

# Massenspektrometrische Analyse organisch-chemischer Verbindungen mit Hilfe eines Computersystems

Von D. Henneberg, K. Casper, E. Ziegler und B. Weimann<sup>[\*]</sup>

## 1. Einleitung

Massenspektrometrische Analysen gliedern sich nach Einführung der Probe in drei Abschnitte: Messung eines Spektrums oder mehrerer Spektren, Auswertung oder Bearbeitung und schließlich Interpretation im Hinblick auf die Fragestellung der Analyse. Hierbei bedeutet Auswertung: Ermittlung von Massen und relativen Intensitäten sowie Bestimmung der metastabilen Ionen mit Zuordnung möglicher Entstehungswege. Unter Bearbeitung wird u.a. verstanden: Verbesserung von Spektren durch Mittelung oder Untergrundkorrektur, aber auch die geeignete Darstellung der gewonnenen Information z.B. als Strichspektrum, Tabelle, Massenchromatogramm oder Element-Map. Die letzte Bearbeitungsstufe, die Interpretation, umfaßt die Ermittlung von Molekül-Massenlinien, Heteroatomen und Strukturelementen, außerdem das Erkennen von Gemischen. Dazu gehören ferner quantitative Bestimmungen an Gemischen oder isotopenmarkierten Verbindungen und die Identifizierung oder Klassifizierung durch Vergleich mit Eichspektren.

An einigen Beispielen soll gezeigt werden, wie der Einsatz eines Computersystems den Ablauf in allen drei Abschnitten wirkungsvoll unterstützt. Um die Vorteile des Computereinsatzes besonders für die Messung von Spektren eindrucksvoll zeigen zu können, müssen einige Erläuterungen über die Möglichkeiten der massenspektrometrischen Analyse speziell bei Verwendung moderner Geräte und Methoden vorausgeschickt werden.

Drei Methoden haben den Einsatz von Massenspektrometern in der Analytik organisch-chemischer Verbindungen besonders interessant und in Einzelfällen unumgänglich gemacht.

1. Die GC-MS-Kopplung (Kopplung von Gaschromatograph und Massenspektrometer) hat besonderen Wert für Analysen von Gemischen leicht verdampfbarer Verbindungen. Hierbei wird das Eluat eines Gaschromatographen kontinuierlich mit einem Massenspektrometer analysiert, wobei im zeitlichen Ablauf eines Chromatogramms die Aufnahme von Massenspektren aller getrennten Komponenten möglich ist (vgl. Abb. 4). Voraussetzung ist allerdings, daß die Spektren schnell aufgenommen werden, damit sie durch Partialdruckänderungen möglichst wenig verzerrt werden.

2. Die Direktverdampfung von Proben geringen Dampfdrucks erweitert den Bereich der analysierbaren Verbindungen erheblich. Moderne Massenspektrometer erlauben die Messung von Spektren bei Dampfdrucken zwis-

schen  $10^{-7}$  und  $10^{-5}$  Torr in der Ionenquelle. Da man die Probentemperatur als Parameter in geeigneten Systemen etwa zwischen  $-100$  und  $+500^\circ\text{C}$  wählen kann, läßt sich für viele Substanzen ein für die Ionenquelle günstiger Dampfdruck einstellen. Mit dieser Methode können heute Verbindungen gemessen werden, die von Peptiden mit Molekulargewichten über 1000 bis zu flüchtigen Übergangsnetallokomplexen reichen, die bereits unterhalb Raumtemperatur zerfallen.

Im allgemeinen erhöht man bei der Direktverdampfung nach Einführung der Probe die Temperatur von einem Wert, bei dem die Probe noch keinen merklichen Dampfdruck besitzt, bis zum Ende des Verdampfungsvorgangs. Hierdurch läßt sich bei Gemischen eine gewisse Fraktionierung erreichen, die bei der späteren Interpretation der Analysen wertvolle Aufschlüsse liefert. In Sonderfällen kann die Zusammensetzung derartiger Gemische sogar quantitativ bestimmt werden (vgl. Abb. 1).

3. Die Hochauflösungs-Massenspektrometrie erlaubt dank sehr genauer Massenmessungen die Bestimmung von Bruttoformeln der Moleküle und ihrer Bruchstücke. Computer werden in der Hochauflösungs-Massenspektrometrie schon seit längerem mit Erfolg verwendet<sup>[1]</sup>. Daß sie ohne Computer kaum zu denken ist, liegt an der Eigenart des produzierten Zahlenmaterials und seiner Verarbeitung: Es fällt eine große Zahl vielstelliger Werte an, mit denen eine ganze Reihe von Rechenoperationen durchgeführt werden muß, woran sich dann noch die Auswahl passender Bruttoformeln aus einer Vielzahl von Atomkombinationen anschließt.

Im folgenden wird nur auf die Kombination von GC-MS-Kopplung sowie Direktverdampfung im On-line-Betrieb mit einem Computersystem eingegangen, wobei ausschließlich die Verarbeitung von Spektren niedriger Auflösung berücksichtigt wird. Dieses Gebiet ist zur Zeit noch am Anfang der Entwicklung. Die Anwendung der hochauflösenden Meßtechnik auf die beiden unter 1 und 2 angegebenen Einlaßverfahren bleibt wegen des besonders hohen apparativen Aufwands auf Sonderfälle beschränkt.

Auf eine ausführliche Darstellung der Software soll in diesem Zusammenhang bewußt verzichtet werden, um die Auswirkungen der Computerisierung auf Meßmethoden, Analysenergebnisse und nicht zuletzt auf organisatorische Aspekte hervorzuheben.

## 2. Messung von Massenspektren mit dem Computer im On-line-Betrieb

Typisch für die GC-MS-Kopplung und die Direktverdampfung ist, daß sich der Partialdruck von Komponenten in der Ionenquelle in Abhängigkeit von der Zeit ändert.

[\*] Dr. D. Henneberg, K. Casper, Dr. E. Ziegler und B. Weimann  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

Dies ist augenfällig für gaschromatographische Signale<sup>[1]</sup>. Bei Messung mit guter chromatographischer Trennleistung ändert sich der Partialdruck besonders rasch. Die ersten Signale in Abb. 4 z. B. haben Halbwertsbreiten von ungefähr einer Sekunde. Von solchen Signalen sind unter normalen Meßbedingungen (schneller Durchlauf des Magnetfeldes) keine guten Spektren zu erhalten.

Für die Analyse eines gesamten Chromatogramms benötigt man im Minimum ein Spektrum pro Signal und ein Untergrundspektrum. Wenn Überlagerungen mehrerer Komponenten vorkommen und der Untergrund nicht konstant ist, müssen sehr viel mehr Spektren aufgenommen werden. Maximal können von Spektrometern mit Magnet-Scan 10 bis 20 Spektren pro Minute erfaßt werden. Während eines Chromatogramms mit 30 Minuten Laufzeit, in dem alle 5 Sekunden ein Spektrum gemessen wird, fallen 360 Spektren an. Wir haben festgestellt, daß man von diesen 360 möglichen Spektren 150 bis 200 braucht, ohne Information zu verlieren. Eine weitere Reduktion setzt die Kenntnis der für die Analyse wichtigen Signale voraus.

200 Spektren entsprechen etwa  $40 \text{ m}^2$  Papier. Es wäre in einem analytischen Service-Betrieb undurchführbar, so viele Spektren von Hand auch nur soweit auszuwerten, bis unterschieden werden kann, welche wichtig und welche unnötig sind.

Mit Hilfe der Datenverarbeitung läßt sich dieses Problem jedoch ohne nennenswerten Zeitaufwand lösen, und für die Kosten eines auf UV-Papier mit Galvanometerschreiber registrierten Spektrums kann man mit dem Computer eine ganze Reihe von Spektren aufnehmen und speichern.

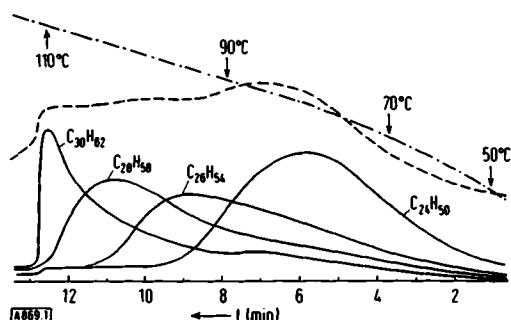


Abb. 1. Fraktionierende Verdampfung eines n-Paraffin-Gemisches. Der Temperatur- (—) und der Totalionisations-(Druck-)Verlauf (---) werden mit einem  $x_1-x_2$ -Schreiber aufgezeichnet. Während der vollständigen Verdampfung wurden im Abstand von je 25 s 30 Massenspektren gemessen. Die eingetragenen vier Verdampfungskurven der Einzelkomponenten ergeben sich aus der Intensität ihrer Molekül-Massenlinien in den 30 Spektren.

Die Flächen unter den Verdampfungskurven stimmen bei untereinander ähnlichen Verbindungen bereits ohne Eichung mit den in Molprozent angegebenen eingewogenen Mengen relativ gut überein.

Verb.	Anteil (Mol-%)	Fläche (%)	Kp (°C)
C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	28	31	391
C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	22	23	412
C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	25	25	432
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	25	21	450

[\*] „Signal“ wird hier und im folgenden benutzt anstelle von „Peak“ im Chromatogramm.

Die Direktverdampfung eines Gemisches von Feststoffen zeigt Abbildung 1. Die zeitliche Änderung in der Zusammensetzung des Gemisches ist deutlich zu erkennen. Obwohl sich der Partialdruck jeder Komponente nur relativ langsam ändert, ist dennoch eine schnelle Messung zu empfehlen. Eine Reihe von Verbindungen verdampft nämlich unregelmäßig oder zeitweise sehr spontan, was die Spektren erheblich verfälschen kann. Für die qualitative Auswertung der in Abbildung 1 wiedergegebenen Analyse eines Gemisches genügen vier Spektren an für die einzelnen Komponenten günstigen Stellen. Um aber festzustellen, wo diese Stellen sind und welche Korrekturen dort eventuell auszuführen sind, muß man den Kurvenzug kennen. Diesen erhält man, indem man aus einer Serie aufeinanderfolgender Spektren immer die Intensität einer ausgewählten Masse aufträgt. Diese Technik ist in der GC-MS-Kopplung lange bekannt und wird in mehreren Versionen angewendet: Massenchromatogramm – mit fester Masse direkt gemessen<sup>[2, 3]</sup> oder für beliebige Massen aus einer Serie von vollen Spektren vom Computer konstruiert<sup>[4]</sup> – alternierende Masse (AVA-Technik)<sup>[5]</sup>, Isotopen-Scan<sup>[6]</sup>.

Die Auswertung einer Analyse wie in Abbildung 1 dauert von Hand einige Stunden; ein Computer benötigt zur Herstellung eines entsprechenden Bildes nur wenige Minuten.

Wenn man für eine unbekannte Mischung ein solches Bild zeichnen will, muß man zuvor wissen, welche Massenzahlen spezifisch für jeweils nur eine Komponente sind. Ein geübter Auswerter würde diese Massen ermitteln, indem er einige Spektren am Anfang, in der Mitte und am Ende des Verdampfungsvorgangs daraufhin untersucht. Man wird aber versuchen, die optimale Auswahl von einem Computerprogramm treffen zu lassen<sup>[4]</sup>.

Der erste große Vorteil der Messung von Spektren mit dem Computer liegt also darin, daß es ohne Schwierigkeiten möglich ist, sehr viele Spektren aufzunehmen und zu speichern. Davon werden für die Interpretation der Analyse zwar später nur wenige wirklich gebraucht; die Messung von „überflüssigen“ Spektren ist jedoch weniger aufwendig als etwa die Wiederholung einer gesamten Messung, falls die Interpretation wegen fehlender Spektren unmöglich ist.

Der zweite Vorteil der Verwendung eines Computers ergibt sich daraus, daß die Messung automatisch, d. h. ohne Aufsicht eines Laboranten, ablaufen kann. Dieser müßte im Fall einer GC-MS-Analyse ohne automatische Messung das Chromatogramm ununterbrochen aufmerksam verfolgen, um jedes gewünschte Spektrum im richtigen Augenblick, also z. B. auf einer Signalspitze, zu messen. Dies wird dadurch erleichtert, daß man aus einem vorher gemessenen Probechromatogramm weiß, wie das Chromatogramm aussehen wird. Bei der Direktverdampfung lassen sich Vorinformationen nicht gewinnen. In diesem Fall versucht man, den Verdampfungsvorgang anhand von Spektren zu verfolgen, die in kurzen Zeitabständen z. B. von einem Speicher-Oszilloskop aufgezeichnet werden. Um bei der Fraktionierung eines Gemisches die „richtigen“ Spektren zu registrieren, muß man kontinuierlich Änderungen in den Spektren erkennen und interpretieren, was während der Messung natürlich nur oberflächlich möglich ist und sehr viel Konzentration und Erfahrung erfordert.

Bei automatischer Aufnahme vieler Spektren dagegen kann sich der Laborant während der Messung bereits anderen Aufgaben zuwenden, z. B. der Bearbeitung alter oder der Vorbereitung neuer Messungen.

### 3. Programme zur Messung und Auswertung von Massenspektren

Die automatische oder nichtautomatische Messung mit anschließender Auswertung ist in dem von uns entwickelten Programmsystem aufgeteilt auf zwei Programme, MSDAT und MACO, deren Funktion im folgenden kurz dargestellt wird.

Das Programm MSDAT vermittelt die Aufnahme, Reduktion und Zwischenspeicherung unausgewerteter Spektren. Bei der Aufnahme von Spektren kann man wählen zwischen drei Betriebsweisen:

1. Messung eines Einzelspektrums auf Knopfdruck.
2. Messung eines Einzelspektrums aus einem 5-s-Zyklus des Spektrometers, bestehend aus 2 s Spektrum und 3 s Pause. Dabei wird nach einem Knopfdruck der Start der Computermessung mit dem Start eines Spektrometerdurchlaufs synchronisiert.
3. Automatische Computermessung aus dem 5-s-Zyklus. Mit einem Parameterwort kann vorgegeben werden, ob jedes oder jedes zweite, dritte usw. Spektrum aus dem Zyklus gemessen wird; man mißt auf diese Weise automatisch alle 5, 10 oder 15 usw. Sekunden ein Spektrum.

Jedes Spektrum wird zerlegt in 10000 Digitalwerte (2 s Laufzeit für  $m/e=20$  bis 450, 5 kHz Digitalisierungsfrequenz), die von MSDAT parallel zum Lauf der Messung auf die im Spektrum enthaltenen Maxima reduziert werden. Positionen, Intensitäten und je ein Formfaktor der Maxima werden zusammen mit Werten für die Nulllinie und die „Totalionisation“ abgespeichert. Letztere erhält man als Summe aller Intensitäten (ITOT); sie ist ein Maß für den Druck in der Ionenquelle.

Durch Vergleich des ITOT-Wertes eines Spektrums mit dem des vorhergehenden stellt MSDAT fest, ob z. B. in einer GC-MS-Analyse das Spektrum auf der Nulllinie oder den Ausläufern eines Signals gemessen wurde. In diesem Fall kann das Zwischenspeichern wegfallen, so daß eine Weiterverarbeitung dieser überflüssigen Information unterbleibt (vgl. Abb. 4)<sup>[15]</sup>. Die Möglichkeit, ein Spektrum nicht auszuwerten, kann man mit dem bereits erwähnten Parameterwort wahlweise ausschalten.

Der variable Arbeitsmodus von MSDAT wird der jeweiligen Meßaufgabe angepaßt:

1. Für eine normale GC-MS-Analyse wählt man automatische Messung mit 5-s-Meßzyklus und Unterdrückung der Spektren, die sich im ITOT-Wert von den vorherigen nicht unterscheiden.
2. Für eine Feststoffverdampfung reicht im allgemeinen die Aufnahme von Spektren in 10 oder 15 s Abstand. Zur Gewinnung eines vollständigen Kurvenzuges aus einer gleichmäßigen Punktfolge (vgl. Abb. 1) wird die Spektren-

unterdrückung mit dem erwähnten Parameterwort ausgeschaltet.

3. Um von einer Reinsubstanz ein gutes Eichspektrum zu erhalten, wird man mehrere Spektren mitteln. Dazu wählt man die schnellste Spektrenfolge, 5 s, wobei die Unterdrückung ausgeschaltet werden muß, da sie bei konstantem Einlaßdruck einer Eichsubstanz wirksam würde.

An dieser Stelle wird deutlich, wie ein Programm flexibel den verschiedensten Aufgaben angepaßt werden kann.

Das Programm MACO wertet alle zu einer Analyse gehörenden Spektren aus und faßt sie zusammen. Zunächst werden die Kenndaten der Analyse eingegeben, d. h. Analysennummer und Probenbezeichnung (vgl. Abb. 2). Anschließend bearbeitet MACO die von MSDAT abgespeicherten Datensätze. Normale Massenlinien und Metastabile werden erkannt, die durch Rauschen hervorgerufenen Maxima

```
RUN DSK MACO
VERS 710310
ANALYSIS-FILE. :857
COMMENT :SON BA 010
TYPE NNN (FILE-NR.) OR AUTO:AUT

NO ITOT BINT BMAS LSM MSH
1 60 27 28 355 74
2 56 27 28 281 68
3 64 27 28 355 68
4 58 27 28 281 71
5 61 27 28 355 66
6 58 26 28 355 68
7 58 25 28 355 74
8 59 27 28 281 70
9 1114 509 45 147 51
OVERSHOOT
10 4366 1073 45 102 51
CHECK BASELINE HEAD: -16
OVFRSHOOT
11 6181 1073 45 103 51
12 299 115 45 281 54
13 99 29 28 355 64
14 183 33 41 355 57
15 75 29 28 354 63
FX 16 59 27 28 355 69

EXECUTION TIME: 20.80 SEC.
TOTAL ELAPSED TIME: 4 MIN. 48.38 SEC.
NO EXECUTION ERRORS DETECTED

FXIT
+C [A869.2]
```

Abb. 2. Wiedergabe eines Ausdruckes des Programms MACO. Die unterstrichenen Teile wurden eingegeben: RUN DSK MACO startet das Programm, 857 ist die Analysennummer, SON BA 010 die Probenbezeichnung. 16 Spektren wurden ausgewertet, zwei davon zeigen Warnkommentare. Die Spaltenüberschriften bedeuten:

ITOT: Totalionisation

BINT: Intensität der Basismassenlinie

BMAS: Masse der Basismassenlinie

LSM: Letzte signifikante Masse im Spektrum

MSH: Korrekturgröße für die Massenbestimmung

aussortiert sowie die Massen berechnet. Zusätzlich führt MACO eine Reihe von Kontrollen durch, welche die Verlässlichkeit der Massenbestimmung, die Aussteuerung des Intensitätsbereichs, Lage und Rauschen der Nulllinie und die Linienform betreffen. Ohne Computer wäre es unmöglich, all diese Kontrollen für jedes einzelne Spektrum durch-

zuführen. Als Ergebnis speichert MACO von jedem Spektrum eine Liste ab, die folgendes enthält: Integrale Massen, Abweichungen von diesen, Intensitäten und Linientyp (z. B. scharfe Linie, Linie eines metastabilen Ions, unaufgelöstes Dublett oder unbestimmter Typ). Zusätzlich druckt es auf Teletype für jedes abgearbeitete Spektrum eine Kontrollzeile aus (Abb. 2).

Diese enthält die Nummer des Spektrums, Intensität und Masse der Basismassenlinie, die Totalionisation, die höchste gefundene signifikante Masse und eine Korrekturgröße für die Massenbestimmung. Wenn eine der Kontrollfunktionen angesprochen hat, erscheint zusätzlich ein entsprechender Warnkommentar. In Abb. 2 wird z. B. für die Spektren 10 und 11 ein Hinweis auf eine Übersteuerung gegeben. Bereits kurz nach der Messung jedes Spektrums läßt sich aus diesen fünf Werten und den Warnkommentaren die Richtigkeit von Messung und Auswertung beurteilen, da MACO im Time-Sharing-Betrieb parallel zur Spektrenaufnahme laufen kann. Die Kontrollfunktionen z. B. für die Massenskala warnen so frühzeitig, daß im allgemeinen die Spektren noch verwertbar bleiben. Darüber hinaus ist der Teletype-Ausdruck (Abb. 2) ein Meßprotokoll.

Die Massenbestimmung erfolgt mit Hilfe einer Masse/Zeit-Eichung. Fehler wie langsame Drift und begrenzte Schwankungen werden in jedem Spektrum in gewissen Grenzen von MACO korrigiert. Die Eichtabelle wird vom Programm MASCAL vollautomatisch in 9 s aus einem PFK-Spektrum hergestellt. Im Mittel genügt eine zweimalige Eichung pro Tag<sup>[\*]</sup>.

Die Programmkomination MSDAT und MACO ist in der Lage, Massenlinien in der Größenordnung des Rauschens zu erkennen (bei Schnellscan-Spektren je nach Spannung des Multipliers 3–5 mV). Das ergibt relativ zur Aussteuerungsgrenze des Verstärkers (100 V), die vom Computer noch erfaßt wird, einen dynamischen Bereich von  $3 \times 10^4$ . Aus starken Spektren, in denen Massenlinien kleiner als 0.03% von der Basislinie auftreten können, werden diese eliminiert. Außerdem erkennt MACO metastabile Ionen. Somit konnte erreicht werden, auch bei Schnellscan-Spektren durch Computermessung die volle Information zu erhalten oder sogar zu verbessern.

Sowohl die Sicherheit der Massenbestimmung als auch die Genauigkeit der Intensitätsmessung ist nach unseren Erfahrungen bei Computerspektren besser als bei den üblichen Galvanometerspektren. Dies ist zurückzuführen auf die Qualität der quarzgesteuerten Zeitbasis sowie die Linearität der Analog/Digital-Wandler.

Zusätzlich haben wir kürzlich eine automatische Empfindlichkeitsumschaltung installiert und konnten damit den dynamischen Bereich für die Massenlinienerkennung auf  $3 \times 10^5$  erhöhen. Dies ist die Voraussetzung dafür, daß man bei einer GC-MS-Analyse von Mischungen, deren Komponenten einen großen Konzentrationsbereich überdecken, gute Massenspektren aller Komponenten erhalten kann, ohne die Messung mit anderen Probemengen wiederholen zu müssen.

[\*] PFK-Spektrum: Polyfluorkerosin (PFK) wird oft zur Eichung von Massenskalen benutzt, da es bei leichter Handhabung (große Flüchtigkeit) Massenlinien bis zu hohen Massenwerten liefert.

#### 4. Die Ausgabe von Massenspektren

Bei der Wiedergabe von Computer-Massenspektren wählt man die für den jeweiligen Verwendungszweck günstigste Form. Für quantitative Bestimmungen, bei denen die Zusammensetzung eines Gemisches oder Isotopenverhältnisses angegeben werden sollen, ist die digitale Form, also die Tabelle, am besten geeignet. Bei einer qualitativen Interpretation, z. B. des Spektrentyps und der charakteristischen Bruchstücke, ist die Darstellung als normiertes Strichspektrum vorzuziehen. Für Dokumentationszwecke kommt ein Strichspektrum jedoch nicht in Frage, da der dynamische Bereich oft zu klein ist und metastabile Ionen schlecht wiedergeben sind.

Anologspektren sind für keine Art der Weiterverarbeitung optimal. Deshalb ist es überflüssig, sie bei Computermessungen parallel mitzuschreiben. Allerdings für die Analyse spezieller Linienformen metastabiler Ionen haben sie eine gewisse Bedeutung.

Das Programm REMAS druckt ein von MACO erzeugtes oder auch jedes andere im Einheitsformat (s. u.) gespeicherte Spektrum aus. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und für die Ablage ist es wichtig, daß der Ausdruck eine genormte Form hat. Ein Beispiel eines solchen tabellenförmigen Ausdruckes zeigt Abbildung 3.

Das obere, flache Feld enthält alle Kenndaten. Das Hauptfeld in der Mitte links umfaßt Massen und Intensitäten, die nach Wahl auf Basismassenlinie oder Totalionisation normiert werden können. Handelt es sich nicht um eine normale, scharfe Massenlinie, erscheint zwischen Masse und Intensität ein Kennzeichen für den Linientyp (vgl. Legende zu Abb. 3). Rechts neben diesem Hauptfeld stehen noch einmal die Massen der metastabilen Ionen und, falls eine Zuordnung möglich war, der dazugehörige Zerfall.

Die Leistungsfähigkeit der Programmgruppe MSDAT, MACO und REMAS zeigt sich besonders instruktiv an den Massenlinien bei  $m/e = 86$  und 28 in Abbildung 3. Der Stern hinter  $m/e = 86$  bedeutet, daß die Massenlinie breiter ist als normal und folglich von einem metastabilen Ion herührt oder ein angetrenntes Dublett sein kann. Deshalb erscheint der Wert noch einmal im Feld für die metastabilen Zerfälle. Dort sieht man seine genaue Masse 86.02, einen möglichen Entstehungsweg, nämlich  $114 \rightarrow 99$ , und als Abweichung des gemessenen vom theoretischen Wert 5/100 Masseneinheiten. Dieser Zerfall ist im vorliegenden Spektrum sinnvoll (Abspaltung einer Methylgruppe aus 2-Methylheptan). Da bei  $m/e = 86$  mit etwa 0.14% die Isotopenlinie zu  $m/e = 85$  liegen muß, ergibt sich für die Massenlinie bei  $m/e = 86$ , daß sie aus der Überlagerung dieser Isotopenlinie und dem Ion für den Zerfall  $114 \rightarrow 99$  hervorgeht. Ohne diese Überlagerung wäre das metastabile Ion nur im Metastabilenfeld des REMAS-Ausdrucks erschienen. – Bei  $m/e = 28$  wird das angetrennte Dublett für  $N_2$  und  $C_2H_4$  gefunden.

Unten links im Spektrenausdruck sind zusätzliche Informationen aufgeführt, wie z. B. der Anteil der Basismassenlinie an der Totalionisation und die absolute Größe der Basismassenlinie. Letztere erlaubt eine Beurteilung der Güte des Spektrums. Wenn ein ausgedrucktes Spektrum

ANALYSIS-NR.:11 / 15				DATE: 18-FEB-71				TIME: 11:40				ION-VOLTAGE: 70-EVOLT							
SAMPLE: 2-METHYLHEPTAN								REFERRED TO: BASE-PEAK											
M/E	INT	M/E	INT	M/E	INT	M/E	INT	M/E	INT	M/E	INT	No	INT	M1	U1	M2	ME		
26	0.47	66	0.95	112	0.23							27-16	0.05	29	2	37	2		
27	1.72	67	0.35	122 L	0.06	169	0.23					29-12	0.19	79	28	42	4		
28 D	0.67	68	0.16	113	0.16							29-17	0.19	57	16	51	2		
29	15.96	69 *	2.22	114	0.31	179	0.05					32-01	0.47	59	42	57	1		
30	0.37	70	18.53	115	0.57	188	0.04					37-01 *	0.08	41	2	39	9		
31	0.84	71	14.31			181	0.16					39-17	0.14	43	2	41	8		
32	0.40	72	0.80	119	0.27	183 *	0.11					69-01 *	2.22	71	1	70	8		
34	0.03	77	0.15	121	0.05							84-28	0.04	114	16	90	3		
36	0.08	78	0.06	122	0.04	105	0.05					86-02 *	0.32	114	35	90	5		
37	0.08	79	0.17	123	0.11							98-37	0.04						
38	0.27	80	0.04	124	0.06	191	0.04					103-00	0.11						
39	0.44	81	0.13	125	0.11														
40	1.27	82	0.18	126	0.03	193	0.05												
41	26.36	84	1.84	127	0.04														
42	38.77	84-5	0.81	131	0.24														
43	108.09	85	2.21			197 L	0.03												
44	3.16	86 *	0.32	135 L	0.04														
45	0.11	87 L	0.84					199	0.06										
46	0.05					137	0.09	280	0.03										
47	0.04	91	0.04	138	0.04	281	0.07												
50	0.16	93 L	0.05			219	0.10												
51	0.53	94	0.05	141 L	0.05	231	0.06												
52	0.19	95	0.27																
53	1.47	96	0.20	149	0.06														
54	0.42	97	0.08			261	0.03												
55	0.68	98	4.35	151	0.09	262	0.11												
56	0.99	99	16.29	152	0.06	263	0.05												
57	93.62	100	1.34	153	0.05														
58	4.15	101	0.06	154	0.05	277	0.27												
59	0.18			155	0.04	278	0.15												
63	0.07	107 L	0.07			331	0.04												
65	0.13	108 L	0.06	163	0.05	281	0.06												
BASE-PEAK/TOT-IONISATION:				24%				1-6.09 *****											
BASE-PEAK:				46.48VOL				2- 41 **											
FORM-FACTOR:				32				3-											
AIR-REDUCTION:				0.54X 2.41X				4-											
PORTION OF HALF-MASS				1.2599M				5-											
CENTRE				0.49 ( 0.91)				6-											
								7-											
								8-											
								9-											
								10-											
								11- 23 *											
								12-											
								13-124 *****											
								14-102 *****											

Abb. 3. Genormter Ausdruck eines Massenspektrums, erzeugt vom Programm REMAS auf einem Zeilendrucker. Er enthält sämtliche Werte aus dem gemessenen Spektrum, einige Auswertungsergebnisse sowie Angaben über Herkunft, Aufnahme und Typ des Spektrums.

Linientyp: D = unaufgelöstes Dublett  
 .5 = doppelt geladenes Ion  
 \* = Metastabiles Ion möglich  
 L = kleines Signal, Typ nicht definierbar.

z.B. das Ergebnis einer Mittelung oder Korrektur ist, wird in diesem Feld angegeben, auf welchem Weg und aus welchen Spektren es hervorgegangen ist.

Spricht eine der Kontrollen im Programm MACO an, so erscheint der zugehörige Kommentar in dem – in Abbildung 3 leeren – Feld unten Mitte.

Im Feld unten rechts lassen wir uns eine reduzierte Form des Spektrums<sup>[1]</sup> ausdrucken. Das „Profil“ des „reduzierten Spektrums“ gibt zu einem gewissen Grad Hinweise für die qualitative Analyse, da es für einige Verbindungsklassen charakteristisch ist.

Wird ein Strichspektrum benötigt, so kann zum Auszeichnen z. B. ein Plotter dienen. Zwei Beispiele für Strichspektren zeigt Abbildung 6. Der Plotter benötigt dabei 1–2 min pro Spektrum und ist deshalb für das Zeichnen vieler Spektren ungeeignet. Darum werden wir demnächst einen Statos-Schreiber einsetzen, der für ein Strichspektrum 4 s benötigt.

## 5. Die Bearbeitung von Spektren und Analysen

In den vorigen Abschnitten wurde dargelegt, wie man eine Serie von Spektren als Ausgangsmaterial für eine massen-

[\*] „Reduziertes Spektrum“ nach Crawford und Morrison [7], bei dem die Intensitäten aller Massenlinien modulo 14 aufaddiert werden.

spektrometrische Analyse erhält. Anhand einer GC-MS-Analyse soll nun erläutert werden, wie die wesentlichen Spektren ausgesucht und gegebenenfalls verbessert werden. Dazu braucht man als erstes eine Übersicht über das Chromatogramm, die vom Programm DIPLO mit dem Plotter gezeichnet wird. Abbildung 4 zeigt den ersten Teil der Analyse Nr. 875.

Die Zeiten, zu denen die ausgewerteten Massenspektren gemessen wurden, sind im Chromatogramm mit Kreuzen markiert. Man erkennt deutlich, daß an Stellen, an denen sich die Totalionisation nicht hinreichend ändert, Spektren nicht ausgewertet wurden, so etwa auf den signalfreien Stellen oder auf flachen Ausläufen, wie z. B. nach Spektrum 62. Wie man bei den Spektren 21 und 22 sieht, werden jedoch, falls zwei annähernd gleiche ITOT-Werte im Bereich eines oder zweier Signale aufeinander folgen, beide gespeichert. Der Vergrößerungsmaßstab für die Zeichnung des Chromatogramms sowie für die ITOT-Werte kann nach Aufruf des Programms in einem Dialog gewählt werden. Anhand einer solchen Zeichnung lassen sich auch aus langen und komplizierten Chromatogrammen mit vielen Massenspektren diejenigen Spektren heraus suchen, die für die Analyse wichtig und geeignet sind.

Als Beispiel soll nun eine einfache und übersichtliche Spurenanalyse beschrieben werden, deren MACO-Ausdruck in Abbildung 2 wiedergegeben war. Abbildung 5 zeigt einen Ausschnitt aus der DIPLO-Zeichnung dieser Analyse.

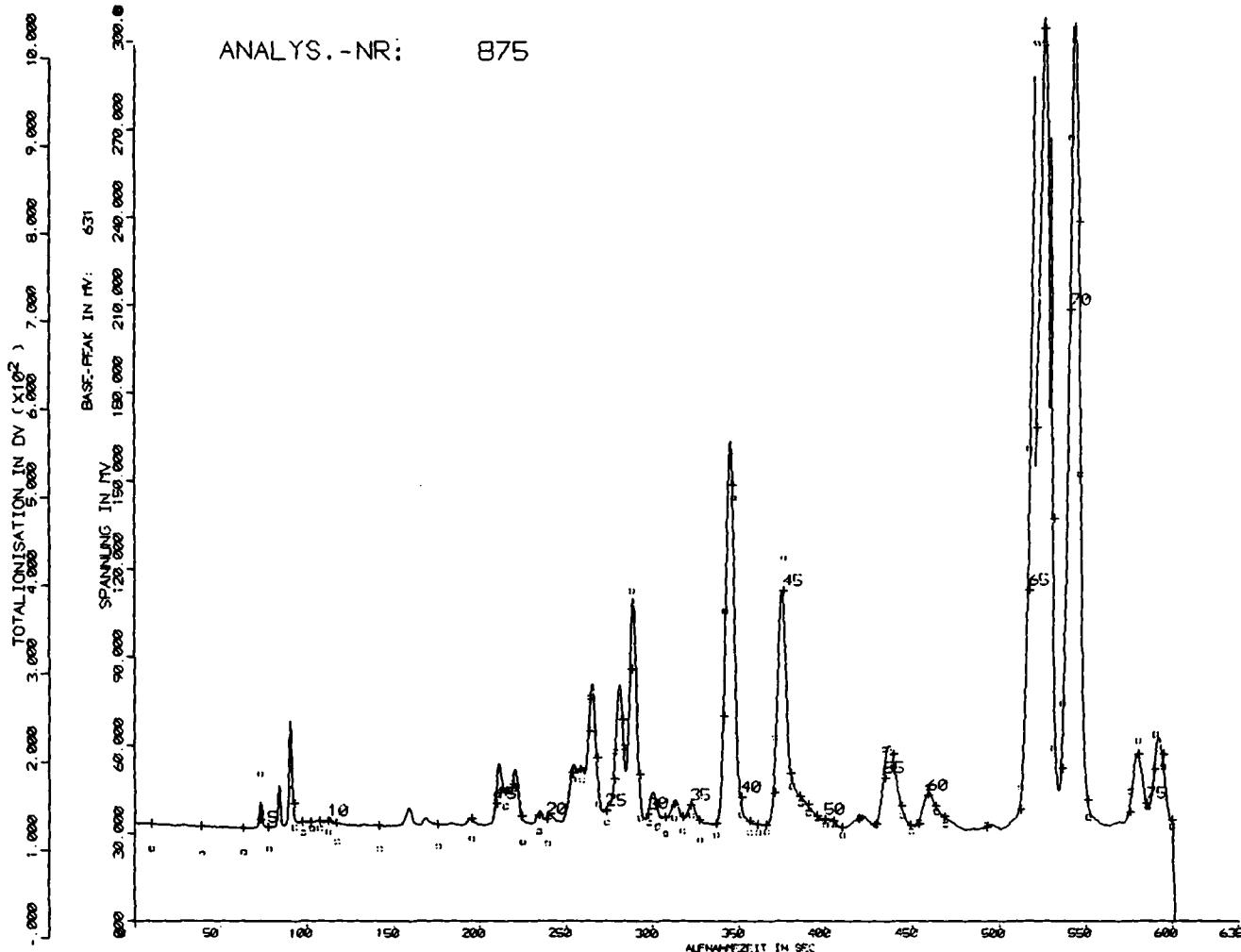


Abb. 4. Überblick über die GC-MS-Analyse Nr. 875, gezeichnet vom Programm DIPLO mit einem Plotter. —: Chromatogramm, gemessen als Totalstrom einer auf 20 eV eingestellten Druckmeßionenquelle; +: Zeitpunkt der Messung gespeicherter Massenspektren mit Angabe der Nummer an jedem fünften; □: Totalionisationswerte (ITOT-Werte) der Massenspektren.

Der Maßstab für die Zeichnung des Chromatogramms wurde so gewählt, daß die kleinen Signale deutlich zu erkennen sind. Die Teile von Signalen, die dann über die Schreibbreite hinausgehen, werden in einem reduzierten Maßstab gezeichnet, in dem das größte Signal Vollauschlag hat. Seine Größe ist neben der Skala ausgeschrieben.

Während der Aufnahmezeit von 250 s wurden im 5-s-Meßzyklus 50 Spektren gemessen. Davon sind, wie Abbildung 5 zeigt, nur 16 zwischengespeichert und ausgewertet worden. Die GC-MS-Kopplung war in diesem Fall nur in der Zeit von 3 min vor der Hauptkomponente bis kurz nach der Spurenkomponente mit dem Computer verbunden. Die Beschränkung der Messung auf den wesentlichen Zeitabschnitt geschieht anhand eines Probechromatogramms.

Die Spurenkomponente ist im Spektrum Nr. 14 erfaßt. Wie man der Zeichnung entnehmen kann, stammen etwa 40% der Totalionisation des Spektrums 14 vom konstanten Untergrund und dem Auslauf der Hauptkomponente. Im vorliegenden Fall liefert die Subtraktion des arithmetischen Mittels der Spektren 13 und 15 vom Spektrum 14 die gewünschte Korrektur. Den Erfolg zeigt Abbildung 6.

Nach der Korrektur bleibt ein reines Kohlenwasserstoffspektrum übrig. Im korrigierten Spektrum verschwinden außer den Massenlinien bei  $m/e = 28$  und  $32$  (Luft) hauptsächlich solche bei  $m/e = 45, 59, 73, 87$  (Hauptkomponente Diisopropylbenzol).

Dieses Beispiel zeigt deutlich, wie von der Messung bis zur Bearbeitung auf verschiedenen Stufen eine optimale Re-

duktion der jeweils zu bearbeitenden Daten möglich ist: Vorkenntnisse über das Chromatogramm erlaubten die Beschränkung der Meßzeit auf gut 4 min. Während dieser Zeit wurden von MSDAT im Abstand von 5 s insgesamt 50 Spektren gemessen, davon 16 zwischengespeichert und anschließend von MACO ausgewertet. Zur Lösung der Analysenaufgabe, nämlich der Ermittlung der Spurenkomponente, wurden von den 16 Spektren wiederum nur drei benötigt; abgesehen vom unkorrigierten Spektrum wurde schließlich ein einziges gezeichnet.

Bei der Verbesserung von Spektren kommt man mit nur drei Operationen aus: Addition, gewichtete Subtraktion und Korrektur von Intensitätsverzerrungen durch Druckänderungen während der Laufzeit eines Spektrums (TI-Korrektur).

Eine TI-Korrektur wäre z. B. für die Spektren 38 und 39 in Abbildung 4 wünschenswert. Vor jeder TI-Korrektur muß aber der konstante Anteil des Untergrunds subtrahiert werden. Nach der Korrektur kann man die Spektren verglichen. Sind sie nicht identisch, dann röhrt das Signal, zu dem sie gehören, von mehr als einer Komponente her. Im Fall der Spektren 38 und 39 würde man bereits durch einfache

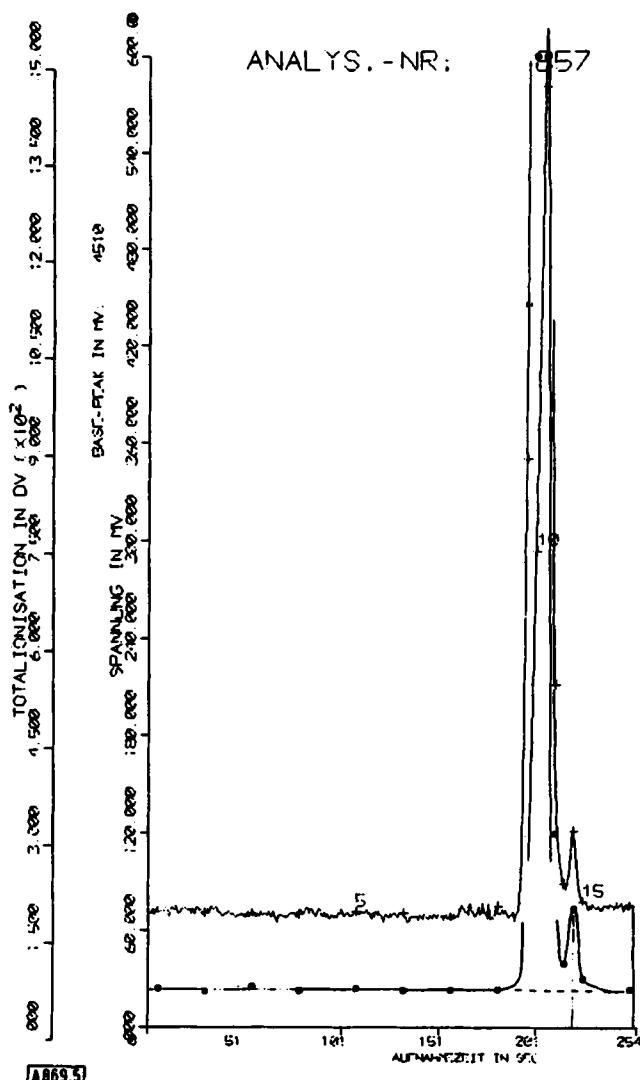


Abb. 5. Ausschnitt aus der DIPLO-Zeichnung der Analyse 857 (vgl. Abb. 2). Um besser erkennen zu können, wie das Spektrum 14 der Spurenkomponente verbessert werden kann, wurde der durch die Quadrate gegebene Verlauf der ITOT-Werte der Massenspektren von Hand nachgezeichnet.

Addition ein praktisch unverzerrtes Spektrum erhalten, da hier die Verzerrung in beiden ungefähr entgegengesetzt gleich ist.

Eine gewichtete Subtraktion müßte man anwenden, um z. B. ein optimales Spektrum des mittleren Signals der Gruppe bei 220 s Aufnahmezeit in Abbildung 4 zu bekommen: Von Spektrum 16 müssen bestimmte Bruchteile der Spektren 15 und 17 abgezogen werden.

Eine Addition von Spektren ergibt eine Mittelung, die man immer dann anwenden wird, wenn für eine Komponente mehrere, jedoch schwache Spektren vorhanden sind oder ein sehr gutes Spektrum von einer Reinsubstanz produziert werden soll. Die Division durch die Anzahl der addierten Spektren erübrigts sich wegen der von den Ausgabeprogrammen ohnehin vorgenommenen Normierungen.

Diese arithmetischen Operationen zur „Verbesserung“ von Spektren werden ohne Computer im allgemeinen unterlassen, da diese Arbeit zeitraubend und unangenehm ist. Ein geübter Auswerter erkennt einen Teil der „Verunreinigungen“ in einem Spektrum und läßt sie bei der Interpreta-

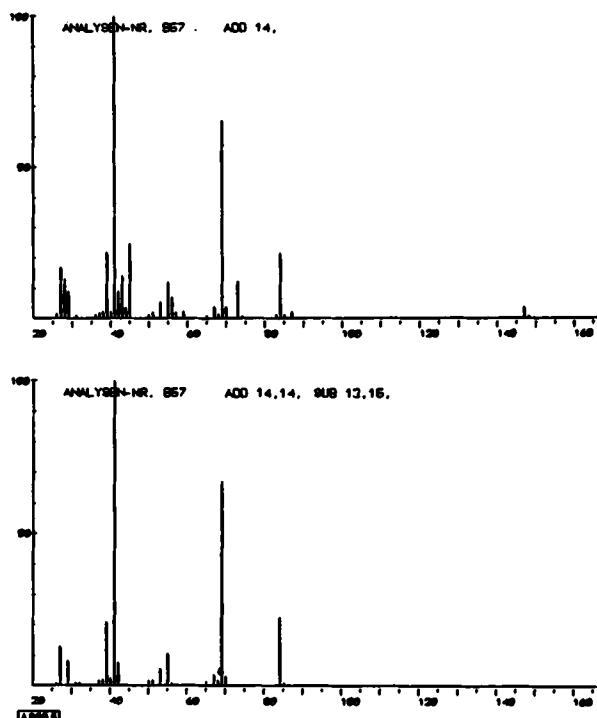


Abb. 6. Strichspektren, vom Computer mit einem Plotter gezeichnet. Oben: Spektrum 14 der Analyse 857. Unten: Spektrum 14 nach Subtraktion des arithmetischen Mittels der Spektren 13 und 15 (vgl. Abb. 5).

tion außer acht. Computerprogramme für Interpretation oder Vergleich von Spektren werden leicht durch Verunreinigungen gestört. Computer-Interpretationen setzen daher immer untergrundkorrigierte Spektren voraus.

## 6. Interpretation von Massenspektren mit Computerhilfe

Der letzte Schritt einer Analyse, die Interpretation, ist besonders wichtig und interessant. Voraussetzung für die Entwicklung geeigneter Methoden ist das Vorliegen umfassender, verlässlicher Sammlungen computergerechter Spektren. Der Aufbau derartiger Sammlungen mit dem erforderlichen Umfang wird in den nächsten Jahren in solchen Laboratorien möglich sein, in denen Spektren direkt mit einem Computer gemessen und korrigiert werden. An begrenzten Sammlungen sind Modellstudien bereits durchgeführt worden, zum Beispiel an der Stanford University Californien<sup>[8]</sup>. Dabei wird versucht, den Entscheidungsvorgang nachzubilden, den ein erfahrener Auswerter bei der Interpretation anwenden würde.

Diese Methode stößt jedoch bald an die gleichen Grenzen, die auch der menschlichen Auswertung gesetzt sind, nämlich mangelnde Kenntnis gesicherter Fragmentierungsregeln. Besonders reizvoll erscheint daher der Einsatz von Entscheidungsvektoren<sup>[9, 10]</sup>, wenn Ergebnisse zu erwarten sind, die ohne Computerhilfe nicht zugänglich wären. Hauptaufgabe des Computers ist dabei, in einem Iterationsprozeß innerhalb eines Lernprogramms einen Vektor an einem Satz bekannter Spektren zu „trainieren“. Den auf eine bestimmte Fragestellung trainierten Vektorwendet man auf ein zu interpretierendes Spektrum an und erhält

RUN DSK ISOTOP

ISOTOPE PROBABILITY DISTRIBUTION

STATE TEXT:

TABLE AND GRAPH OF I SN, I BR, 8 C AND 18 H

SN	1
BR	1
C	8
H	18

MASS	PROBABILITY
305	1.7
306	0.1
307	2.8
308	0.2
309	25.8
310	15.4
311	66.9
312	33.6
313	100.0
314	23.3
315	65.3
316	5.8
317	18.4
318	1.6
319	10.1
320	0.9

GRAPH:

```

305 X
306
307 X
308
309 XXXXXXXXXXXXXXXX
310 XXXXXXXX
311 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
312 XXXXXXXXXXXXXXXX
313 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
314 XXXXXXXXXX
315 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
316 XXX
317 XXXXXXXX
318 X
319 XXXXX
320
      0   10   20   30   40   50   60   70   80   90   100
  
```

STATE TEXT:

EXIT



de weitgehend lösbar gewesen, da fast alle  $C_6H_{12}$ -Kohlenwasserstoffe tabelliert sind – um einen solchen kann es sich bei dem in Abbildung 6 gezeichneten Spektrum nur handeln. Es bleiben jedoch drei Alternativen übrig, nämlich 2-Methyl-4-penten, 4-Methyl-2-penten und 2,3-Dimethyl-2-butene, deren Spektren sehr ähnlich sind.

Eine endgültige Entscheidung – zugunsten des 2-Methyl-4-pentens – gelingt nur, wenn zusätzlich Ergebnisse einer anderen Analysenmethode, also z. B. gaschromatographische Retentionsindices, herangezogen werden. Diese Entscheidung könnte auch von unserem Computersystem gefällt werden. Die GC-MS-Kombination liefert im Signal der Druckmeßionenquelle ein Chromatogramm, das mit den normalen Chromatogrammen kompatibel ist. Die existierenden Programme zur Auswertung von Chromatogrammen und zur Bestimmung von Retentionsindices sowie in naher Zukunft auch im Rechner gespeicherte Tabellen von Retentionsindices können auch an der GC-MS-Kopplung abgerufen werden; im Mülheimer Computersystem kann man nämlich auf den Speicherplatz anderer Benutzer zugreifen. Diese Möglichkeiten werden zwischen gaschromatographischer und massenspektrometrischer Abteilung bereits genutzt und sind für die GC-MS-Kopplung besonders nützlich. Denkbar ist darüber hinaus auch ein allgemeines Labor-Informations-System. Dieses würde den Austausch verschiedener Analysenergebnisse und zusätzlich einen Dialog zwischen Chemiker und Analytik erlauben.

Die vollständige Interpretation einer Analyse vom Computer ist im Fall quantitativer Gasanalysen möglich. Ein derartiges Programm ist seit zwei Jahren in Betrieb<sup>[13]</sup>. Es sind die Eichspektren von 45 Inertgasen, Kohlenwasserstoffen und leichtflüchtigen Lösungsmitteln gespeichert.

Abb. 7. Wiedergabe eines Ausdrucks des Programms ISOTOP. Oben: Die unterstrichenen Teile wurden eingegeben: Start des Programms und gewünschte Form der Ausgabe (TABLE AND GRAPH) der Isotopenverteilung zur Bruttoformel  $C_6H_{18}Br_1Sn_1$ . Mitte: Tabelle und „Strichspektrum“. Unten: Massenlinien-Gruppe des Analysenspektrums, dessen Heteroatom-Gehalt zu bestimmen war.

eine „ja-nein“-Entscheidung. Damit könnte man das Vorhandensein von Sauerstoff, einer Vinylgruppe, eines Rings usw. feststellen lassen.

Eine naheliegende Form der Interpretationshilfe ist die Identifizierung durch Vergleich mit den Spektren einer Sammlung durch den Computer. Darüber liegen bereits detaillierte Erfahrungen vor<sup>[11, 12]</sup>. Die im vorigen Abschnitt dargestellte Spurenanalyse wäre mit dieser Metho-

Aus Massenspektren von Gemischen dieser Gase berechnet das Programm nach dem Verfahren der Regressionsanalyse unter Benutzung der Eichspektren die quantitative Zusammensetzung des Gemisches und druckt einen Kontrollzettel als Beleg sowie das fertige Analysenergebnis für den Chemiker.

Als letztes Beispiel für Computerhilfe sei noch ein Programm erwähnt, das zu eingegebenen Bruttoformeln eine Tabelle oder ein Bild der zu dieser Bruttoformel gehörenden Isotopenverteilung liefert (Abb. 7).

Einfache Isotopenverteilungen mit O-, N- und bis etwa 30 C-Atomen sowie die Verteilungen von Chlor und Brom findet man in Tabellen. Kompliziertere Verteilungen sind

nicht mehr tabelliert und auch mit vertretbarem Aufwand von Hand nicht mehr zu berechnen.

Deshalb ist ein solches Programm unentbehrlich, wenn z.B. isotopenreiche Heteroelemente mit vielen C-Atomen oder mehreren Halogen-Atomen kombiniert sind.

Bei der Entwicklung von Interpretationsmethoden sind in Zukunft besonders interessante Ergebnisse zu erwarten.

## 7. Die Organisation der massenspektrometrischen Datenverarbeitung im Time-Sharing-Betrieb

In den vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, daß Messung und Auswertung von Spektren mit dem Computer weitgehend automatisiert sind. Bearbeitung und Interpretation der Spektren dagegen erfolgen am Teletype in einem vorprogrammierten Dialog mit einer Reihe von Programmen, bei denen der Benutzer die Möglichkeit hat, nur geeignete und nötige Operationen auszuführen. Als Voraussetzung dafür werden alle Spektren – gemessene, dokumentierte, eigene und fremde und die bereits bearbeiteten – auf ein einheitliches Format gebracht, so daß sie für jede Art von Bearbeitung, Interpretation und Ausgabe zugänglich sind.

Der logische Zusammenhang der Operationen, die auf Massenspektren angewendet werden, angefangen von der Messung bis hin zur Ausgabe oder Interpretation, ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt.

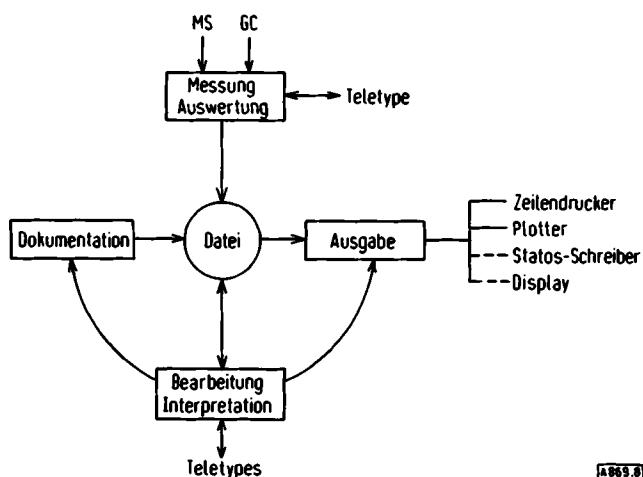


Abb. 8. Organisationschema der Operationen massenspektrometrischer Datenverarbeitung. Die Datei umfaßt aktuelle Werte, Spektren und Programme, zu denen im Time-Sharing-Betrieb ein schneller Zugriff von mehreren Stellen gleichzeitig möglich ist.

Bei dem von uns eingesetzten Computersystem<sup>[14]</sup> sind alle Daten und Programme auf einer Magnetplatte gespeichert, d.h. auf einem großen Speicher mit „Random Access“. Mit dem Time-Sharing-Betriebssystem kann man deshalb gemessene Spektren abspeichern und „gleichzeitig“ gespeicherte verarbeiten. Alle Operationen lassen sich zu beliebiger Zeit starten; von mehreren Teletypes aus können auch mehrere Operationen gleichzeitig gestartet werden. Man erreicht also mit diesem System optimale Flexibilität und kann alle Arbeiten einschließlich der Programmierung rationell einteilen.

Aus dem Schema und vor allem aus den geschilderten Anwendungsbeispielen wird deutlich, daß die Computerisierung der massenspektrometrischen Analytik keineswegs einen autonomen Vollautomaten zum Ziel hatte. Vielmehr wird der Rechner als steuerbares Hilfsinstrument benutzt, dessen Operationen vom Analytiker frei gewählt und damit jeder Variation des Analysenproblems angepaßt werden können. Eine vollautomatische, kombinierte Anwendung aller Möglichkeiten zur Spektrenverbesserung und Interpretation auf jede gemessene Analyse würde nämlich nur dazu führen, daß der Computer überwiegend mit unnötigen Arbeiten überlastet wird, von dem riesigen Programmieraufwand einmal ganz abgesehen (vgl. hierzu die am Beispiel der Spurenanalyse geschilderte schrittweise Reduktion der Zahl der ausgeführten Operationen). Eine vollautomatische Analyse bis zum Ausdruck des fertigen Ergebnisses wäre nur möglich, wenn praktisch alle denkbaren Ergebnisse und Komplikationen vorher kalkulierbar sind. Ein solcher Spezialfall ist die bereits erwähnte quantitative Gasanalyse, d.h. eine Routineanalyse, deren Bearbeitungsgang genau bekannt ist, und die sich so oft wiederholt, daß der Programmieraufwand sich lohnt.

Von entscheidender Bedeutung bei der geschilderten Arbeitsweise, nämlich der sukzessiven Anwendung mehrerer Programme oder Programmabsteine mit variierbaren Parametern, ist der Dialog zwischen dem Computer- oder Programmbenutzer einerseits und den Datensätzen andererseits. Er findet statt an den Teletypes, von denen aus man Programme starten und unterbrechen kann. Die Dialoge, d.h. die Fragen und Antworten, sind in geeigneter Weise vorprogrammiert. Ein einfaches Beispiel für einen solchen Dialog ist die Wahl der Maßstäbe für die Zeichnung des Programms DIPLO (vgl. Abb. 4 und 5). Das Programm ermittelt zunächst den Maximalwert des Chromatogramms und den größten Totalisationswert der Massenspektren und schreibt diese Werte aus. Jetzt kann man überlegen, welchen Wert man für die volle Schreibbreite des Plotters eingibt, um den gewünschten Maßstab, also eventuell eine bestimmte Vergrößerung zu erreichen.

Besonders wichtig für einen echten Dialog sind die Warnung vor dem Versuch, unsinnige Operationen auszuführen, und die Möglichkeit, in einem solchen Fall das Programm abzubrechen. Wenn z.B. bei einer Untergrundkorrektur durch Subtraktion große negative Werte auftreten oder bei einer Mittelung ein fehlerhaftes Spektrum verwendet werden soll, darf die Operation nicht ausgeführt werden. Diese Art Dialog, der Eingriffe in den Ablauf des Programms ermöglicht, ist zu unterscheiden von der Eingabe wählbarer Parameter beim Start des Programms, die zwar auch Variationen des Programmablaufes zulassen, aber nach dem Start keine Korrektur mehr erlauben.

Die Tatsache, daß Messungen von Spektren, Bearbeitung von Analysen und die Programmierung zeitlich unabhängig voneinander oder von mehreren Teletypes aus auch gleichzeitig verlaufen können, sowie der echte Dialog setzt ein entsprechendes Time-Sharing-System voraus. Nur so ist ein rationeller Arbeitsablauf und eine optimale Ausnutzung der Spektrometer möglich.

Der Time-Sharing-Betrieb hat sich besonders vorteilhaft auch auf die Programmierung ausgewirkt. Da für die

Benutzung des Rechners kein Operator benötigt wird und man Programme zu jeder Zeit sofort ändern, kompilieren und starten kann, ist es nämlich möglich, eine Idee sofort auszuprobieren.

In diesem Zusammenhang seien zwei Arten von Hilfsprogrammen erwähnt. Da sind einmal Programme, die als Unterstützung dienen bei der Entwicklung optimaler Methoden z. B. zur Spektrenreduzierung, Massenbestimmung, Metastabilenerkennung usw. Diese Programme sind so ausgerichtet, daß man vom Teletype aus schnell bestimmte Regionen oder Massenlinien aus den originalen 10000 Daten eines Spektrums heraussuchen und ausschreiben lassen kann. Man kann beispielsweise die Auswirkung verschiedener Glättungsfunktionen untersuchen oder prüfen, welcher Algorithmus mit welchen Parametern optimal zwischen Rauschen und kleinen Massenlinien oder zwischen Metastabilen und angetrennten Dubletts unterscheidet.

Der zweite Typ von Hilfsprogramm sind Testversionen der Meß- und Auswertprogramme. Sie drucken zu den Ergebnissen auch alle wichtigen Zwischenwerte von jeder Stufe der Verarbeitung aus und gestatten somit die Analyse, an welcher Stelle im Programm oder im Spektrum Fehler waren.

Der Aufbau unseres Programmsystems für Messung, Auswertung und Bearbeitung ist im wesentlichen bereits abgeschlossen. Mit der Entwicklung der Meß- und Auswertprogramme wurde vor drei Jahren begonnen. Automatische GC-MS-Analysen laufen seit einem Jahr im Routinebetrieb. In Einzelfällen führen wir mit dem gleichen Spektrometer auch automatisch gemessene Direktverdampfungs-Analysen durch.

Der On-line-Anschluß weiterer Massenspektrometer wird wesentlich schneller möglich sein, da die einmal entwickel-

ten Grundprogramme ohne nennenswerte Änderungen benutzt werden können. Mit Ausnahme von MSDAT sind alle Programme vorläufig noch in Fortran geschrieben, was bei der Größe und Schnelligkeit des Rechnersystems ohne weiteres möglich ist und Verbesserungen außerordentlich erleichtert. Derartige Verbesserungen werden in wissenschaftlichen Laboratorien immer nötig sein, besonders für die Programme zur Interpretation, da Problemstellungen wechseln können und man Weiterentwicklungen in der Meßtechnik möglichst schnell berücksichtigen will.

Eingegangen am 18. November 1971 [A 869]

- [1] Zitate siehe in H. Kienitz: Massenspektrometrie. Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [2] D. Henneberg u. G. Schomburg in van Swaay: Gas Chromatography, Hamburg 1962. Butterworths, London, S. 191.
- [3] D. Henneberg u. G. Schomburg, Z. Anal. Chem. 215, 424 (1965).
- [4] R. A. Hites u. K. Biemann, Anal. Chem. 42, 855 (1970).
- [5] C. C. Sweeley, W. A. Elliot u. R. Ryhage, Anal. Chem. 38, 1549 (1966).
- [6] G. Schomburg u. D. Henneberg, Chromatographia 1968, 23.
- [7] L. R. Crawford u. J. D. Morrison, Anal. Chem. 40, 1465 (1968).
- [8] A. Buchs et al., Helv. Chim. Acta 53, 1394 (1970); s. dort auch frühere Arbeiten.
- [9] P. C. Jurs, B. R. Kowalski, T. L. Isenhour u. C. N. Reilly, Anal. Chem. 42, 1387 (1970); s. dort auch frühere Arbeiten.
- [10] P. C. Jurs, Anal. Chem. 43, 22 (1971).
- [11] B. A. Knock, I. C. Smith, D. E. Wright, R. G. Ridley u. W. Kelly, Anal. Chem. 42, 1516 (1970).
- [12] H. S. Hertz, R. A. Hites u. K. Biemann, Anal. Chem. 43, 681 (1971), und dort zit. Lit.
- [13] K. Casper, N. Kreitz u. D. Henneberg, unveröffentlicht.
- [14] E. Ziegler, D. Henneberg u. G. Schomburg, Anal. Chem. 42, 51 A (Aug.) (1970).
- [15] D. Henneberg, K. Casper u. E. Ziegler, Chromatographia 1972, 209.

## Datenverarbeitung in der Gaschromatographie

Von Gerhard Schomburg, Fritz Wecke, Bruno Weimann und Engelbert Ziegler<sup>[\*\*]</sup>

### 1. Einleitung<sup>[\*]</sup>

Die Datenverarbeitung in der Gaschromatographie wird meistens unter dem Aspekt der Durchführung einer großen Zahl von Routineanalysen gesehen, und zwar Analysen von Gemischen, deren quantitative und qualitative Zusammensetzung sich nicht wesentlich ändert. Diese Art von Analysen fällt in Betriebs- und Kontroll-Laboratorien der Industrie an. Diese spezielle Ausrichtung des Interesses an

der GC-Datenverarbeitung hat aber auch weitere – „natürliche“ – Ursachen: Nur in Industrielabotorien gibt es häufiger eine genügend hohe Zahl von Geräten mit dem entsprechenden Bedarf an Bedienungspersonen, so daß Rationalisierungs- und Automationsmaßnahmen zur Bewältigung eines uniformen Analysenfalls erforderlich werden.

Die Datenverarbeitung an GC-Geräten, die in der Forschung oder Entwicklung eingesetzt werden, hat dagegen bisher weniger Beachtung und Interesse gefunden; das ist vermutlich ein Problem der Größenordnung, d.h. der Zahl der anzuschließenden Geräte, besonders dann, wenn Datenverarbeitungssysteme für die Gaschromatographie allein, also Einzelmethodensysteme („dedicated systems“) in Betracht gezogen werden. Nun wird in For-

[\*] Dr. G. Schomburg, F. Wecke, B. Weimann und Dr. E. Ziegler  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[\*\*] Anmerkung zur Nomenklatur: Peaks sind in der Chromatographie Konzentrationsprofile getrennter Spezies in der mobilen Phase, wie sie über kontinuierlich registrierte Detektor-Signale erhalten werden.