

108 – Experimentsimulation

Simulation eines Quadrupol-Massenspektrometers

F-Praktikum – Hilfsmittel der modernen Experimentalphysik

Tobias Krähling <Tobias.Kraehling@SemiByte.de>
Tomislav Skoda <TomicaSkoda@gmx.de>

31.03.2008
Version: 1.0

1. Einleitung

Die Simulation ist eine Vorgehensweise zur Analyse von System, die für die theoretische oder formelmäßige Behandlung zu kompliziert sind. Bei der Simulation werden Experimente an einem Modell durchgeführt, um Erkenntnisse über das reale System zu gewinnen.

Deswegen besteht die Simulation erst einmal aus einer Modellfindung. Ist ein vorhandenes Modell geeignet, um Aussagen über die zu lösende Problemstellung zu machen, müssen lediglich die Parameter des Modells eingestellt und ggf. geeignet variiert werden. Das Modell, resp. die Simulationsergebnisse, können dann für Rückschlüsse auf das Problem und seine Lösung genutzt werden.

Die Methode der Simulation wird für viele Problemstellungen gerade in der Physik eingesetzt und findet eine immer größere Bedeutung.

Gründe für Simulationen sind zum einen die teils sehr hohen Kosten realer Experimente – z. B. kann bei der Entwicklung von Teilchenbeschleunigern oder -detektoren über Simulationen geklärt werden, ob das System den Anforderungen genügt oder Komponenten entfallen können (und somit Kosten reduziert werden), da der Teilchennachweis aufgrund des Aufbaus nicht möglich ist – oder das reale Systeme nicht direkt beobachtbar sind – z. B. in der Astrophysik ist durch die großen Längen- und Zeitskalen ein direkte Beobachtung bzw. reale Experimente teilweise nicht möglich, wobei mittels Simulationen das Modell, welches durch die Beobachtungen aufgestellt wurde, verifiziert wird. D. h. mit Hilfe von Simulationen kann mit relativ geringem Aufwand überprüft werden, welche Ergebnisse bei Experimenten zu erwarten sind und es können neue Theorien überprüft werden.

Heutzutage werden Simulationen mehr und mehr durch Computer realisiert, und die moderne Physik ist ohne den Einsatz von Computern kaum noch denkbar. Durch die immer leistungsfähigeren Computer können in zunehmendem Maße Berechnungen durchgeführt werden, die vor wenigen Jahren aufgrund des extremen Rechenaufwands nicht möglich gewesen wären. Aber auch bei Experimenten, bei denen die Datenmengen klein sind, ist der Computer ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Vereinfachung und Durchführung der Rechnungen.

In diesem Versuch soll am Beispiel eines Quadrupol-Massenfilters die Projektierung und die Struktur eines solchen Messgerätes mit Hilfe der Grafischen Programmierumgebung LabView simuliert werden.

1.1 LabView

LabView ist die Abkürzung für „Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench“ und ist eine grafische Programmierumgebung, mit der effizient und ökonomisch Programme zur Steuerung von Geräten und zur Meßdatenverarbeitung erstellt werden können.

LabView enthält eine große Anzahl von Funktionen, die speziell im Bereich der Meßdatenerfassung und Meßdatenverarbeitung benötigt werden, d. h. in Bereichen, die insbesondere in der experimentellen Physik von großer Bedeutung sind. Es können mit diesem Programm auch Daten weiterverarbeitet werden, die nicht mit LabView erfaßt wurden. LabView kann weiterhin sehr gut bei der Simulation gewisser physikalischer Phänomene eingesetzt werden.

Die Grafische Programmiersprache LabView bietet in umfangreichen Programmbibliotheken eine Vielzahl von Programmteilen, mit denen man Blockschaltbilder oder Datenflusspläne zusammensetzen, und damit das Meßgerät und seine Bestandteile darstellen kann. Nach dem Öffnen von LabView erhält man zwei Fenster:

- Benutzeroberfläche (Front Panel)
- und Blockdiagramm.

Das Frontpanel ist die interaktive Benutzerschnittstelle (Mensch-Maschine-Interface), deren Aussehen an die Frontansicht eines Meßgerätes mit seinen Einstellknöpfen und Anzeigeelementen erinnert. Die Benutzeroberfläche ist das Fenster, in dem der Benutzer die Daten eingibt, die an das Programm und eventuell an die Geräte weiter gegeben werden und wo auch die Meßdaten (z. B. in Form von Tabellen oder Graphen) erscheinen.

Das Blockdiagramm enthält die Programmierlogik, das Steuerprogramm des VI, in der Grafischen Programmiersprache LabView. Das Blockdiagramm, auch Datenflußplan oder Signalflußplan genannt, ist das tatsächlich im Gerät ausführbare Programm. Die Objekte des Frontpanels haben korrespondierende Anschlüsse im Blockdiagramm. Die Zusammenfassung von Panel und Blockdiagramm heißt „VI“ (Virtuelles Instrument). Im Normalfall wird ein Blockdiagramm zur besseren Strukturierung und Wiederverwertbarkeit selbst wieder aus einer Reihe von Sub-Programmen oder SubVis aufgebaut sein.

Beide Bereiche, Front Panel und Blockdiagramm, sind nicht unabhängig voneinander und bei der Erstellung von VIs werden Anzeige- und Einstellobjekte automatisch in beiden Bereichen eingefügt, unabhängig davon, in welchem der beiden Bereiche dies vom Entwickler angelegt wurde.

Ein wesentliches Element in LabView ist die Formelbox, in der sämtliche Rechenaufgaben durchgeführt werden. Dabei genügt es, die gewünschte Formel einzugeben und die Eingangs- und Ausgangsgrößen festzulegen. Wie bei klassischen textbasierenden Programmiersprachen benötigt man auch in LabView Kontrollstrukturen, die den Ablauf des Programms steuern. Es handelt sich dabei im Wesentlichen um `for`- und `while`-Schleifen, Alternativen (`if . . . else, case`) und einige LabView-spezifische Strukturen.

LabView dient allerdings nicht nur der Simulation, sondern wird insbesondere auch für die PC-gestützte Steuerung verwendet. Dabei ist der Computer über eine entsprechende Schnittstellenkarte mit den Geräten des Experimentes verbunden. In einer Anwendungsumgebung von LabView können dann mit virtuellen Schaltern und Reglern diese Geräte gesteuert werden, während virtuelle Meßgeräte die empfangenen Meßdaten darstellen.

2. Massenspektrometrie

Die Begründung des Arbeitsbereiches Massenspektrometrie geht auf die Arbeiten von J.J. THOMSON aus dem Jahre 1910 zurück, in der THOMSON zeigte, daß das Edelgas Neon aus zwei Isotopen ^{20}Ne und ^{22}Ne besteht – F.W. ASTON fand einige Jahre später zusätzlich das Isotop ^{21}Ne . In den ersten Jahren wurde insbesondere mit den beiden Gerätetypen, Massenspektrometer nach DEMPSTER und Massenspektrograph nach ASTON (der auch den Begriff „Massenspektrum“ 1920 eingeführt hat), die Isotopenverteilung der einzelnen Elemente untersucht. Bis 1933 konnten bereits 183 Isotope in 66 Elementen, bis 1948 283 Isotope in 83 natürlich vorkommenden Elementen identifiziert werden [Kie68].

Die Anwendungsbereiche der Massenspektrometrie sind vielfältig. Sie wird u. a. zur Bestimmung der Isotopenhäufigkeit, Isotopentrennung, Alterbestimmung, Untersuchung von Kernumwandlungen, zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen und Reaktionskinetik sowie zur Aufklärung der Molekülstruktur eingesetzt. Als qualitativer und quantitativer Detektor, insbesondere bei Kopplung mit Gaschromatographen, wird ein Massenspektrometer häufig eingesetzt. Ein Nachteil der Massenspektrometrie ist – im Gegensatz zur IR- oder NMR-Spektroskopie – die nicht-zerstörungsfreie Methode; der Analyt wird bei der Analyse verbraucht.

2.1 Grundprinzip

Grundprinzip eines jeden Massenspektrometers ist die Identifizierung des Masse-zu-Ladungsverhältnisses von Analyt-Ionen – diese Auftrennung erfolgt durch unterschiedliche Bewegungsgleichungen der Ionen im Analysator, das genaue Prinzip hängt von der Art des verwendeten Massenspektrometers ab. Hierzu muß das Analyt in einen gasförmigen Zustand überführt und anschließend ionisiert werden. Die Komponenten eines Massenspektrometers sind:

1. Einlaßsystem/Probeneinführung
2. Ionenquelle
3. Analysator
4. Detektionssystem

Die in der Ionenquelle gebildeten Ionen sollten idealerweise ohne Stöße bis zum Detektionssystem gelangen, um Störungen, Verluste, . . . zu vermeiden – daher werden alle Massenspektrometer unter Vakuum betrieben. In der kinetischen Gastheorie ist die mittlere freie Weglänge ℓ definiert als:

$$\ell = \frac{kT}{\sqrt{2}p\sigma} \quad (1)$$

mit der Boltzmann-Konstanten k , der Temperatur T , dem Druck p und dem Stoßquerschnitt σ . Je nach eingesetzten Massenspektrometer variiert die benötigte mittlere freie Weglänge, sollte aber üblicherweise 1 m betragen – daraus folgt ein benötigtes Vakuum von 6,6 mPa [Hof03a].

Für die Bildung der Ionen gibt es verschiedene Möglichkeiten, im folgenden soll nur die sehr häufig eingesetzte Methode – die *Elektronenstoßionisation* – kurz erläutert werden.

2.2 Elektronenstoßionisation (EI)

Bei der Elektronenstoßionisation werden mittel Glühmission freie Elektronen erzeugt und durch eine Potentialdifferenz beschleunigt. Dieser Elektronenstrahl wird mit dem Analyten im Einlaßsystem zur Kollision gebracht. Ist die Elektronen-Energie ausreichend hoch, können bei der Kollision die Analyt-Moleküle ionisiert werden. Hierbei kann das Analyt-Molekül die zur Abspaltung eines Elektrons notwendige Energie aufnehmen – es entsteht ein einfach positiv geladenes Analyt-Ion – oder das Elektron einfangen – es entsteht ein negativ geladenes Analyt-Ion -. Desweiteren kann das Analyt-Molekül auch doppelt ionisiert werden, eine Ionenpaarbildung durchführen ($AB \rightarrow A^+ + B^-$) oder dissoziativ ionisieren ($AB \rightarrow A^+ + B + e^-$ bzw. $AB + e^- \rightarrow A^- + B$).

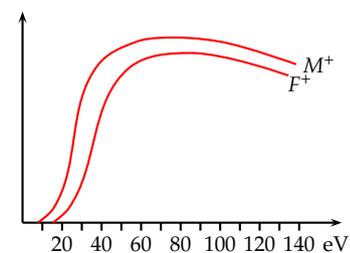


Abbildung 1: Ionenausbeutekurve für M^+ und ein Fragmention F^+ (nach [Bud92, S. 17])

Die Ionisierungsenergie für die Elemente liegt größtenteils zwischen 5 – 20 eV, für organische Verbindungen zwischen 8 – 13 eV. Werden die Elektronen nur auf Energien in diesem Energiebereich gebracht, so erfolgen zum größten Teil nur die beiden erstgenannten Ionisierungsarten. Bei höheren Energien finden auch die anderen Ionisierungsarten vermehrt statt, es bilden sich Bruchstücke oder Fragmentationen. Die Fragmentationen können dabei helfen, den Stoff zu identifizieren, da die Fragmentierungsmuster im Massenspektrum für die verschiedenen Stoffe unterschiedlich sind und sich hiermit wichtige Rückschlüsse – auch auf die Struktur von unbekanntem Verbindungen – ziehen lassen. Eine gute Ionenausbeute und gute Reproduzierbarkeit der Spektren erhält man bei einer Elektronenenergie zwischen 50 – 100 eV, da die Ionenausbeutekurve in diesem Bereich ein Maximum durchläuft. Für die EI wird standardmäßig eine Energie von 70 eV verwendet, durch diese Standardisierung lassen sich Massenspektren vergleichen und Spektrenbibliotheken aufbauen. Zusätzlich verläuft die Ionenausbeutekurve in diesem Bereich sehr flach – geringe Schwankungen in der Elektronenenergie beeinflussen die Ionenausbeute nur minimal.

2.3 Analysator

Die räumliche oder zeitliche Trennung der ionisierten Analyten nach dem m/z -Verhältnis erfolgt im Analysator des Massenspektrometers. Die sich schnell bewegenden Analyten aus der Ionenquelle bewegen sich in oder durch den Analysator durch und werden dort aufgetrennt und dem Detektor zugeführt. Die Trenntechnik des Analysator kann dabei in zwei Gruppen eingeteilt werden, wesentliches Merkmal hierfür ist die Zeitabhängigkeit des Trennfeldes. Zu den statischen Trennsystemen zählt beispielsweise das Sektorfeld-MS oder Doppelfokussierendes-Sektorfeld-MS, zu den dynamischen die Flugzeit-Spektrometer (TOF) oder die Bahnstabilitäts-Spektrometer, zu denen auch der Quadrupol-Massenfilter und Ionenfalle (Ion Trap) gehören. Für die Simulation wollten wir ein Quadrupol-Massenfilter implementieren, da dieser Analysator sehr häufig in der chemischen Analytik, insbesondere als Analysator in Verbindung mit der Gaschromatographie, verwendet wird.

2.3.1 Quadrupol-Massenfilter (QMS)

Entwickelt wurde dieser Massenfilter in den 50er Jahren durch WOLFGANG PAUL, für seine Arbeiten zu elektromagnetischen Käfigen für geladene und neutrale Teilchen erhielt Paul 1989 den Physik-Nobelpreis (siehe [Pau93, Pau90]). Befinden sich Teilchen in einem parabolischen Potential [Gl. (2)], so können diese Teilchen an einer Achse oder einem Punkt elastisch gebunden werden. Bei einem Multipol ist allgemein das Potential über Gl. (3) gegeben (mit der Polanzahl m).

$$\Phi \sim (\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2) \quad (2) \qquad \Phi \sim r^{m/2} \cos\left(\frac{m}{2}\varphi\right) \quad (3)$$

Das Potential in einem elektrischen Quadrupolfeld ist quadratisch, Gl. (4) zeigt dies für kartesische Koordinaten. Mit der Laplace-Gleichung $\Delta\Phi = 0$ folgt $\alpha + \beta + \gamma = 0$. Für einen zweidimensionalen Quadrupol (in der x - z -Ebene) ist diese Bedingung mit $\alpha = -\gamma = 1, \beta = 0$ zu erfüllen und für das Potential erhält man Gl. (5).

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{2r_0^2} (\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2) \quad (4) \qquad \Phi = \frac{\Phi_0}{2r_0^2} (x^2 - z^2) \quad (5)$$

Implementieren läßt sich dies über vier hyperbolisch geformte Elektroden, die sich linear in y -Richtung ausdehnen (in der Praxis wird aber mit exakt rundgeschliffenen Stäben als Feldelektroden gearbeitet [Hab68, S. 104]), wobei auf den Elektroden jeweils ein Potential $\pm\Phi_0/2$ anliegt. Bewegen sich Ionen bei konstantem Potential in y -Richtung, so führen diese in x - z -Richtung eine harmonische Schwingung aus, die Amplitude in der z -Richtung wird

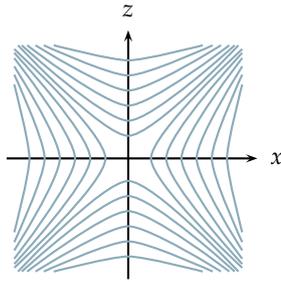


Abbildung 2: Äquipotentiallinien

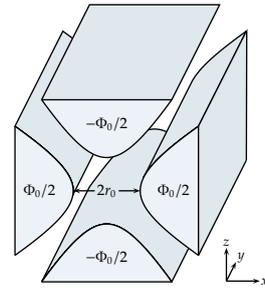


Abbildung 3: Elektrodenanordnung

jedoch durch das umgekehrte Vorzeichen des E -Feldes, siehe Gl. (6), exponentiell ansteigen – die Ionen werden defokussiert und bei genügend großer Amplitude gehen sie durch den Aufprall mit den Elektroden verloren.

$$\mathbf{E} = -\frac{\Phi_0}{r_0^2} x \mathbf{e}_x + \frac{\Phi_0}{r_0^2} z \mathbf{e}_z \quad (6)$$

Wird statt einem konstanten Potential ein sich periodisch zeitlich-veränderliches Potential in der Form

$$\Phi_0 = U + V \cos \omega t \quad (7)$$

mit einer Gleichspannung U und einer Wechselspannung V mit Frequenz ω angelegt, so erfolgt eine zeitlich veränderliche Fokussierung und Defokussierung in beide Richtungen. Die Bewegungsgleichungen hierfür sind dann gegeben über:

$$\ddot{x} + \frac{e}{mr_0^2} (U + V \cos \omega t) x = 0 \quad (8a)$$

$$\ddot{z} - \frac{e}{mr_0^2} (U + V \cos \omega t) z = 0 \quad (8b)$$

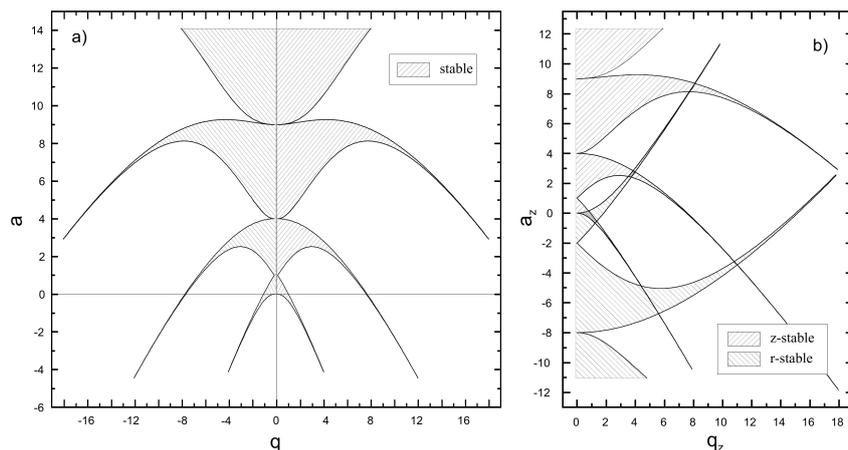


Abbildung 4: (a) Bereiche stabiler Lösungen der Mathieu'schen Differentialgleichung. (b) Bereiche stabiler Lösungen für die axiale und radiale Bewegung der Ionen in der Paulfalle. (aus [Bla08, S. 67])

Durch das periodische, inhomogene Feld des Quadrupols bleibt eine Kraft in Richtung des abnehmenden Feldes (Feldmittelpunkt) übrig. Hierdurch ist bei geeigneten Bedingungen die Möglichkeit für die Ionen gegeben, ohne Zusammenstoß mit den Elektroden den Quadrupol zu durchqueren. Dieses Verhalten ist von den Mathieu-Differentialgleichungen bekannt

(Gl. (9) mit dimensionslosen Parametern), durch Vergleich erhält man Gl. (10).

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + (a_x + 2q_x \cos 2\tau)x = 0 \quad ; \quad \frac{d^2z}{d\tau^2} - (a_z + 2q_z \cos 2\tau)z = 0 \quad (9)$$

$$a \equiv a_x = -a_z = \frac{4eU}{mr_0^2\omega^2} \quad ; \quad q \equiv q_x = -q_z = \frac{2eV}{mr_0^2\omega^2} \quad ; \quad \tau = \frac{1}{2}\omega t \quad (10)$$

Die Mathieu-Differentialgleichung hat zwei Typen von Lösungen:

1. Stabile Bewegung: durch die begrenzte Schwingung in der x - z -Ebene können die Ionen den Quadrupol durchqueren.
2. Instabile Bewegung: die Amplitude wächst exponentiell und die Ionen gehen durch Zusammenstoß mit den Elektroden verloren.

Ob ein Ion eine stabile Bewegung durchführt hängt zunächst einmal nur von den Parametern a und q ab, nicht von den Anfangsbedingungen¹. Wird a gegen q aufgetragen, so sind die stabilen Bereiche die überlappenden Bereiche – der wichtige Bereich für den Quadrupol ist für $0 < a, q < 1$ (siehe Abb. 4 und 5).

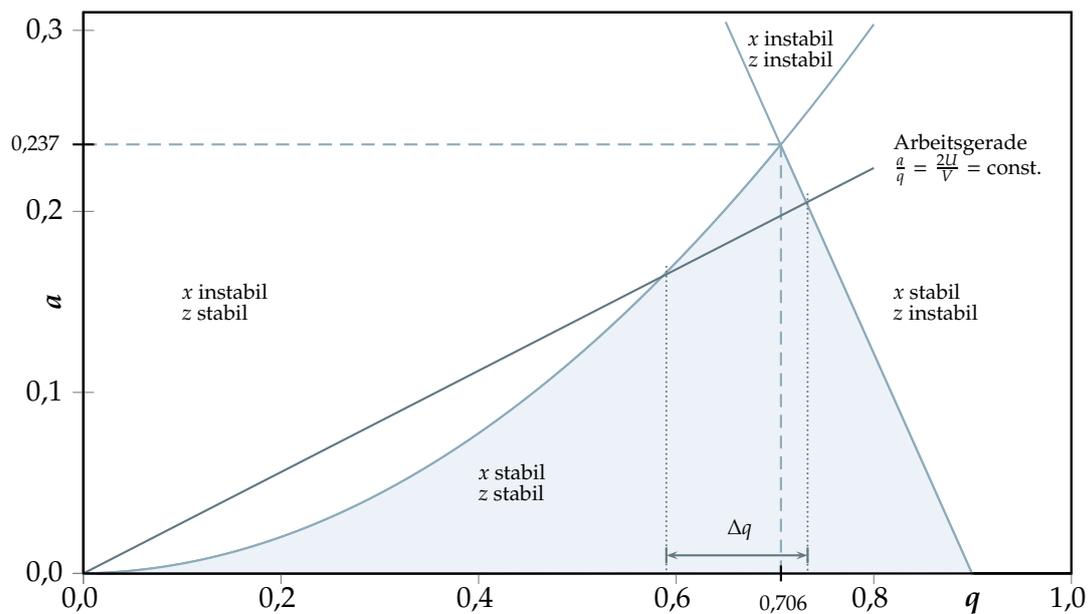


Abbildung 5: Stabilitätsdiagramm für ersten Stabilitätsbereich

Wird r_0 , ω , U und V konstant gehalten, so besitzen alle Ionen mit gleichem m/z den selben Arbeitspunkt, alle Massen liegen bei $a/q = \text{const.}$ auf Arbeitsgeraden. Verändert man U und V gleichzeitig derart, daß das Verhältnis a/q konstant bleibt, so durchlaufen jeweils Ionen mit unterschiedlichen m/z stabile Bahnen. Hiermit besteht die Möglichkeit, zeitlich unterschiedliche m/z -Verhältnisse zu detektieren und Massenspektren aufzunehmen. Durch Umformung der Gl. (10) zu

$$U = \frac{a_x mr_0^2 \omega^2}{8e} = -\frac{a_z mr_0^2 \omega^2}{8e} \quad ; \quad V = \frac{q_x mr_0^2 \omega^2}{4e} = -\frac{q_z mr_0^2 \omega^2}{4e} \quad (11)$$

¹Dies ist nicht ganz richtig, da angenommen wird, die Ionen bewegen sich so langsam bzw. das Quadrupol ist in y -Richtung so lang, daß die Aufschauklung der Amplitude bis zum Zusammenstoß mit den Elektroden bei instabilen Bewegungen erfolgen kann.

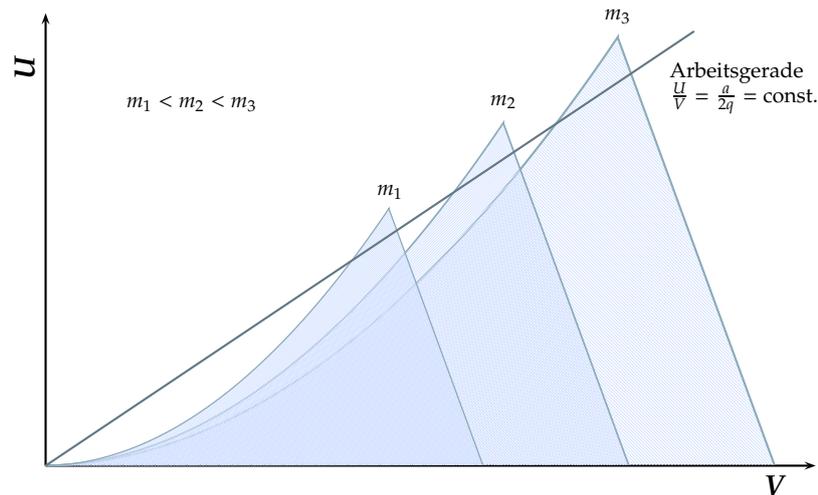


Abbildung 6: Stabilitätsdiagramme 1. Ordnung im (U,V) -Raum

und Einsetzen der Ionenmassen aus dem (a,q) -Stabilitätsdiagramm erhält man die Stabilitätsdiagramme für die einzelnen Massen im (U,V) -Raum (Abb. 6). Diese Stabilitätsdiagramme sind ähnlich denjenigen im (a,q) -Raum, sind jedoch mit einem Wichtungsfaktor, der von der Masse abhängt gestreckt.

Wird keine Gleichspannungsanteile verwendet ($U = 0$), so erkennt man aus den Stabilitätsdiagrammen und den vorhergehenden Gleichungen, daß der Quadrupol in diesem Fall wie ein Hochpaß fungiert, Ionen mit einer Masse

$$m > \frac{4eV}{qr_0^2\omega^2} \quad (12)$$

laufen auf stabilen Bahnen durch den Quadrupol. Mit Gleichspannungsanteile beeinflusst das Verhältnis $a/q = 2U/V$ die Auflösung des Quadrupols – je höher dies ist, desto kleiner ist der Bereich der Massen, die den Quadrupol auf stabilen Bahnen passieren können. Die Spitze des 1. Stabilitätsbereiches liegt bei $a = 0,237$ und $q = 0,706$, was einem Verhältnis $a/q = 0,336$ entspricht. Im praktischen Betrieb würde man ein etwas kleineres Verhältnis nehmen, da ansonsten die Reproduzierbarkeit durch Fluktuationen des Wechsel- und Gleichspannungsanteils stark sinken würde.

2.4 Massenspektren von Verbindungen

Wie oben bereits erläutert, wird das Quadrupol-Massenspektrometer als Detektor in der organischen Analytik eingesetzt. Die Kopplung mit Gaschromatographen hat neben der Funktion als Probenaufgabesystem bzw. Detektor für die GC einen weiteren Hintergrund, der das Auflösungsvermögen betrifft. Das Auflösungsvermögen A eines Massenspektrometers ist definiert als

$$A = \frac{m}{\Delta m}. \quad (13)$$

Statische, doppelfokussierende Sektorfeldgeräte erreichen Auflösungsvermögen bis zu 60.000, Quadrupol-Massenspektrometer jedoch nur bis ca. 3.000 – damit ist die Trennung ausreichend nach nominellen Massen². Um beispielsweise CO (m/z 27,994910), C_2H_4 (m/z 28,006148) und

²Zu den unterschiedlichen Definitionen, ab wann zwei Peaks als getrennt angesehen werden, siehe [HA68, S. 166ff].

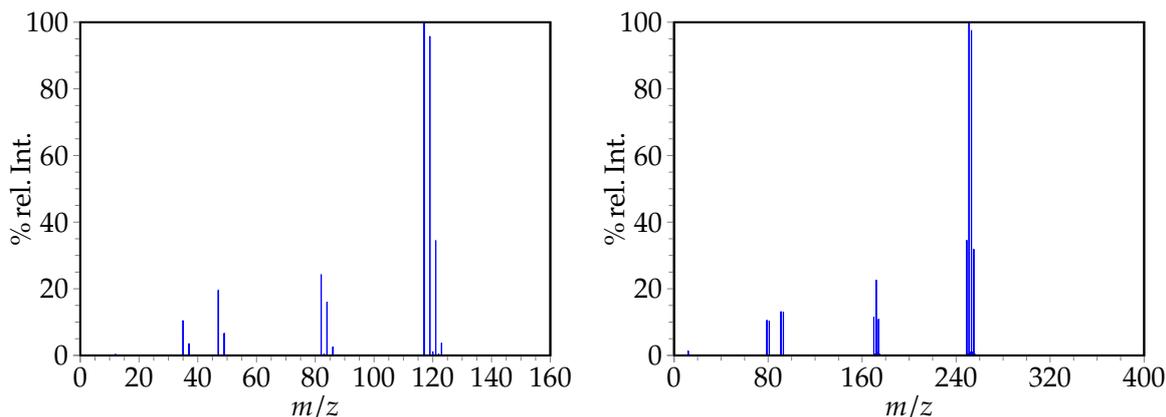


Abbildung 7: Links das Spektrum von Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4), rechts das Spektrum von Tetrabromkohlenstoff (CBr_4) (Daten von [NMSDC05])

N_2 (m/z 28,031296) getrennt detektieren zu können, ist ein Auflösungsvermögen von mindestens 2.500 notwendig, daß die meisten Quadrupol-Geräte nicht erreichen³. Hier erfolgt bei der GC/MS-Kopplung die Trennung der Komponenten bereits durch das gaschromatographische Trennverfahren, das MS dient in diesem Fall „nur“ noch als Detektor.

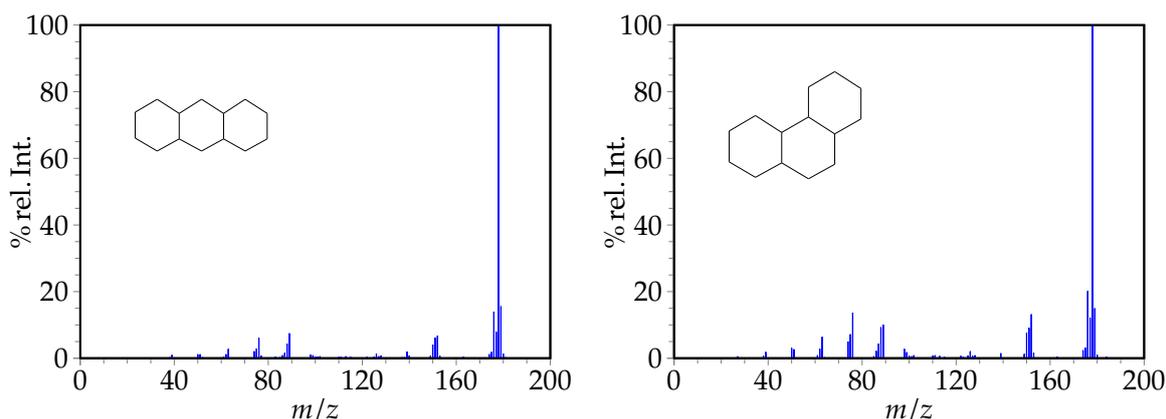


Abbildung 8: Links das Spektrum von Anthracen, rechts das Spektrum von Phenanthren (Daten von [NMSDC05])

Durch die Elektronenstoß-Ionisation bei 70 eV werden vermehrt Fragmentationen detektiert. Die Intensitätsverteilung der Fragmentationen ist charakteristisch für die einzelnen Verbindungen und liefern wichtige Ansatzpunkte für die Identifizierung oder der Strukturaufklärung. Neben dem Vergleich der erhaltenen Massenspektren mit Bibliotheken (z. B. NIST, Wiley) ist auch eine Interpretation der Massenspektren und Fragmentierungswege zur Substanzidentifizierung möglich (z. B. mit Hilfe der Monographie von McLafferty). Anhaltspunkte kann auch die Isotopenverteilung, insbesondere $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$, $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$, $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ und $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$, liefern, die auch mit Instrumenten niedriger Auflösung durchgeführt werden können.

Massenspektren werden graphisch in der Form von Strichgraphen dargestellt, wobei auf der Abszisse das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z und auf der Ordinate die Intensität aufgetragen wird – dabei wird gewöhnlich die relative Intensität verwendet und das intensivste Ionen als Basis („base peak“) auf 100 gesetzt, die übrigen Ionenintensität werden in % vom

³ Massenspektrometer bestimmen nur das Verhältnis von Masse zur Ladung (m/e), bei der Verwendung der atomaren Masseneinheit für m ($1 \text{ u} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$) und der Elementarladung e ($1 \text{ e} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) soll, nach einer IUPAC-Empfehlung, das Masse-zu-Ladungsverhältnis durch das Symbol m/z ausgedrückt werden, wobei zwischen m/z und dem Zahlenwert kein Gleichheitszeichen gesetzt wird [Bud92, S. 5].

Basis-Peak angegeben (Bezeichnung: % rel. Int.). Teilweise werden auch alle Ionenintensitäten aufsummiert, die Summe gleich 100 gesetzt und die Einzelintensitäten als Verhältnis (in Prozent) hiervon angegeben (Bezeichnung: % Σ). Die Abb. 7 zeigt charakteristische Spektren, die durch die Isotopenverteilung hervorgerufen werden (bei Brom kommen beide Isotope annähernd gleich häufig vor, bei Chlor gibt es das Isotop ^{35}Cl etwa dreimal häufiger als das Isotop ^{37}Cl).

In Abb. 8 sind die Spektren von Anthracen und Phenanthren wiedergegeben – zwei polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Beide Moleküle haben die selbe Summenformel ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) und Molekulargewicht (178,2292 u) – nur die chemische Struktur, in diesem Fall die Anordnung der drei enthaltenen Benzolringe, ist unterschiedlich. Erkennbar ist deutlich die unterschiedliche Intensitätsverteilung der einzelnen Fragmente – beide Verbindungen können hierüber identifiziert werden.

3. Durchführung

Ziel der Simulation war es, ein Quadrupol-Massenfilter zu simulieren. Dabei sollten die verschiedenen Parameter, die das QMS beeinflussen, eingestellt werden können und in Abhängigkeit derselben die auf stabilen Bahnen durchgelassenen geladenen Teilchen graphisch dargestellt werden. Untersucht werden sollte auch das Auflösungsvermögen in Abhängigkeit der verschiedenen Parameter. Zuletzt war geplant, von verschiedenen chemischen Verbindungen, wo die Massenspektren bekannt sind (über [NMSDC05]), die Massenspektren durch das simulierte QMS aufzunehmen. Dies erfolgt, indem U und V gleichzeitig derart variiert werden (über eine Sägezahnfunktion), daß das Verhältnis a/q konstant bleibt und im zeitlichen Verlauf jeweils andere m/z -Intervalle in den Stabilitätsbereich (Abb. 6) gebracht werden und detektiert werden können. Diese sollten dann mit den Referenzspektren verglichen werden.

Nach einer kurzen Einweisung und Einarbeitung in das Programm erfolgte die eigentliche Implementation der Simulation.

3.1 Erste Simulation

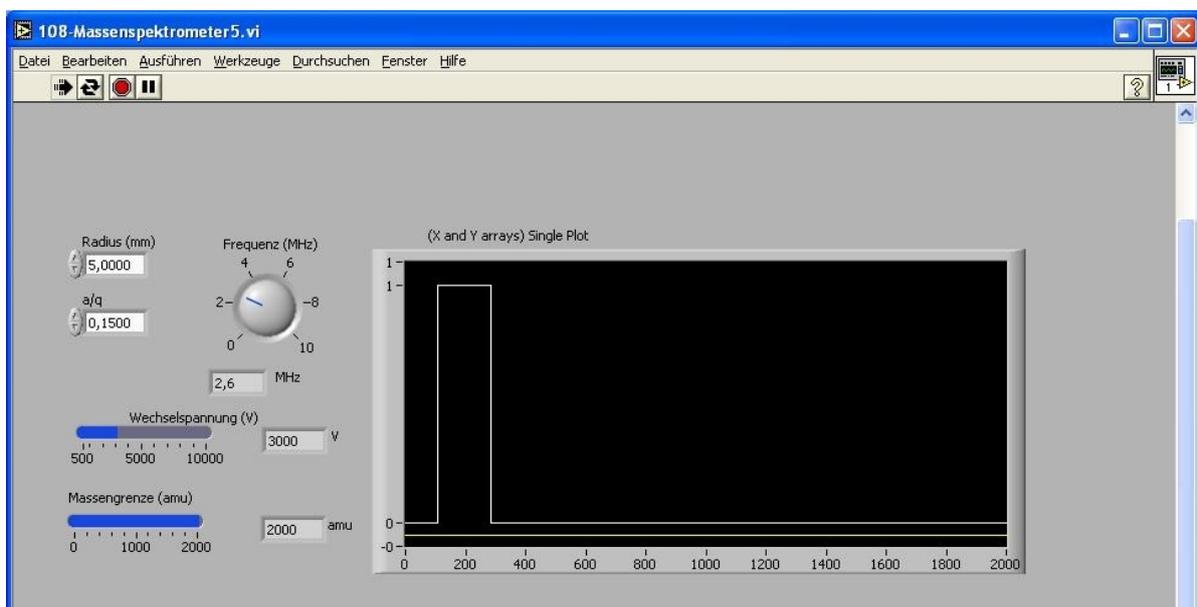


Abbildung 9: Font-Panel der ersten Simulation

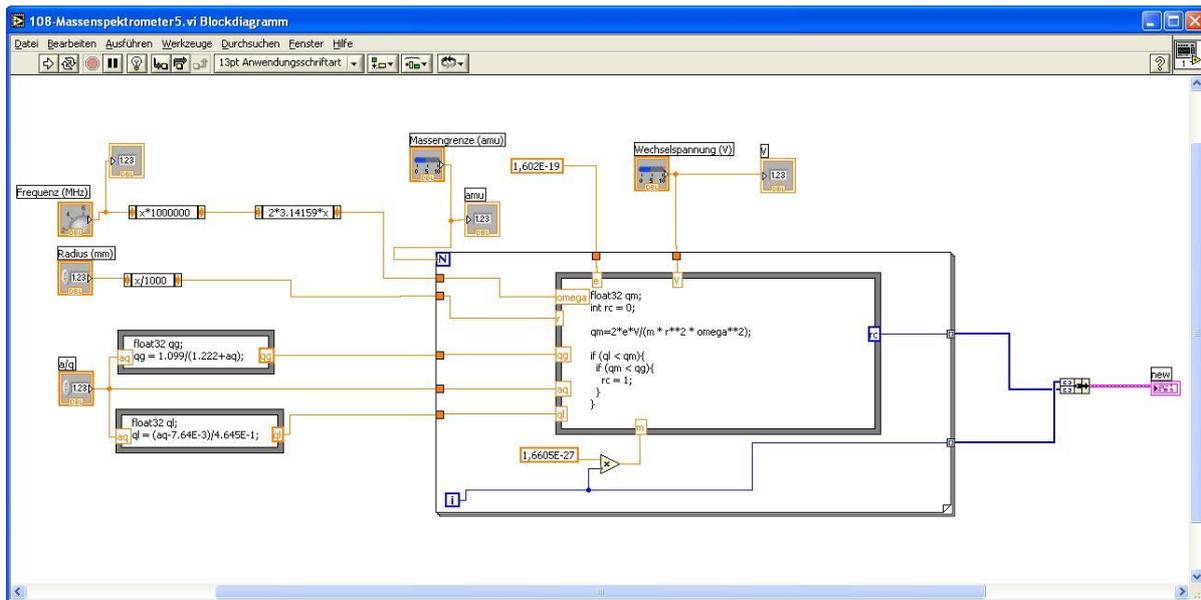


Abbildung 10: Blockschaltbild der ersten Simulation

In der ersten Simulation (siehe Abb. 9 und 10) wurde das QMS zunächst so implementiert, daß dieses einen booleschen Wert ausgibt, der anzeigt, ob das aktuelle Ion mit m/z bei gegebenen Parametern eine stabile Bahn im QMS besitzt. Prinzipiell läßt sich dies durch eine Funktion F mit einer Variablen x und mehreren Parametern (p_1, \dots, p_n) darstellen. Graphisch dargestellt wurde dann $F(x|p_1, \dots, p_n)$, die den Durchlaßbereich des QMS bei gegebenen Parametern beschreibt.

Als einzustellende Parameter standen die Frequenz ($f = 1 - 10$ MHz), der Radius für den Abstand der Elektroden ($r_0 \leq 30$ mm), die Amplitude der Wechselspannung ($V = 0 - 10$ kV), die höchste zu analysierende Massengrenze sowie das Verhältnis a/q im Bereich $0 - 0,336$ zur Verfügung. Die Gleichspannung wurde für die Simulation nicht benötigt.

Bei gegebenem a/q -Verhältnis läßt sich nun prüfen, ob die aktuelle Masse m im stabilen Bereich liegt, das heißt, der q -Wert muß innerhalb des Intervalls Δq liegen (siehe Abb. 5). Hierzu mußten zunächst die Randbereiche des stabilen Bereiches in Abb. 5 berechnet werden. Diese lassen sich über rekursive Berechnung aus den Mathieu-Differentialgleichung bestimmen, hier wurden aus der Abb. 2.72 in [Dem05, S. 55] einige Punkte entnommen und eine Kurvenanpassung vorgenommen. Man erhält, bei der Annahme einer quadratischen Form für den Bereich $q \in [0; 0,706]$ und einer linearen Form für den Bereich $q \in [0,706; 0,9]$ die beiden Gleichungen:

$$a(q) = 7,64 \cdot 10^{-3} q + 0,4645 q^2 \quad (14a)$$

$$a(q) = 1,099 - 1,222 q \quad (14b)$$

In [Wai04] findet man die berechneten Gleichungen zu $a(q) = \frac{1}{2} q^2 - \frac{7}{128} q^4 \dots$ und $a(q) = 1 - q - \frac{1}{8} q^2 \dots$ – die Abweichungen zwischen diesen berechneten Werten und den angefitzten Kurven ist relativ gering.

Der q -Wert der Schnittpunkte der Arbeitsgeraden a/q mit den Begrenzungen des Stabilitäts-

bereiches läßt sich bestimmen über die Gleichungen:

$$q_L = \sqrt{\left(\frac{a}{q}\right) - 7,64 \cdot 10^{-3}} \quad (15a)$$

$$q_G = \frac{1,099}{1,222 + \left(\frac{a}{q}\right)} \quad (15b)$$

d. h. Massen, die die Ungleichung

$$q_L < q(m) < q_G \quad (16)$$

erfüllen, können das QMS auf stabilen Bahnen passieren ($q(m)$ ist über Gl. (10) berechenbar).

In dem VI wurden nun zunächst die einzustellenden Parameter in SI-Einheiten umgerechnet, die Kreisfrequenz ω sowie die Werte q_L und q_G in Abhängigkeit des eingestellten a/q -Verhältnisses berechnet. Der eigentliche Massenfilter wurde innerhalb einer for-Schleife realisiert. Die for-Schleife durchläuft den zu überprüfenden Massenbereich und übergibt den aktuellen Wert der Iterationsvariablen (nach Umrechnung in SI-Einheiten) an die Formel-Box. Die Formel-Box berechnet $q(m)$ und prüft, ob $q(m)$ die Bedingung nach Gl. (16) erfüllt. Ist dies der Fall, so wird der Wert 1 zurückgegeben, andernfalls 0. Dieser bool'sche Wert, der angibt, ob eine stabile Bahn vorliegt, wird zusammen mit der Masse an das XY-Graph-Objekt übergeben. Dieses befindet sich außerhalb der for-Schleife, damit ein durchgehender Graph gezeichnet werden kann.

Diese Simulation zeigt, wie sich die Breite des Durchlaßbereich – und somit das Auflösungsvermögen – sowie der detektierbare Massenbereich in Abhängigkeit von den Parametern ändert. Das Auflösungsvermögen und der Massenbereich hängt also, wie erwartet, von der Geometrie und den Parametern ab.

3.2 Zweite Simulation

In der zweiten Simulation sollte die Änderung des Auflösungsvermögens über den detektierbaren Massenbereich simulieren. Einstellbar über das Front-Panel (Abb. 11 für diese Simulation sind die Parameter Radius, Frequenz, maximale Wechselspannung und das Verhältnis a/q). Als Iterationsvariable für die for-Schleife wurde nun die Wechselspannung gewählt und als Variable an die Formel-Box übergeben (Abb. 12). In der Formel-Box werden der Massenbereich in Abhängigkeit der Wechselspannung mittels Gl. (10), die mittlere Masse und die Auflösung berechnet. Der XY-Graph zeigt die Auflösung in Abhängigkeit der Wechselspannung (die direkt mit dem detektierbaren Massenbereich zusammenhängt, siehe Abb. 6). Erkennbar ist am Graphen (Abb. 11), daß die Auflösung über den gesamten Bereich konstant ist.

3.3 Massenspektren von Verbindungen

Geplant war weiterhin, Massenspektren von verschiedenen Verbindungen, wo Referenzspektren vorhanden sind, zu simulieren. Hierbei sollten die Massen/Intensitätspaare aus den Referenzspektren durch die QMS-Simulation geleitet werden und das erhaltene Massenspektrum mit dem Referenzspektrum verglichen werden. Hierbei sollten auch die Parameter variabel bleiben, so daß das die Auflösung und damit das simulierte Massenspektrum verändert werden kann. Dies konnte aufgrund der aufgetretenden Probleme (siehe nächsten Abschnitt) leider nicht mehr realisiert werden.

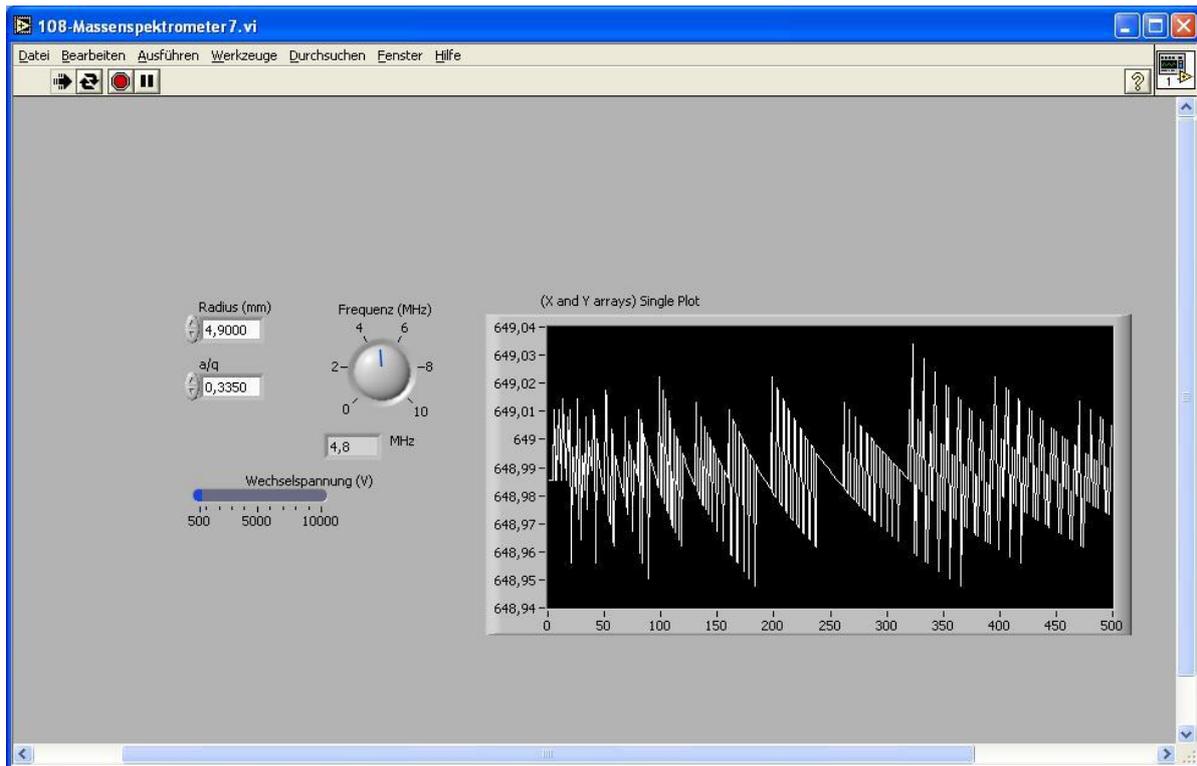


Abbildung 11: Font-Panel der zweiten Simulation

3.4 Probleme

Auch wenn LabView ein sehr intuitives Programm ist, hat es einige Tücken. Z. B. ist die Bezeichnung von Dezimalzahlen durch die deutsche Lokalisierung in sich nicht konsistent, als Dezimalzeichen wurde teilweise das Komma, teilweise der Punkt gebraucht. Gerade in der Formelbox ergaben sich hierdurch Fehler, die erst nach geraumer Zeit auffielen und so die gesamte Programmierung doch erheblich verzögerten – eine Warnmeldung seitens LabView erfolgt bei diesen fehlerhaften bzw. mehrdeutigen Eingaben nicht. Abschließend konnte herausgefunden werden, nach welchem System welche Notation verwendet wird. Bei allen Bedien- oder Anzeigeobjekten wird im Einstellungsdialog das Komma verwendet (die Angabe eines Punktes wurde hier auch direkt unterbunden), ebenso sind numerische Konstanten im Blockschaltbild mit einem Komma als Dezimaltrennzeichen anzugeben. Bei allen Objekten im Blockschaltbild, die eine Berechnung durchführen, insbesondere große und kleine Formelbox, ist der Punkt als Dezimaltrennzeichen zu verwenden. Dies läßt den Schluß zu, daß die verwendete Programmiersprache „G“ keine Methoden bereithält, mit Lokalisierungen adäquat umzugehen.

Desweiteren zeigte sich, daß LabView die angestrebte RAD-Entwicklungsmethode (Rapid Application Development) nur unzureichend umsetzt. Entwickelte Prototypen und Programmteile können nachträglich nur unter großem Aufwand verschoben werden. Insbesondere werden alle Verbindungen zerstört und müssen manuell nachgezogen werden, wenn Objekte in eine Schleifenstruktur verschoben werden (oder aus ihr heraus). Dies widerspricht dem RAD-Gedanken und erfordert einen großen Zeitaufwand bei der nachträglichen Modifikation des VI.

Ein weiterer Punkt war, dass die hier durchgeführte Simulation eines QMS zum ersten Mal durchgeführt wurde, und somit Vergleichsmöglichkeiten fehlten. Das Programm erfüllt bisher nur die Grundanforderungen und ist daher noch zu erweitern und zu verbessern. Jedoch stellt sich die Frage, ob das Programm LabView für eine solche Simulation das geeignete

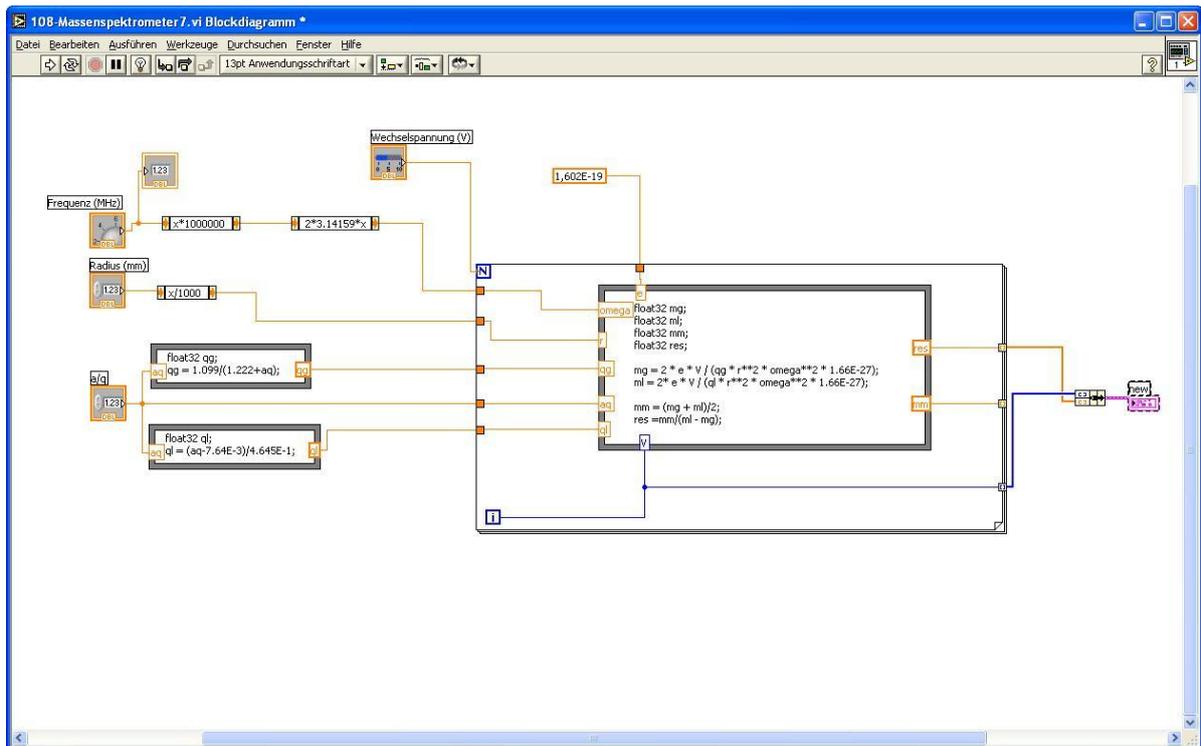


Abbildung 12: Blockschaltbild der zweiten Simulation

ist, da manche Schritte nicht im vollen Umfang ausgeführt werden konnten. Problematisch stellte sich insbesondere die Verarbeitung von parallelen Ereignissen dar. Dies hängt eventuell aber auch mit der Tatsache zusammen, dass die Möglichkeiten des Programms und das für eine solche Simulation benötigte Programmverständnis natürlich nicht innerhalb eines Tages vollständig erfaßt werden konnte.

4. Fazit

Die geplanten Simulationen konnten in diesem Umfang leider nicht erfolgreich umgesetzt werden. Zwar lassen sich mit LabView verhältnismäßig einfache Simulationen erstellen, der Aufbau von Simulationen mit parallelen Ereignissen scheint jedoch in LabView sich schwieriger zu gestalten (falls dies in dieser Form überhaupt möglich ist). Auch mit solchen graphischen Tools sind komplexere Implementierungen nicht ohne längere Einarbeitungszeit möglich – die Arbeitsweise solcher graphische Tools muß ebenfalls erlernt werden und erfordert ebenfalls eine gewisse Einarbeitungszeit, die hier nicht zur Verfügung stand. Ggf. wäre eine Implementierung in einer anderen Programmiersprache, beispielsweise C++, sogar schneller gewesen.

Literatur

- [Bla08] BLAUM, Klaus: Massenspektrometrie und Teilchenfallen / Johannes Gutenberg Universität Mainz, WA QUANTUM/MATS. Version: 2008. http://www.quantum.physik.uni-mainz.de/lectures/2007/ws0708_massenspektrometrie/Skript_24-01-2008.pdf. – Vorlesungsscript WS07/08. – Online-Ressource. Stand: 24.01.2008
- [Bud92] BUDZIKIEWICZ, Herbert: *Massenspektrometrie – Eine Einführung*. Dritte, erweiterte Auflage. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1992. – ISBN 3-527-26870-7
- [Dem05] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Experimentalphysik*. Bd. 3: *Atome, Moleküle und Festkörper*. 3. Auflage. Berlin – Heidelberg – New York : Springer, 2005. – ISBN 3-540-21473-9
- [HA68] HABFAST, Karleugen ; AULINGER, Fritz.: Massenspektrometrische Meßtechnik. In: KIENITZ, Hermann (Hrsg.): *Massenspektrometrie*. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1968, Kapitel B3, S. 155–224
- [Hab68] HABFAST, Karleugen: Massenspektrometrische Apparate. In: KIENITZ, Hermann (Hrsg.): *Massenspektrometrie*. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1968, Kapitel B1, S. 29–124
- [Hof03a] HOFFMANN, Thorsten: Spurenanalytik organischer Verbindungen, Vorlesungsscript WS03/04, Teil 4 / Johannes Gutenberg Universität Mainz, Anorganische und Analytische Chemie. Version: 2003. <http://www.ak-hoffmann.chemie.uni-mainz.de/pdf/script/script4.pdf>. – Vorlesungsscript. – Online-Ressource. Zugriff: 29.03.2008
- [Hof03b] HOFFMANN, Thorsten: Spurenanalytik organischer Verbindungen, Vorlesungsscript WS03/04, Teil 5 / Johannes Gutenberg Universität Mainz, Anorganische und Analytische Chemie. Version: 2003. <http://www.ak-hoffmann.chemie.uni-mainz.de/pdf/script/script5.pdf>. – Vorlesungsscript. – Online-Ressource. Zugriff: 29.03.2008
- [Hüb01] HÜBSCHMANN, Hans-Joachim: *Handbook of GC/MS: Fundamentals and Applications*. Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. – ISBN 3-527-30170-4
- [Kie68] KIENITZ, Hermann: Geschichtliche Entwicklung der Massenspektrometrie. In: KIENITZ, Hermann (Hrsg.): *Massenspektrometrie*. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1968, Kapitel A1, S. 3–11
- [NMSDC05] NIST MASS SPEC DATA CENTER, S.E. S.: Mass Spectra. Version: Jun 2005. <http://webbook.nist.gov>. In: LINSTROM, P.J. (Hrsg.) ; MALLARD, W.G. (Hrsg.): *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology
- [Pau90] PAUL, Wolfgang: Elektromagnetische Käfige für geladene und neutrale Teilchen (Nobel-Vortrag). In: *Angewandte Chemie* 102 (1990), Juli, Nr. 7, S. 780 – 789. – Deutsche Fassung des Nobel-Vortrags
- [Pau93] PAUL, Wolfgang: Electromagnetic traps for charged and neutral particles Nobel Lecture, December 8, 1989. (1993), 601 - 622. http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1989/paul-lecture.pdf. – Nobel Lecture 1989
- [RSM+96] REUBEN, A.J. ; SMITH, G.B. ; MOSES, P. ; VAGOV, A.V. ; WOODS, M.D. ; GORDON, D.B. ; MUNN, R.W.: Ion trajectories in exactly determined quadrupole fields. In: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 154 (1996), S. 43 – 59
- [Wai04] WAICZIES, Helmar: *Aufbau und Test eines Ionenführungssystems zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen*, Freie Universität Berlin, Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie, Dissertation, 2004. <http://www.diss.fu-berlin.de/2004/331/index.html>. – Online-Ressource

Liste der Versionen

Version	Datum	Bearbeiter	Bemerkung
0.9	19.03.2008	Krä/Sko	Versuchsdurchführung
1.0	31.03.2008	Krä/Sko	Versuchsauswertung