

Berechnung von Isotopenpeakintensitäten in Massenspektren

Von

K. Varmuza und P. Krenmayr

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 28. August 1971)

Computation of Isotope Peak Intensities in Mass Spectra

Two FORTRAN-programs are presented for the computation of isotope peak intensities in low and high resolution mass spectra. The necessary mathematical formulas are given and the reproducibility of intensity measurements in organic mass spectrometry is discussed.

Für die Berechnung von Isotopenpeakintensitäten in niedrig und hoch aufgelösten Massenspektren werden zwei FORTRAN-Programme vorgestellt. Die erforderlichen mathematischen Formeln werden angegeben und die Reproduzierbarkeit der Intensitätsmessung in der organischen Massenspektrometrie wird diskutiert.

Einleitung

Die Isotopenpeaks in Massenspektren sind bekanntlich ein wertvolles Hilfsmittel für die Interpretation der Spektren, da sie oft Aussagen über die Anzahl der Kohlenstoffatome und über Heteroatome im Molekül liefern. Die Intensitäten der wichtigsten Isotopenpeaks von Ionen, welche die Elemente C, H, O und N enthalten, sowie für Cl—Br-Kombinationen und einige andere Heteroatome sind in mehreren Büchern tabelliert¹. In den Massenspektren vieler metallorganischer Verbindungen oder Bor—Halogen-Verbindungen treten dagegen zahlreiche intensive Isotopenpeaks auf, deren genaue theoretische Intensitäten meist nicht tabelliert sind und zweckmäßig mit Hilfe eines Computers berechnet werden^{2, 3}. Sollen die Ionenbruttoformeln für solche Verbindungen mit dem Peak-match-Verfahren bestimmt werden, ist es wünschenswert, die exakten Massen und relativen Intensitäten aller in Frage kommenden Isotopenkombinationen zu kennen. In dieser Arbeit werden zwei FORTRAN-Programme zur Berechnung von Isotopenpeakintensitäten vorgestellt, die erforderlichen mathematischen Formeln abgeleitet und Angaben über die Reproduzierbarkeit der Intensitäts-

messung bei einem für die organische Massenspektrometrie ausgestatteten doppelfokussierenden Gerät SM 1 B Varian MAT gemacht.

Theoretische Behandlung

In der Literatur^{1, 4, 5, 6} sind je nach Problemstellung unterschiedliche Formeln zur Berechnung von Isotopenpeakintensitäten angegeben. Im folgenden wird eine allgemein gültige Formel zur Berechnung der Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer vorgegebenen Isotopenkombination abgeleitet.

Ein Ion mit der chemischen Bruttoformel F soll aus den Elementen $A, B, C, \dots X$ (allgemein: E) zu jeweils $a, b, c, \dots x$ (allgemein: e) Atomen bestehen (1).

$$F = \sum_{\substack{E=X \\ e=x \\ E=A \\ e=a}} e \cdot E = A_a B_b C_c \dots X_x \quad (1)$$

(als chem. Formel zu schreiben)

Ist die Anzahl der Isotopen des Elementes E N_E , so gibt es bei insgesamt e Atomen $Z(N_E, e)$ verschiedene Isotopenkombinationen (2).

$$Z(N_E, e) = \frac{(N_E + e - 1)!}{e! (N_E - 1)!} \quad (2)$$

$Z(N_E, e)$ ist nach der Kombinationslehre gleich der Anzahl der Kombinationen mit Wiederholungen von N_E -Komponenten zur e -ten Klasse.

Für eine Ionenbruttoformel F (1), die mehrere Elemente enthält, ergibt sich die Anzahl der möglichen Isotopenkombinationen $Z(F)$ durch Produktbildung über alle Elemente (3).

$$Z(F) = \prod_{\substack{E=X \\ e=x \\ E=A \\ e=a}} \frac{(N_E + e - 1)!}{e! (N_E - 1)!} \quad (3)$$

Die Isotopen $(E1), (E2), (E3), \dots (EN_E)$, allgemein: (Ei) , eines Elementes E sollen die relativen Häufigkeiten $H(E1), H(E2), H(E3), \dots H(EN_E)$, allgemein: $H(Ei)$, haben; wobei die Summe der Häufigkeiten gleich 1 ist (4).

$$\sum_{i=1}^{N_E} H(Ei) = 1 \quad (4)$$

Für eine bestimmte Isotopenkombination j , die aus e Atomen des Elementes E besteht (5), erhält man die Wahrscheinlichkeit $P(E, j)$ ihres Auftretens nach Formel (6).

$$E_e(j) = \sum_{i=1}^{N_E} e_i \cdot (Ei) \doteq (E1)_{e_1} (E2)_{e_2} (E3)_{e_3} \dots (EN_E)_{e_{N_E}} \quad (5)$$

(als chem. Formel zu schreiben)

$$P(E, j) = C(j) \cdot \prod_{i=1}^{N_E} [H(Ei)]^{e_i} \quad (6)$$

Der Faktor $C(j)$ ist die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten der Isotopen $(E1)$, $(E2)$, $(E3)$, ... (EN_E) , die bei der Kombination j möglich sind. Es wird vorausgesetzt, daß jede der e Atompositionen im Ion mit jeweils gleicher Wahrscheinlichkeit ein bestimmtes Isotop (Ei) enthält. Isotopenkombinationen gleicher Zusammensetzung, die sich nur in der Anordnung der Isotopenatome unterscheiden, haben gleiche Masse und sind daher nicht auftrennbar. Beispielsweise gibt es für 5 Atome eines Elementes, welches aus 3 Isotopen besteht ($e = 5$, $N_E = 3$), bei der Isotopenkombination $(E1)_2(E2)_2(E3)_1$ für das Isotop $(E1)$ die in Tab. 1 angeführten 10 Anordnungsmöglichkeiten; das entspricht in der Kombinationslehre der Anzahl von Kombinationen ohne Wiederholungen von 2 Komponenten (Atompositionen) zur 5. Klasse [Anzahl der Atome $(E1)$], also

$$\binom{e_1 + e_2 + e_3}{e_1} = \binom{5}{2} = 10$$

Tabelle 1. Beispiel zu den Anordnungsmöglichkeiten von drei verschiedenen Isotopen bei insgesamt 5 Atomen für die Isotopenkombination $(E1)_2(E2)_2(E3)_1$

laufende Nr.	Atompositionen				
	1.	2.	3.	4.	5.
1	<i>E1</i>	<i>E1</i>			
2	<i>E1</i>		<i>E1</i>		
3	<i>E1</i>			<i>E1</i>	
4	<i>E1</i>				<i>E1</i>
5		<i>E1</i>	<i>E1</i>		
6		<i>E1</i>		<i>E1</i>	
7		<i>E1</i>			<i>E1</i>
8			<i>E1</i>	<i>E1</i>	
9			<i>E1</i>		<i>E1</i>
10				<i>E1</i>	<i>E1</i>

In jeder dieser Anordnungen können die drei freibleibenden Atompositionen mit den Isotopen $(E2)$ und $(E3)$ in

$$\binom{e_2 + e_3}{e_2} = \binom{3}{2} = 3$$

verschiedenen Gruppierungen aufgefüllt werden. Allgemein lautet der Ausdruck für die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten in der j -ten Isotopenkombination, die aus e Atomen des Elementes E (5) besteht:

$$C(j) = \prod_{i=1}^{N_E} \binom{i}{\sum_{k=1}^i e_k} = \frac{e!}{\prod_{i=1}^{N_E} e_i!} \quad (7)$$

Die hier in erster Linie interessierende Wahrscheinlichkeit $P(F, J)$ für das Auftreten der J -ten Isotopenkombination eines Ions mit der chemischen Bruttoformel F (1) erhält man als Produkt der nach (6) für die vorkommenden Elemente berechneten Wahrscheinlichkeiten $P(E, j)$:

$$P(F, J) = \prod_{E=A}^X P(E, j) \quad (8)$$

Durch Einsetzen von (6) und (7) in (8) ergibt sich schließlich

$$P(F, J) = \prod_{\substack{E=A \\ e=a}}^{\substack{E=X \\ e=x}} \left\{ e! \cdot \prod_{i=1}^{N_E} \frac{[H(Ei)]^{e_i}}{e_i!} \right\} \quad (9)$$

Mit Formel (9) können für hoch aufgelöste Massenspektren die Intensitäten aller vorkommenden Isotopenkombinationen einzeln berechnet werden. Für niedrig aufgelöste Massenspektren, in denen Isotopenkombinationen mit gleicher Massenzahl in einem Peak summiert werden, sind einfachere Verfahren, z. B. die Matrizenmethode^{1a, 4}, zweckmäßiger. Voraussetzung für alle diese Berechnungen ist gleiche Bildungs- und Registrierwahrscheinlichkeit verschiedener Isotopenkombinationen eines Ions im Massenspektrometer.

Die restlichen Isotopenatome $E2$ und $E3$ können die drei freibleibenden Atompositionen in jeweils drei verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten besetzen.

Computerprogramme

Die beiden Programme ISTOP und ISKOM zur Berechnung von Isotopenpeakintensitäten sind in FORTRAN IV für eine IBM 7040 geschrieben.

ISTOP dient zur Berechnung der Anzahl und der Intensitäten von Isotopenpeaks in niedrig aufgelösten Massenspektren und arbeitet nach dem Matrizenverfahren^{1a, 4}. Die zu verarbeitenden Ionenbruttoformeln, die über Lochkarten eingelesen werden, dürfen die Elemente C, H, O, N, S, P, F, Cl, Br und J sowie zusätzlich weitere fünf Elemente, die mit

Lochkarten eingegeben werden müssen, enthalten. Für jede Formel werden die Anzahl der Isotopenpeaks, ihre ganzzahligen Massen und ihre Intensitäten ausgedruckt; weiters liefert der Schnelldrucker eine graphische Darstellung in der Art eines Massenspektrums. Das Programm besteht aus etwa 280 Karten; die Rechenzeit inklusive Ausdruck beträgt bei der IBM 7040 z. B. für $C_{14}H_9Cl_5$ (DDT) 2,2 Sek., für $C_{38}H_{33}NGe_2$ 4,8 Sek. Abb. 1 zeigt einen Ausdruck für die Formel $C_{18}(CNCNC_6H_3Cl)_3$.

ISKOM dient zur Berechnung der Anzahl und der Intensitäten von Isotopenpeaks in hoch aufgelösten Massenspektren und arbeitet nach

C	H	O	N	S	P	F	CL	BR	J	B	SN	** ** *				KODE	DRUCK					
24	9	**	6	**	**	**	4	**	**	1	**	**	**	**	-0	NUR						
LINIENZAHL															GESAMT = 49		INTENS. MINDEST. 0.0010		PROZENT DES BASISPEAKS = 13		SUM = 0.9999997	
MASSE	INTENSITAET	INTENSITAET	MASSE	DIAGRAMM																		
	SUMME = 1	BASISPEAK=100																				
531	0.047726	17.0546	531	-----																		
532	0.209590	74.6953	532	-----																		
533	0.120956	43.2228	533	-----																		
534	0.279844	100.0000	534	-----																		
535	0.107395	38.3769	535	-----																		
536	0.142707	50.9954	536	-----																		
537	0.044677	15.9651	537	-----																		
538	0.033752	12.0611	538	-----																		
539	0.009034	3.2284	539	---																		
540	0.003458	1.2357	540	-																		
541	0.000753	0.2691	541																			
542	0.000097	0.0347	542																			
543	0.000008	0.0030	543																			

Abb. 1. Ergebnisausdruck des Programms ISTOP für die Isotopenpeakintensitäten von $C_{18}(CNCNC_6H_3Cl)_3$

Formel (9). Ein Unterprogramm liefert alle benötigten Isotopenkombinationen der Ionenbruttoformeln, die über Lochkarten eingelesen wurden. Im Gegensatz zu ISTOP dürfen die zu verarbeitenden Formeln in der derzeitigen Programmfassung nur drei zusätzliche Elemente enthalten. Der Ausdruck ist nach steigender Masse geordnet und enthält die chemischen Formeln für alle auftretenden Isotopenkombinationen, ausgenommen solche, die insgesamt mehr als zwei schwere Isotopenatome der Elemente C, H, O, N und S enthalten; weiters die entsprechenden exakten Massen und die relativen Intensitäten. Für jede Massenzahl wird die Intensitätssumme, die Multiplizität (z) und eine gewichtete exakte Masse \bar{m} angegeben. \bar{m} wird als Schwerpunktskoordinate von z Isotopenpeaks berechnet².

$$\bar{m} = \frac{\sum_{i=1}^z m_i \cdot P_i}{\sum_{i=1}^z P_i} \tag{10}$$

Das Programm besteht aus etwa 450 Karten; die Rechenzeit inklusive Ausdruck beträgt bei der IBM 7040 z. B. für $C_{14}H_9Cl_5$ (DDT) 14,1 Sek. Abb. 2 zeigt einen Teil des Ausdruckes für die Formel $C_{18}(CNCNC_6H_3Cl)_3$. Ein ähnliches Programm wurde von Carrick und Glockling² beschrieben.

Reproduzierbarkeit der Intensitätsmessung

Wie die Prozentangaben in zahlreichen Publikationen zeigen, herrschen über die Reproduzierbarkeit der Peakintensitäten in Massenspektren oft sehr optimistische Vorstellungen. Im Hinblick auf die Auswertbarkeit von Isotopenpeaks in Spektren, die mit den in der

Tabelle 2. Reproduzierbarkeit der Intensitätsmessung für die Massenspektrometer SM 1B und CH 7 von Varian MAT am Beispiel der Isotopenpeaks des Moleküliions von p-Dichlorbenzol. \bar{x} ist das arithmetische Mittel aus 10 bis 20 Messungen in % des Basispeaks (Masse 146 u); s ist die Standardabweichung in % des Mittelwertes

System	$\bar{x} \pm s$			
	147 u	148 u	149 u	150 u
Theorie	6,78	64,99	4,39	10,62
SM 1B				
SS 100 ^a	6,7 ± 1,7%	63,4 ± 1,2%	4,1 ± 0,9%	10,0 ± 1,9%
SS 100 ^b	7,0 ± 8,5%	64,3 ± 3,4%	4,3 ± 9,6%	10,6 ± 5,5%
UV ^c	7,4 ± 2,0%	64,1 ± 1,3%	4,6 ± 3,2%	10,6 ± 2,1%
KOMP. ^d	6,5 ± 5,3%	63,6 ± 1,0%	—	10,3 ± 2,9%
INSTR. ^e	7,1 ± 0,8%	64,6 ± 0,3%	4,5 ± 0,8%	10,8 ± 0,5%
CH 7				
KOMP. ^f	6,4 ± 5,8%	63,9 ± 2,0%	—	9,9 ± 2,9%

^a Elektronische Datenerfassungsanlage „Spectrossystem SS 100“ von Varian MAT, *starkes Filter* (10—100 Hz) in der Ionenstrommessung, Abtastfrequenz: 200 Hz, Massendurchlauf: 0,2 Sek./Masseneinheit, etwa 10 Meßpunkte pro Peak.

^b Elektronische Datenerfassungsanlage „Spectrossystem“ SS 100 von Varian MAT, *schwaches Filter* (1000 Hz) in der Ionenstrommessung, Abtastfrequenz: 200—3000 Hz, Massendurchlauf: 0,03—0,4 Sek./Masseneinheit, etwa 10—100 Meßpunkte pro Peak.

^c Lichtpunktschreiber „Visicorder 1508“ von Honeywell, mittleres Filter (300 Hz) in der Ionenstrommessung, Massendurchlauf: 0,03—0,5 Sek./Masseneinheit, $M/\Delta M$: 1000.

^d Kompensationsschreiber „Speedomax G“ von Leeds & Northrup, Massendurchlauf: 3 Sek./Masseneinheit, $M/\Delta M$: 500.

^e Messung der einzelnen Peakhöhen (Trapezpeakform) mit einem Gleichspannungs-Zeigerinstrument und Korrektur des Probendruckabfalls im Vorratsbehälter des Einlaßsystems⁸.

^f Kompensationsschreiber „Speedomax G“ von Leeds & Northrup, Massendurchlauf: 1—4 Sek./Masseneinheit, $M/\Delta M$: 1000.

($M/\Delta M$ ist das Auflösungsvermögen nach der 10%-Tal-Definition; die Massendurchlaufgeschwindigkeit bezieht sich auf den Massenbereich 140 bis 160 u).

organischen Massenspektrometrie üblichen Geräten aufgenommen werden, sind an unserem *Mattauch—Herzog*-Massenspektrometer SM 1 B Varian MAT Vergleichsmessungen über mehrere Monate durchgeführt worden. Tab. 2 enthält eine Zusammenfassung dieser Meßwerte und einige Werte für ein einfach fokussierendes Massenspektrometer CH 7

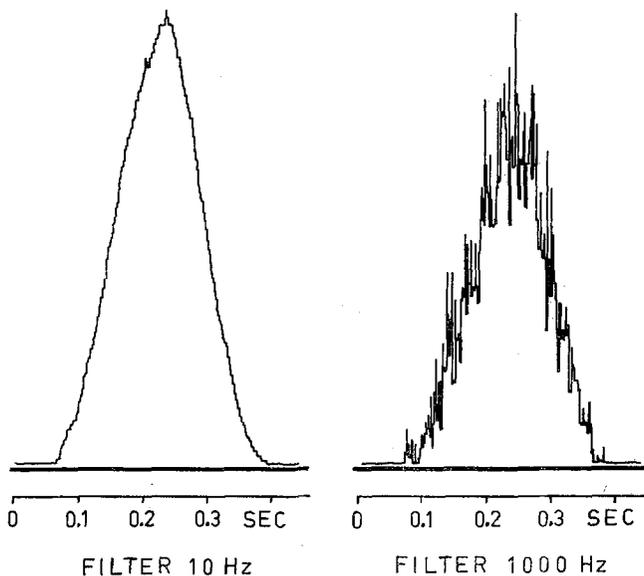


Abb. 3. Registrierung eines Peaks im Massenspektrum bei unterschiedlicher Filterung in der Ionenstrommessung. (Aufnahme der Ionen mit der Masse 93 im Spektrum von Perfluorkerosin mit dem Massenspektrometer SM 1 B und Datensystem „Spectrosystem SS 100“ von Varian MAT, bei einem Auflösungsvermögen von 1500 und einer Abtastfrequenz von 800 Hz)

Varian MAT. Wie die Ergebnisse zeigen, sind unter optimalen Aufnahmebedingungen relative Fehler von 1 bis 2% zu erwarten. Eine sinnvolle Auswertung der Isotopenpeakintensitäten ist nur bei 5- bis 10facher Registrierung der Spektren und statistischer Auswertung möglich. Von wesentlichem Einfluß auf die Reproduzierbarkeit der Intensitätsmessung war die Filterung in der Ionenstrommessung (Abb. 3).

Der Oesterreichischen Nationalbank danken wir für die Bereitstellung der Mittel zum Ankauf des Massenspektrometers. Herrn Dr. *A. Nikiforov* vom Institut für Organische Chemie der Universität Wien danken wir für die Messungen am CH 7 und Herrn Doz. Dr. *A. Meller* vom Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien für die Bereitstellung von Proben. Die FORTRAN-Programme wurden an einer IBM 7040 im Rechenzentrum der Technischen Hochschule Wien getestet.

Literatur

- ¹ a) *H. Kienitz*, Massenspektrometrie. Weinheim: Verlag Chemie. 1968;
- b) *J. H. Beynon*, Mass spectrometry and its applications to organic chemistry. Elsevier. 1960; c) *J. H. Beynon* und *A. E. Williams*, Mass and abundance tables for use in mass spectrometry. Elsevier. 1963; d) *H. Birkenfeld*, *G. Haase* und *H. Zahn*, Massenspektrometrische Isotopenanalyse, Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. 1969; e) *R. M. Silverstein* und *G. C. Bassler*, Spectrometric identification of organic compounds. New York: Wiley. 1963.
- ² *A. Carrick* und *F. Glockling*, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 40.
- ³ *H. Lammens* und *G. Sartori*, *Org. Mass Spectrom.* **5**, 335 (1971).
- ⁴ *J. Seibl*, Massenspektrometrie. Frankfurt: Akademische Verlagsgesellschaft. 1970.
- ⁵ *A. Herlan*, *Brennstoff-Chem.* **47**, 150 (1966).
- ⁶ *J. L. Margrave* und *R. B. Polansky*, *J. Chem. Educ.* **39**, 335 (1962).
- ⁷ *A. Meller* und *A. Ossko*, *Mh. Chem.* **103**, 150 (1972).
- ⁸ *K. Varmuza* und *P. Krenmayr*, *Mh. Chem.* **102**, 1037 (1971).