

Entwicklung und Anwendung einer integrierten Systemsteuerung und Datenaufnahme für ein Flugzeitmassenspektrometer

Julian Bergmann
julian.bergmann@physik.uni-giessen.de

6. März 2015

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	II
1 Motivation	1
2 Grundlagen	2
2.1 Exotische Kerne	2
2.2 Ionisierungsmethoden	3
2.2.1 Elektronenstoß-Ionisation	3
2.2.2 Thermische Ionisation	3
2.2.3 Elektronenspray-Ionisation	4
2.3 Ionenfallensystem	4
2.4 Flugzeit-Massenspektrometrie	6
2.4.1 Begriffserklärung	6
2.4.2 Prinzip	7
2.4.3 Auflösung	9
2.4.4 (Multi-) Reflektoren	10
2.5 Signalverarbeitung	12
2.5.1 ADC	12
2.5.2 TDC	13
2.5.3 CFD/LED	14
3 Software	16
3.1 Einführung	16
3.2 TTL-Steuerung	18
3.3 Multiturn-Kalibrierung	19
3.4 Spannungs-Optimierung	23
3.5 Erweiterung des Dynamikbereiches über Kombination von ADC und TDC	24
3.6 Driftkorrektur	25
4 Aufbau	28
4.1 AmbiProbe MR-TOF-MS	28
4.2 FRS Ion Catcher	31
5 Experimentelle Ergebnisse	35
5.1 Multiturn-Kalibrierung	35
5.2 Spannungs-Optimierung	39
5.3 Messung zur Erweiterung des Dynamikbereiches über Kombinati- on von ADC und TDC	40
5.4 Driftkorrektur	43
6 Zusammenfassung	46
Anhang A: Literaturverzeichnis	47
Anhang B: Liste der Änderungen in der MAc-Software	51

1 MOTIVATION

Bisherige theoretische Modelle erklären die starke Wechselwirkung nur unzureichend, wie beispielsweise an Fehlern in der Vorhersage der Eigenschaften exotischer Nuklide zu sehen ist. Um diese Modelle verfeinern zu können, benötigt man experimentelle Daten zu solchen Nukliden. Und auch in der Astrophysik können Modelle zur Bildung exotischer Kerne u.A. durch Nukleosynthese über mit Hilfe von Teilchenbeschleunigern durchgeführten Experimenten korrigiert werden.

Dazu ist allerdings in jedem Fall eine genaue Teilchenidentifikation und somit eine präzise Massenmessung notwendig, welche auch die Masse besonders kurzlebiger Nuklide bestimmen kann. Besonders für den Nukleosynthese-Prozess ist die genaue Kenntnis der Masse besonders wichtig [SAG⁺98]. Daher sind Flugzeit-Massenspektrometer aufgrund ihrer geringen Messzeit und hohen Auflösung exzellent geeignet.

Um die Arbeitsabläufe der Gerätesteuerung, Datenaufnahme und -Analyse zu optimieren wird im Rahmen dieser Arbeit an einem maßgeschneiderten Programm gearbeitet, in welchem unter anderem Funktionen zur Spannungsoptimierung, Driftkorrektur, Zeitablaufsteuerung und Kalibrierung eines durch ein Multirefleksions-Flugzeit-Massenspektrometer aufgenommenes Spektrum erstellt werden.

Die Zeitablaufsteuerung der im Flugzeit-Massenspektrometer angelegten Spannungen kann dabei Schaltzeiten und Verzögerungen automatisch an geänderte Randbedingungen skalieren und legt der Software gleichzeitig die genauen Startzeiten der Ionenextraktion offen. Diese können in der Multiturn-Kalibrierung verwendet werden, um aufgenommene Spektren auch mit Massen verschiedener Umlaufzahlen präzise zu kalibrieren und anzuzeigen.

Ziel der Spannungsoptimierung ist es dabei, innerhalb kurzer Zeit die optimale Spannung-Kombination für mehrere Elektroden innerhalb des Flugzeit-Massenspektrometers zu finden, sodass Auflösungsvermögen oder Transmissionsrate aufgenommener Spektren steigt.

Ebenfalls erhöht die hier entwickelte Driftkorrektur das Auflösungsvermögen, indem es an aufgenommenen Daten anhand eines Kalibranten den Effekt schwankender Spannungen im Reflektor in wenigen Sekunden ausgleichen kann und sowohl die korrigierten als auch unkorrigierte Daten der weiteren Analyse zur Verfügung stellt.

Im Verlauf der Arbeit wurde weiterhin die Erweiterung des Dynamikbereichs über eine parallele Verwendung der Software mit einem ADC und einem TDC demonstriert.

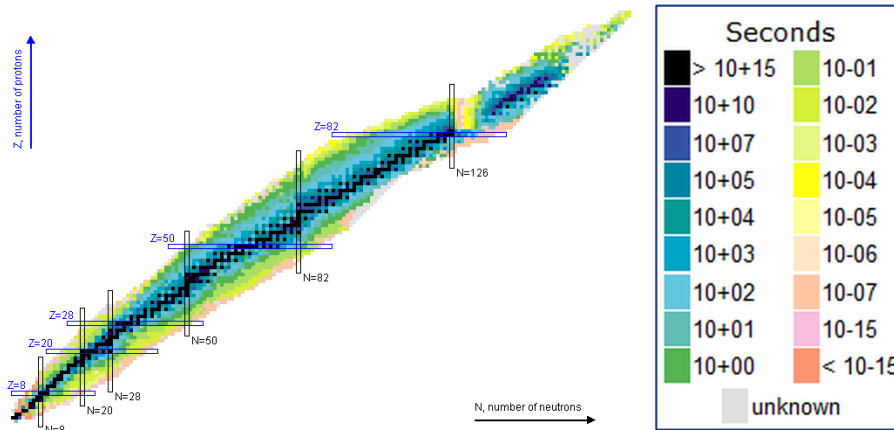


Abbildung 1: Nuklidkarte. Farblich eingetragen sind die Lebensdauern. Magische Zahlen (Protonen-/Neutronenzahl magischer Kerne) sind blau umrahmt. Als *Tal der Stabilität* wird dabei der die schwarz markierten, langleigen Nuklide umgebende Bereich bezeichnet. Quelle [Nat14].

2 GRUNDLAGEN

2.1 EXOTISCHE KERNE

Der Hauptanwendungsbereich der Massenspektrometrie liegt in der Kernphysik. Um hier die Modelle der starken Wechselwirkung verbessern zu können, werden exotische Kerne in Teilchenbeschleunigern auf verschiedene Arten hergestellt und vermessen.

Unter exotischen Kernen versteht man dabei Atomkerne mit einem starken Ungleichgewicht aus Protonen und Neutronen. Diese vom *Tal der Stabilität* (siehe Abbildung 1) weit abseits liegenden Kerne sind daher meist instabil, daher sehr kurzlebig und somit schwer nachweisbar [Dic06].

Das Problem der bisherigen Modelle ist dabei, dass sie bei vielen exotischen Kernen Probleme bei der Vorhersage der Eigenschaften bzw. des Verhaltens haben, da die starke Kernkraft noch nicht komplett verstanden wurde und Atomkerne ein komplexes Vielteilchen-Quantensystem darstellen. Beispielsweise gibt es eine Reihe *magischer Kerne*, die wesentlich stabiler sind als Kerne mit benachbarter Protonen oder Neutronenzahl, bei denen das bisherige Schalenmodell Schwierigkeiten bei besonders hohen Neutronenüberschuss hat [FWG⁺05].

Um die Modelle zu verfeinern, werden diese Kerne in unterschiedlichen Experimenten hergestellt und ihre Masse hochauflösend bestimmt. Hierzu eignen sich unter anderem die Messung der Flugzeit, der Umlauffrequenz oder der Zyklotronfrequenz. Davon eignet sich wiederum die Flugzeitmethode aufgrund ihrer Zykluszeit und dem hohen Auflösungsvermögen von ca. 1 ms sehr gut zur Separierung von exotischen Nukliden.

Hierdurch lassen sich beispielsweise Rückschlüsse auf die Kernstruktur ziehen, indem man die Bindungsenergie betrachtet. Diese hängt dabei über

$$m_{Nuc} = N \cdot m_n + Z \cdot m_p - \frac{B_{Nuc}}{c^2}$$

mit der ermittelten Masse zusammen. Hierbei ist N die Neutronen-, Z die Protonen-Anzahl, m_n die Neutronen-, m_p die Protonen-Masse, B_{Nuc} die Kern-Bindungsenergie und m_{Nuc} die Masse des Kerns.

Mithilfe der Bindungsenergie können dann theoretische Modelle, wie beispielsweise die Grenzen der nuklearen Stabilität (Proton-/Neutron-Abbruchkanten) oder die Halo-Bildung [MMO⁺00] (äußerstes Neutron/Proton nur schwach gebunden) nahe der Abbruchkante untersuchen. Aber auch in der nuklearen Astrophysik werden exakte Massenangaben (auf 100 keV genau) benötigt, um z.B. die Nukleosynthese besser zu verstehen. Ein weiteres populäres Beispiel ist die Neubestimmung des kg. Da dieses über die Masseneinheit $1 \text{ u} = 1 \text{ m}(\text{C}^{12})/12$ mithilfe der Avogadro-konstante über $1 \text{ kg} = N_A \cdot 1 \text{ kmol u}$ bestimmt wird, soll N_A über Silizium Einkristalle u.a. im AVOGARDO-Projekt [PRZK01] genauer bestimmt werden.

2.2 IONISIERUNGSMETHODEN

2.2.1 ELEKTRONENSTOSS-IONISATION

In der Elektronenstoß-Ionisation erfolgt die Ionisation der Moleküle über Wechselwirkung mit auf ca. 70 eV beschleunigten Elektronen. Diese werden dabei in einer Glühkathode erzeugt, indem dort thermische Energie zugeführt wird, bis die Austrittsarbeit W_e übersteigt. die Temperaturabhängigkeit der Stromdichte beschreibt dabei die Richardson-Gleichung [Ric29]:

$$j \propto T^2 \cdot \exp\left(-\frac{W_e}{k_B \cdot T}\right)$$

Die Art der Ionisation hat zudem den Vorteil, dass sie lange erprobt wurde und dementsprechend viele Referenz-Daten in der Literatur zu finden sind.

2.2.2 THERMISCHE IONISATION

Bei der thermischen Ionisation wird Filamenten thermische Energie hinzu geführt, bis das elektrische Oberflächenpotential durch Atome oder Moleküle überwunden werden kann, welche das Filament dann als Ionen verlassen. Da in einer solchen angeregten Umgebung häufig weitere chemische Prozesse (z.B. Desorption an Filament-Oberfläche) statt finden, lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Ionenanzahl nicht hinreichend genau beschreiben [Del10]. Um den isolierten Ionisations-Vorgang unter anderem in Abhängigkeit der Temperatur zumindest grob abzuschätzen, lässt sich die Saha-Langmuir-Gleichung [Kam65] benutzen:

$$\frac{n_+}{n_0} = \frac{g_+}{g_0} \cdot \exp\left(\frac{\Phi - \text{IP}}{k_b \cdot T}\right)$$

Die Parameter entsprechen dabei

n_+/n_0	:	Verhältnis der Anzahl positiv geladener Atome zu neutralen
g_+/g_0	:	Verhältnis der Zustandssummen positiv geladener Atome zu neutralen
Φ	:	Austrittsarbeit der Oberfläche
IP	:	Erste Ionisierungsenergie der Probe
k_B	:	Boltzmann-Konstante
T	:	Temperatur

Die thermische Ionisation wird hauptsächlich zur Analyse von Actinoiden und in der geologischen Altersbestimmung eingesetzt [Del10].

2.2.3 ELEKTRONENSPRAY-IONISATION

Um auch Analyte in flüssiger Phase analysieren zu können, werden diese durch eine unter Hochspannung stehenden Kapillare in ein elektrisches Feld gebracht, wo sie die Kapillare fein zerstäubt und ionisiert verlassen. Dieses Verfahren wird dabei als Elektronenspray-Ionisation (ESI) bezeichnet. Die Kapillare steht dabei meist unter 3 kV bis 4 kV, wodurch sich an der Spitze ein Taylor-Kegel der mit Lösungsmittel versetzten Analyt-Flüssigkeit bildet, bis die Analyte die Kapillare fein zerstäubt mit etwa 25 $\frac{\mu\text{l}}{\text{min}}$ verlassen. Das meist über ein Trägergas unterstützte Verdampfen des Lösungsmittel, und Coloumb-Kräfte im inneren der Analyt-Tröpfchen sorgen danach zur Entstehung freier Ionen in Gasphase [FMM⁺89].

Um dieses Verfahren auch für lange Messzeiten und geringe Analytmengen effizient benutzen zu können, wird beim so genannten Nano-ESI-Verfahren eine goldbeschichtete Glashohnadel auf die Kapillare gesetzt, um die Fließgeschwindigkeit auf etwa 100 $\frac{\text{n}\ell}{\text{min}}$ abzusinken. Hierdurch lässt sich die Ionisierungs-Effizienz bei nur 1 kV bis 2 kV Spannung an der Kapillare auf 50% erhöhen (im Vergleich zu 0,01% bei ESI) [WM94].

2.3 IONENFALLENSYSTEM

Um den Startzeitpunkt der Ionenflugzeit eines Flugzeit-Massenspektrometers festsetzen zu können, muss der zunächst kontinuierliche Teilchenstrom aus der Ionenquelle eingefangen werden. Erst dann kann den im Detektor eingetroffenen Ionen ein eindeutiger Start für Flugzeit und Flugdistanz zugewiesen werden. Hierzu existieren eine Reihe von Fallensystemen, von denen hier die im AmbiProbe MR-TOF-MS (4.1) verwendete lineare Paulfalle genauer erläutert werden soll.

Die klassische Paulfalle besteht aus 3 Elektroden, 2 Kappen- und 1 Ring-Elektrode, die hyperbolische Innenflächen aufweisen (siehe Abbildung 2 für Querschnitt). An den Endkappen der Falle liegt Spannung mit einem zu dem der Ring-Elektrode entgegengesetzten Vorzeichen an, sodass sich ein elektrisches Quadrupolfeld bildet. Das sich so bildende Feld drückt die Ionen im Fallenquerschnitt in einer Achse Richtung Mittelpunkt, während die Ionen entlang der anderen Achse defokussiert werden.

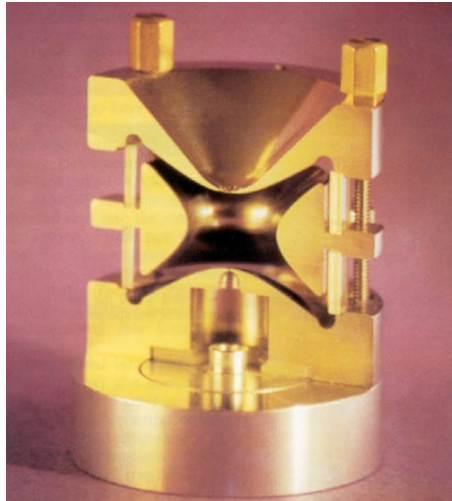


Abbildung 2: Querschnitt durch eine 3-dimensionale Quadrupol-Ionenfalle. Oben und unten besitzen die Endkappen-Elektroden zentral Löcher zur Injektion und Extraktion. Dazwischen liegt die Ring-Elektrode. Quelle: [Mar97].

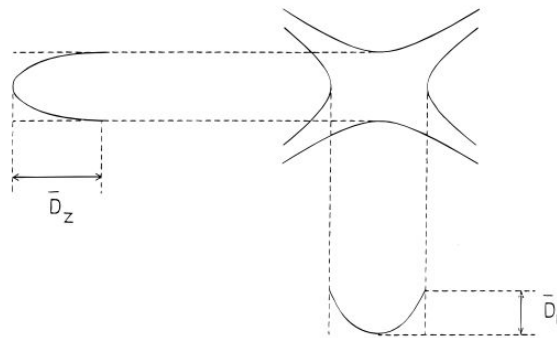


Abbildung 3: Schema der sich bildenden Potentialmulden innerhalb der 3-dimensionale Quadrupol-Ionenfalle. Quelle: [Mar97].

Indem man nun Wechselspannung benutzt, erfahren Ionen, die zuvor in axialer Richtung zur Mitte hin beschleunigt wurden und dabei in radialer Richtung streuten, nun eine Fokussierung in radialer Richtung. Dadurch entstehen effektiv Potentialmulden in radialer und axialer Richtung (Abbildung 3). Sollen nun die gespeicherten Ionen extrahiert werden, wird an der entsprechenden Endkappe ein niedrigeres Potential angelegt, bis die Ionen durch eine Öffnung in der Endkappe die Falle verlassen [Mar97].

Im Unterschied dazu verwendet die lineare Paulfalle 4 Stabelektroden mit kreisförmigen Grundflächen, von denen jeweils gegenüberliegende Elektroden gleiche Spannungen besitzen. Am Anfang und Ende in axialer Richtung (entlang der Stabelektroden) wird dabei zusätzlich eine Gleichspannung angelegt, die axial eine Potentialmulde erzeugt (siehe Abbildung 4). Dies besitzt den Vorteil, dass Ionen ohne Beeinträchtigung der Aufbaugeometrie (z.B. durch Löcher in Elektroden) bzw. der

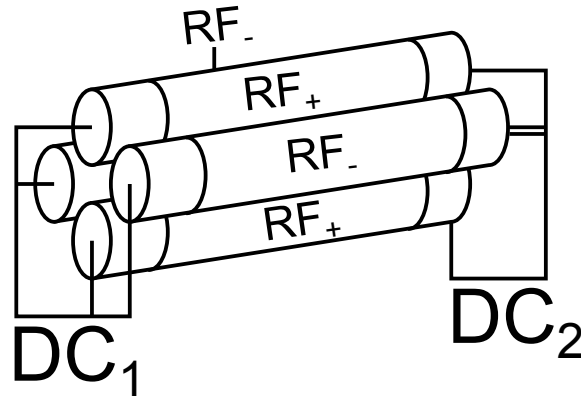


Abbildung 4: Schema des Aufbaus einer linearen Quadrupol-Ionenfalle. In der Mitte wird die RF-Spannung an je 2 gegenüberliegenden Elektroden angelegt, am Rand hingegen eine Gleichspannung („DC“ steht für *Direct Current*), um eine Potentialmulde zu bilden.

Feldform injiziert bzw. extrahiert werden können. Außerdem kann ein wesentlich größerer Massenbereich in dieser Art der Falle gespeichert werden. Die kreisförmige Grundform der Stabelektroden vereinfacht dabei den Aufbau der Falle, muss jedoch durch exakte Umsetzung der optimalen Elektrodenpositionen ausgeglichen werden. Da radiale Beschleunigung durch das elektrische Quadrupolfeld von dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis abhängt, wirkt die lineare Paulfalle ebenfalls als Massenfilter, indem nur Massen, die sich nach der Mathieuschen Differentialgleichung auf einer stabilen Sinus-Bahnen mit gleichbleibender maximalen Amplitude um den radialen Mittelpunkt bewegen, auch die Falle passieren. Andere Ionen werden hingegen zunehmend in radialer Richtung beschleunigt bis sie auf die Elektroden treffen [Mar97].

2.4 FLUGZEIT-MASSENSPEKTROMETRIE

2.4.1 BEGRIFFSERKLÄRUNG

Auflösungsvermögen : Das Auflösungsvermögen bezeichnet das Verhältnis aus Masse und dem minimalen Massenunterschied zum nächsten Ionensignal, bei dem die Signale noch voneinander getrennt werden können.

Massenbereich : Der Massenbereich entspricht dem Bereich des Masse-zu-Ladungsverhältnisses der Ionen, die durch das Gerät in einer Messung gleichzeitig gemessen werden können. Dieser bezieht sich auf das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis und kann als Bereich $[\min, \max]$, Quotient $\frac{\max}{\min}$ oder nur als Maximalwert angegeben werden.

Dynamikbereich : Im Dynamikbereich ist die gemessene Signalintensität proportional zur tatsächlichen Stoffkonzentration. Oberhalb kommt es zu Sättigungseffekten, unterhalb können Signale in Rauschen untergehen.

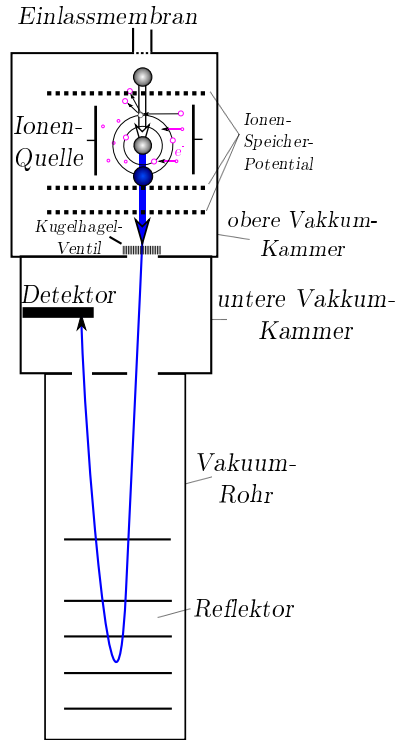


Abbildung 5: vereinfachtes Schema eines Flugzeitmassenspektrometers mit Reflektor. Quelle [Ber12],

2.4.2 PRINZIP

In einem *Flugzeitmassenspektrometer* (time of flight mass spectrometer *TOF-MS*, siehe Abbildung 5) werden Ionen im Analysator nach ihrem *Masse-zu-Ladung* Verhältnisses $\frac{m}{q}$ zeitlich voneinander separiert [CE48].

Hierzu werden Atome oder Moleküle mit Masse m zunächst ionisiert (Ladung q) und z.B. in einer Ionenfalle mithilfe eines Puffergases gekühlt (siehe Kapitel 2.2 für weitere Ionisierungsarten). Über ein elektrisches Potential U werden die Ionen danach zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ mit einer bekannten Energie gepulst beschleunigt.

$$qU = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2qU}{m}}$$

Danach durchfliegen die Ionen eine bekannte Strecke L idealisiert mit konstanter Geschwindigkeit, im Experiment also im Hochvakuum [Ste46].

$$t = \frac{L}{v} = L\sqrt{\frac{m}{2qU}} \quad (2.4.2.1)$$

Die Geschwindigkeit und damit die für L benötigte Zeit der so beschleunigten Ionen ist dementsprechend abhängig von ihrem Masse-zu-Ladung Verhältnis mit

$$\frac{m}{q} = \frac{2U \cdot t^2}{L^2} \sim t^2. \quad (2.4.2.2)$$

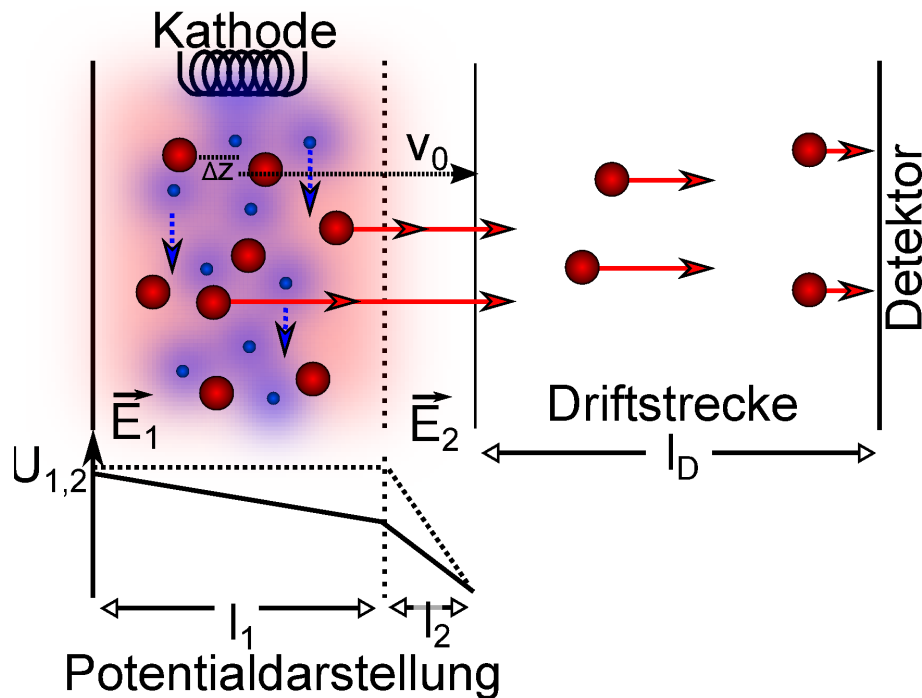


Abbildung 6: Schema einer 2-stufigen Ionenquelle nach Wiley und McLaren [WM55]. Moleküle werden über Elektronenstöße ionisiert während die umgebenden Elektroden ein Potential-Plateau schaffen, welches die Stoß-Elektroden wiederum durch Feldeffekte mitig muldenartig absenken. Bei der Extraktion wird die 2. Elektrode im Potential abgesenkt, sodass die Ionen in Richtung Detektor beschleunigt werden. Quelle: [Ber12].

Bei einer zweistufigen Ionenquelle wie von Wiley und McLaren (Abbildung 6) werden die Ionen zwischen Elektroden gleichen Potentials produziert. Bei der Extraktion wird die mittlere Elektrode in der Spannung soweit verringert, dass die Ionen die Potentialmulde verlassen. Die dabei entstehenden unterschiedlichen Potentialgradienten resultieren in angepassten Geschwindigkeit der Ionen, welche unterschiedliche Startpositionen innerhalb der Potentialmulde ausgleicht [WM55].

Da hierbei unterschiedliche Anfangsgeschwindigkeiten der Ionen dazu führen können, dass einige Ionen die Flugstrecke trotz gleicher Masse schneller passieren als andere, wird ein mehrstufiger Reflektor am Ende der Driftstrecke eingesetzt. Durch das mehrstufig aufgebaute Potential erfahren Ionen, die durch ihre höhere Geschwindigkeit tiefer in das Reflektorfeld eindringen, eine höhere Beschleunigung entgegen ihrer Start-Richtung. Die somit verlängerte Driftstrecke dieser Elektroden kann bei geeigneter Wahl der Potentialstufen diese Energiedispersion ausgleichen (siehe auch Kapitel 2.4.4). Benutzt man zudem einen zweiten Reflektor am Eingang der Driftstrecke, welcher erst nach Einschuss der Ionen aktiviert wird, lässt sich die Flugstrecke mehrmals durchfliegen. An der somit verlängerten Driftstrecke lassen sich Geschwindigkeitsunterschiede anhand der größeren Flugzeiten genauer ablesen [MKSZ73].

Zuletzt treffen die Ionen auf den Detektor auf, in welchem meist zwecks Auflösungsvermögen zunächst Sekundärelektronenvervielfacher mit gutem Zeitverhalten und hoher Empfindlichkeit auf Einzelionen eingesetzt werden. Das somit verstärkte Signal wird dann je nach Anforderung an einen ADC (Analog to Digital Converter) oder einen TDC (Time to Digital Converter) mit Diskriminator geleitet, welche wiederum mit einer Datenaufnahmesoftware verbunden sind.

2.4.3 AUFLÖSUNG

Die so ermittelte Zeit besitzt allerdings prinzipbedingt eine gewisse Ungenauigkeit. Diese wird unter anderem verursacht durch einen *ionenoptische Zeitfehler* Δt_{IonOpt} , welcher aus der Ionenstrahlführung resultiert, der *Umkehrzeit* Δt_{umk} , welche durch die unterschiedlichen Anfangsgeschwindigkeiten aufgrund thermischer Anregung innerhalb der Ionenfalle verursacht wird, und *sonstigen Zeitfehlern* Δt_{sonst} , welche durch Signalverarbeitung verursacht werden können.

Über den Maximalfehler ergibt sich eine *Zeitabweichung* von

$$\Delta t = \Delta t_{IonOpt} + \Delta t_{umk} + \Delta t_{sonst}$$

Δt_{IonOpt} wird hauptsächlich durch den so genannten *Abbildungsfehler*, welcher die Abweichung der Startparameter von einem Referenz-Ion bezeichnet, verursacht. Da aus dem Analysator extrahierte Ionen eine endliche *Energieverteilung* ΔK und Ortsverteilung Δz aufweisen und somit den Analysator trotz gleichem $\frac{m}{q}$ zu unterschiedlichen Zeiten erreichen, kommt es zu diesem Abbildungsfehler. Für diese Energieabweichung gilt dabei mit der *Ionen-Ortsabweichung* Δz :

$$\Delta K = q \cdot E \cdot \Delta z \quad (2.4.3.1)$$

In diesem Fall kann der Fehler kann durch angepasste Strahlführung minimiert werden, indem man sie in den *Energie-Zeit-Fokus* bringt, in welchem ihre Flugzeit unabhängig von der Startenergie ist.

Bei *Umkehrzeit* Δt_{umk} handelt es sich dabei um die Zeit, welche Ionen mit entgegengesetzter Anfangsgeschwindigkeit innerhalb der Ionenfalle benötigen, um im in die Strahlrichtung beschleunigenden Potential zu ihrer Ursprungsposition zurück zu gelangen. Um diese zu bestimmen macht man sich zunutze, dass sie proportional zur *thermischen Geschwindigkeit* v_{therm} und umgekehrt proportional zur elektrischen Feldstärke E des beschleunigenden Potentials ist:

$$\begin{aligned}
m \cdot \ddot{x} &= q \cdot E \\
\Leftrightarrow \int m \ddot{x} \Delta t &= \int q E \Delta t \\
\Leftrightarrow m \cdot v &= q \cdot E \cdot \Delta t \\
\Leftrightarrow \frac{m \cdot v}{q \cdot E} &= \Delta t
\end{aligned}$$

Da das elektrische Feld dabei entsprechend Δt lang bis zum Umkehrpunkt und danach erneut Δt bis zur Ausgangsposition durchflogen wird, benötigt t_{umk} auch den doppelten Wert von Δt :

$$\Delta t_{umk} = 2 \frac{m \cdot v_{therm}}{q \cdot E} \quad (2.4.3.2)$$

Setzt man voraus, dass sich die Ionen mit der Ladung eines Elektrons e nach der Kühlung im thermischen Gleichgewicht befinden, lässt sich diese Formel durch Ersetzen von v_{therm} mit der *thermischen Energie* K_{therm} wie folgt vereinfachen [Pla97]:

$$\Delta t_{umk} = \frac{\sqrt{\frac{16}{3}} \cdot \ln(2) \cdot m \cdot K_{therm}}{e \cdot E}$$

Aus 2.4.3.1 und 2.4.3.2 wird dabei deutlich, dass das Produkt $\Delta K \cdot \Delta t_{umk}$ nun unabhängig von Ladung und Feldstärke ist:

$$\Delta K \cdot \Delta t_{umk} = m \cdot v_{therm} \cdot \Delta z$$

Dadurch lässt sich dieses Produkt der Abweichungen durch Optimierung der Ortsabweichung z.B. durch Anpassung der Fallen-Geometrie oder Reduzierung der Kühlungstemperatur minimieren.

Über den Zusammenhang von 2.4.2.2 lässt sich das Massen-Auflösungsvermögen R_m wie folgt von der eben beschriebenen Zeitabweichung Δt darstellen:

$$R_m = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (2.4.3.3)$$

2.4.4 (MULTI-) REFLEKTOREN

Bei ionenoptischen Reflektoren handelt es sich um Elektroden, die ein elektrisches Potential erzeugen, das eintreffende geladene Teilchen möglichst verlustfrei entgegengesetzt zu ihrer Eindring-Richtung weiter leitet. Da Ionen mit höheren Geschwindigkeiten im Potential des Reflektors längere Zeit abgebremst werden, um den Umkehrpunkt zu erreichen, werden sie dort auch eine längere Strecke zurücklegen. Um diese Energiedispersion auszugleichen, benutzt man mehrstufige Reflektoren, welche

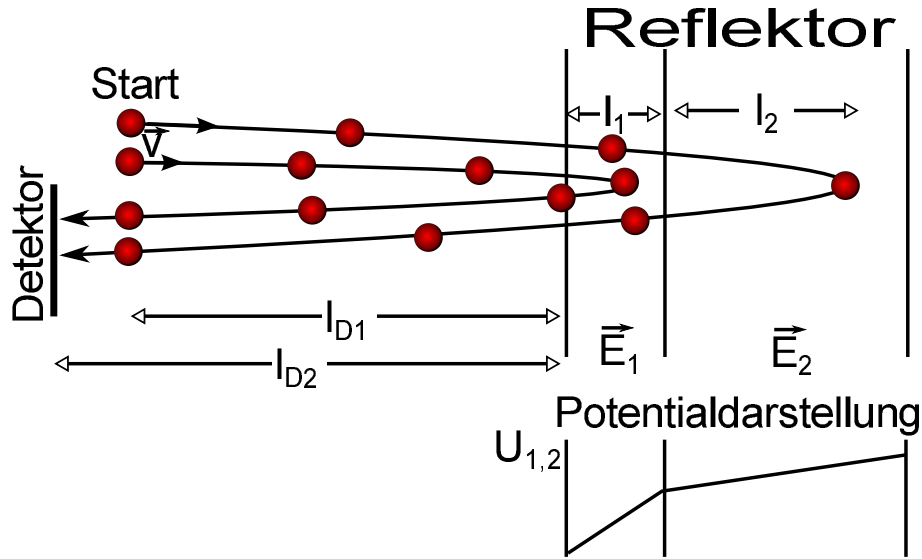


Abbildung 7: Schema eines 2-stufigen Reflektors. Ionen mit höherer Geschwindigkeit dringen tiefer in den Reflektor ein und werden in höheren Reflektorstufen stärker entgegen der Eintrittsrichtung beschleunigt. Quelle: [Ber12].

über mehrere Elektroden nach außen hin immer stärker werdende Felder aufweisen [MKSZ73]. Abbildung 7 zeigt hierbei ein Beispiel für das Schema eines 2-stufigen Reflektors.

An Formel 2.4.3.3 lässt sich erkennen, dass das Auflösungsvermögen durch eine größere Flugstrecke erhöht werden kann. Hierzu wird ein zweiter Reflektor am Eingang des Analysators erstellt, welcher erst nach Einschuss der Ionen aktiviert wird (*Multirefektion*). Hierdurch kann die Driftstrecke mehrmals durchflogen lassen werden, wobei man von jedem mal, in dem die Ionen die gleiche Position und Richtung im Analysator annehmen von einem weiteren *Turn* spricht [Lip12].

Unter dieser Betrachtung liegt es es nahe, die Ionen möglichst viele Turns durchfliegen zu lassen, da die Auflösung mit jedem Turn ansteigen würde. Tatsächlich gibt es allerdings ein Restgas als umgebendes Medium im Analysator, welches durch Kollisionen zu Ionenverlust führen kann. Ebenso darf der ionenoptische Fehler, welcher in Abschnitt 2.4.3 bereits angesprochen wurde, nicht vernachlässigt werden [Yav09]. Mit den in Abschnitt 2.4.3 genannten Bezeichnungen und N Anzahl der Turns gilt daher für das Auflösungsvermögen R_m :

$$R_m = \frac{t}{2 \cdot (\Delta t_{umk}/N + \Delta t_{IonOpt})}$$

Durchfliegen die Ionen den Analysator nun mehrere Male, lässt sich die Strecke der Formel 2.4.2.2 durch

$$l = N \cdot l_{turn} + l_{detec}$$

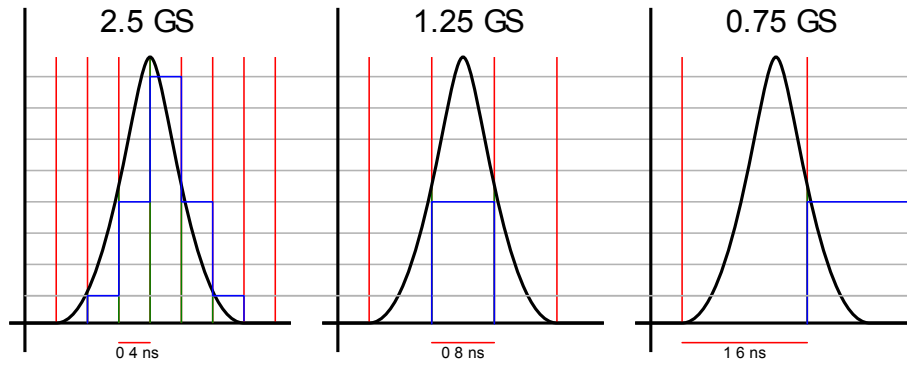


Abbildung 8: Schema einer ADC Umwandlung (blau) eines Signales (schwarzes) von zeitliche Abtastungsschritten (rot (über Signal)/grün (unterhalb Signal), vertikal) in quantisierte digitale Werte (grau, horizontal) mit verschiedenen Abtastungsraten (2,5 GS (Giga-Samples per second), 1,25 GS und 0,75 GS).

darstellen. Hierbei ist N die Turnzahl, l_{turn} die Strecke eines Turns und l_{detec} die Strecke der Ionen bis zum Detektor. Hieraus folgt mit Formel 2.4.2.2:

$$m = a \frac{(t - t_0)^2}{(1 + b \cdot N)^2}, \quad (2.4.4.1)$$

wobei $a = \frac{2q \cdot U}{l^2}$, $b = \frac{l_{turn}}{l_{detec}}$ und t_0 (Signallaufzeit innerhalb der Elektronik) Fit-Parameter sind, die an Kalibrations-Messungen bestimmt werden können [EDH⁺14].

2.5 SIGNALVERARBEITUNG

Im Folgenden werden der Aufbau der zur Signalverarbeitung benötigten Digitalkonverter genauer beschrieben. Das zu verarbeitende Signal stammt z.B. aus über Mikrokanalplatten im AmbiProbe MR-TOF-MS oder über den Magnetof Detektor an der GSI detektierten Ionen.

2.5.1 ADC

Ein ADC (Analog-to-digital-converter) wandelt eine empfangene Spannung in ein digitales Signal, indem es die empfangene Spannung zeitlich in Abtastungsschritte (Samples) einteilt und entsprechend der Signalintensität am Ende der Abtastung einen proportionalen, quantisierten, digitalen Wert ermittelt.

Hierbei hängt die Auflösung mit der Abtastungsraten, also der Anzahl der Abtastungen pro Sekunde ab. Abbildung 8 demonstriert dabei die Auswirkung verschiedener Sampling-Raten auf ein Signal. Um also die Signalform ausreichend rekonstruieren zu können, sollte die Samplingrate ausreichend hoch gewählt werden, um mehrere Abtastungen pro Signal zu erzeugen. In unserem Fall besitzt der ADC FastFlight2 (Datenblatt [Sig]) eine Sample-Größe von 0,5 ns und quantisiert auf 1 mV bei einem Eingangsfenster von 500 mV [Kle12].

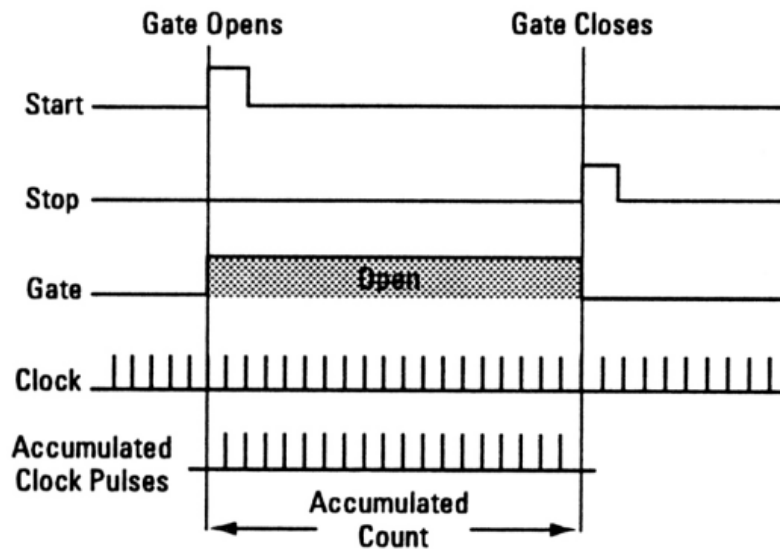


Abbildung 9: Schema des zeitlichen Ablaufes eines TDC zur Umwandlung eines Start- und Stopp Signals in einen digital quantisierten Wert. Quelle [Tim14].

Bezogen auf Ionensignale bedeutet dies, dass alle ankommenden Signale summiert und umgewandelt werden, was vor allem im Vergleich zum Rauschpegel bei niedrigen Signalen problematisch wird. Hohe Signalintensitäten hingegen werden ohne Probleme erfasst und resultieren in einer besseren Statistik des Signals.

2.5.2 TDC

In einem TDC (Time-to-digital-converter) wird im Unterschied zum ADC nicht die Signal-Intensität gemessen, sondern die Zeit, die zwischen einem Start- und einem Stop-Signal verstreicht und proportional dazu ein entsprechend hoher quantisierter digitaler Wert ausgegeben.

Abbildung 9 stellt dabei den zeitlichen Ablauf der Umwandlung dar. Hierbei wird auf die jeweils steigende Flanken des Eingangssignals getriggert. Nach dem Start-Signal werden die Zyklen eines Taktgebers gezählt und nach dem Stopp-Signal ausgegeben und zurückgesetzt. Daraus folgt, dass die zeitliche Auflösung maßgeblich durch die Taktgeberfrequenz beeinflusst wird. Der Ortec TDC 9353 (Datenblatt [Ort]) arbeitet beispielsweise mit 10 GHz, weswegen die Auflösung 0,1 ns beträgt [Tim14].

Allerdings gibt es bei der Verwendung eines TDCs das Problem der Totzeit. Hierbei lässt sich zwischen erweiternden und nicht-erweiternden Totzeiten unterscheiden. Die erweiternde Totzeit wird durch Signale verursacht, deren Puls den Puls anderer Signale überlagert. Da der TDC Signale bei Signalschwellenübergang erkennt (in Abbildung 9 steigende Flanke), bleibt es für jedes dieser Signale für eine weitere Signalbreite blind für andere Signale, die Totzeit erweitert sich also bei jedem weite-

ren dieser Signale. Die nicht erweiternde Totzeit hingegen wird hauptsächlich durch die Schaltung des TDCs verursacht und tritt nach dem Stop-Signal auf. Während der TDC das Signal verarbeitet werden weitere Signale ignoriert, welche aber die Totzeit nicht zusätzlich vergrößern. Da beide Totzeiten mit steigender Signalarate zunehmen, lässt sich der Effekt vor allem bei hoher Ionen-Anzahl pro Messzyklus im Analysator beobachten. Während man im Summenspektrum einen symmetrischen Peak vermutet, sorgt die Totzeit ab einer gewissen Zählrate für einen Einbruch in der Peakhöhe, sodass es z.B. zu Doppelspitzen kommt [DAG10].

Im Vergleich zum ADC bietet der TDC also den Vorteil, dass die Signalamplitude, solange sie oberhalb der angegebenen Signalschwelle liegt, keinen Einfluss auf das Spektrum hat und somit auch kleine, vereinzelte Signale gut erkannt werden können. Der Nachteil gegenüber dem ADC ist der Totzeiteffekt bei hoher Signalarate, die der ADC wiederum besonders gut darstellen kann. Somit bietet die Kombination beider Digital-Konverter, etwa mithilfe der MAc-Software, der Kontroll- und Analysesoftware, die im Fokus dieser Arbeit steht (siehe hierzu Kapitel 3.1), einen optimalen Dynamikbereich.

2.5.3 CFD/LED

Ein TDC rechnet 2 Zeitwerte in ein digitales Signal um. Um dazu aus den in der Amplitudenform stark variierenden Detektorsignalen konsistente Zeitsignale zu generieren, benutzt man Diskriminatoren.

Ein LED (Leading Edge Discriminator) benutzt eine Signalschwelle, anhand der er ein Signal erkennt. Übersteigt die Signalstärke die Signalschwelle wird ein Rechteck-Signal nach NIM- oder TTL-Standard an den TDC gesendet. Während diese Form der Erkennung sehr robust in Bezug auf Signalform und Höhe ist, treten hierbei Ungenauigkeiten in Form von Walk-Effekten auf. Sind einige Signale wesentlich höher als andere Signale, erzeugt der LED bei den höheren Signale eine Zeitmarke, die relativ zur Peak-Mitte wesentlich früher als bei kleineren Signale einsetzt (Amplitude Walk Effect). Ist die Signalform nicht symmetrisch wandert der Punkt der Signalschwellenüberschreitung ebenfalls unvorhersehbar (Rise Time Walk Effect). Um diese Ungenauigkeiten auszugleichen, verwendet man einen CFD [Rus09].

Der CFD (Constant Fraction Discriminator) teilt das Eingangssignal zunächst in 2 Kanäle auf, verschiebt das Signal zeitlich im 1. Kanal und skaliert das Signal invertiert im 2. Kanal, bevor es beide Kanäle wieder addiert (siehe Abbildung 10). Als Ergebnis gibt es im Idealfall eine Signal-Kurve mit negativer und positiver Amplitude und exakt einem Nulldurchgang. Zum Zeitpunkt des Nulldurchganges wird dann an den TDC ein Rechteck-Signal nach NIM- oder TTL-Standard geschickt. Der Wert der zeitlichen Verschiebung im 1. Kanal (Offset) und die Skalierung (Fraction) des negierten 2. Kanals werden dabei fest vorgegeben. Ebenso wird zusätzlich

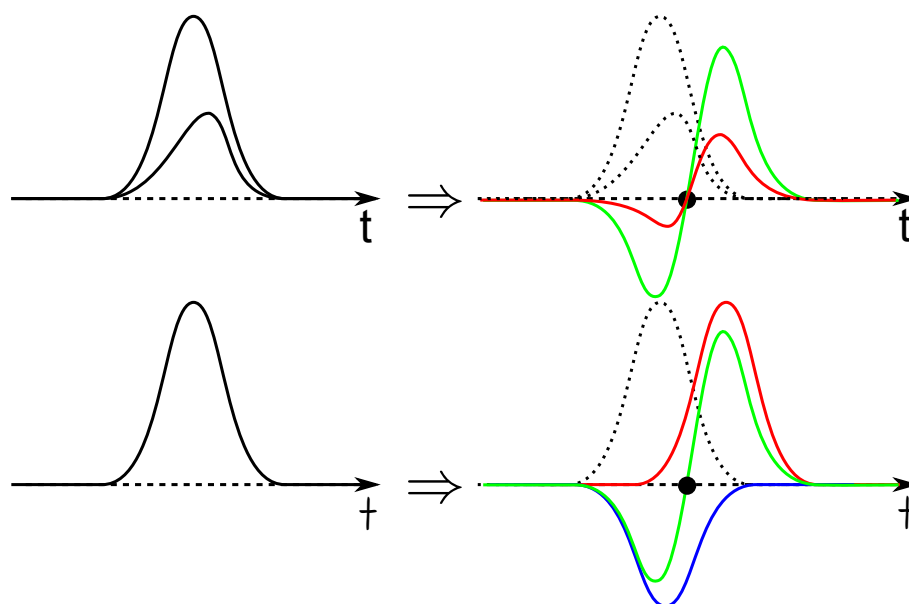


Abbildung 10: Schema zur Funktionsweise eines CFDs.

Oben: Unterschiede in Amplitude und Signalform werden ausgeglichen.

Unten: Funktionsweise eines CFDs. Das Signal wird in 2 Kanäle (rot und blau) aufgesplittet, ein Kanal verschoben (rot), der andere Kanal invertiert skaliert (blau) und beide Kanäle erneut addiert (grün). Der Nulldurchgang ist das gewünschte Signal.

eine Signalschwelle bestimmt, ab der ein solches Signal erkannt und verarbeitet wird [Rus09].

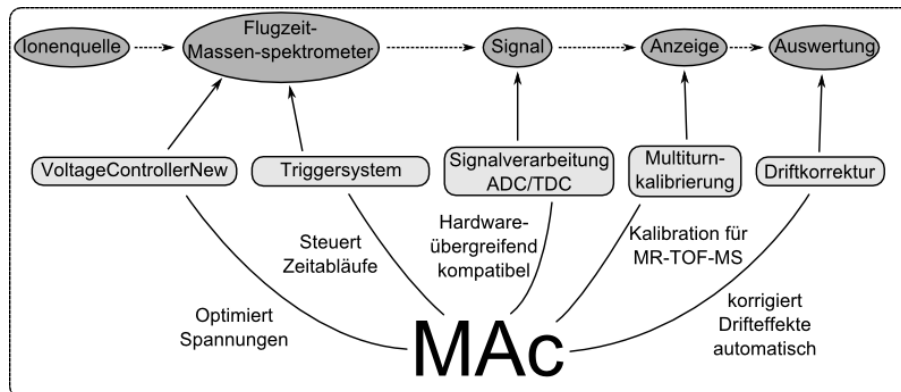


Abbildung 11: Schematische Darstellung der durch die MAC-Software übernommenen Aufgaben.

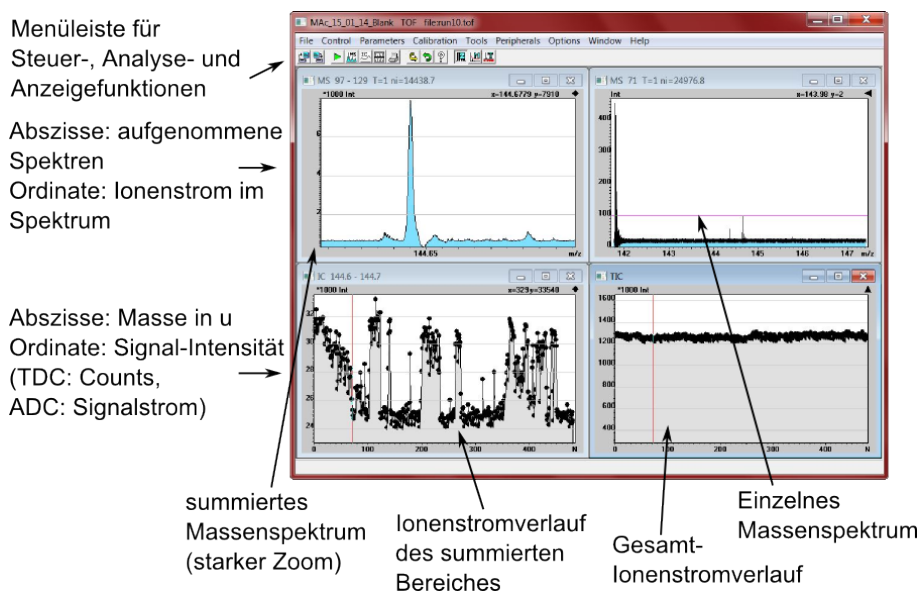


Abbildung 12: Die Oberfläche der MAC-Software. Als Beispiel wurden Ionenstrom-Spektren und Massenspektren im Einzel und Bereichs-Summenmodus geöffnet. Die gezeigte Messung zeigt Koffein in der Konzentration $1,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ an einem ADC (FastFlight2), aufgenommen am AmbiProbe MR-TOF-MS.

3 SOFTWARE

3.1 EINFÜHRUNG

Grundaufgabe der Software MAC (Massdata-Acquisition)[Pik14] ist die Anzeige und Auswertung von aus TDC und ADC gewonnenen Zeitsignalen, welche die Flugzeit zwischen Fallenausschuss und Treffen auf den Analysator eines Flugzeit-Massenspektrometers angeben. Außerdem übernimmt die Software Kontrollfunktionen und kann Arbeitsabschnitte automatisieren. Die größeren Vorteile der Software liegen dabei in der Kompatibilität zu verschiedener TDC/ADC Hardware und der möglichen Anpassung der Funktionen an den Anwendungsbereich.

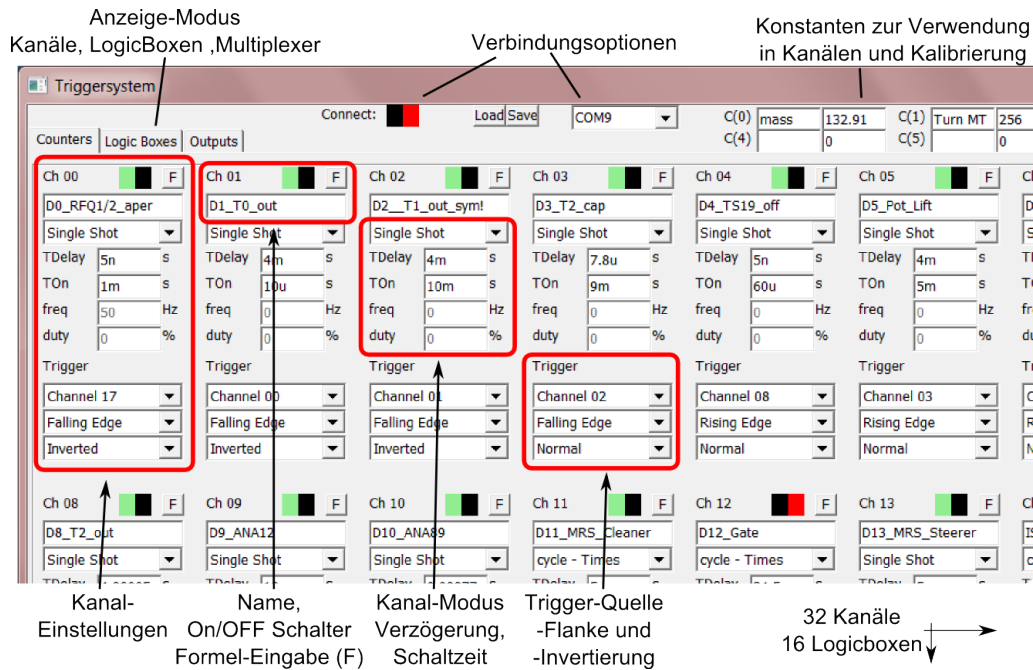


Abbildung 13: MAC Interface zur Kontrolle des Timing-Sequencer. Im oberen Bereich können Verbindungseinstellungen und programmweite Konstanten eingestellt werden. Darunter ist die Anzeigenauswahl, mit der man zwischen Kanälen, Logicboxen und Multiplexern wechseln kann (hier wurden Kanäle ausgewählt). Jeder Kanal kann hier ein- und ausgeschaltet werden (rot/grün) und besitzt Eingabefelder für einen Satz von Parametern (z.B. Verzögerung, Tastgrad, Trigger), sowie eine Schaltfläche F, um diese Parameter durch Formeln berechnen zu lassen.

MAC kann dabei im einstellbaren Massenbereich aus den Zeitsignalen Histogramme erzeugen, welche über eine Kalibrierung in ein Massenspektrum gewandelt werden. Außerdem können innerhalb einer MAC-Datei mehrere Massenspektren aufgenommen und in einem Spektrum des Gesamtionenstroms dargestellt werden. Hierbei sind in beiden Fenster-Modi (Massenspektrum und Ionenstrom) weitere Operationen wie Summenspektren verfügbar. Weiterhin existieren Funktionen zur Glättung, automatischen Peak-Identifikation und verschiedene Im- und Export Möglichkeiten der Daten in andere Dateiformate, sowie die Möglichkeit in einer Langzeit-Messung automatisch Ausgabedateien zu erstellen.

Im Verlauf der Arbeit wurde außerdem die Kalibrationsmöglichkeit auf das Messen von Massen mit unterschiedlichen Turnzahlen (Multiturn-Kalibrierung) angepasst. Ebenso ist eine Steuerung der zeitlichen Spannungsabläufe (TTL-Steuerung nach [Jeson]), die automatisierte Korrektur eines Massendriftes (Driftkorrektur) und die teilautomatische Optimierungsmöglichkeit der anliegenden Spannungen (Spannungs-Optimierung) hinzugefügt worden. Eine vollständige Liste der Änderungen im Funktionsumfang der Software befindet sich in Anhang 6.

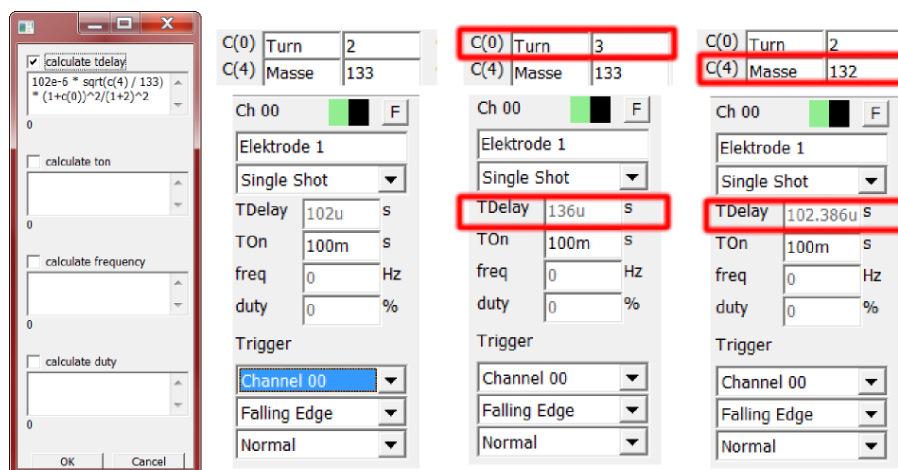


Abbildung 14: MAc Interface-Ausschnitt als Beispiel zur automatischen Anpassung an in der Messung geänderte Parameter. Im linken Bild wurde die Einstellungen auf $m=133$ u bei 2 Turns eingestellt. Für die Verzögerungszeit (TDelay) des Kanals wurde eine Formel benutzt, welche Konstanten als Turnzahl ($C(0)$) und Masse ($C(4)$) benutzt. Im mittleren Bild wurde die Turnzahl erhöht, im rechten Bild die zu scannende Masse. In beiden Bildern lässt sich gut erkennen, dass die Verzögerung des Kanals automatisch angepasst wird (Änderungen sind rot markiert).

3.2 TTL-STEUERUNG

Um die Spannung an Elektroden, Fallen und Analysator zeitlich korrekt zu setzen, wird ein FPGA-Board benutzt [Jeson]. Das Board wird dabei über die MAc-Funktion „Triggersystem“ (Abbildung 13) gesteuert. Im Fall des AmbiProbe MR-TOF-MS werden hier 32 Kanäle, 16 Logicboxen und 32 Multiplexer-Kanäle kontrolliert. Diese Programmfunktion wurde nach Vorlage des Labview-Programms Triggersystem.vi ([Jeson]) geschrieben.

Jeder Kanal kann in einem von 4 auswählbaren Modi betrieben werden, „Single Shot“ für Einzel-Puls und 3 „cycle“-Modi für periodische Signale. Hierbei kann ausgewählt werden, ob Start- und Periodenzeit („cycle - Times“), Startzeit und Frequenz („cycle - f / t_on“) oder Frequenz und Tastgrad („cycle - f / duty“) angegeben werden soll. Jeder Kanal kann außerdem mit einem Trigger versehen werden, z.B. ein anderer Kanal, ein Logicbox-Ausgang, externe Eingänge oder True/False.

Über die LogicBox-Einträge lassen sich Kanäle, andere LogicBoxen und externe Eingänge logisch miteinander verknüpfen und stehen so z.B. der Verwendung als Trigger, Eingang anderer LogicBoxen oder der Ausgabe über die Multiplexer zur Verfügung.

Ein wesentlicher Vorteil ist die Möglichkeit, die Parameter der Kanäle automatisch berechnen zu lassen. Hierfür lässt sich statt eines Wertes auch eine Formel eingeben, welche Bezug auf Werte anderer Kanal-Parameter und 8 Konstanten, welche am oberen Fenster-Rand gesetzt werden können, nehmen kann. Hierdurch ist es möglich

die Zeitsteuerung an neue Randbedingungen (z.B. Turnzahlen, Massenbereich) automatisch anpassen zu können, wobei man z.B. nur die Turn-Zahl-Konstante ändern muss.

Über die Integration der TTL-Steuerung in die MAC-Software erlangt diese darüber Hinaus Informationen zur konkreten Zeitsteuerung. Der Zeitpunkt für den Ioneneinlass in den Analysator kann beispielsweise direkt in der Massenkalisierung verwendet werden.

Die Kanäle können außerdem einzeln aktiviert oder deaktiviert werden (grüner / roter Schalter über dem Kanal). Die Verbindung mit dem FPGA-Board läuft dabei über einen auswählbaren COM-Port und kann ebenfalls bei Bedarf getrennt werden. Zur besseren Identifikation lassen sich Kanäle, LogicBoxen und Konstanten auch benennen. Alle Einstellungen können außerdem in XML-Form im- und exportiert werden.

Als Beispiel für die automatische Anpassung an mehrere Massen und Turnzahlen dient Abbildung 14. Hier wurden die Konstante $C(0)$ als Turnzahl und $C(4)$ als Masse benutzt und im Ch0-Kanal mit dem Titel „Elektrode 1“ das $tdelay$, also die Verzögerung bis zum Spannungspuls berechnet. Hierzu wurde wieder Formel 2.4.4.1 benutzt, wobei für eine Referenzmasse von $m_1 = 133$ u bei Turnzahl $T_1=2$ das $tdelay$ $t_1=102$ μ s entsprach:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{t_1^2}{t_2^2} \cdot \frac{(1 + T_2)^2}{(1 + T_1)^2}$$

Hiermit wurde für sich verändernde m_2 und T_2 der Wert für t_2 mithilfe von

$$t_2 = t_1 \cdot \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \cdot \frac{(1 + T_1)}{(1 + T_2)}$$

skaliert. Wie in Abbildung 14 zu sehen ist, zeigt die Funktion im 1. Bild die ursprüngliche Einstellung, im 2. Bild den angepassten Wert für eine höhere Turnzahl und im 3. Bild den angepassten Wert für eine niedrigere Masse.

Dieses einfache Beispiel soll die Funktionsweise verdeutlichen und einen Ausblick auf den Einsatzbereich bieten, denn mithilfe der Referenzen auf andere Kanäle und 8 festsetzbaren Konstanten können durchaus auch kompliziertere Berechnungsvorgänge innerhalb der Zeitsteuerung ausgeführt werden.

3.3 MULTITURN-KALIBRIERUNG

Da die Start- und Stopzeit des Fluges der Ionen mithilfe der Falle und des Detektors gemessen werden, empfängt die Software lediglich die Flugzeit der Ionen. Um diese Zeit in ein Massenspektrum umzurechnen, müssen für Multiturn-Flugzeit-Massenspektrometer, wie in Formel 2.4.4.1 gezeigt, zunächst 3 Parameter bestimmt werden. Theoretisch lassen diese sich berechnen, praktisch jedoch verfälschen kleine Abweichungen in Spannung und Aufbau-Geometrie diese Werte, sodass das Durchführen einer Kalibrierungs-Messung notwendig ist.

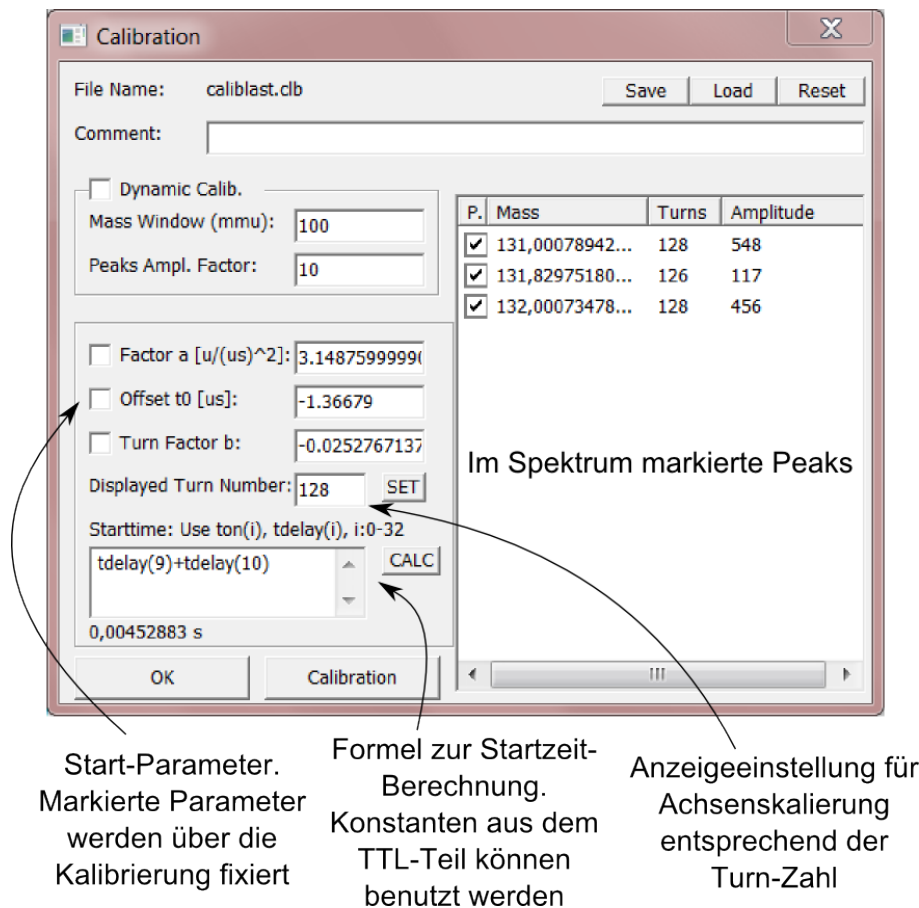


Abbildung 15: MAC Interface zur Multiturn-Kalibrierung. Beim Aufruf werden alle im Spektrum markierten Peaks mit ihrer Masse (nach aktueller Kalibrierung) und Amplitude (Maximum) rechts aufgelistet. Durch Ankreuzen des Eintrages und Angeben der neuen Masse und Turnzahl kann über „Calibration“ eine neue Kalibrierung erzeugt werden. Die Kalibrierungsparameter aus Formel 2.4.4.1 sind dabei links zu sehen. Durch Ankreuzen dieser lässt sich ein Wert während der Kalibrierung erzwingen. Zusätzlich zu t_0 lässt sich ein Startzeitpunkt unten links berechnen, wobei Werte aus der TTL-Steuerung benutzt werden dürfen. In diesem Beispiel wurde der Tdelay-Wert des Kanals 9 und 10 addiert. Im oberen Teil des Fensters kann die Kalibrierung gespeichert bzw. geladen werden.

In einer solchen Messung werden Proben mit bekannten Massen und Turnzahlen in einem Spektrum identifiziert. Zu jedem Peak steht damit Flugzeit, Turnzahl und Masse fest, sodass ein Parameter aus Gleichung 2.4.4.1 eliminiert werden kann. Ohne weitere Randbedingungen sind also mindestens 3 Peaks mit bekannten Massen und Turnzahlen für eine Kalibrierung notwendig.

Zur Interpolation verwendet MAc einen Algorithmus zur Fehlerquadrat-Minimierung. Hierzu wird zunächst eine Schrittweite pro Parameter s_1, s_2, s_3 und Startparameter a_0, b_0 und t_{00} angegeben. Danach wird zu jedem Startwert und zu den verschiedenen Kombinationen der Variationen $a_0 \pm s_1, b_0 \pm s_2$ und $t_{00} \pm s_3$ die Summe der Fehlerquadrate bzgl. der Eichpunkte berechnet. Als neuer Start-Parameter wird der Punkt mit dem niedrigsten Fehlerquadrat benutzt. Dies wird solange fortgeführt, bis die so ermittelten Fehlerquadrate größer sind als das der aktuellen Position. In diesem Fall wird die Schrittweite halbiert und erneut nach kleineren Fehlerquadraten gesucht. Abbruchkriterien sind dabei eine hinreichend geringe Fehlerquadrat-Summe, das Benutzen einer hohen Anzahl an Iterationen oder eine geringe Veränderung der Parameter. Sollte der zweite Fall eintreten, kann die Software mit den ermittelten Startparametern den Algorithmus erneut starten.

Im Anfangsbereich nähert sich $\vec{x}_k = (a_k, b_k, t_{0k})$ dem Zielwert $\vec{x} = (a, b, t_0)$ mit Schrittweite $\vec{s} = s_1, s_2, s_3$ kontinuierlich an, es gilt also $\|x_k - x\| - \|x_{k+1} - x\| = s$ und damit $\|x_{k+1} - x\| \leq c\|x_k - x\|$ mit $0 < c = \frac{\|x_{k+1} - x\|}{\|x_k - x\| + s} \leq 1$. Im verfeinernden Bereich halbiert der Algorithmus seine Schrittweite per Iteration, sodass für c gilt, dass es sich zwar asymptotisch der 1 annähert, allerdings kleiner 1 bleibt und damit konvergiert das Verfahren linear. Vorteile dieses Algorithmus sind dabei seine Robustheit bezüglich unterschiedlicher Startparameter verschiedener Größenordnungen und die Unabhängigkeit von der Form der zu den Parametern zugehörigen Formel, in diesem Fall die Nicht-Lineare Funktion aus Formel 2.4.4.1.

Verwendet man zur Kalibrierung hingegen die gleiche Anzahl an Kalibranten wie Freiheitsgerade, sind die Parameter eindeutig bestimmbar. Die zugehörigen Formeln werden dabei durch Umstellen von Formel 2.4.4.1 und Aufstellen eines Gleichungssystems gelöst, wobei m Masse, t Flugzeit und n Turnzahl ist:

$$m_1 = a \left(\frac{t_1 + t_0}{1 + b \cdot n_1} \right)^2 \quad (3.3.1)$$

$$m_2 = a \left(\frac{t_2 + t_0}{1 + b \cdot n_2} \right)^2 \quad (3.3.2)$$

$$m_3 = a \left(\frac{t_3 + t_0}{1 + b \cdot n_3} \right)^2 \quad (3.3.3)$$

stellt man Formel 2.4.4.1 nach t_0 um und setzt 3.3.1 und 3.3.2 gleich, erhält man:

$$t_0 = \sqrt{\frac{m_1}{a}}(1 + b \cdot n_1) - t_1 \quad (3.3.4)$$

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{m_1}{a}}(1 + b \cdot n_1) - t_1 &= \sqrt{\frac{m_2}{a}}(1 + b \cdot n_2) - t_2 \\ \Rightarrow b &= \frac{\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1} \pm t_1\sqrt{a} \mp t_2\sqrt{a}}{\sqrt{m_1}n_1 - \sqrt{m_2}n_2} \end{aligned} \quad (3.3.5)$$

Da der Term $(t + t_0)$ quadratisch eingeht, gibt es hier 2 Lösungen (beachte \pm in Formel 3.3.5), von denen allerdings nur die erste $(+t_1 - t_2)$ zu physikalisch sinnvollen Werten führt. Setzt man nun Formel 3.3.5 für $m_1|m_2$ und $m_1|m_3$ gleich, erhält man

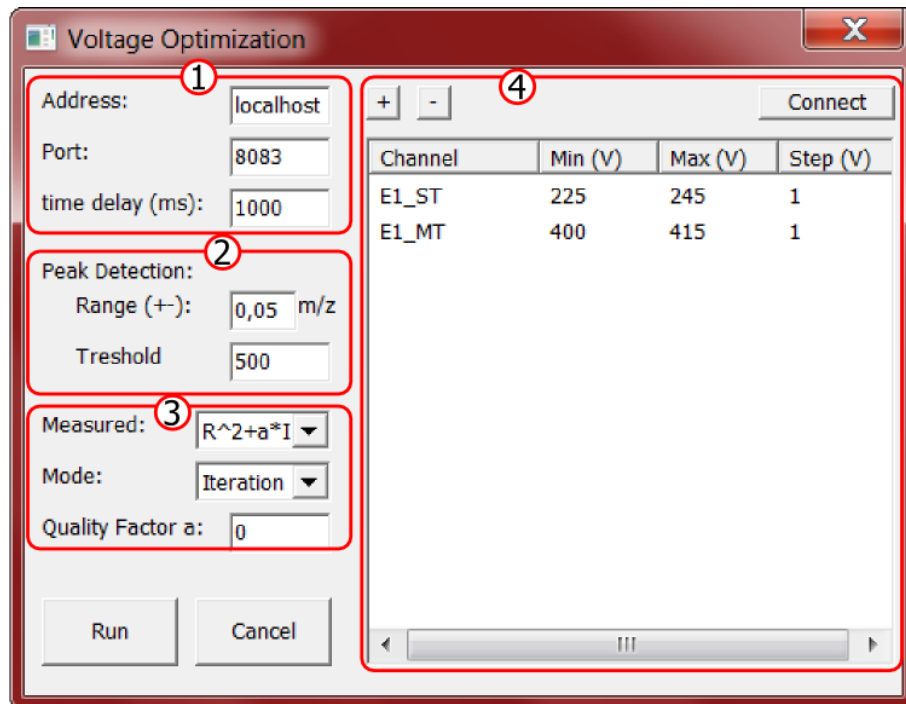
$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1} + \sqrt{a} \cdot (t_1 - t_2)}{\sqrt{m_1} \cdot n_1 - \sqrt{m_2} \cdot n_2} &= \frac{\sqrt{m_3} - \sqrt{m_1} + \sqrt{a} \cdot (t_1 - t_3)}{\sqrt{m_1} \cdot n_1 - \sqrt{m_3} \cdot n_3} \\ \Leftrightarrow \frac{\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1}}{\sqrt{m_1} \cdot n_1 - \sqrt{m_2} \cdot n_2} - \frac{\sqrt{m_3} - \sqrt{m_1}}{\sqrt{m_1} \cdot n_1 - \sqrt{m_3} \cdot n_3} &= \sqrt{a} \cdot \left(\frac{t_1 - t_3}{\sqrt{m_1} \cdot n_1 - \sqrt{m_3} \cdot n_3} - \frac{t_1 - t_2}{\sqrt{m_1} \cdot n_1 - \sqrt{m_2} \cdot n_2} \right) \\ \Leftrightarrow a &= \left(\frac{\frac{\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1}}{\sqrt{m_1} \cdot n_1 - \sqrt{m_2} \cdot n_2} - \frac{\sqrt{m_3} - \sqrt{m_1}}{\sqrt{m_1} \cdot n_1 - \sqrt{m_3} \cdot n_3}}{\frac{t_1 - t_3}{\sqrt{m_1} \cdot n_1 - \sqrt{m_3} \cdot n_3} - \frac{t_1 - t_2}{\sqrt{m_1} \cdot n_1 - \sqrt{m_2} \cdot n_2}} \right)^2 \end{aligned} \quad (3.3.6)$$

Mit 3 Kalibranten $(t_i|n_i|m_i)$ lässt sich nun mit Formel 3.3.6 a berechnen, mit diesem in Formel 3.3.5 dann b und über Formel 3.3.4 dann schlussendlich t_0 .

Beim Start des Kalibrations-Dialoges erkennt MAc automatisch alle derzeit markierten Peaks (automatisch über „Peak-Detection“ oder manuell per Hand) und listet diese beim Öffnen des Kalibrations-Fensters auf. Hier können dann Massen- und Turn-Werte angepasst und über die „Calibrate“-Schaltfläche erneut interpoliert werden. Dabei werden nur ausgewählte Peaks interpoliert. Nach der Interpolation wird die Liste aktualisiert und auch nicht ausgewählte Peaks mit der neuen Masse geführt.

Die Felder a , t_0 und b zeigen die aktuellen Kalibrationswerte gemäß Formel 2.4.4.1. Führt man erneut eine Interpolation aus, fungieren die hier eingegebenen Werte als Start-Parameter. Außerdem lässt sich hier die Turnzahl des aktuell angezeigten Massenspektrums angeben. Über „Set“ wird danach die Massen-Skala und der Peaklisten-Inhalt neu berechnet.

Wie in Kapitel 3.2 bereits angesprochen, kann die Kalibration auch auf die realen Startzeiten des Aufbaus zugreifen, welche im Fenster „Starttime“ berechnet werden kann. Dabei stehen alle TTL-Steuerungs-Parameter zur Verfügung, welche über eine als Freitext eingebbare Formel verrechnet werden. Die Schaltfläche „Calc“ übernimmt den Wert dann als zusätzliche, konstante t_0 -Komponente. Hierdurch lässt



- ① Verbindungseinstellungen und Wartezeit zwischen den einzelnen Messungen (z.B. für Einschwingvorgänge)
- ② Parameter zur Peakidentifikation. Range bezeichnet Suchfeld um den Median oberhalb Threshold
- ③ Optimierungs-Parameter. "Measured" bezeichnet die Güte-Bestimmung, "Mode" gibt die Optimierungsart an
- ④ Kanal-Einstellungen. Über +/- werden weitere Kanäle hinzugefügt/entfernt. Connect ruft die Verfügbaren Kanäle ab. Die Kanäle werden zwischen dem angegebenen Minimum und Maximum mit Schrittweite "Step" variiert.

Abbildung 16: MAc Interface zur Kontrolle der Spannungs-Optimierung. Im oberen Teil links können Verbindungsoptionen eingestellt werden. Darunter sind Parameter zur Bestimmung der Peakposition und Erkennung der Messungsgüte. Im Rechten Teil können Spannungsbereiche und Schrittweiten für beliebig viele Spannungs-Kanäle eingestellt werden.

sich die Bestimmung des Parameters beträchtlich verfeinern und ggf. t_0 bei geeignetem Aufbau aus der Gleichung eliminieren.

3.4 SPANNUNGS-OPTIMIERUNG

In den meisten Experimenten ist das Optimieren der einstellbaren Parameter notwendig, um eine optimale Messung zu garantieren. Während optimale Parameter simuliert werden können, weichen Parameter in Experimenten meist z.B. aufgrund von Einschwingzeiten an Elektroden oder Abweichender Geometrie von den Simu-

lationen ab. Um eine optimale Parameter-Kombination zu finden, werden mögliche Kandidaten anhand von Probe-Messungen in ihrer Güte bewertet und verglichen.

Während das manuelle Testen der Parameter-Kombinationen, Aufnehmen und Auswerten der Probe-Messung und erneute Testen mit geänderten Parametern viel Zeit in Anspruch nimmt, kann die MAc-Spannungs-Optimierung in Verbindung mit der Software VoltageController[Lot14] diesen Vorgang automatisieren. MAc benutzt dabei das TCP-Protokoll [Pos81] um von VoltageController die aktuell am Gerät erkannten und einstellbaren Spannungen zu erhalten und im Optimierungsverlauf die zu setzenden Spannungen zu senden. Im konkreten Fall konnten damit in 20 min 400 Spannungs-Kombinationen zweier Spannungskanäle untersucht werden (siehe auch Kapitel 5.2).

Zu Beginn der Messung müssen die Verbindungsdaten zur VoltageController-Software[Lot14] sowie die Wartezeit (time delay), welche man dem Neu-Setzen der Spannungen zur Verfügung stellt, eingegeben werden (Abbildung 16). Die externe Software übernimmt dabei die Kommunikation mit den Elektroden innerhalb des Messaufbaus, während MAc die externe Software automatisiert bedient. Der derzeit einzige Modus „Iteration“ rastert dabei die ausgewählten Spannungs-Kanäle in angegebenem Rahmen und Schrittweite in allen Kombinationen durch, wobei zu jedem aufgenommenen Spektrum tabellarisch ein Güte-Parameter notiert wird.

Hierzu wird zunächst, nach Einstellen der Spannungs-Kanäle und Aufnehmen der Messung, der Wert der Signalschwelle vom Spektrum abgezogen (mit 0 als untere Grenze), der Median des neuen Spektrums bestimmt, im Bereich um den Median \pm Range ein neuer Median berechnet und, vorausgesetzt es befindet sich ein Peak im zuvor ausgewählten Bereich, die Halbwertsbreite des Peaks gemessen. Die Auflösung kann dann über $R = \frac{Median}{2 \cdot FWHM}$ (Zeitskala) bestimmt werden. Allgemeine messungsbeeinflussende Parameter wie Massenbereich, Akkumulationen und ADC-Einstellungen können dabei im „Parameter“-Dialog vorgenommen werden.

Die somit ermittelten Werte werden in einer Ascii-Datei tabellarisch erfasst und können in anderen Programmen ausgewertet werden. Ebenso kann die aufgenommene Messung als .tof-Datei abgespeichert und der Analyse-Teil im Lese-Modus bei Bedarf später erneut mit anderen Parametern ausgeführt werden.

3.5 ERWEITERUNG DES DYNAMIKBEREICHES ÜBER KOMBINATION VON ADC UND TDC

Wie bereits im Einführungs-Kapitel 2.5.1 und 2.5.2 geschrieben, bringt das beschränken der Benutzung auf eine Art von Digital-Konverter gewisse Einschränkungen mit sich. Während der ADC große Datenmengen und hohe Signalstärken gut darstellen kann, gehen kleine Signale auch bei langen Messzeiten im Rauschpegel unter. Diese kann ein TDC hingegen wesentlich besser darstellen, wobei er jedoch

Signale unabhängig ihrer Stärke behandelt und bei hohen Datenmengen in die erweiternde Totzeit verfällt.

Um also den Dynamikbereich sowohl Peaks mit kleiner als auch mit großer Statistik umfassen zu lassen, liegt die gemeinsame Verwendung beider Digital-Konverter in einer Messung nahe. Während dies von der Hardware-Seite aus etwa über ein Aufteilen des Detektor-Signals einfach zu erreichen ist, liegt die Problematik darin, die Messdaten in einheitlicher Form vorliegen zu haben, um Analyse- und Export-Schritte konsistent zu halten. Hierzu unterstützt MAc Auslesen und Steuern mehrerer Digital-Konverter, von denen in dieser Thesis vorwiegend der ADC „FastFlight2“[Sig] und der TDC „Ortec 9353“[Ort] verwendet wird.

Die Software realisiert dies dabei über in mehreren Schnittstellen-Dateien einheitlichen Befehlen, die jeweils die entsprechende Hardware ansteuern. Je nach gewünschter Hardware wird dann die entsprechende Schnittstellendatei eingebunden und eine Anwendungs-Software für diese Hardware compiliert. Als Resultat erhält man für jede Hardware eine angepasste Anwendung mit entsprechender Bezeichnung, sonst jedoch identischem Aufbau und Funktionsumfang.

3.6 DRIFTKORREKTUR

Ändern sich die Arbeitsbedingungen des Massenspektrometers, etwa durch sich ändernde elektrische Felder oder Temperaturschwankungen, kann sich die Kalibration der Massenskala auch während einer Messung ändern. Dies äußert sich in sich verändernden Flugzeiten der Ionen. Akkumuliert man nun die solche Spektren, macht sich dieser Effekt in einer Verbreiterung des Peaks und somit einer deutlichen Verschlechterung des Auflösungsvermögens bemerkbar.

Um diesem Problem entgegenzuwirken, besitzt die MAc-Software eine Driftkorrektur-Funktion (Abbildung 17). Ziel dieser Funktion ist es, anhand eines Kalibranten die Kalibration zeitabhängig zu gestalten, sodass der Drift-Effekt ausgeglichen wird.

Hierzu wird ein aufgenommenes Spektrum zunächst kalibriert, sodass in Formel 2.4.4.1 a und t_0 stimmen. Da a nur Abhängig von angelegten Spannungen und Feldstärken ist und t_0 die Signal-Laufzeit in der Elektronik bezeichnet, werden diese Parameter über die Driftkorrektur konstant gehalten. B hingegen wird angepasst, da der Drifteffekt auf Veränderungen der Fluglänge im Analysator während der Reflexion zurückzuführen ist und b das Verhältnis aus dieser Strecke zu der Gesamtlänge des Analysators bezeichnet. Dabei wird b so angepasst, dass der Kalibranten im Massenspektrum an konstanter Position gehalten wird. Danach werden Spektren-Areale ausgewählt, welche jene Spektren bezeichnen, in denen ein Kalibrant vorhanden ist und b erneut berechnet werden soll. Die Spektren innerhalb jedes Areals werden in Blöcken mit festsetzbarer Anzahl an Spektren zusammengefasst und innerhalb dieser summiert, um dort die Flugzeit des Kalibranten zu bestimmen. Hierfür wird in einem Interval um die Position des zuletzt gefundenen Kalibranten ein Median

Sums up # of spectra, detects SP within range around last SP and uses a and t0 to calculate b which gets recorded.

Range SP Detection: 0,005

Start Peak: 101,109309

Block-Size (summed): 25

min Block-Size: 0

a: 1

t0: 0

Calib. mass: 132,9

threshold: 0

☐ Use new b

RUN CLOSE

Load + -

Start MS	Stop MS	MS/block
400	662	10,48
1311	1335	0,96
1896	1917	0,84
2762	2790	1,12
3137	3158	0,84
3746	3837	3,64
4016	4041	1

Abbildung 17: MAC Interface zur Driftkorrektur. Im rechten Teil können Bereiche in der aktuellen Messung ausgewählt werden, in denen ein Kalibrant vorhanden ist. Hierzu gibt die MAC-Software an, wie häufig die angegebenen Bereiche einen Block von Spektren beinhalten. Innerhalb eines Blockes werden Spektren summiert und in einem Bereich nach dem Kalibranten gesucht, um in Formel 2.4.4.1 b neu zu bestimmen. Hierzu werden die Parameter auf der linken Seite benutzt. Ist die Korrektur abgeschlossen, kann mit „Use new b“ das jeweils korrigierte b in den Spektren benutzt und die Spektren exportiert werden. Über die Load-Schaltfläche oben rechts lassen sich Korrektur-Dateien, die beim Klick auf „Run“ angelegt werden, wieder laden.

oberhalb einer Signalschwelle bestimmt. Unter Angabe der Masse kann somit unter Umstellung von Formel 2.4.4.1 b neu berechnet werden:

$$b = \frac{-m \cdot N + \sqrt{a \cdot m \cdot N^2 \cdot (t - t_0)^2}}{m \cdot N^2}$$

Da b quadratisch eingeht, ist i.d.R. eine zweite Lösung der Gleichung möglich, welche allerdings nicht auf das Verhältnis von Turn-Strecke zu Analysator-Strecke zurück führt. Das so neu berechnete b wird zeitlich in der Mitte des betreffenden Blockes als Stützstelle gesetzt und b-Werte zwischen diesen Stützstellen linear dazu interpoliert. Diese Werte werden zusammen mit statistisch relevanten Daten (z.B. Intensität pro Block, erkannter Zeitwert, korrigierter Massenwert) in einer Ascii-Datei gespeichert und können von dort wieder geladen werden. Wie genau der jeweilige b-Wert in der Datei dabei berechnet wurde, impliziert der dort notierte Modus. Dieser entspricht „Start“ bis zur ersten Stützstelle, wobei hier b konstant den Wert der ersten Stützstelle hat. Nach der letzten Stützstelle wird der letzte b-Wert konstant weiterverwendet und Modus entspricht „End“. Innerhalb der Blöcke wird die Block-Nummer und die ID des Spektrums der Stützstelle angegeben (z.B. „2-456“). Zwischen Arealen

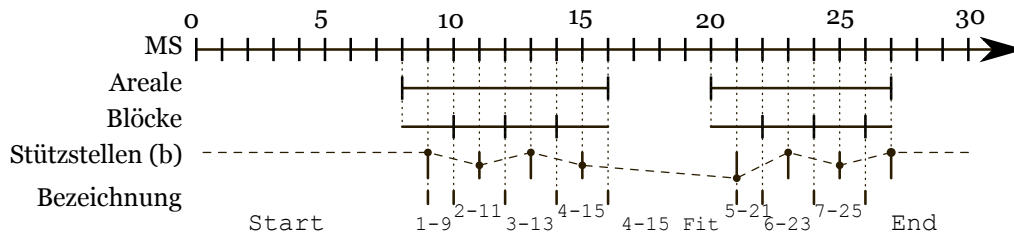


Abbildung 18: Schema zu den Bezeichnungen *Areal*, *Block*, *Stützstelle*, *linearer Fit* und *Modus* für die Driftkorrektur. Dargestellt sind 2 Areale von 8-16 und 20-27. Die Block-Größe wurde hier auf 2 gewählt.

wird der Modus-Wert des letzten Blockes benutzt und „Fit“ angefügt (z.B. „2-456 Fit“). Abbildung 18 dient dabei zur Verdeutlichung. Diese Form des Datenformats dient zur Nachvollziehbarkeit der Software-Vorgänge und zur Kompatibilität mit anderer Software.

Falls das Areal nicht zu der ausgewählten Blockgröße passt, wird die letzte Blockgröße entsprechend verringert und die Stützstellenposition korrigiert. Dieses Vorgehensweise dient, zusammen mit der Positionsbestimmung mithilfe des Medians, der Stabilität des Algorithmus. Verwendet man unvollständige Stützstellen nicht, könnten z.B. zu klein gewählte Areale ignoriert werden. Würde man über mehrere Areale hinweg mitteln, könnte sich der Wert in der dazwischen verstrichenen Messzeit stark geändert haben. Dieses Problem tritt ebenfalls auf, wenn man, anstatt Spektren-Blockgrößen zu verwenden, solange summieren würde, bis eine Zielintensität erreicht wäre. Der Median wird dem Mean bzw. CMS vorgezogen, um Peak-Ausreißer im Spektrum zu ignorieren. Daraus ergibt sich allerdings wiederum das Problem, dass die Auflösung der Position-Bestimmung des Kalibranten im Block-Summen-Spektrum maximal der Bin-Breite der Spektren entspricht.

Nach erfolgreicher Driftkorrektur liegt die angepasste Variable in der bereits beschriebenen Form in einer Ascii Datei und in einer internen Liste des Programmes vor. Letztere kann dazu benutzt werden, Einzel- und Summenspektren in korrigierter Form zu betrachten oder die korrigierten Daten über Export-Funktionen als Histogramm-Datei oder als Signal-Listendatei in anderen Programmen weiter zu verwenden. Während die Histogramm-Datei eine einfache Betrachtung und Weiterverarbeitung ermöglicht, kann es aufgrund der vom Programm durchgeführten neuen Einteilung in Bins zu leichten Artefakten kommen. Die Signal-Listen-Datei hingegen führt die Zeitstempel und Signalstärke aller Signale auf, ohne erneut zu binnern, was allerdings in größeren Datenmengen resultiert.

4 AUFBAU

4.1 AMBIPROBE MR-TOF-MS

Im Rahmen des Loewe-Programmes¹ AmbiProbe [Spe08] wurde in der JLU Gießen im 2. physikalischen Institut ein neuartiges mobiles Multirefleksions-Flugzeitmassenspektrometer (MR-TOF-MS) entwickelt (schematisch dargestellt in Abbildung 19). Mit dem Designziel eines Auflösungsvermögens von 100 000 und einer Massengenauigkeit unter 1 ppm, ist das in einen mobilen, etwa 0,8 m³ großen Metallrahmen eingespannte Gerät dabei ideal für den Einsatz in Verfahren der Bioanalytik (z.B. de-novo Peptidsequenzierung) [PDJ⁺09].

Um in-situ Analysen durchführen zu können, ist der Einlass von Analyten unter atmosphärischem Druck möglich, welche aus einem kontinuierlichen Strahl zunächst in Paketen akkumuliert und anschließend analysiert werden können. Die somit gewonnene generelle Effizienz von 100% und die hohe Repetitionsrate von 1 kHz lassen somit auch zeitliche Probenänderungen großer Biomoleküle von bis zu 1000 u direkt erfassen [Lip12].

Im Einlasssystem werden ionisierte Proben zunächst über eine Kapillare in den ersten Druckbereiches von etwa 1 mbar des Ambiprobe MR-TOF-MS' geleitet. Die folgende elektrostatische Linse fokussiert die ionisierten Proben danach auf einen Skimmer, welcher neutrale Proben-Anteile abschirmt und den Druck weiter auf etwa 10⁻² mbar absenkt.

Danach gelangen die Proben in den Radiofrequenz-Quadrupol und zum Fallensystem. Dieses fängt den kontinuierlichen Ionenstrom ein und akkumuliert ihn zu Paketen. Hierzu gelangen die Ionen zunächst durch eine Doppelblende in einen Massenfilter-Quadrupol bei 10⁻⁴ mbar, der von zwei Brubaker-Linsen umgeben ist, um Ionenverluste zu vermeiden. Im Anschluss fliegen sie durch eine Einzelblende durch einen Kühler-RFQ, in welchem Helium oder Stickstoff bei 10⁻² mbar als Kühlgas eingesetzt wird, zur Vorfalle. Diese schirmt das Potential der Hauptfalle ab und hält die Proben bis zu deren Eintritt räumlich nahe der Hauptfalle [Lip12].

Die Falle (Abbildung 20) selbst besteht aus einem kurzen RFQ (Radio-Frequency Quadrupole) mit Blenden davor und dahinter, welche die ionisierten Proben durch eine Potentialmulde räumlich konzentrieren, während der RFQ samt Kühlgas den mittleren Phasenraum weiter verkleinert, um so die in Kapitel 2.4.3 angesprochene Ungenauigkeit der Startposition zu verringern und somit das Auflösungsvermögen weiter zu erhöhen. Diese so gebildeten Pakete können nun durch Anlegen der Extraktionsspannung in den Analysator eingeschossen und mit einer Frequenz von bis zu 1 kHz neu gebildet werden [Lip12].

¹Landes-Offensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz

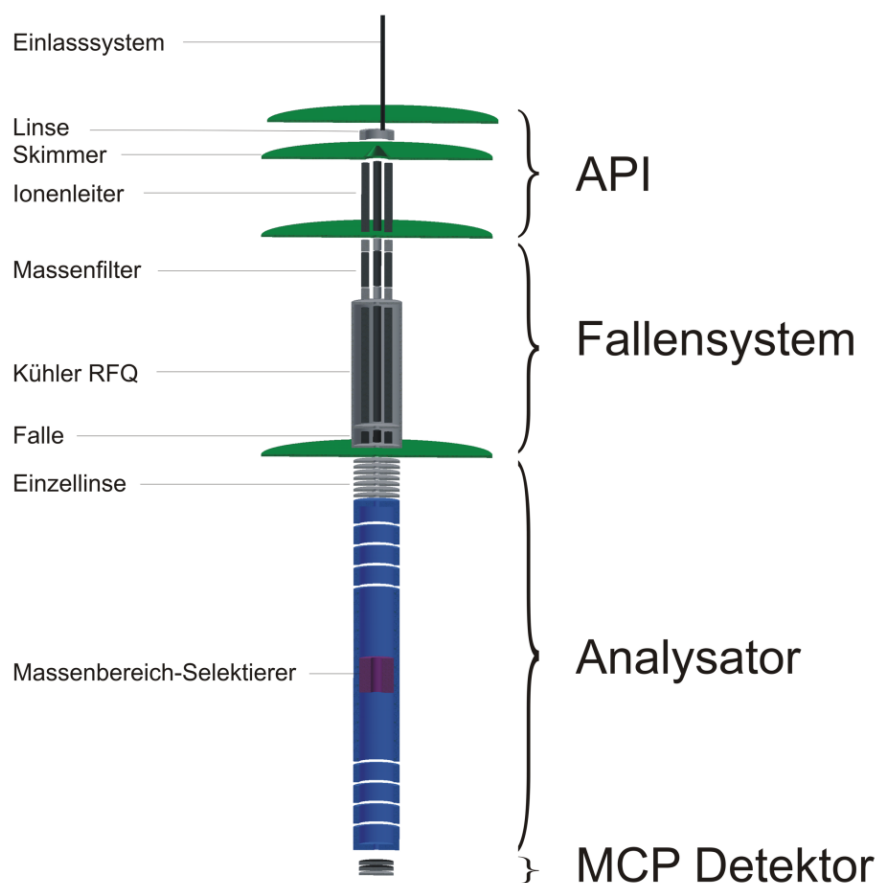


Abbildung 19: Schematischer Aufbau des mobilen Multirefleksions-Massenspektrometers. Grün markiert sind dabei die Grenzen der Druckbereiche. Quelle: [L⁺10]

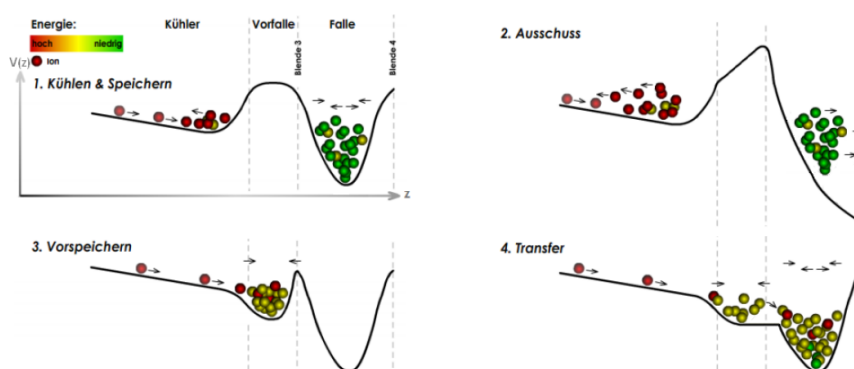


Abbildung 20: Schema der zeitlichen Abfolge des Fallen und Vorfällenprozesses im Ambient-Pressure MR-TOF-MS. Quelle: [Woh10].

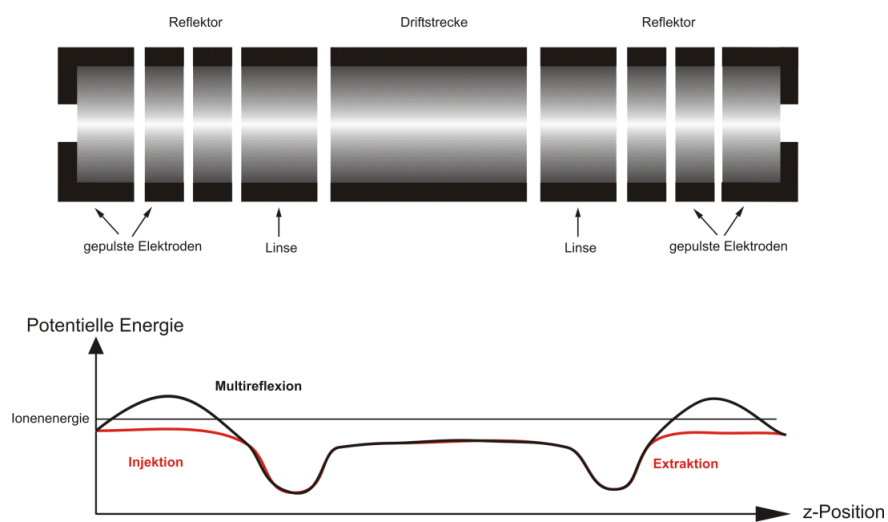


Abbildung 21: Aufbau-Schema des Analysatorquerschnittes (oben) und Potentialverteilung während Reflexion, Injektion und Extraktion an den Elektroden (unten) [Lip12].

Der Analysator selbst besteht aus 9 zylindrischen Elektroden in einem Vakuum von wenigen 10^{-7} mbar. Ausgenommen bei der Injektion bzw. Extraktion bilden die ersten beiden und die letzten beiden Elektroden über ein Potential, welches höher liegt als das Niveau der Ionenenergie, Reflektoren, die die Ionen zwischen diesen Elektroden hin und her fliegen lassen. Zur Injektion wird das Potential der vorderen bzw. zur Extraktion der hinteren Elektroden kurzzeitig unterhalb dieses Niveaus gesetzt, um für die Ionen durchgängig zu werden. Die zur Mitte hin nächsten Elektroden dienen als ionenoptische Linsen zwecks Fokussierung, während sich in der Mitte die Driftstrecke befindet. In der Mitte der Driftstrecke gibt es außerdem einen Massenbereich-Selektierer, der, gepulst betrieben, bei Bedarf Ionen auf Elektroden lenken kann, um Überlagerungen von Ionen unterschiedlicher Masse und Turnzahl im Zeitspektrum zu vermeiden [Lip12]. Die Optimierung der Spannung an den äußersten Elektroden mithilfe der MAC-Software innerhalb einer Koffein-Messung ist in Kapitel 5.2 Bestandteil dieser Arbeit.

Nach Extraktion aus dem Analysator treffen die Ionen auf den Detektor, der aus zwei Mikrokanalplatten in Chevron-Anordnung[Wiz79] mit nachgeschalteter Anode besteht. Das so verstärkte Signal (Einzelion entspricht einigen mV), wird zuletzt je nach Bedarf an einen Oszilloskop, einen ADC und/oder einen TDC mit Diskriminator geleitet und in den letzten beiden Fällen am Computer z.B. mit der MAC-Software ausgewertet.

4.2 FRS ION CATCHER

Um auch exotische Nuklide außerhalb des Tals der Stabilität untersuchen zu können, müssen diese kurzlebigen Nuklide zunächst über Kernreaktionen erzeugt und danach effizient separiert werden. Hierzu wurden an der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) relativistische Teilchen, z.B. über Fragmentierung oder Spaltung erzeugt, separiert und soweit abgebremst, sodass sie in niederenergetischen Experimenten untersucht werden konnten. Dies wurde unter anderem dadurch erreicht, dass ein System aus Fragmentseparator in Verbindung mit einer kryogenen Stoppzelle eingesetzt wurde (Abbildung 22).

Dabei gelangen die über Fragmentierung erzeugten Ionen zunächst in den Fragmentseparator FRS. Dieser besteht aus 4 Gruppen aus je zwei Sextupolen und einem Dipolelement dazwischen. Der erste Sextupol bewirkt eine optimale Ausleuchtung der Dipolelemente, welche die Ionen über ein Magnetfeld um etwa 30° ablenken. Um den genauen Ablenkradius zu erhalten, setzt man die auf bewegte Ladungen im Magnetfeld wirkende Lorentzkraft mit der Zentrifugalkraft gleich und erhält eine direkte Abhängigkeit zu dem Impuls-zu-Ladung-Verhältnis $\frac{p}{q}$:

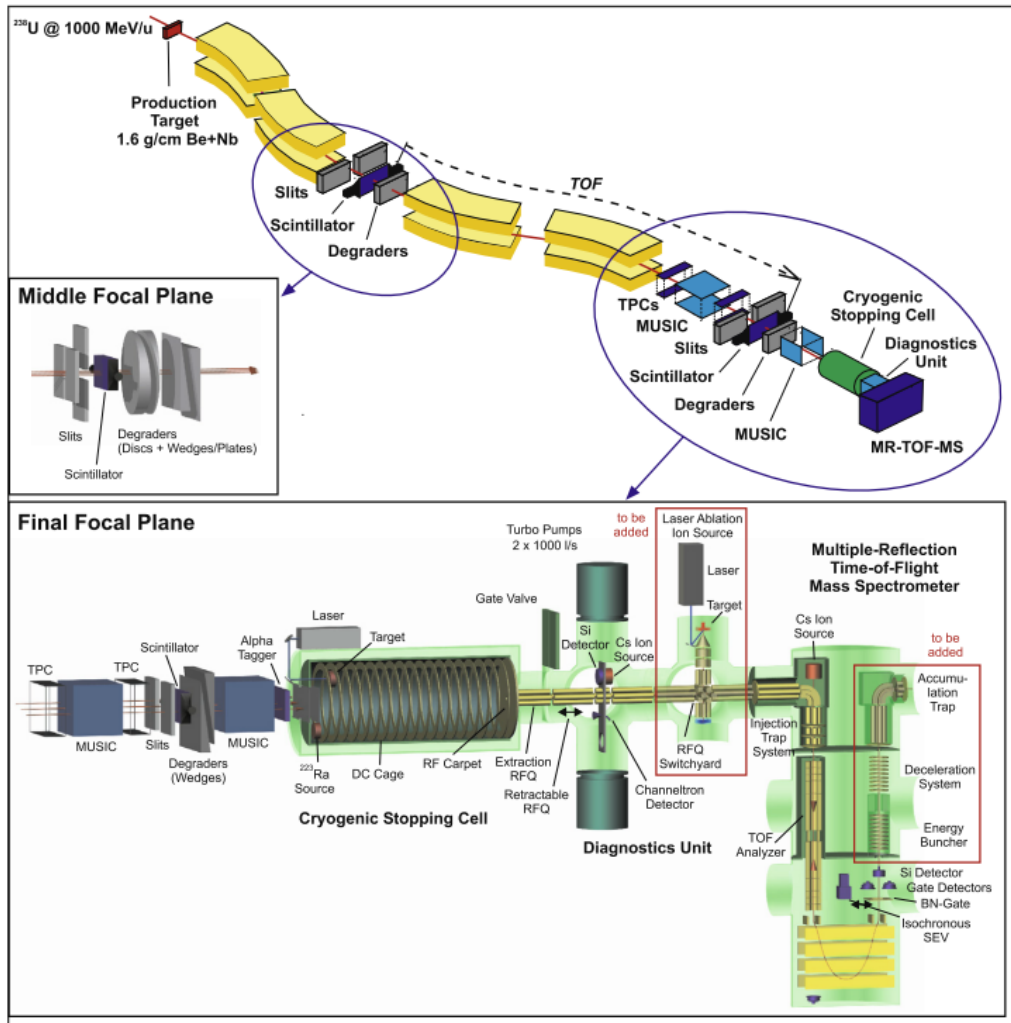


Abbildung 22: Schematischer Aufbau des FRS Ion Catchers an der GSI. In der Aufsicht des oberen Teils lässt sich die Anordnung der Dipol-Sextupol-Gruppen (gelb markiert) und Abbremsselemente gut erkennen. Links mittig ist dabei die Anordnung der Abbremsselemente schematisiert. Der untere Teil zeigt den Längsschnitt des Ion Catchers und MR-TOF-MS. Quelle: [PDP⁺13].

$$\begin{aligned}
F_{zentr} &\stackrel{!}{=} F_{Lor} \\
\Leftrightarrow m \cdot \frac{v^2}{r} &= q \cdot v \cdot B \\
\Leftrightarrow r &= \frac{m \cdot v}{q \cdot B} = \frac{p}{q \cdot B}
\end{aligned}$$

Der Sextupol hinter dem Dipolelement hingegen bewirkt eine Fokussierung der abgelenkten Ionen in den Brennebenen zwischen den Dipol-Sextupol-Gruppen. Nachdem die ersten beiden Dipol-Sextupol-Gruppen die Ionen entsprechend $\frac{p}{q}$ separiert und in die zweite Brennebene fokussiert haben, erreichen die Ionen Abbrems-elemente aus Aluminium. Diese Elemente bremsen die Ionen in Abhängigkeit zur Kernladungszahl ab, sodass in Kombination mit der $\frac{p}{q}$ -Separierung nun nach Nukliden separiert wird. Hierbei bestehen die Abbrems-Elemente aus zwei gegenläufig drehenden Aluminium-Scheiben mit keilförmigen Querschnitt, sowie verschiebbaren Aluminium-Keilen. Je nach Anordnung kann hiermit der achromatische Effekt zwecks Separierung verstärkt werden oder, als monoenergetischer Abbrems-er, die Reichweitendispersion verringert werden.

Die nun folgenden beiden Dipol-Sextupol-Gruppen hingegen gleichen die Impulsdispersion der ersten beiden Gruppen aus, sodass der in der 4. Brennebene ankommende Strahl achromatisch, die Position und Winkelverteilung also in erster Näherung unabhängig von der Anfangsgeschwindigkeit und -richtung der Ionen ist [G⁺92].

Bevor die Ionen jedoch in die Stoppzelle gelangen, wird ihre Zusammensetzung analysiert. Dazu durchfliegen sie zunächst Spurendriftkammern (TPC) zwecks Bestimmung der magnetische Steifigkeit, MUSIC-Elemente (multiple sampling ionization chamber) zwecks Bestimmung der Energiedeposition, und einen Szintillator. Ein weiterer Szintillator zwecks Flugzeitmessung wurde nahe der Aluminium-Abbrems-elemente zwischen der 2. und 3. Dipolgruppe eingesetzt. Neben der Flugzeit können somit auch magnetische Steifigkeit und Energiedeposition analysiert werden, um Ionen individuell identifizieren zu können

Im nächsten Schritt gelangen die Ionen in die kryogene Stoppzelle, welche in eine äußere und eine innere Kammer unterteilt ist. Während in der äußeren Kammer ein isolierendes Vakuum vorherrscht, ist die innere Kammer mit kryogenem Helium (etwa 70 K-80 K) gefüllt. Die durch dieses Gas in der Stoppzelle aufgehaltenen Ionen werden mithilfe entlang der Kammer angebrachten Ringelektroden unter Gleichspannung zum Extraktionspunkt der Stoppzelle geleitet. Bei einem Gasdruck von etwa 100 mbar wird hier ein Strom von 3 kV angelegt, um die Ionen möglichst schnell zu extrahieren. Die sich nun anschließenden Radiofrequenzquadrupole (RFQ) kühlen die hier mit einigen eV eintreffenden Ionen, während das Vakuum differentiell auf 10^{-2} mbar verringert wird, um die RFQ-Effizienz zu erhöhen.

Bevor die Ionen schließlich zum MR-TOF-MS kommen, gelangen sie zuvor noch durch eine Diagnoseeinheit, in der wahlweise ein Siliziumdetektor, ein Channeltron-Detektor oder zu Diagnosezwecken eine Cs-Quelle benutzt werden können. Über den Siliziumdetektor kann von den dort gesammelten Ionen emittierte Alpha-Strahlung über den Siliziumdetektor untersucht werden um radioaktive Nuklide zu identifizieren. Der Channeltron-Detektor hingegen eignet sich besonders gut für das Zählen einzelner Ionen im niedrigen Druckbereich (0,05 mbar).

Das MR-TOF-MS selbst kann als Breitbandmassenspektrometer gleichzeitig Art und Häufigkeit ankommender Ionen hochauflösend bestimmen. Dazu werden die Ionen zunächst über mehrere RFQs zu einem 3-stufigen Fallensystem geleitet, welches die Ionen zusätzlich kühlt und zu Paketen akkumuliert. Der darauf folgende Analysator besitzt am Anfang und Ende je einen elektrostatischen Reflektor, mit dem das Auflösungsvermögen über die Anzahl der Umläufe der Ionen festgelegt werden kann. Anschließend treffen die Ionen entweder auf einen isochronen Sekundärelektronenvervielfacher zwecks Flugzeitmessung oder ein Gatter nach Bradbury-Nielsen, welches irrelevante Ionen detektiert und absorbiert während relevante Ionen zwecks Erzeugung eines isobarenreinen Strahls, transmittiert werden. In Offline-Messungen konnte hiermit ein Auflösungsvermögen von 600 000 bei einer Transmissionsrate von 50% erreicht werden [PDP⁺13].

5 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

5.1 MULTITURN-KALIBRIERUNG

Um das in Kapitel 3.3 beschriebene Verfahren der Multiturn-Kalibrierung zu demonstrieren, wurde am GSI MR-TOF-MS mit dem Ortec TDC 9353 eine Messung verschiedener Xenon-Isotope und SF₆-Fragmente über Variation der Turnzahlen durchgeführt.

Hierfür wurden zunächst die Flugzeiten der signifikanten Peaks notiert und tabellarisch mit den verschiedenen möglichen Turnzahlen in Massen umgerechnet. Die hierbei angegebenen Werte wurden auf ca. 5 signifikante Stellen abgeschätzt, indem die gemessenen Zeiten einer ¹³³Cs Messung verwendet wurden, um die Eichparameter a und b abzuschätzen. Da t_0 im Vergleich zu t sehr klein ist ($\sim 1,5\%$), wurde es in der Abschätzung vernachlässigt. Mit

$$m(^{133}\text{Cs}) = a \cdot (t_{Cs} + n \cdot t_{1nCs} + t_{delayCs})^2,$$

wobei t_{Cs} die Flugzeit des ¹³³Cs, t_{1nCs} die von ¹³³Cs für einen Umlauf benötigte Flugzeit und $t_{delayCs}$ die ¹³³Cs-Extraktionszeit bezeichnet, folgt

$$a = \frac{m(^{133}\text{Cs})}{(t_{Cs} + n \cdot t_{1nCs} + t_{delayCs})^2}.$$

setzt man dieses turnabhängige a nun ein, erhält man die unten angewendete Formel:

$$m = m(^{133}\text{Cs}) \cdot \left(\frac{(t + t_{delay})}{t_{delayCs} + n \cdot t_{1nCs} + t_{Cs}} \right)^2$$

Dabei ist t die in der zu untersuchenden Messung ermittelte Flugzeit und n die vermutete Turnzahl. Mithilfe dieser Tabelle und einer Liste an in der Messung möglicherweise auftretenden Massen, konnten nun die möglichen Kandidaten der Peaks weiter eingeschränkt werden. Da die benutzte Formel den Parameter t_0 vernachlässigt, welcher quadratisch in der Formel eingeht, sollte die Formel nicht wesentlich ungenauer als $(1,5\%)^2 \cdot 140 \text{ u} \approx 0,034 \text{ u}$ sein. Daher lassen sich hier Massen mit mehr als 0,03 u Abweichung von deren Literaturwerten ausschließen. Die verbleibenden Massen sind in folgender Tabelle rot gekennzeichnet:

Zeit (µs) \ Turn	126	127	128	129	130	131	132
32,1280769	135,04	132,94	130,89	128,89	126,93	125,02	123,15
32,4642400	135,06	132,96	130,91	128,91	126,95	125,04	123,17
49,4986863	136,07	133,96	131,89	129,87	127,90	125,97	124,09
49,3071469	136,06	133,95	131,88	129,86	127,89	125,96	124,08
46,5327600	135,89	133,78	131,72	129,70	127,74	125,81	123,93

Um von den bis zu 3 Kandidaten pro Peak den richtigen ermitteln zu können, wurde das Isotopenverhältnis der vermuteten Kandidaten mit dem Verhältnis der Flächen

der betroffenen Peaks verglichen. Dadurch wurden die 3 prominentesten Peaks identifiziert und konnten zur Kalibration verwendet werden:

Zeit(μ s)	Turn	Masse (u)	Nuklid
32,1280769	128	130.9045353	^{131}Xe
32,4642400	130	126.9635382	SF5
49,4986863	128	131.9036063	^{132}Xe

Zu den Flugzeiten kam dabei noch der Startzeitpunkt der Extraktion:

$$t_{\text{delay}} = 4528,83 \mu\text{s}.$$

Über die Kalibrierfunktion in MAc wurden mit diesen Werten die Kalibrationsparameter

$$a = 0,069\,024\,732\,811\,656\,2 \frac{\text{u}}{\mu\text{s}^2}$$

$$b = 0,810\,325\,958\,994$$

$$t_0 = -0,469\,466\,666\,898 \mu\text{s}$$

berechnet. Die übrigen beiden Peaks konnten damit mithilfe der MAc-Anzeigefunktion verschiedener Turnzahlen (siehe Abbildungen 23, 24 und 25 mit den markierten prominenten Peaks der jeweilig zugehörigen Turnzahl) als folgende Massen identifiziert werden:

Zeit (μ s)	Turn	Masse MAc (u)	Masse Lit (u)	$\frac{\text{Lit}-\text{MAc}}{\text{Lit}}$	Nuklid
49,3071469	130	127,9029259	127,9029822	$4,40 \cdot 10^{-07}$	^{128}Xe
46,5327600	126	135,906564	135,9066657	$7,48 \cdot 10^{-07}$	^{136}Xe

An diesen Ergebnissen lässt sich also gut erkennen, dass die Multiturn-Kalibration des Programmes MAc gut funktioniert und die nichtlineare Gleichung 2.4.4.1 auch mit Kalibranten mit unterschiedlichen Turnzahlen geeignet kalibrieren und somit kalibrierte Spektren anzeigen kann.

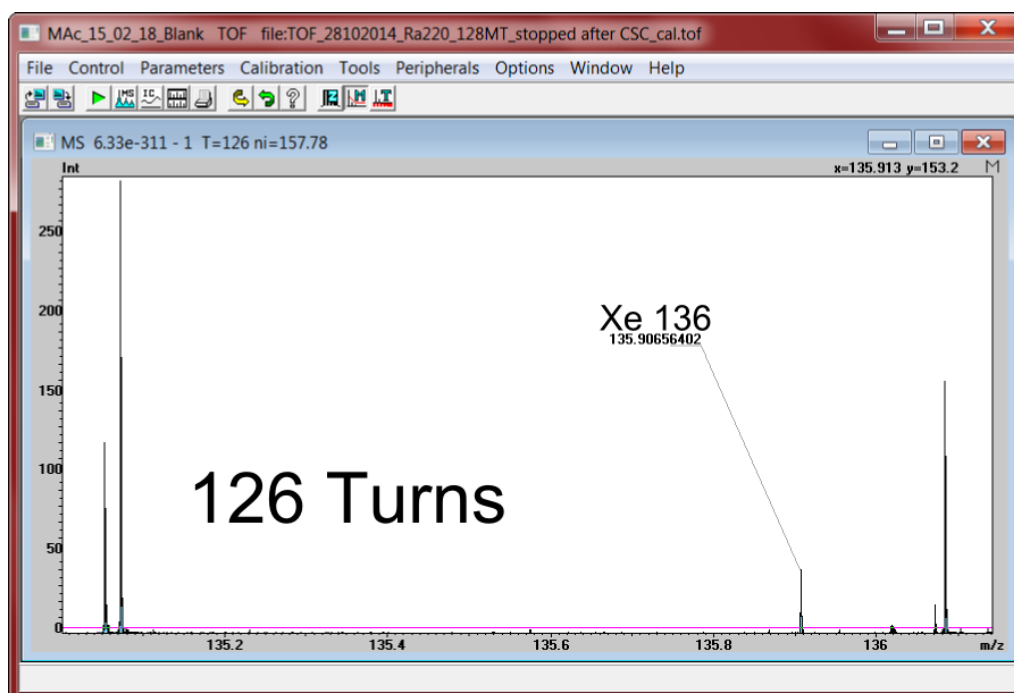


Abbildung 23: Summiertes Spektrum mit Xenon-Isotopen und SF₅ unter verschiedenen Turnzahlen, aufgenommen mit dem Ortec TDC 9353 am GSI MR-TOF-MS. Die Massenskala wird hier für 126 Turns angezeigt. Markiert ist ¹³⁶Xe.

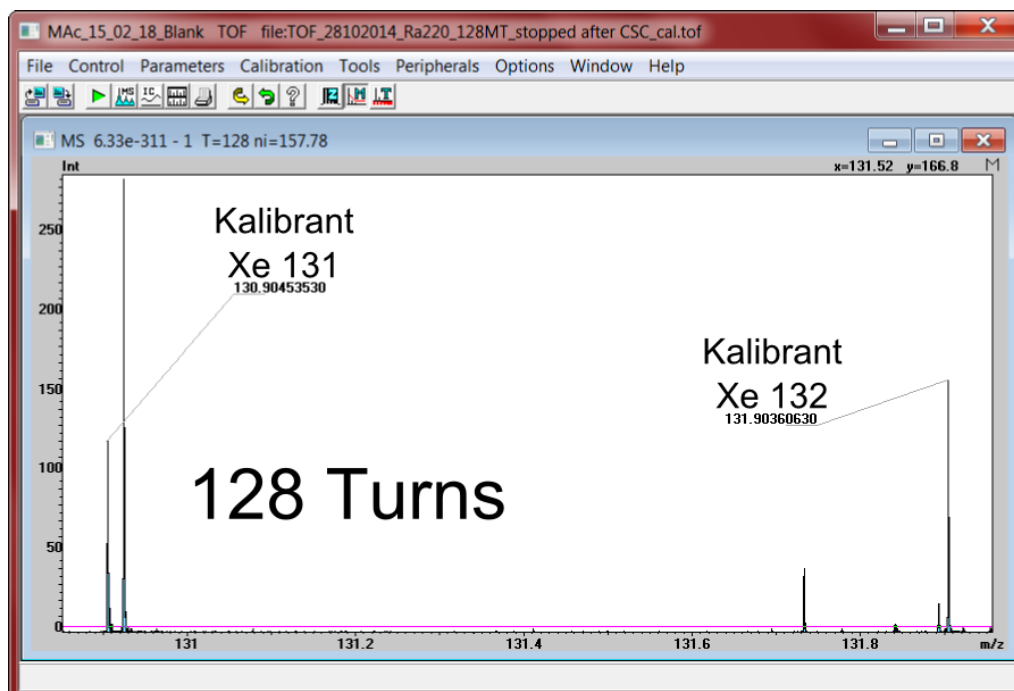


Abbildung 24: Summiertes Spektrum mit Xenon-Isotopen und SF₅ unter verschiedenen Turnzahlen, aufgenommen mit dem Ortec TDC 9353 am GSI MR-TOF-MS. Die Massenskala wird hier für 128 Turns angezeigt. Markiert ist ¹³¹Xe und ¹³²Xe, von welchen beide als Kalibranten benutzt wurden.

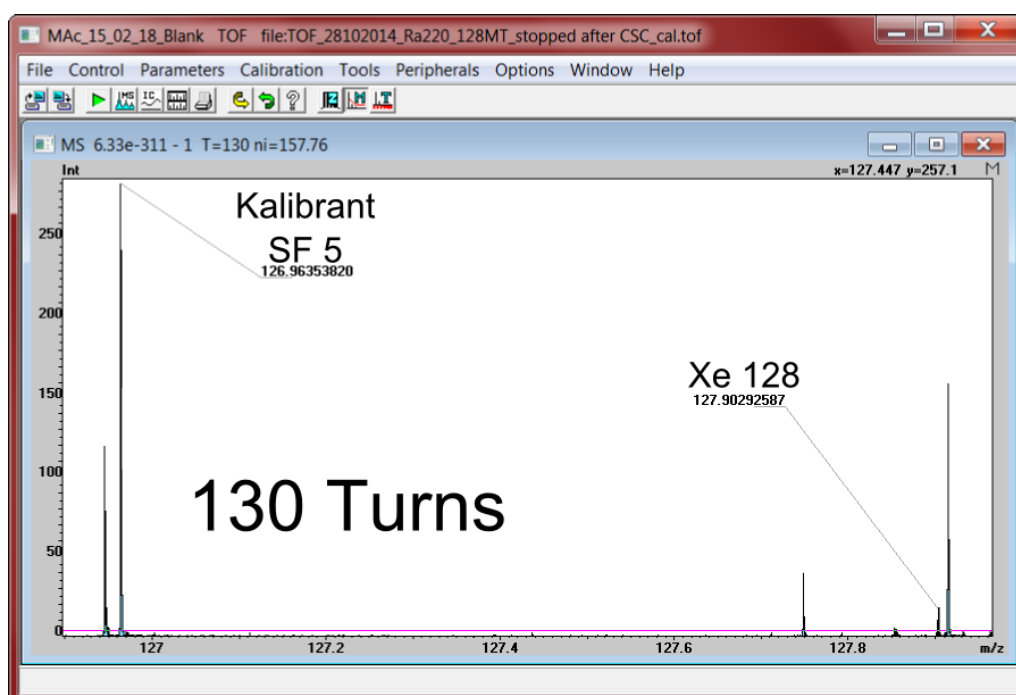


Abbildung 25: Summiertes Spektrum mit Xenon-Isotopen und SF5 unter verschiedenen Turnzahlen, aufgenommen mit dem Ortec TDC 9353 am GSI MR-TOF-MS. Die Massenskala wird hier für 130 Turns angezeigt. Markiert ist der Kalibrant SF5 und der Peak von ^{128}Xe .

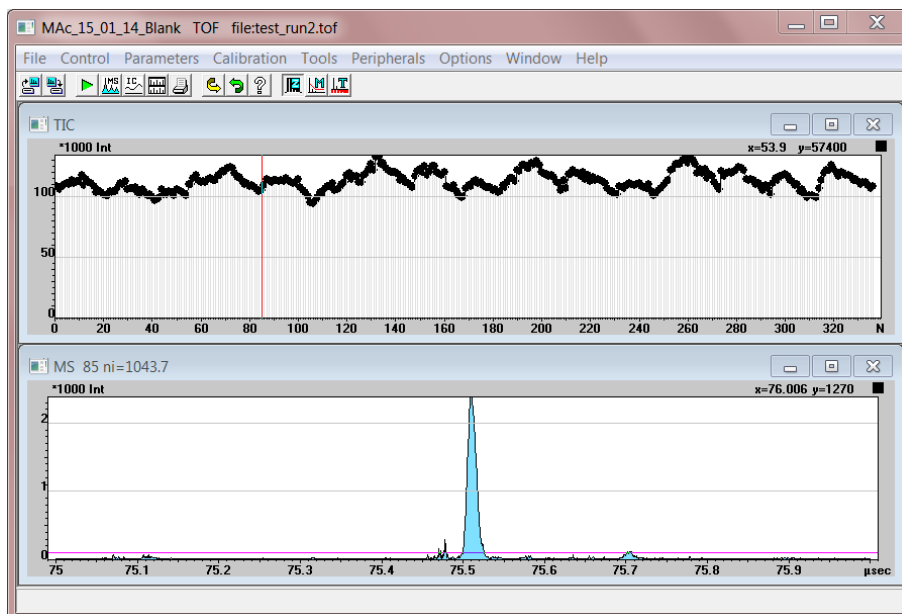


Abbildung 26: Beispiel-Spektrum der Koffein- $1,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ -Messung am AmbiProbe MR-TOF-MS mit dem FastFlight2 ADC

5.2 SPANNUNGS-OPTIMIERUNG

An dem AmbiProbe MR-TOF-MS wurden mithilfe der Mac-Spannungs-Optimierung unter Verwendung des FastFlight2-ADCs die Spannungen zweier Reflektor-Elektrode E1_ST1 und E1_MT untersucht. Diese Elektroden steuern jeweils die erste und letzte Reflektorstufen im Single-Turn und Multi-Turn Modus innerhalb des Analysators (siehe Kapitel 4.1).

Hierbei wurden anhand einer Messung über 2 vollständige Turns mit Koffein in der Konzentration $1,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ alle Kombinationen der Spannung von E1_ST von 225 V bis 245 V und von E1_MT von 400 V bis 415 V durchgegangen. Hier wurde das Auflösungsvermögen bestimmt und konnte als solche in Abbildung 27 gegen die Spannung der beiden Elektroden-Kanäle aufgetragen werden.

Wie in Abbildung 27 gut zu erkennen ist, gibt es eine klare Tendenz zu optimalen Stellen (rot), in welchen die Auflösung gegen 5000 geht. Über Simulationen ergab sich hierbei zunächst eine optimale Kombination von (232,3 V | 424,7 V). Durch Abweichungen im realen Aufbau, etwa durch Einschwingzeiten oder leichten Abweichungen der eingestellten Spannungen ergab sich experimentell ein korrigierter Wert von (235 V | 406 V). Der nun durchgeführte Scan der 400 Messungen ergab hingegen einige günstigere Kombinationen (z.B. (232,5 V | 403 V)), in denen das Auflösungsvermögen des Kalibranten um 500 (von ca. 4500 experimentell bis 5030 mit MAc) erhöht wurde. Für den Scan wurde dabei 1 s Einschwingzeit eingestellt, während die Messung und Auswertung pro Spektrum 2 s im 50 Hz Betrieb des MoTOF betrug. Daraus ergab sich für die 400 Messungen eine Messzeit von 20 Minuten.

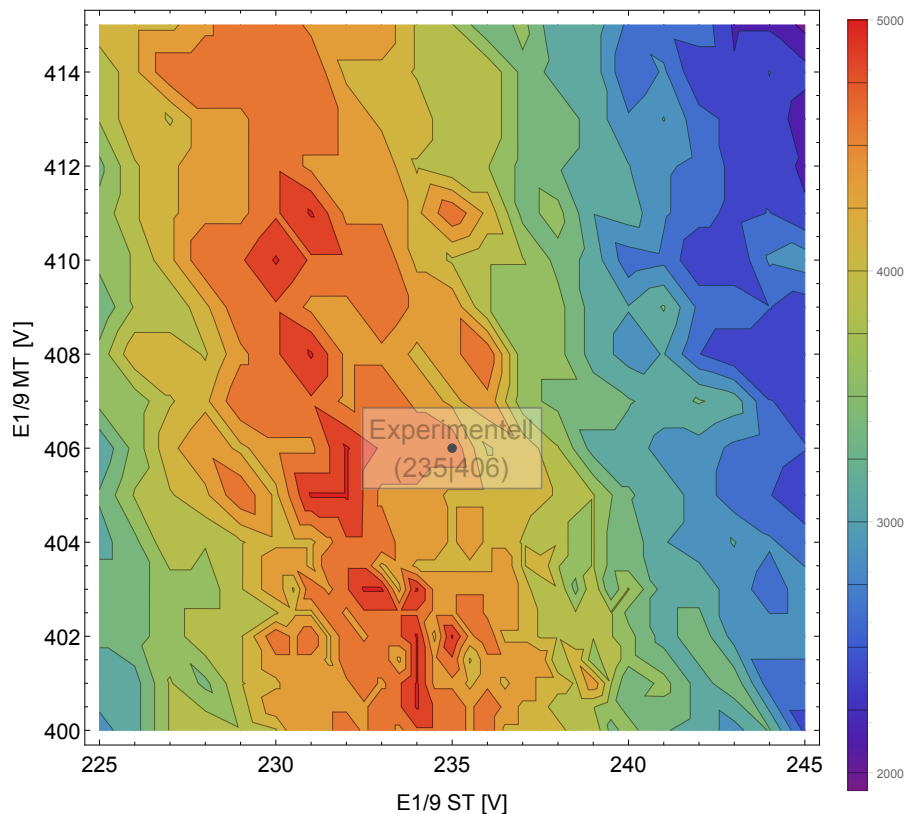


Abbildung 27: Höhenliniendiagramm des Auflösungsvermögens des Scans der Elektroden E1.ST und E1.MT.

Im Vergleich dazu benötigte die experimentelle Bestimmung in geeigneter Qualität einige Stunden, während Simulationen mit Auswertung über mehrere Tage laufen.

5.3 MESSUNG ZUR ERWEITERUNG DES DYNAMIKBEREICHES ÜBER KOMBINATION VON ADC UND TDC

Um die Einsatzfähigkeit der MAC-Software an ADC und TDC in einer gemeinsamen Messung zu demonstrieren, wurde am AmbiProbe MR-TOF-MS mit dem TDC Ortec 9353 und dem ADC FastFlight 2 eine Messung von Koffein der Konzentration $1,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ mit einem Single-Turn und einem Multi-Turn durchgeführt. Dabei bezeichnen der Single-Turn das erste Durchfliegen der Ionen durch den Analysator. Danach werden die Elektroden-Spannungen angepasst und die Ionen an den Analysator-Enden reflektiert, wobei jeder Umlauf als Multi-Turn bezeichnet wird. Um beide Geräte gleichzeitig in Betrieb nehmen zu können wurde das Signal des Detektors geteilt und an je einen Rechner mit der entsprechenden Hardware und der dazu passenden MAC-Software geleitet.

In Abbildung 28 oben ist die ADC-Messung zu sehen. Im oberen Bereich wurde die Intensität der Koffein-Peaks dargestellt. Klar zu erkennen ist hier der Haupt-Peak bei 195,0876 u ($[\text{M}+\text{H}]^+ = \text{A}$), welcher von einem Überschwinger gefolgt wird.

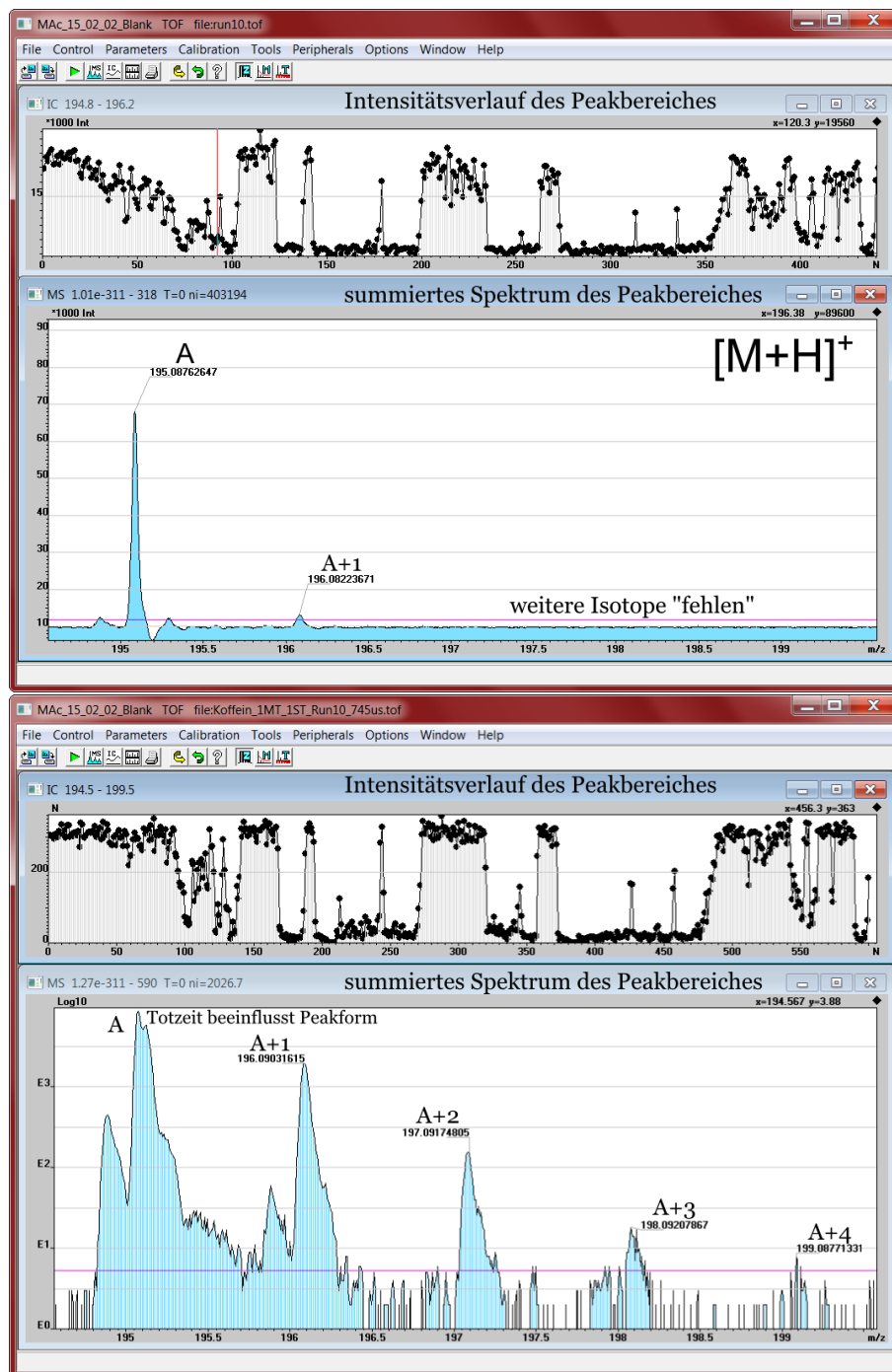


Abbildung 28: Messung von Koffein ($1,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) bei einem Multi-Turn und einem Single-Turn am AmbiProbe MR-TOF-MS. Die Messung oben wurde mit dem ADC (Fast-Flight2), unten mit dem TDC (Ortec 9353) aufgenommen. Jeweils im oberen Teil des Fensters sieht man die zeitliche Verteilung der Intensität der Koffein-Peaks. Hieran lässt sich gut erkennen, dass die Messung beider Geräte zur selben Zeit statt fanden. Das Massenspektrum im jeweils unteren Teil ist über den Messungszeitraum aufsummiert worden. Im ersten Peak in der TDC-Messung wird die Totzeit in einer Doppelspitze offensichtlich, während die markierten Peaks bis A+3 erkennbar sind. In der ADC-Messung hingegen ist der $[M+H]^+$ -Peak gut erfasst worden, außerdem allerdings nur noch der A+1-Peak.

Ebenfalls noch gut zu erkennen ist der nächste Isotop-Peak bei 196,0822 u (A+1), jedoch ist dieser bereits deutlich näher am Bereich des Rauschens. Weitere Isotopen-Peaks können hier nicht erkannt werden.

Abbildung 28 unten zeigt den gleichen Massenabschnitt der gleichen Messung in logarithmischer Darstellung, aufgenommen mit dem TDC. Hierbei fällt der durch das TDC-Prinzip (siehe Kapitel 2.5.2) geringerer Anteil des Rauschens am Signal auf, so dass 5 Isotop-Peaks erkennbar sind: 196,0902 u, 197,0926 u, 198,0921 u, 199,0877 u. Hierbei wird allerdings auch das Problem der Totzeit des TDCs sichtbar: Der erste Koffein-Peak besitzt eine so hohe Signalintensität, dass es aufgrund der Sättigung an der Position des eigentlichen Maximums einen Einbruch des Peaks gibt. Die hohe Übereinstimmung des ersten Peaks kommt hierbei dadurch zustande, dass er als Kalibrant benutzt wird.

Folgende Werte wurden dabei ermittelt:

Gerät	Isotop	Masse (MAc)	Masse (Lit.)	$\Delta m/m$
ADC	m195 (A)	Kalibrant	195,087 63	0
	m196 (A+1)	196,082 24	196,090 16	$4,038\,95 \cdot 10^{-5}$
TDC	m196 (A+1)	Kalibrant	196,090 16	0
	m197 (A+2)	197,092 60	197,092 37	$1,166\,96 \cdot 10^{-6}$
	m198 (A+3)	198,092 08	198,094 08	$1,009\,62 \cdot 10^{-5}$
	m199 (A+4)	199,087 71	199,098 58	$5,459\,60 \cdot 10^{-5}$

Hierbei besitzen die Peaks jeweils die Flächeninhalt-Verhältnisse:

Gerät	Isotope	MAc	Literatur
ADC	m195 / m196	9,374 79	9,457 79
TDC	m196 / m197	11,7599	11,7515
	m197 / m198	5,629 95	19,1104
	m198 / m199	3,404 73	33,768

Die große Abweichung der Flächeninhalt-Verhältnisse von (m197 / m198) und (m198 / m199) im Gegensatz zu der hervorragenden Übereinstimmung von (m195 / m196) und (m196 / m197) wird in diesem Fall von der dem im Verhältnis zu der Signalstärke hohen Rauschpegel verursacht (siehe Abbildung 28 unten). Da hier kaum noch zu erraten ist, welche TDC-Counts zu den Signalen A+3 und A+4 gehören, weicht das Isotopenverhältnis auch stark vom Literaturwert ab.

An diesen Ergebnissen ist gut zu erkennen, dass die jeweiligen Digital-Konverter im Dualbetrieb ihre Nachteile gegenseitig ausgleichen (geringe Signale im TDC, starke Signale im ADC) und somit den Dynamikbereich wesentlich erhöhen. Die MAc Software ist dabei exzellent geeignet, um solche Messungen vergleichbar zu erzeugen und zu analysieren.

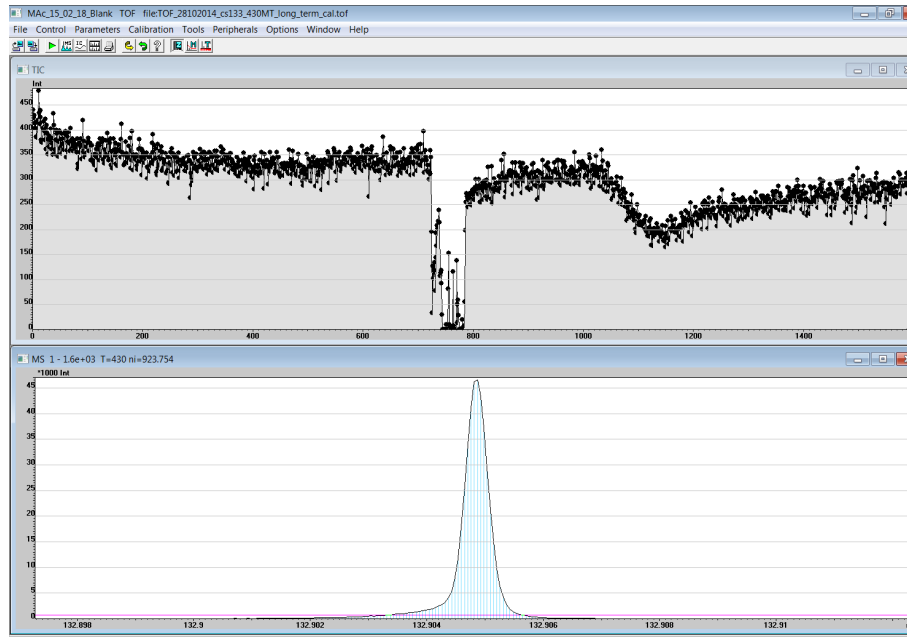


Abbildung 29: Überblick über die Messung von ^{133}Cs . Unten zu sehen ist das über die Messung summierte Massenspektrum, oben der Ionenstromverlauf.

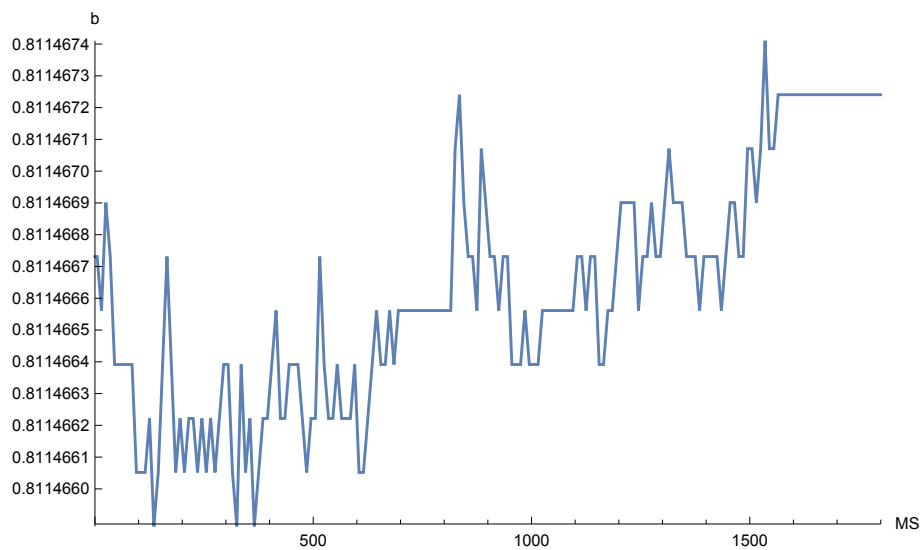


Abbildung 30: Verlauf des korrigierten Kalibrationsfaktors b , angepasst durch die Driftkorrektur. b schwankt hierbei nur um ca. 0,0001%. Die Quantisierung des b -Wertes wird hierbei durch das Benutzen des Medians und die Binnung der Daten verursacht.

5.4 DRIFTKORREKTUR

Zur Demonstration der Driftkorrektur wurde eine Messung mit ^{133}Cs unter 430 Umläufen durchgeführt. Ohne Driftkorrektur entsprach der Peak des Summenspektrums mit einer FWHM von $4,641 \cdot 10^{-4} \mu\text{s}$ einem Massenauflösungsvermögen von 286 000 (siehe Abbildung 29).

Zur Bestimmung der Driftkorrektur wurden dabei eine Blockgröße von 10 Spektren und ein Suchbereich von 0,005 u um die Masse 132,9049 u ($^{133}\text{Cs} - e^-$) benutzt. Dabei wurden 2 Areale benutzt (0-700 und 800-1580) und ein „Treshold“ von 10 gesetzt, um mögliche Peak-Ausläufer zu vermeiden (zur Erklärung der Parameter, siehe Kapitel 3.6). Die hierdurch errechneten 74 Stützstellen sind in Abbildung 30 dargestellt. Der Wert von b, welcher als multiplikativer Skalierungsfaktor in die Kalibrierung eingeht, ändert sich dabei nur wenig (ca. 0,0001%). Hieran lässt sich auch der Effekt der Binnung und Benutzen des Medians erkennen. Da hierdurch nur quantisierte Peakpositionen möglich sind (halbe Bins), ist b ebenfalls innerhalb der Driftkorrektur quantisiert.

Das korrigierte Spektrum wurde danach exportiert und ist mit dem unkorrigierten Spektrum im Vergleich in Abbildung 31 zu sehen. Durch die Korrektur konnte die Auflösung von 286000 auf 358000 erhöht werden. Der FWHM wurde dabei um etwa 25% verringert.

Die Driftkorrektur führte die Berechnung der b-Parameters für 1900 Spektren anhand der ermittelten 74 Stützstellen in unter einer Sekunde durch. Hierdurch war es möglich, die Güte mehrerer Korrekturen mit verschiedenen Parametern in kurzer Zeit miteinander vergleichen zu können.

Damit lässt sich also zusammenfassen, dass die automatisierte Driftkorrektur-Funktion der MAc Software den zeitlichen Drifteffekt der Messung korrigiert hat und somit funktioniert.

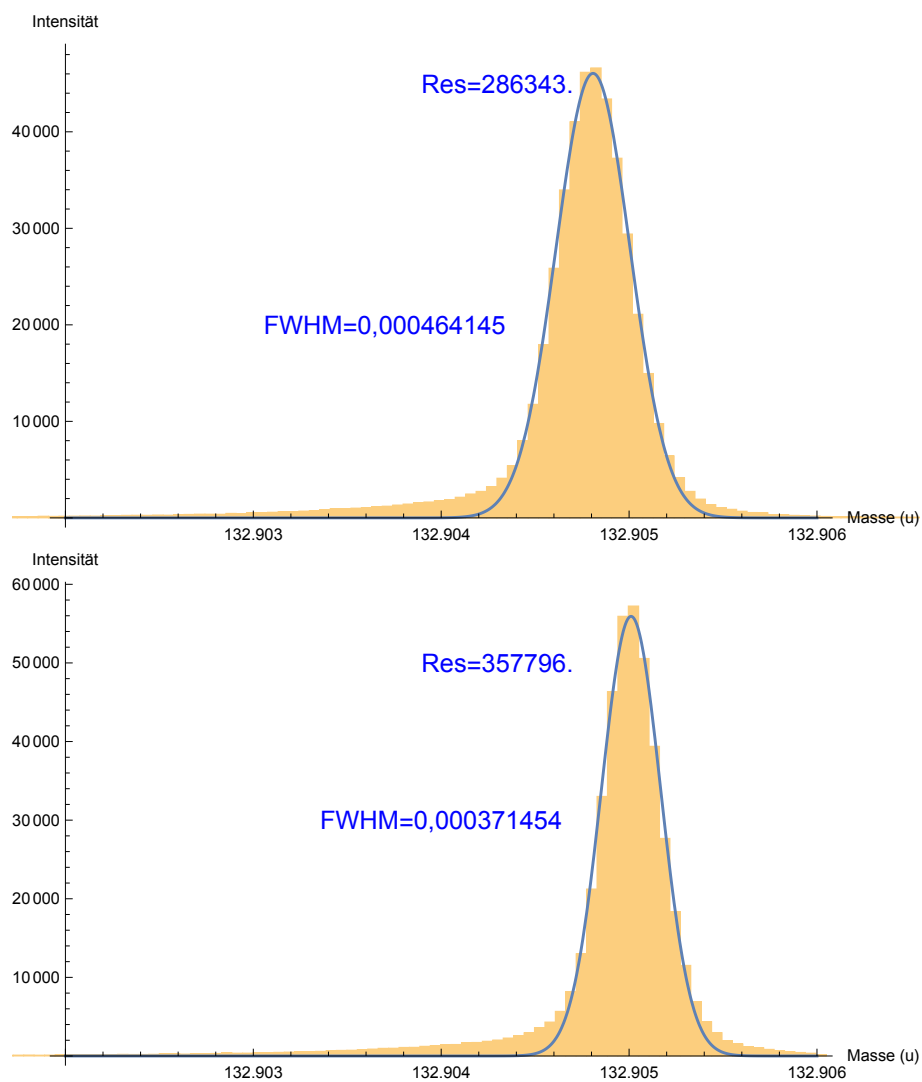


Abbildung 31: Histogram (Braun) mit Gaußfit (Blau) der ^{133}Cs -Messung ohne (oben) und mit (unten) Driftkorrektur. Man beachte hierbei die geringere Maximalintensität der unkorrigierten Messung und die wesentlich verbesserte Auflösung anhand der geringeren Halbwertsbreite der korrigierten messung.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Software MAc[Pik14] um wesentliche Funktionen im Bereich Gerätekontrolle und Datenauswertung erweitert und das Ergebnis in Experimenten erfolgreich erprobt.

Die integrierte Zeitablaufsteuerung steuert die Elektroden störungsfrei an und kann auch mit komplexen Triggerzusammenhängen und Schaltzeit-Formeln umgehen, welche es erlauben, das System schnell auf neue Massen oder Umlaufzahlen zu skalieren.

Mit den dadurch verfügbaren genauen Zeiten der Ionenextraktion konnte die Multiturn-Massenkalibrierung präzise am Beispiel von Xenon- und SF₅-Isotopen durchgeführt werden. Den Signalen dieses Spektrums, aufgenommen am GSI MR-TOF-MS, konnten damit eindeutige Turn und Massenzahlen mit einer relativen Genauigkeit von bis zu $3,4 \cdot 10^{-7}$ zugeordnet werden.

Weiterhin wurde eine Spannungsoptimierung entwickelt, welche am AmbiProbe MR-TOF-MS die Spannungen der äußeren Analysator-Elektroden optimierte. Dabei verbesserte sich das Auflösungsvermögen der Probe-Messung mit $1,6 \cdot 10^{-4}$ mol/l Koffein innerhalb von 20 Minuten in 400 Messungen von 4500 auf 5300.

Ebenfalls wurde die Erweiterung des Dynamikbereiches über die Kombination des FastFlight2 ADCs mit dem Ortec9353 TDC mithilfe der MAc-Software demonstriert. Durch das gesplittete Signal der $1,6 \cdot 10^{-4}$ mol/l Koffein-Messung am AmbiProbe MR-TOF-MS konnte am ADC $A=[M+H]^+$ und $A+1$ in guter Qualität gemessen werden, während im TDC Isotope bis $A+4$ sichtbar waren. Das Isotopenverhältnis für die ersten 3 Peaks stimmte dabei sehr gut (0,8% Abweichung) mit den Literaturangaben überein.

Die Driftkorrektur wurde ebenfalls erfolgreich umgesetzt und an einer ¹³³Cs Messung am GSI MR-TOF-MS erprobt. Hierbei konnte die Funktion innerhalb weniger Sekunden in den 1500 Spektren 74 Stützstellen berechnen, anhand derer sie das Spektrum korrigierte. Dadurch war es möglich, das Auflösungsvermögen von 280 000 auf 360 000 zu erhöhen.

In Zukunft ist geplant dem Spannungsoptimierer einen Suchalgorithmus hinzuzufügen und die Güte-Bestimmung zu verbessern, die Kalibrant-Ermittlung der Driftkorrektur zu verfeinern, die Zeitablaufsteuerung und den Spannungsoptimierer zu kombinieren und weitere Daten-Analysefunktionen in die MAc-Software zu integrieren.

Anhang A: Literaturverzeichnis

- [Ber12] BERGMANN, J.: *Development of a Beam Camera System for the Analysis of Ion Beams*, Justus-Liebig-University Gießen, Bachelor Thesis, 2012
- [CE48] CAMERON, A. E. ; EGGERS, D. F.: An Ion "Velocitron". In: *Rev. Sci. Instrum.* 19 (1948), S. 605–607
- [DAG10] D. A. GEDCKE, Ortec: *Dealing with Dead Time Distortion in a Time Digitizer*. <http://www.ortec-online.com/download/Application-Note-AN57-Dealing-Dead-Time-Distortion-Time-Digitizer.pdf>, 2010. – Accessed: 2015-02-18
- [Del10] DELMORE, J.: *The Encyclopedia of Mass Spectrometry*. Bd. 5. Elsevier Berlin, 2010
- [Dic06] DICKEL, T.: *Aufbau und Charakterisierung eines Multi-Reflektions Flugzeit-massenspektrometers zur Isobarentrennung*, Justus-Liebig-University Gießen, Diploma Thesis, 2006
- [EDH⁺14] EBERT, J. ; DICKEL, T. ; HAETTNER, E. ; JESCH, C. ; PLASS, W.: A Novel Mass Calibration Mode for the MR-TOF-MS at the FRS Ion Catcher. (2014)
- [FMM⁺89] FENN, John B. ; MANN, Matthias ; MENG, Chin K. ; WONG, Shek F. ; WHITEHOUSE, Craig M.: Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. In: *Science* 246 (1989), Nr. 4926, S. 64–71
- [FWG⁺05] FRIDMANN, J ; WIEDENHÖVER, I ; GADE, A ; BABY, LT ; BAZIN, D ; BROWN, BA ; CAMPBELL, CM ; COOK, JM ; COTTLE, PD ; DIFFENDERFER, E u. a.: 'Magic'nucleus 42Si. In: *Nature* 435 (2005), Nr. 7044, S. 922–924
- [G⁺92] GEISSEL, Hans u. a.: *The GSI Projectile Fragment Separator*. 1992
- [Jeson] JESCH, C., Justus-Liebig-University Gießen, PhD Thesis, in preparation
- [Kam65] KAMINSKY, Manfred: *Atomic and ionic impact phenomena on metal surfaces*. Bd. 25. Springer Berlin, 1965
- [Kle12] KLEIN, Rüdiger: *Das neue Werkbuch Elektronik: Das komplette Know-how der Elektronik aktuell erklärt*. Franzis Verlag, 2012
- [L⁺10] LANG, Johannes u. a.: *A Mobile High-Resolution MR-TOF-MS for in-situ Analytics*, Justus-Liebig-University Gießen, Jahresbericht des II. Physikalischen Instituts, 2010
- [Lip12] LIPPERT, W.: *Aufbau, Inbetriebnahme und Charakterisierung eines Fallensystems für ein mobiles Multireflexions-Flugzeitmassenspektrometer*, Justus-Liebig-University Gießen, Master Thesis, 2012

- [Lot14] LOTZE, Christian: *Voltage Controller New*. 2014
- [Mar97] MARCH, Raymond E.: *An Introduction to Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry*. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9888\(199704\)32:4<351::AID-JMS512>3.0.CO;2-Y](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1096-9888(199704)32:4<351::AID-JMS512>3.0.CO;2-Y), 1997
- [MKSZ73] MAMYRIN, B. A. ; KARATAEV, V. I. ; SHMIKK, D. V. ; ZAGULIN, V. A.: The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution. In: *Sov. Phys. JETP* 37 (1973), Nr. 1, S. 45
- [MMO⁺00] MORRISON, Heather L. ; MATEO, Mario ; OLSZEWSKI, Edward W. ; HARDING, Paul ; DOHM-PALMER, RC ; FREEMAN, Kenneth C. ; NORRIS, John E. ; MORITA, Miwa: Mapping the Galactic Halo. I. The. In: *The Astronomical Journal* 119 (2000), Nr. 5, S. 2254
- [Nat14] NATIONAL NUCLEAR DATA CENTER: *Chart of Nuclides*. <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>, 2014. – Accessed: 2015-02-20
- [Ort] ORTEC: *Ortec 9353 TDC Data Sheet*. <https://www.youngin.com/editdata/Editor/2113922226200395439.pdf>, . – Accessed: 2015-02-18
- [PDJ⁺09] PLASS, W. R. ; DICKEL, T. ; JESCH, C. ; BECKER, A. ; CZOK, U. ; GEISSEL, H. ; KINSEL, W. ; LAUTENSCHLÄGER, F. ; PETRICK, M. ; REINHEIMER, K. ; SCHEIDENBERGER, C. ; YAVOR, M. I.: Novel developments for multiple-reflection time-of-flight mass spectrometry. In: *18th Internatinal Mass Spectrometry Conference*. Bremen, Germany, 2009
- [PDP⁺13] PLASS, W. R. ; DICKEL, T. ; PURUSHOTHAMAN, S. ; DENDOOVEN, P. ; GEISSEL, H. ; EBERT, J. ; HAETTNER, E. ; JESCH, C. ; RANJAN, M. ; REITER, M. P. ; WEICK, H. ; AMJAD, F. ; AYET, S. ; DIWISCH, M. ; ESTRADÉ, A. ; FARINON, F. ; GREINER, F. ; KALANTAR-NAYESTANAKI, N. ; KNÖBEL, R. ; KURCEWICZ, J. ; LANG, J. ; MOORE, I. ; MUKHA, I. ; NOCIFORO, C. ; PETRICK, M. ; PFUETZNER, M. ; PIETRI, S. ; PROCHAZKA, A. ; RINK, A.-K. ; RINTA-ANTILA, S. ; SCHÄFER, D. ; SCHEIDENBERGER, C. ; TAKECHI, M. ; TANAKA, Y. K. ; WINFIELD, J. S. ; YAVOR, M. I.: The FRS Ion Catcher - A Facility for High-Precision Experiments With Stopped Projectile and Fission Fragments. In: *Nucl. Instrum. Meth. B* 317 (2013), S. 457–462
- [Pik14] PIKHTELEV, Alexander: *MAc Software Originalversion*. 2014
- [Pla97] PLASS, W. R.: *Aufbau eines Flugzeitmassenspektrometers zur Analyse von flüchtigen organischen Verbindungen bei geringem Partialdruck*, Justus-Liebig-University Gießen, Diploma Thesis, 1997
- [Pos81] POSTEL, Jon: Transmission control protocol. (1981)

- [PRZK01] PAUL, A. ; RÖTTGER, S. ; ZIMBAL, A. ; KEYSER, U.: Prompt (n,γ) Mass Measurements for the AVOGARDO Project. In: *Hyperfine Interactions* 132 (2001), S. 189–194
- [Ric29] RICHARDSON, Owen W.: Thermionic phenomena and the laws which govern them. In: *Nobel Lecture, December 12* (1929)
- [Rus09] RUSSELL, Lena: *Fast-Timing Discriminator Introduction*. <http://ortec-online.com/download/Fast-Timing-Discriminator-Introduction.pdf> , 2009. – Accessed: 2015-03-05
- [SAG⁺98] SCHATZ, H. ; APRAHAMIAN, A. ; GÖRRES, J. ; WIESCHER, M. ; RAUSCHER, T. ; REMBGES, J. F. ; THIELEMANN, F.-K. ; PFEIFFER, B. ; MÖLLER, P. ; KRATZ, K.-L. ; HERNDL, H. ; BROWN, B. A. ; REBEL, H.: rp-process nucleosynthesis at extreme temperature and density conditions. In: *Physics Reports* 294 (1998), S. 167–263
- [Sig] SIGNAL RECOVERY: *FastFlight 2 Data Sheet*. <http://www.docstoc.com/docs/159992049/SIGNAL-RECOVERY>, . – Accessed: 2015-02-18
- [Spe08] SPENGLER, Prof. Dr. B.: *Massenspektrometrische in-situ-Analytik für die Problembereiche Gesundheit, Umwelt, Klima und Sicherheit*. Department of Civil and Environmental Engineering, Duke University, 2008. – Vollantrag auf Einrichtung eines LOEWE-Schwerpunkts an der Justus-Liebig-Universität Gießen (Federführung)
- [Ste46] STEPHENS, WE: A pulsed mass spectrometer with time dispersion. In: *Physical Review* Bd. 69 AMERICAN PHYSICAL SOC ONE PHYSICS ELLIPSE, COLLEGE PK, MD 20740-3844 USA, 1946, S. 691–691
- [Tim14] TIME AND FREQUENCY DIVISION, part of the NIST Physical Measurement L.: *Time and Frequency from A to Z*. <http://tf.nist.gov/general/enc-ti.htm>, 2014. – Accessed: 2015-01-30
- [Wiz79] WIZA, J. J.: Microchannel Plate Detectors. In: *Nucl. Instrum. Meth.* 162 (1979), S. 582
- [WM55] WILEY, W. C. ; McLAREN, I. H.: Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. In: *Rev. Sci. Instrum.* 26 (1955), Nr. 12, S. 1150–1157
- [WM94] WILM, M. S. ; MANN, M.: Electrospray and Taylor-Cone theory, Dole's beam of macromolecules at last? In: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* (1994), S. 167–180. [http://dx.doi.org/10.1016/0168-1176\(94\)04024-9](http://dx.doi.org/10.1016/0168-1176(94)04024-9). – DOI 10.1016/0168-1176(94)04024-9

- [Woh10] WOHLFAHRT, B.: *Simulation eines Strahlpräparationssystems für ein mobiles Multireflexions-Flugzeitmassenspektrometer*, Justus-Liebig-University Gießen, Bachelor-Thesis, 2010
- [Yav09] YAVOR, M. ; HAWKES, P. W. (Hrsg.): *Advances in Imaging and Electron Physics*. Bd. 157: *Optics of charged particle analyzers*. San Diego / New York / Berkley / Boston / London / Sydney / Tokyo / Toronto : Academic Press, Elsevier, 2009

Anhang B: Liste der Änderungen in der MAc-Software

- Analyse: Kalibrierung neu implementiert. Turnzahlen und ein fester Offset aus der TTL-Kontrolle fließen nun ein.
- Analyse: In Kalibrierung kann ein oder mehrere der Werte a , t_0 und b fest gesetzt werden
- Analyse: Menu → Window → „Peak Parameters“ zeigt nun Scherpunkt, Auflösung bei halber Höhe, Auflösung bei 10% und Fläche eines ausgewählten Peaks an.
- Analyse: Formeln und Konstanten zur TTL-Kontrolle und Kalibrierung hinzugefügt
- Analyse: „Cycled Scan“ summiert jetzt die letzten aufgenommenen Spektren auf, beginnt nicht mehr bei MS=0 erneut
- Analyse: Driftkorrektur hinzugefügt
- Anzeige: Aktuelle Turnzahl einstellbar (Anzeige in Spektren)
- Anzeige: Automatische Peak-Detektion nun im Massenbereich einschränkbar
- Anzeige: Achsenabschnitte nun über Tastatur einstellbar
- Anzeige: Rechtsklick auf oberen Rand zoomt y-Achse nun auf y-min bis y-max des Spektrums
- Anzeige: Rechtsklick auf rechten Rand zoomt x-Achse nun auf ganzen Bereich ohne y zu verändern.
- Anzeige: Anzeige der y-Achse in Volt mittelt nun über die Akkumulierungen
- Anzeige: Aufzunehmender Massenbereich kann nun auch in μs oder Datenpunkten angegeben werden.
- Anzeige: Für Das Spektrum benötigter RAM-Speicherplatz wird berechnet und angezeigt
- Anzeige: Kalibrierung übernimmt nun markierte, auswählbar Peaks, zeigt deren Amplitude an und berechnet nicht ausgewählte nach Kalibrierung neu
- Anzeige: Log10 Darstellung für y-Achse
- Anzeige: BLANK Version hinzugefügt (Dateien öffnen, kein Hardware-Kontrolle)
- Anzeige: y-Achse hat Gitternetzlinien, TIC-Punkte haben ausgefüllte Kreise
- Anzeige: Über Driftkorrektur korrigierte Daten können als Histogramm angezeigt werden.
- Datenstruktur: .clb- (Kalibrierung) und .tri-Dateien (TTL) werden automatisch mit .tof-Dateien gespeichert/geladen.

- Datenstruktur: Stop-Zeit der Daten-Aufnahme wird aufgezeichnet
- Export: Virtueller Listmode in Ascii-Format
- Export: offene Fenster können tabellarisch in einer Ascii-Datei exportiert werden
- Export: Alle Massenspektren der Messung können tabellarisch in einer Ascii-Datei exportiert werden
- Export: AutoSave-Funktion fragt beim Aktivieren im Parameter-Dialog nach Speicherort
- Export: AutoSave speichert bei Abruch auch letztes Spektrum
- Export: Über Driftkorrektur korrigierte Daten können als Histogramm oder als Ereignis-Liste exportiert werden.
- Export: Parameter und Stützstellen der Driftkorrektur können im Ascii-Format gespeichert und geladen werden.
- Import: Import mehrerer .tof Dateien in ein Spektrum
- Import: Beschädigte .tof-Dateien können nun importiert werden
- Kontrolle: Spannungsoptimierung
- Kontrolle: TTL-Steuerung implementiert