^+/B^-). Dieses Produktion gelangt schließlich durch das Einlaßgitter in den Driftraum und wird detektiert. Diese sogenannte chemische Ionisation (CI) kann je nach Beschaffenheit der Probenmoleküle auf unterschiedliche Arten erfolgen (s. weiterführende Literatur) [3-7].

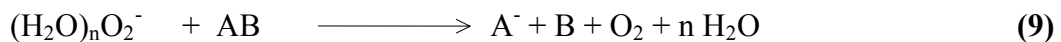
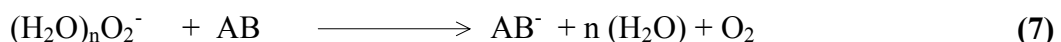
Rein schematisch kann die Bildung der positiven Reaktantionen unter Verwendung von Luft mit einem bestimmten Wassergehalt durch Gleichung (3) ausgedrückt werden.



Eine mögliche Bildung von Produktionen besteht in der Protonenübertragungsreaktion (4), die bei hohen Analytkonzentrationen zu einer Cluster- bzw. Dimer-Produktionbildung führt, so daß von einer Substanz auch zwei oder drei Peaks entstehen können (5, 6):



Bei der Bildung der negativen Reaktantionen spielt der Sauerstoff aus der Luft die entscheidene Rolle. Durch Elektronenanlagerung aus der radioaktiven Quelle bildet sich überwiegend O_2^- , welches wiederum durch Wasseranlagerung zu $(H_2O)_nO_2^-$ reagiert. Die nachfolgenden Ionisierungsprozesse zu den negativen Produktionen sind exemplarisch in den Gleichungen (7-9) dargestellt und sind denen, die in einem ECD ablaufen, sehr ähnlich.



Die Gleichungen (4-8) verdeutlichen, daß im wesentlichen die Basizität für die Bildung positiver und die Elektronenaffinität für die Bildung der negativen Produktionen entscheidend ist. Liegt ein Substanzgemisch vor, so ist immer mit Konkurrenzreaktionen um die vorhandenen Ionen zu rechnen, so daß eine quantitative Aussage über die Einzelsubstanzen fast unmöglich ist. Hier bieten sich unterschiedliche Vortrennungen an, von denen der Einsatz einer GC-Säule die am weitesten verbreitete Methode ist [8,9]. Aber auch der Einsatz anderer Ionisationsarten oder die Verwendung eines anderen Reaktant-Gases können die mangelnde Selektivität steigern.

2.3 Quantitative Analyse

Ein fundamentaler Aspekt der Ionenmobilitätsspektrometrie ist, daß das Ansprechverhalten gegenüber unterschiedlichen Konzentrationen eines Analyten nicht linear ist. Die Funktion zwischen Konzentration und Peakintensität oder Peakfläche ist in **Bild 2** schematisch wiedergegeben. Im unteren Konzentrationsbereich zeigt sich ein kleiner linearer Zusammenhang, der bis zu einer kritischen Konzentration führt.

Darüber hinaus ist zwar ein weiterer Anstieg der Intensität mit der Konzentration zu beobachten, die Funktion ist jedoch nicht mehr linear. Erhöht man die Konzentration weiter, wird die Steigung immer geringer, bis sich schließlich in der Sättigung ein konstanter Intensitäts- bzw. Flächenwert einstellt. In diesem Fall sind die Reaktanten vollständig verbraucht.

Um exakte quantitative Messungen durchzuführen, muß gewährleistet sein, daß der Arbeitsbereich unterhalb der Sättigung liegt. In vielen Fällen sind hierbei Verdünnungstechniken erforderlich.

Der Arbeitsbereich der IMS ist i.a. sehr klein. Er liegt bei den meisten Geräten zwischen 10^1 und 10^2 . In wenigen Fällen erstreckt sich der Arbeitsbereich auch über drei Zehnerpotenzen.

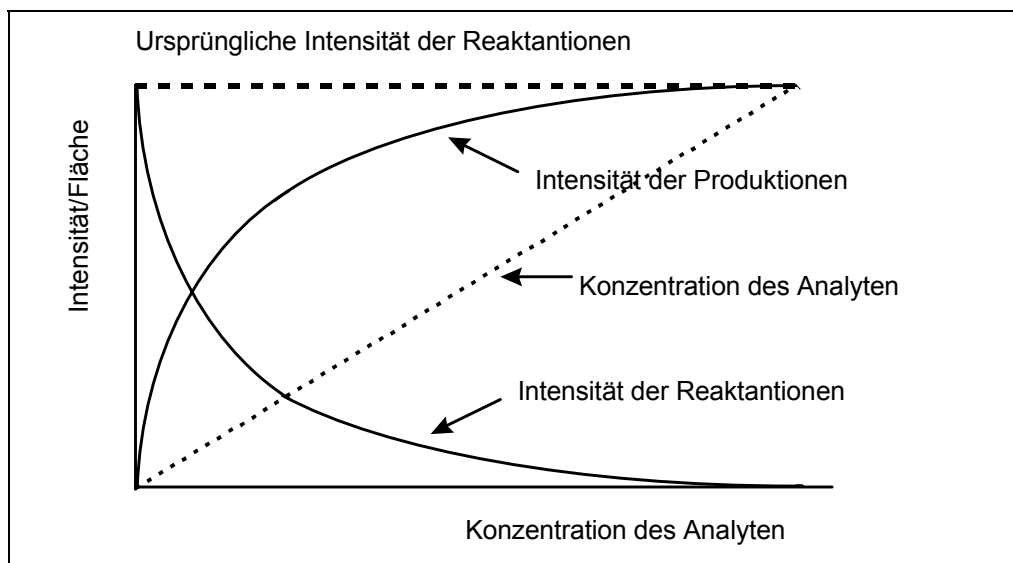


Bild 2: Funktioneller Zusammenhang zwischen Konzentration des Analyten und Intensität der Reaktant- und Produktionen [4,7]

2.4 Unterschiedliche technische Ausführungen

Durch den relativ einfachen Aufbau und der möglichen Miniaturisierung können die Bestandteile der Spektrometer der analytischen Problemstellung sehr gut angepaßt werden. Die vielen Variationsmöglichkeiten der Komponenten eines IMS (Ionisationsquelle, Driftröhre, Probeneinlaß etc.) machen das Detektionsverfahren sehr flexibel. Im fol-

genden sollen nur zwei verschiedene Einlaßsysteme und die möglichen Ionisationsquellen gegenübergestellt werden.

Handgehaltene Spektrometer verfügen oft über einen Membraneinlaß. Hierbei wird der gasförmige Analyt zu einer ca. 5-10 µm dünnen Membran aus Dimethylsilikon gepumpt, über die er durch Permeation in den Ionisationsraum gelangt. Der Vorteil dieser Technik besteht darin, daß die Feuchtigkeit in der Meßröhre gering gehalten werden kann.

Andere Spektrometer sind mit einem Direkteinlaß versehen, der zu einem erhöhten Nachweisvermögen und einem verbesserten Ansprechverhalten führt. Allerdings ist der direkte Einlaß der Umgebungsluft besonders bei Feldeinsätzen problematisch, da die Feuchtigkeit stark erhöht wird und die Ionenbildung beeinflusst. Auch die in der Luft enthaltenen Stickoxide und Ammoniak führen durch den Direkteinlaß zu einer erhöhten Querempfindlichkeit.

Als Ionisationsquellen dienen hauptsächlich radioaktive Strahlungsquellen. Hierzu eignet sich besonders, aufgrund dessen Langzeitstabilität das ⁶³Ni-Isotop, welches elektrolytisch auf einer dünnen Folie aus Nickel, Nickellegierungen oder Gold abgeschieden ist. Die maximale Energie der emittierten Elektronen beträgt ca. 67 keV. Neben ⁶³Ni als Strahlungsquelle wird auch noch Tritium verwendet [10]. Der entscheidende Vorteil bei Verwendung radioaktiver Quellen ist, daß sie keine Energieversorgung und keine zusätzlichen elektronischen Bauteile benötigen. Mögliche Fehlfunktionen sind deshalb so gut wie ausgeschlossen. Die allgemeine Problematik mit dem Umgang radioaktiver Stoffe, besonders bei Geräten, die nicht über ein Membraneinlaß verfügen, führte zu der Entwicklung weiterer Ionisationsquellen wie u.a. die UV-, und Laser-Ionisation sowie der Koronaentladung [11-13].

3 Verwendete Probenzufuhrsysteme

Die Ionenmobilitätsspektrometrie ist ein empfindliches und nachweisstarkes Detektionsverfahren hauptsächlich für flüchtige organische Substanzen. Die Nachweisgrenzen liegen dabei oft im unteren ppb_v-Bereich. Da die interessierenden Holzschutzmittel, besonders PCP, bei Raumtemperatur im festen Zustand vorliegen und einen sehr geringen Dampfdruck aufweisen, müssen sie vor der eigentlichen Analyse unzersetzt in die Gasphase überführt werden. Dazu bieten sich u.a. die Curie-Punkt-Pyrolyse, die Thermodesorption und die Laserverdampfung an. Bei der Curie-Punkt-Pyrolyse wird die Holzprobe im Milligramm-Bereich auf einem ferromagnetischen Probenträger induktiv und schockartig bis zur Curie-Punkt-Temperatur aufgeheizt und das Material schlagartig verdampft. Die Thermodesorption verwendet dagegen übliche Heizdrähte oder andere Heizelemente, um die erforderliche Verdampfungstemperatur zu erreichen. Während man bei der Curie-Punkt-Pyrolyse auf das entsprechende Probenträgermaterial angewiesen ist, ist die klassische Thermodesorption flexibler in der Wahl geeigneter Temperaturen.

Die Laserdesorption nimmt auch im Bereich der Probenvorbereitung einen immer höheren Stellenwert (auch in Verbindung mit der IMS) ein. Durch die Wahl einer geeigneten Frequenz kann eine sehr schonende Desorption durchgeführt werden.

Häufig beobachtet man, daß die Laserdesorption schneller, vollständiger und unter Bildung geringerer Fragmentierung der Analyten verläuft.

In diesen Untersuchungen wurde die klassische Thermodesorption und die Desorption mit einem Laser verfolgt.

3.1 Laserdesorption

Die Idee für den Einsatz eines Lasers zur Desorption der HSM ging der Vorstellung voraus, daß man ohne Probenvorbereitung stückige Hölzer auf der Oberfläche quasi per Knopfdruck schnell verdampfen läßt und dabei auch an unterschiedlichen Stellen der Hölzer messen kann.

Zum Einsatz kam dabei ein luftgekühlter CO₂-Laser mit einer Leistung von 10W. Über das integrierte Netzteil können mit Hilfe eines Tasters kurze Laserpulse auf die stückige Holzprobe ausgelöst werden. Über ein spezielles, beheiztes Interface zwischen Laser, Holzprobe und IMS wird ein Teil der Gasphase für einen kurzen Augenblick in das Einlaßsystem des IMS geleitet und detektiert.

Aufgrund der relativ geringen Ausmaße von 45 x 13 x 7 cm und einem Gewicht von 4,1 kg kann der Laser auch mobil gehandhabt werden. **Bild 3** zeigt den schematischen Aufbau zur Laserdesorption.

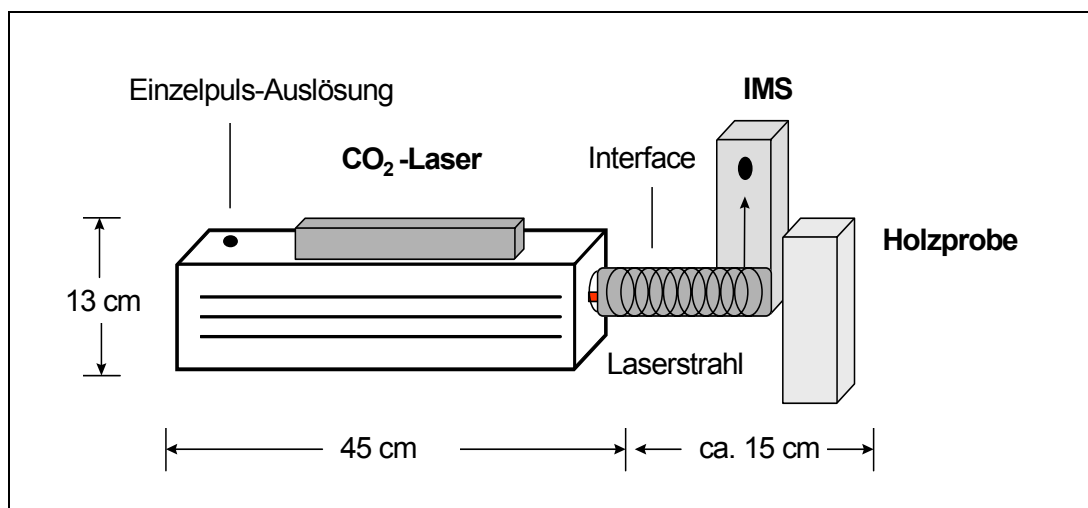


Bild 3 : Schematischer Aufbau zur Laserdesorption

3.2 Thermische Desorptionseinheit

Die nachfolgend beschriebene thermische Desorptionseinheit wurde speziell für die Analyse von Pentachlorphenol in Gebrauchthölzern konstruiert und ist in **Bild 4** schematisch abgebildet. Sie besteht im wesentlichen aus einem Grundgas- und einem Analysengasstrom. Beide Gasströme werden mit Hilfe der Pumpen P1 und P2 über ein Aktivkohlefilter und über ein Molekularsieb mit nachgeschaltetem Staubfilter aus Edelstahl Drahtgewebe geleitet.

Während die Aktivkohlefilter hauptsächlich organische Verunreinigungen adsorbieren, filtert das Molekularsieb mit einer Porengröße von 4Å selektiv Wasser aus der Umgebungsluft. Über die Nadelventile und den nachgeschalteten Durchflusssensoren können beide Gasströme optimiert und konstant gehalten werden.

Die gereinigte und trockene Luft des Analysengasstromes gelangt durch eine Öffnung eines mit einem PTFE-Stopfen versehenen Probengefäßes aus Glas. Das Probengefäß mit einem Durchmesser von 13 mm und einer Länge von 35 mm sitzt vollständig in einem beheizten Aluminiumblock. Die entstehenden Thermolysegase werden über ein Drei-Wege-Ventil aus dem Reaktionsraum des Heizblocks ausgetragen. Mit Hilfe eines Pulstasters können zu bestimmten Zeitpunkten die Thermolysegase in den Grundgasstrom überführt werden, wo sie anschließend in den Reaktionsraum des IMS geleitet und detektiert werden.

Dieser Aufbau wurde deshalb so gewählt, da mit Hilfe des Pulstasters der Dosierzeitpunkt frei wählbar ist. Somit ist es möglich, die optimale Temperatur für eine thermische Desorption zu ermitteln. Zum anderen wird das physikalisch gebundene Wasser bei Temperaturen um 100°C zunächst der Abluft zugeführt, so daß die beeinflussende Feuchte herabgesetzt werden kann, was wiederum für die Langzeitstabilität des Spektrometers entscheidend ist.

Ein weiterer Vorteil dieses Aufbaus besteht darin, daß zwischen den Messungen der Reaktionsraum des IMS durch den kontinuierlichen, sauberen und trockenen Grundgasstrom gereinigt wird, so daß die Gefahr einer Überladung sehr gering ist.

In den Probengefäßen können gegenwärtig maximal ca. 1 g Späne einer Probe eingewogen werden. Für den industriellen Einsatz lassen sich jedoch für eine repräsentativere Probenahme auch Gefäße mit einer wesentlich höheren Probenkapazität einsetzen.

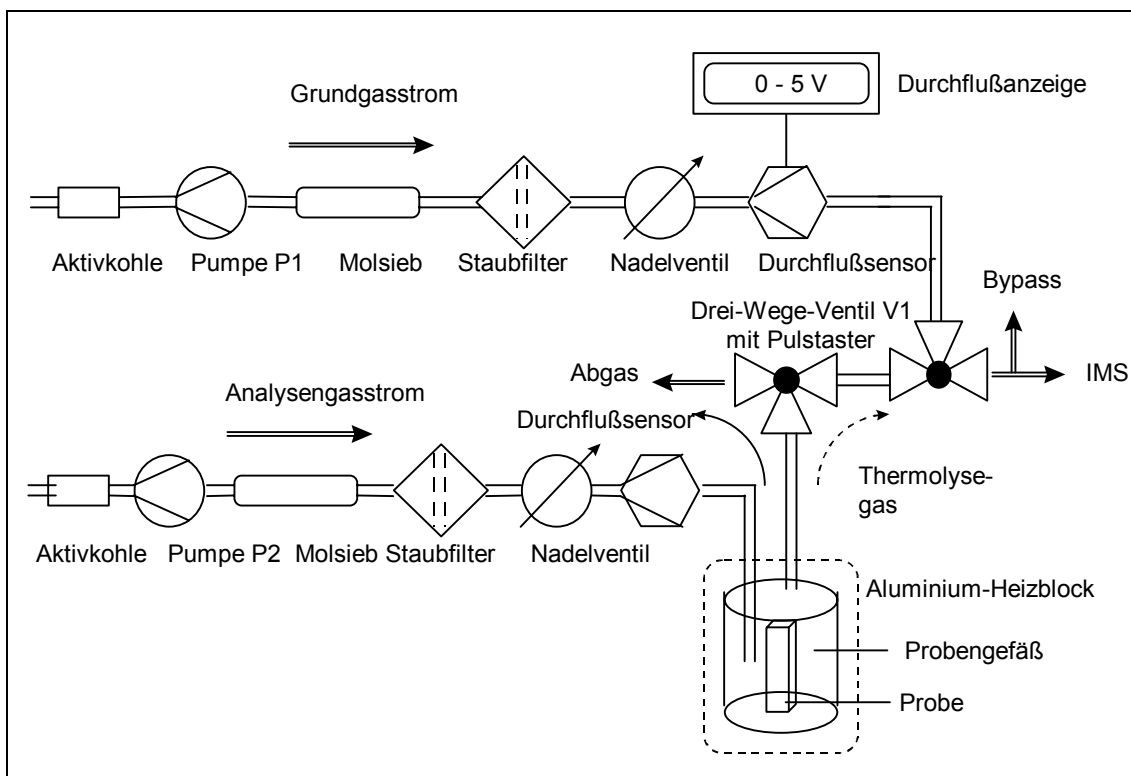


Bild 4: Aufbau der thermischen Desorptionseinheit

4 Meßergebnisse

4.1 Laborversuche mit Referenzproben

Zur Charakterisierung von reinem PCP (Sigma Aldrich) wurden Standardlösungen (PCP in Toluol/Methanol) in der zuvor beschriebenen thermischen Desorptionseinheit, sowie verschiedene mit Standardlösungen dotierte Holzproben vermessen. Darüber hinaus wurden Messungen an von der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH) zur Verfügung gestellten Realproben durchgeführt. Der PCP-Gehalt dieser Proben wurden zuvor mit GC/ECD bestimmt. Parallel dazu wurden die stückigen Proben mit der in Bild 3 dargestellten Kombination Laserdesorption-IMS untersucht.

Bild 5 zeigt ein IMS-Spektrum einer Realprobe, dessen Gehalt mit 445 ppm PCP angegeben wurde. Hierbei handelte es sich um eine Paneele aus Fichtenholz. Die Einwaage betrug 180 mg in Form eines Spanes. Das Spektrum wurde bei einer Temperatur von 200°C aufgezeichnet.

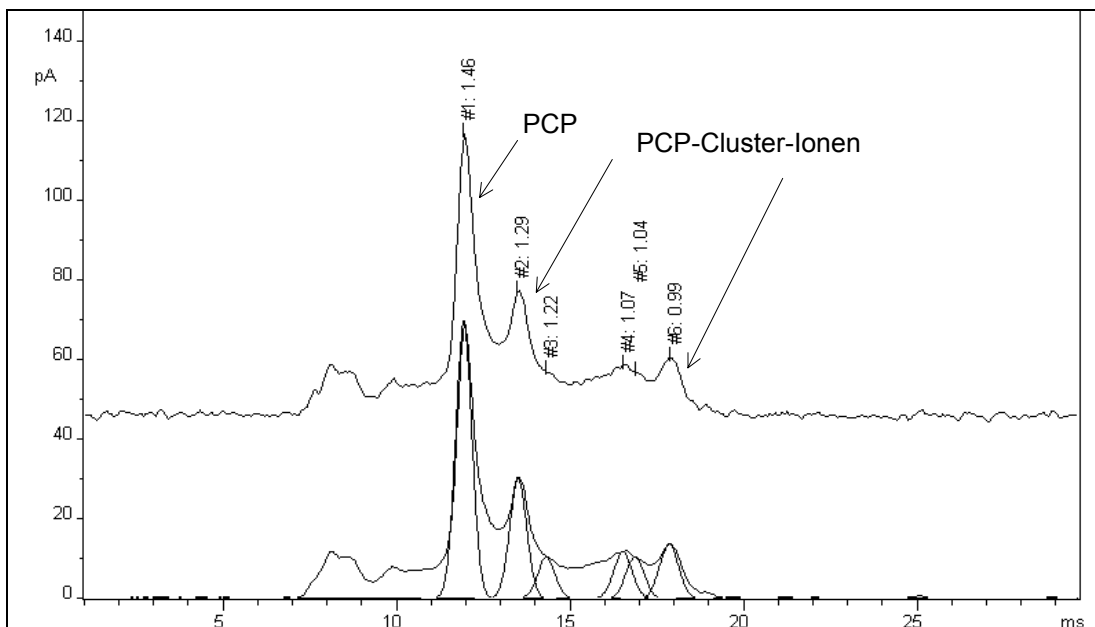


Bild 5: IMS-Spektrum einer mit 445 ppm PCP belasteten Realprobe (Fichte)

An Proben mit hohem Gehalt an PCP war besonders auffällig, daß neben dem charakteristischen „PCP-Peak“ bei $K_o = 1,46 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zwei weitere Peaks bei Ionenmobilitätskonstanten von $1,29 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $0,99 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auftraten (s. Bild 5). Messungen an Standardlösungen von reinem PCP zeigten eine vergleichbare Peakstruktur, so daß davon ausgegangen werden muß, daß es sich hierbei um eine Dimer- bzw. Clusterbildung von PCP handelt. Die IMS-Parameter sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Bild 6 zeigt dagegen eine Realprobe mit einem Gehalt von 2,3 ppm PCP. Hierbei handelte es sich um eine Kiefernprobe.

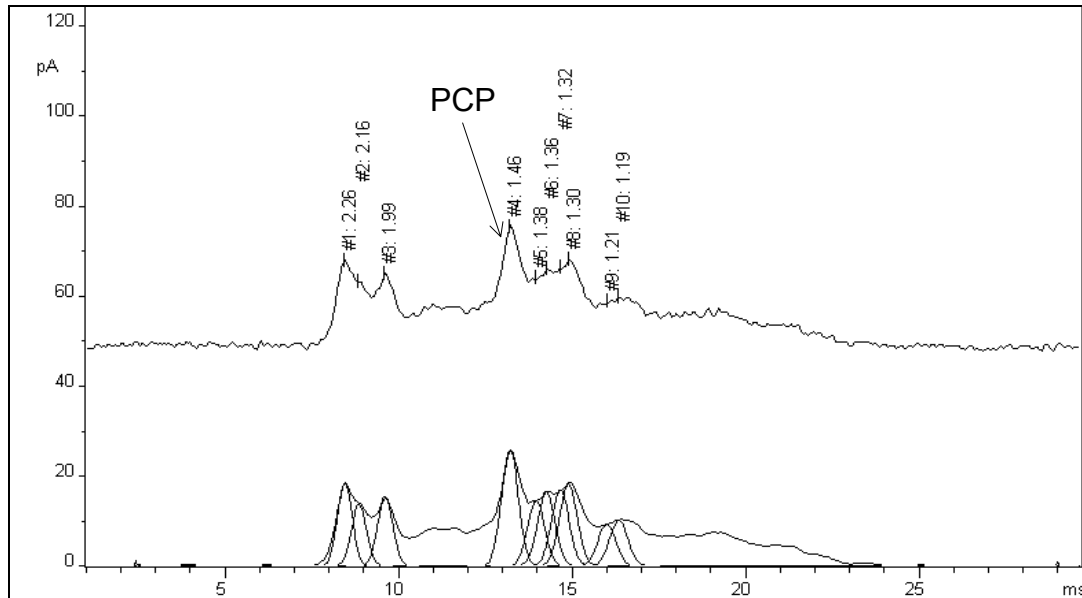


Bild 6: IMS-Spektrum einer mit 2,3 ppm PCP belasteten Realprobe (Kiefer)

Dieses Beispiel zeigt, daß auch im diskutierten Nachweisbereich eine Detektion von PCP über den Peak mit der Ionenmobilitätskonstanten $K_0 = 1,46 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erfolgt. Dagegen konnten die Dimer- bzw. Cluster-Ionen bei $1,29 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $0,99 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nicht detektiert werden.

Tabelle 1: IMS-Betriebsparameter

Membrantemperatur:	80,3°C	Akkumulation:	8
Temperatur Driftröhre:	79,4°C	Gitteröffnungszeit	300 μs
Druck:	1016 mbar	Meßwertrate	58,3 μs
Hochspannung:	- 1482,4 V		

4.2 Ergebnisse von Vor-Ort-Untersuchungen

Im Rahmen eines einwöchigen Feldtests wurden ca. 100 Proben in Form von stückigen Hölzern, Spanproben und Hackschnitzeln mit den beschriebenen Gerätekombinationen vermessen. Vergleichende Untersuchungen mit GC/ECD zeigten, daß besonders bei stückigen Proben eine eindeutige Identifizierung von PCP möglich ist. Die Konzentrationen lagen an verschiedenen Stücken deutlich über 5 ppm, so daß auch die PCP-Cluster-Ionen detektiert werden konnten.

4.3 Schlußfolgerungen aus Labor- und Vor-Ort-Untersuchungen

Die Erfahrungen aus den Labor- und Vor-Ort-Untersuchungen zeigen, daß eine Konzentrationsangabe von thermisch desorbiertem PCP allein mit der IMS nicht möglich ist. Dies scheint allerdings auch nicht erforderlich zu sein, da ein mit PCP kontaminiertes Holz nach Überschreiten eines Schwellenwertes richtig erkannt werden kann. Der Schwellenwert kann hier mit 2-5 ppm angegeben werden.

Die Spektreninterpretation ist allerdings personalintensiv, da ganze Spektrenverläufe genau verfolgt werden müssen. Die Ionenmobilitätskonstanten können sich bei nicht gleichbleibenden Temperaturen der Driftröhre sowie bei schwankenden Luftdrücken und Luftfeuchten um +/- 0,02 cm²/Vs ändern. Somit ist für einen eventuellen industriellen Einsatz geschultes Personal erforderlich.

5 Zusammenfassung

Der Nachweis von PCP erfolgte mittels Laser-Verdampfung an stückigen Proben und thermischer Desorption an Spänen in Verbindung mit einem handgehaltenen Ionenmobilitätsspektrometer des Typs RAID-1 der Firma Bruker Saxonia. Das Spektrometer ist mit einem Membraneinlaß und einer ⁶³Ni-Strahlungsquelle versehen.

Die Meßergebnisse der Labor- und Vor-Ort-Untersuchungen ergaben, daß es möglich ist, PCP im erforderlichen Nachweisbereich von 2-5 mg/kg zu detektieren. Die Überprüfung der Ergebnisse erfolgte an dotierten und an realen Holzproben durch GC/ECD.

Da allgemein dem Nachweis von Einzelsubstanzen mittels IMS, komplexe Ionen-Molekül-Reaktionen vorausgehen, die überwiegend durch Elektronen, bzw. Protonenaffinitäten beeinflusst werden, ist eine exakte quantitative Bestimmung auf der Basis einer externen Kalibration nicht möglich. Durch die nicht gleichbleibende Reaktionsatmosphäre während des industriellen Einsatzes (bes. Feuchte und Matrixkomponenten) und der daraus bedingten Querempfindlichkeiten ist der Nachweis daher eher qualitativen Charakters. Die Vielzahl an Messungen und der Vergleich mit der Referenzanalytik haben jedoch gezeigt, daß in dem diskutierten Konzentrationsbereich eine Detektion von PCP mittels IMS erfolgen kann.

Die Untersuchungen an stückigen Proben ergaben, daß der Nachweis durch das Auftreten dreier charakteristischer PCP-Peaks bei hohen Konzentrationen sehr sicher ist, so daß über dieses zusätzliche Entscheidungskriterium die Wahrscheinlichkeit einer falsch positiven Aussage gering bleibt.

Die speziell entwickelte Thermodesorptionseinheit und das IMS können ohne großen Wartungsaufwand betrieben werden. Während der Labor- und Vor-Ort-Untersuchungen traten keine Störungen auf.

6 Literatur

- [1] Morak, A.; Unroth, A.; Sauerbrey, R.; Schneider, K.;
in „Altholzverwertung-Probleme und Lösungen“, DBU, Zeller Verlag, S.98
(1998)
- [2] Löbe, K.; Lucht, H.;
in „Altholzverwertung-Probleme und Lösungen“, DBU, Zeller Verlag, S.82
(1998)
- [3] Eiceman, G.A.; Karpas, Z.; Ion Mobility Spectrometry, CRC Press, Boca Raton,
(1994)
- [4] Carr, T.W.; Plasma Chromatography, Plenum Press, New York, 1984
- [5] Roehl, J.E.; Appl. Spec. Rev. 26 (1991) 1

- [6] Stach, J.; „Ionenmobilitätsspektrometrie-Grundlagen und Anwendungen“, Analytiker Taschenbuch, 16 (1997), Springer Verlag
- [7] Revercomb, H.E.; Mason, E.A.; Anal. Chem. 47 (1975) 7
- [8] Sielemann, S.; Baumbach, J.I.; Pilzecker, P.; Walendzik, G.; Int. J. for Ion Mobility Spectrometry, 2 (1999) 1
- [9] Maswadeh, W.M.; Snyder, A.P.; Davis, D.M.; Shoff, D.B.; Harden, C.S.; Proceedings of the Fourth International Workshop on Ion Mobility Spectrometry Cambridge, U.K, 1995
- [10] Leonardt, J.W.; Rohrbeck, W.; Bensch, H. Proceedings of the Fourth International Workshop on Ion Mobility Spectrometry Cambridge, U.K, 1995
- [11] Baim, M.A.; Eatherton, R.L.; Hill, H.H.; Anal. Chem. 55 (1983) 1761
- [12] Lubman, D.M.; Kronick, N.M.; Anal. Chem. 54 (1982) 1546
- [13] Shumate, C.B.; Hill, H.H.; Anal. Chem. 1 (1989) 601