

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

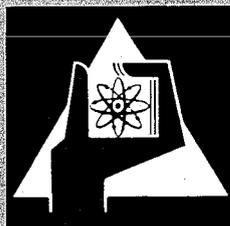
Juli 1971

KFK 1396

Institut für Datenverarbeitung in der Technik
Datenverarbeitungszentrale

On-line Datenerfassung und Datenreduktion
für eine Kopplung Gaschromatograph-Massenspektrometer mit CALAS

R. Mache, K. Rietzschel, G. Gagel



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juli 1971

KFK 1396

Institut für Datenverarbeitung in der Technik

Datenverarbeitungszentrale

On-line Datenerfassung und Datenreduktion für eine
Kopplung Gaschromatograph-Massenspektrometer mit CALAS

R. Mache

K. Rietzschel

G. Gagel

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Kurzfassung

Es wird der hard- und softwaremäßige Anschluß einer Kopplung Gaschromatograph - Massenspektrometer an den Prozeßrechner TR86 System CALAS zur Datenerfassung und Datenreduktion beschrieben.

Abstract

An on-line data acquisition- and data reduction system for a GC - MS combination is described using the process computer TR86 and the real-time system CALAS.

Inhalt:

1. Einleitung
2. Versuchsaufbau
3. Allgemeine Anforderungen an die Hard- und Software
4. Hardware-Konfiguration
 - 4.1. Interface N
 - 4.1.1. Zwei-Kanal-Vorverstärker
 - 4.1.2. Zwei-Kanal-Multiplexer
 - 4.1.3. Analog-Digital-Umsetzer (ADU)
 - 4.2. Interface DVZ II
 - 4.2.1. Multiplizierwerk
 - 4.2.2. Komparator
 - 4.2.3. Übertragungsbedingungen
5. Software-Konfiguration
 - 5.1. System CALAS
 - 5.2. Allgemeiner Aufbau des GC-MS-Programm-Moduls
 - 5.3. Vorverarbeitungs- und Reduktionsprogramme
 - 5.3.1. PHASE1
 - 5.3.2. PHASE2
 - 5.4. Steuerung und Überwachung der Datenerfassung
 - 5.5. Zeitverhalten des Programm-Moduls
6. Schlußbemerkung

1. Einleitung

Die gekoppelte Einheit Gaschromatograph - Massenspektrometer (GC-MS) vom Typ Varian Aerograph 1700/CH5 wurde im IHCH aufgebaut und dient zur Identifizierung von Radiolyseprodukten in Extraktionssystemen wie Tributylphosphat-Kohlewasserstoff-Salpetersäure. Durch Komplexbildung mit Spaltprodukten beeinflussen diese Stoffe in ungünstiger Weise die Wiederaufbereitung von Kernbrennelementen hohen Abbrandes. Über ihre tatsächliche Zusammensetzung und Struktur liegen bisher nur Annahmen vor. Durch den Einsatz chromatographischer Methoden zur Auftrennung in Reinstoffen und anschließender Strukturbestimmung mit einem Massenspektrometer soll ein Beitrag zur Lösung des erwähnten Problems geliefert werden. Bedingt durch den hohen Datenanfall ist diese Aufgabe nur durch eine on-line Datenerfassung mit schrittweiser Datenreduktion zu lösen. Die Auswertung der reduzierten auf Magnetband gespeicherten Datensätze erfolgt an der Großrechenanlage IBM 360/65 bzw. 360/85. Das hierzu erforderliche Programmsystem ist in [1] ausführlich beschrieben.

2. Versuchsaufbau

Den schematischen Versuchsaufbau der Kopplung GC-MS zeigt Bild 1. Die Registrierung des Gaschromatogramms erfolgt durch einen Kompensations-Schreiber. Das Massenspektrometer ist mit einem SEV als Ionendetektor ausgestattet, der eine praktisch verzögerungs- und verzerrungsfreie Schnellregistrierung der Bruchstückhäufigkeiten durch einen Lichtpunktschreiber oder durch ein spezielles Interface zur on-line Datenerfassung gestattet.

Das Massenspektrometer CH5 [3] erlaubt zwei durch einen Schalter wählbare Registrierarten: "linearer" und "exponentieller" Massendurchlauf.

Der "lineare" Massendurchlauf wird gewählt, wenn es darauf ankommt, gut auszählbare Spektren zu erhalten. Für das oben genannte Problem wird ausschließlich der "exponentielle" Massendurchlauf (Scan) gewählt, der eine schnelle Registrierung bei einem Minimum an Auflösungs- und Empfindlichkeitsverlust gestattet.

Der Beginn der Aufnahme eines Massenspektrums kann durch den Totalionenstrom selbst getriggert werden, wenn er einen vorgewählten Pegel überschreitet (Bild 2). Diese automatische Triggierung soll jedoch hier nicht realisiert werden. Der Start wird durch Beobachtung der Aufzeichnung des Gaschromatogramms am Kompensationsschreiber vom Operateur ausgelöst, der auch die Anzahl der aufzunehmenden MS-Spektren pro Substanzpeak selbst bestimmt.

Der Scan schaltet sich in den Positionen "ab" und "auf" automatisch am eingestellten Bereichsende aus, in der Stellung "Grenze" wird zyklisch registriert, bis der Massendurchlauf vom Operateur gestoppt wird.

3. Allgemeine Anforderungen an die Hard- und Software

Für jede einzelne aus der Trennsäule austretende Komponente ist ein vollständiges Massenspektrum aufzunehmen. Um den Einfluß von Konzentrationsänderungen auf das Massenspektrum gering zu halten, ist eine Registrierung innerhalb weniger Sekunden erforderlich. Da während der Registrierung eines Massenspektrums sich die Größe des Totalionenstroms TIS stark ändern kann, ist diese unbedingt zur späteren Korrektur der Peak-Intensitäten mitzuerfassen und zu speichern. Außerdem muß es möglich sein, mehrere Massenspektren einer Substanz aufzunehmen. Auf diese Weise kann sofort erkannt werden, ob es sich um eine Reinsubstanz handelt, oder ob unter einem GC-Peak eigentlich zwei nicht getrennte Substanzen liegen (Bild 2). A, B, C und D bedeuten hierin 4 verschiedene Substanzen, die aus dem Gaschromatographen aus- und in das Massenspektrometer eintreten. B_1 , B_2 etc. stellen aufeinanderfolgende Messungen von Massenspektren dar. Die Zeit Δt zwischen B_1 und B_2 oder zwischen C_1 und C_2 ist die Zeit des Scan-Rücklaufs, die in der Größenordnung einiger Sekunden liegt und in der bei zyklischem Scan die schritthaltende Datenreduktion erfolgt sein muß.

Die Datenmenge pro Massenspektrum ist von 2 Faktoren abhängig:

1. von der eingestellten Abtastfrequenz des ADU; möglich sind

24, 12, 6, 3 und 1,5 KHz sowie
750, 375, 187 und 98 Hz

und

2. von der eingestellten Registrier- oder Scanzeit. Typische Registrierzeiten/Massendekade sind

17,2; 11,5; 7,8; 5,4; 3,8; 2,53; 1,73 und 1,15 sec.

Bei der Registrierung eines Massenspektrums im Bereich der Massen $m/e = 10$ bis $m/e = 1000$ mit einer Abtastfrequenz des ADU von 6 KHz und einer mittleren Registrierzeit/Massendekade von 5,4 sec erhält man eine Datenmenge von $2 \times 5,4 \times 6000 = 64800$ digitalisierten Meßwerten, die vom Rechner zu erfassen und auf Wertepaare/Peak - Position, Intensität - zu reduzieren sind.

Bei sehr breiten und flachen Signalen (metastabilen Peaks) sind alle Meßwerte zu registrieren und zu speichern. Die eindeutige Trennung der schmalen und breiten Signale soll vom Reduktionsprogramm vorgenommen und entsprechend gekennzeichnet werden. Für jede Kombination Taktfrequenz und Registrierzeit/Massendekade kann die Anzahl der digitalisierten Meßwerte plus minus einer Toleranz für den aufgelösten Einzelpeak angegeben werden (Tabelle 2, Bild 9).

Alle zur Steuerung der Datenerfassung erforderlichen Parameter wie Taktfrequenz des ADU und Scanzeit sowie Kennungsparameter z.B. Nummer des Gaschromatogramms, Nummer des Massenspektrums, Datum und Uhrzeit, usw. sollen zur Kontrolle am Sichtgerät dargestellt werden.

Da bei der Registrierung des Totalionenstroms keine automatische Meßbereichsumschaltung im Interface N vorgesehen ist, sollte eine Bereichsüberschreitung per Programm festgestellt und als Nachricht ebenfalls am Sichtgerät ausgegeben werden.

Die Bereitschaft des Systems zur Datenerfassung soll durch eine aufleuchtende Lampe am DVZ-Interface angezeigt werden. Desweiteren sind Störungen am Übertragungsweg durch die Ausgabe entsprechender Fehlermeldungen am Sichtgerät anzuzeigen.

4. Hardware-Konfiguration

4.1. Interface N

Das Blockschaltbild des Interface N von VARIAN MAT [3] zur Anpassung und Digitalisierung des Peak-Ionenstroms sowie die gleichzeitige Registrierung des Total-Ionenstroms ist vereinfacht in Bild 3 dargestellt.

Die wesentlichen Bestandteile sind ein Zwei-Kanal-Vorverstärker, ein temperaturgeregelter Meßbereichsverstärker mit automatischer Bereichsumschaltung gesteuert von der ADU-Logik, ein Zwei-Kanal-Multiplexer zur Einblendung des Total-Ionenstroms, ein 10 bit A/D-Konverter mit 10 μ sec Verschlüsselungszeit sowie einer Clock 1,92 MHz/120 KHz mit Trigger-Taktteiler.

4.1.1. Zwei-Kanal-Vorverstärker

Der Zwei-Kanal-Vorverstärker besteht aus zwei Differenzverstärkern mit von Hand umschaltbarer Empfindlichkeit. Der Verstärker für den Spektrum-Ionenstrom läßt sich umschalten für Eingangsspannungen von max.

100 V, 50 V und 25 V,

die am Ausgang einen Vollausschlag von + 10 V ergeben.

Der Verstärker für den Total-Ionenstrom hat folgende Meßbereiche:

100 V, 50 V, 20 V, 10 V, 5 V

Die 5 Schalterstellungen für den Meßbereich des Total-Ionenstrom-Verstärkers stehen codiert an den Klemmen "Bereich" zur Verfügung.

4.1.2. Zwei-Kanal-Multiplexer

Der Zwei-Kanal-Multiplexer besteht aus zwei Analogschaltern, die wechselseitig ein- bzw. ausgeschaltet werden. Durch den vom Takteiler kommenden Taktimpuls wird einer der beiden Schalter für 8 μ sec geschlossen. Ein Kondensator (1 nF) wird jetzt mit der am Eingang liegenden Spannung (Spektrum oder Total-Ionenstrom) aufgeladen und hält diesen Wert, bis ein neuer Auslöseimpuls für den Analog-Digital-Wandler kommt (Sample & Hold-Schaltung). Der gespeicherte Spannungswert steht jetzt für die Zeit der Umwandlung durch den ADU zur Verfügung, die 10 μ s nach Schließen des Schalters beginnt.

Welcher von den beiden Analogschaltern geschlossen wird, hängt von der Stellung eines auf der Multiplexer-Platine angeordneten Zählers ab, der die Taktimpulse zählt. Dieser Zähler schaltet nach je 255 Takten von Spektrum- auf Total-Ionenstrom-Messung um. Jeder 256. Meßwert ist somit ein Total-Ionenstrom-Wert. Mit dem wechselseitigen Schließen der Analogschalter werden auch die zugehörigen Mehrbereichsfaktoren für Spektrum- oder Total-Ionenstrom-Messungen an die Ausgangsbuchse "Bereich" durchgeschaltet.

4.1.3. Analog-Digital-Umsetzer (ADU)

Die 14 bit ADU-Einheit besteht aus einem 10 bit ADU, der durch eine Verstärkungsumschaltung in seiner Dynamik erweitert wird. Die Verstärkungsumschaltung ist automatisch. Jeder Taktimpuls löst zwei Digitalisierungen des 10 bit ADU aus. Bei der ersten Umwandlung ist die Verstärkung vor dem ADU immer eins. Aus dem Ergebnis dieser ersten Messung wird über eine Logik der richtige Verstärkungsfaktor abgeleitet. Dann wird die zweite Digitalisierung durchgeführt, deren Ergebnis zusammen mit dem gewählten Verstärkungsfaktor am Ausgang zur Verfügung steht.

Vor Beginn des Taktimpulses bis zum Ende der zweiten Digitalisierung ist das Status-Signal "0", dann bis zum Beginn des nächsten Taktimpulses "1".

Bereich	Massen- Ionenstrom MIS	Total- Ionenstrom TIS
1	16	20
2	8	10
3	4	4
4	2	2
5	1	1

Tabelle 1

Die 10 bit Intensität sind vom Rechner mit obenstehenden Faktoren zu multiplizieren. Der Ausgang "Kennung" gibt Auskunft über die Art der Messung, ob Massen-Ionenstrom oder Total-Ionenstrom.

4.2. Interface DVZ II

Das von der DVZ entwickelte Interface ist im wesentlichen die CALAS-Experiment-Standard-Elektronik mit einer Schnittstelle für den Datentransfer von 24 bit Worten zum Rechner mit Transferraten bis zu 15 K Worten/sec, einer Schnittstelle für einen Ein-Wort-Befehlstransfer zur Führung des Experimentes und 16 Interrupt-Leitungen zur Programmunterbrechung (eine Beschreibung der DVZ Prozeß-Standard-Elektronik ist in [6] zu finden).

Speziell für den Massenspektrometer-Anschluß an CALAS wurde eine Anpassungselektronik für das Interface N der Firma Varian MAT entwickelt. Ferner wurden Entwicklungen durchgeführt, welche eine starke Reduktion des Datenflusses vom Massenspektrometer zum Rechner erlauben, Massen-Ionenstrom-Meßwerte umrechnen, den Datenfluß kontrollieren und Fehler sowie Ende des Massenscans dem Rechner melden (Bild 4).

4.2.1. Multiplizierwerk

Der Ionenstrom wird im Interface N auf 10 bit genau gemessen, und zwar in allen 5 Bereichen (siehe Tabelle 1). Der Meßbereich wird über eine 1 aus 5 Kodierung angezeigt. Die Bereichsumschaltung im Interface N erfolgt für den Massen-Ionenstrom in ganzzahligen Potenzen zur Basis 2. Für den Total-Ionenstrom trifft dies nicht zu. Um nun das nachgeschaltete System CALAS zu entlasten, wurde ein Multiplizierwerk für den Massen-Ionenstrom in das DVZ Interface eingebaut.

Die Multiplikation dualer Meßwerte mit ganzzahligen Potenzen zur Basis 2 läßt sich auf eine Linksverschiebung dieser Meßwerte unter Nachziehen von Null in die unteren Stellen der Dualzahl reduzieren. Die Zahl der Verschiebeschritte ist dabei identisch mit der Potenz.

Das Multiplizierwerk rechnet alle Massen-Ionenstrom-Meßwerte entsprechend dem angebotenen Meßbereich um. Dabei ist der größte Bereich (1) mit dem Faktor $16 = 2^4$ nach 2 μ sec umgerechnet. Die Umrechnung der Total-Ionenstrom-Meßwerte erfolgt im Programm.

4.2.2. Komparator

Die in 4.2. erwähnte Reduktion des Datenflusses zwischen Experiment und Rechner wird mit Hilfe einer digitalen Schwelle DS erreicht. Ein Komparator vergleicht alle Massen-Ionenstrom-Meßwerte mit einer digitalen Schwelle und entscheidet über Transfer zum Rechner oder Wegwerfen dieser Meßwerte.

Er besteht aus einem Volladdierer zum Vergleich zweier Dualzahlen, dem Komparatorregister, welches vom Rechner gesetzt, die digitale Schwelle speichert und dem Anschluß zum Ausgang des Multiplizierwerkes.

Diese Elektronik unterdrückt den Transfer aller Massen-Ionenstrom-Meßwerte, die unter der Schwelle liegen. Stellt man die Schwelle so ein, daß sie nur wenig über dem Rauschpegel des Massenspektrums liegt, dann werden nur Meßwerte übertragen, welche Massen-Peaks zugehörig sind. Der Anteil dieser Meßwerte ist nur ca. 30 % oder

weniger in einem Massenspektrum. Die Total-Ionenstrom-Meßwerte werden in jedem Fall zum Rechner übertragen.

Setzt man die Schwelle auf Null, dann werden alle Meßwerte übertragen. Die Unterdrückung des Transfers aller nicht signifikanten Meßwerte trägt wesentlich zur Entlastung von CALAS bei (mindestens Faktor 3). Es ist aber notwendig dem Rechner eine Kennung zu Beginn jeder Übertragung zu liefern, welche eine eindeutige Einordnung der Meßwerte in das Massenspektrum erlaubt.

Ein Ereigniszähler (Bild 4) zählt alle vom Interface N angebotenen Meßwerte. Der Zähler wird beim Start des Massenscans im Massenspektrometer auf Null gesetzt.

Er enthält also während der Aufnahme eines Massenspektrums die Nummer = Zeitmarke jedes Meßwertes dieses Spektrums.

Gibt der Komparator die Übertragung für Meßwerte frei, dann wird zuvor der Inhalt des Ereigniszählers zum Rechner transferiert. Damit ist eine eindeutige Einordnung der Meßwerte in das Spektrum sicher gestellt.

Zur Unterscheidung des Beginns der Übertragung von Massen-Ionenstrom- und Total-Ionenstrom-Meßwerten sind zwei Kennzeichnungen eingebaut. Die Zeitmarke t_A kennzeichnet den Massen-Peak-Anfang, die Zeitmarke t_I den Total-Ionenstrom (Bild 6).

Am Ende des Massenscans wird nochmals eine Zeitmarke übertragen. Sie enthält die Anzahl aller Meßwerte dieses Massenspektrums.

4.2.3. Übertragungsbedingungen

Eine Reihe von Gründen lassen es sinnvoll erscheinen, die Umgebung eines Massen-Peaks sowie des Total-Ionenstroms genauer zu erfassen. Beides ist bei Schwelle Null automatisch der Fall. Zum Beispiel ist zur genaueren Schwerpunktsbestimmung eines Massen-Peaks eine Mindestanzahl von Meßwerten notwendig. Um diese Zahl zu gewinnen, braucht man z. Teil Meßwerte, die unter der Schwelle liegen; oder man will das Verhalten des Untergrundes abhängig vom Total-Ionenstrom erfassen, u.a. ...

Nach Untersuchungen an Massenspektren wurde festgelegt, 4 Meßwerte

vor und nach einem Total-Ionenstrom-Meßwert oder den Massen-Peak-Meßwerten zusätzlich zu übertragen.

Die Übertragung der 4 Meßwerte nach einem Total-Ionenstrom bzw. den Massen-Peak-Meßwerten ist ohne besonderen Aufwand möglich. Um nun die 4 Meßwerte vor Beginn dieser Meßwerte ebenfalls übertragen zu können ist mindestens ein Speicher für 4 Meßwerte notwendig, welcher zu jedem Zeitpunkt die 4 vorausgegangenen Meßwerte enthält.

Aus technischen Gründen wurde hierzu ein 8-Wort-Schiebespeicher mit "Begleitspur" entwickelt. Die Begleitspur kennzeichnet die zu übertragende Information. Jeder Speicherstelle ist ein Bit in der Begleitspur zugeordnet. Ist dieses Bit in "Eins", dann wird die zugehörige Information zum Rechner übertragen. Gesetzt wird die Begleitspur durch den Komparator-Ausgang.

Handelt es sich um den Anfang von Massen-Peak-Meßwerten oder um einen Total-Ionenstrom-Meßwert, dann werden die ersten 5 Begleitspur-Bits auf "Eins" gesetzt. Dadurch sind die 4 vorangegangenen Meßwerte ebenfalls gekennzeichnet und werden zum Rechner übertragen. Die Übertragung der 4 Meßwerte vor und nach einem Total-Ionenstrom-Meßwert oder den Massen-Peak-Meßwerten ist vom Rechner über einen Befehl an die Experimentelektronik getrennt ein- und ausschaltbar.

Ein 4-Wort-Silo-Speicher dient zur Pufferung der Experimentdaten. Er ist so konstruiert, daß er in einem zeitlichen Abstand von minimal 500 nsec Ereignisse speichern kann. Dieser Speicher ist notwendig, um einen Ausgleich zwischen den in starrer Zeitfolge eintreffenden Meßwerten und der statisch vom Rechner gesteuerten Übertragung, welche kurzzeitig abrechnen kann, zu erzielen. Sollte trotz dieser Maßnahme der Fall eintreten, daß Meßwerte nicht transferiert werden können, dann registriert der "Zähler für verlorene Daten" (Bild 4) die Anzahl dieser Meßwerte und teilt diese Zahl dem Rechner als erste wieder übertragbare Information mit. Werden mehr als 32 Meßwerte zusammenhängend verloren, dann wird die Übertragung ganz unterbunden. Eine Lampe, welche die Übertragungsbereitschaft anzeigt, wird ausgeschaltet.

5. Software-Konfiguration

5.1. System CALAS

Die Datenerfassung, -reduzierung und -speicherung erfolgt mit dem Prozeßrechner TR86 unter Verwendung des im DVZ entwickelten Vielfachzugriffsystems CALAS [2]. Wegen der höheren Datenraten gegenüber anderen bereits angeschlossenen Experimenten, z.B. NMR, wird die Kopplung GC-MS als zeitkritischer Dauerbenutzer in das System integriert und ihm ein im Kernspeicher residenter Programm-Modul zugeordnet. Bei der Erstellung dieses Programm-Paketes waren die folgenden Gegebenheiten zu berücksichtigen:

1. Der Modul darf maximal 5 K Kernspeicherzellen umfassen, einschließlich der Datenpuffer.
2. Der Speicherbereich zur Datenaufnahme bei Wechsel-Puffer-Betrieb (WP) wird dadurch auf eine Größe von 2 x 1 K begrenzt.
3. Die Verarbeitung muß Schritt halten mit der Datenübertragung. Setzt man n gleichartige Experimente voraus, so sollte das Zeitverhältnis Datenverarbeitung zu Datenübernahme/WP ungefähr 1 : 2 sein, damit ein "Parallelbetrieb" möglich ist.

Bei zyklischem Scan kann sich die On-Line-Datenverarbeitung nur auf das Sortieren, Glätten, Reduzieren auf 1 Wertepaar/Peak (Position u. Intensität), Überprüfung der Bereichsüberschreitung beim TIS, Blocken und Abspeichern der Daten auf Magnetband beschränken. Die weitere Auswertung, insbesondere die Massenzuordnung und die Auswertung der metastabilen Peaks, erfolgt offline am Großrechner [1].

5.2. Allgemeiner Aufbau des GC-MS Programm-Moduls

Die Art der Datenverarbeitung und -speicherung wird bestimmt durch die Höhe einer digitalen Schwelle, die per Programm im Komparatorregister gesetzt werden kann. Ist die Schwelle $DS = 0$, werden alle Daten des Massenspektrums zum Rechner übertragen und vom Auswerteprogramm PHASE1 bearbeitet. Im anderen Fall, mit $DS > 0$, erfolgt bereits eine hardwaremäßige Reduktion der Daten, die vom Auswerteprogramm PHASE2 behandelt werden.

Während die Aufbereitung, Blockung und Speicherung der Daten unterschiedlich ist, erfolgt die Übernahme der Daten in beiden Fällen im Wechselpufferbetrieb.

Die Steuerung und Datenerfassung für die GC-MS Kopplung wird durch den Abwickler EXAB05 vorgenommen. Er hat für die logisch einwandfreie Folge der einzelnen Meßphasen zu sorgen sowie die Eingabeparameter auf ihre Zulässigkeit zu überprüfen. Neben der Interpretation der Signale vom Experiment und Benutzer hat der Abwickler weiter folgende Funktionen:

1. Aufbau der Verbindung vom Rechner über den Datenkanal zum Interface durch die ANWAHL.
2. Setzen der Übertragungsbedingungen und des Komparator-Registers.
3. START der Datenübertragung
4. Umschaltung der Wechselpuffer
5. Überprüfung der TIS-Werte
6. Aktivierung eines der Reduktionsprogramme in Abhängigkeit der Größe DS bei BLOCKENDE oder bei STOP DATENÜBERTRAGUNG.

Als Beispiel für den Austausch von Signalen ist im Bild 7 der Signaldialog Rechner/GC-MS-Kopplung schematisch für $DS > 0$ dargestellt.

Die Aufteilung des GC-MS-Moduls ist in Bild 8 wiedergegeben. Der Rollbereich kann für eine Messung immer nur durch ein Reduktionsprogramm belegt werden, das in Abhängigkeit von der Größe DS von der Platte geholt wird.

5.3. Vorverarbeitungs- und Reduktionsprogramme

5.3.1. PHASE1

Das Programm PHASE1 wird vom Abwickler nach jedem Blockende-Interrupt aktiviert, d.h. immer dann, wenn einer der beiden Datenpuffer der Größe 1 K gefüllt ist. Die Füllzeit beträgt bei einer Abtastfrequenz des ADU von 3 KHz ca. 342 msec.

Das Interface DVZ II liefert 5 verschiedene Arten von Daten, die zur Unterscheidung durch Einzelbits im Datenwort gekennzeichnet sind. Bild 9 zeigt den Aufbau dieser 24 bit Worte.

Die Verarbeitung der Rohdaten durch PHASE1 zeigt Bild 10. Zunächst wird die Kennung eines Datenwortes untersucht und diese vom eigentlichen Meßwert abgetrennt.

Bei den TIS-Werten wird der Meßwert multipliziert mit dem Bereichsfaktor und in einen Datenpuffer für Total-Ionenstrom-Werte aussortiert. Die MIS-Werte werden nach Abtrennung der Kennung wieder zurückgespeichert. An den Stellen im Spektrum, wo TIS-Werte eingeblendet sind, wird der fehlende MIS-Meßwert durch lineare Interpolation ersetzt (Bild 6).

Ist ein ganzer Wechselpufferbereich abgearbeitet, so wird ein Kenndatenblock zusammengestellt, der alle für die weitere Auswertung wesentlichen Meßparameter wie GC- und MS-Nummer, DS, Datum, Uhrzeit und eine Kennung, ob MIS- oder TIS-Werte vorliegen, enthält. Dieser Block wird auf Magnetband übertragen. Am Ende des Scans wird auch der Datenpuffer mit den Total-Ionenstromwerten auf Band geschrieben.

5.3.2. PHASE2

Bei der Aufnahme von Massenspektren mit gesetzter digitaler Schwelle werden nur diejenigen MIS-Werte in den Kernspeicher übertragen, die den vorgegebenen Schwellwert überschreiten.

Zur Berechnung der Peak-Schwerpunkte und der späteren Umrechnung von Zeitwerten in Massenzahlen, ist der Beginn jedes Peaks durch eine Zeitmarke t_A gekennzeichnet, die mit den MIS-Werten übertragen wird (Bild 6).

Bei dieser Meßart werden die Rohdaten, vom Abwickler EXAB05 gesteuert, nach jedem Interrupt 'BLOCKENDE' auf der Platte zwischengespeichert (Bild 11a). Hierfür steht ein Bereich von 46 x 1 K TR86-Worten zur Verfügung.

Das Ende eines Scans erzeugt den Interrupt 'STOP DATENÜBERTRAGUNG' der den Abwickler veranlaßt, das Verarbeitungsprogramm PHASE2 zu aktivieren. Während des Scan-Rücklaufs werden die zwischengespeicherten Rohdaten bearbeitet und in komprimierter Form auf Magnetband übertragen.

Wie beim Verarbeitungsprogramm PHASE1 ist als erstes die Kennung zu untersuchen und abzutrennen. Eine Aussortierung der TIS-Werte erfolgt wieder wie oben beschrieben.

Die zwischen zwei Zeitmarken t_{A1} und t_{A2} liegenden Meßwerte MIS werden in einen Vorbereitungspuffer sortiert, um festzustellen, ob es sich bei dieser Gruppe um einen Einzel- oder Mehrfachpeak handelt. Als Unterscheidungskriterium dient eine vorher festgelegte maximale Anzahl Abtastwerte für den Einzelpeak, die vom ADU-Takt und der Scan-Geschwindigkeit abhängt und die dem Verarbeitungsprogramm PHASE2 als Tabelle bekannt ist (Tabelle 2, Bild 9).

Der nächste Schritt besteht in der Untersuchung dieser Datengruppe auf verlorene Daten und Grenzwertüberschreitung. Liegt weder der eine noch der andere Fall vor und stellt die Meßwertgruppe einen Einzelpeak dar (Normalfall), werden alle Werte vor der Schwerpunktsbestimmung nach der folgenden Formel geglättet.

$$y_i = \frac{1}{231} \left[131 \cdot y_i + 75(y_{i-1} + y_{i+1}) - 30(y_{i-2} + y_{i+2}) + 5(y_{i-3} + y_{i+3}) \right]$$

Für diesen Peaktyp werden die Meßwerte auf ein Wertepaar - Position und Intensität - reduziert. Erkennt das Programm in den Meßwerten einen breiten Peak, so erfolgt weder eine Glättung noch Reduzierung, sondern alle Meßwerte bleiben erhalten und werden mit entsprechender Kennung, die den Meßwerten vorangestellt wird, den anderen Gruppen angekettet. Eine Liste der verschiedenen Peaktypen und ihrer Kennsätze ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

Für die Verkettung der einzelnen Gruppen wird ein Bereich des Wechsellpuffers WP2 der Größe 3/4 K Worte ausgenutzt, der nach Zusammenstellung des Kenndatenblockes auf Magnetband übertragen wird. Sind alle max. 46 x 1 K Rohdaten bearbeitet, erfolgt die Speicherung des Datenpuffers mit den TIS-Werten auf Magnetband. In Bild 11b sind die Aufgaben des Reduktionsprogrammes PHASE2 zusammengefaßt.

5.4. Steuerung und Überwachung der Messung

Ein mit dem Rechner gekoppeltes Datensichtgerät steht unmittelbar am Experimentierplatz (Bild 13). Über einen Digitalschalter kann der Experimentator den Ablauf der Messung steuern. Durch festgelegte Kommandos werden die verschiedenen Teilschritte der Messung gestartet, und auf dem Bildschirm werden zur Kontrolle die Meßdaten in Kurvenform, versehen mit einem Textkopf, ausgegeben (Bild 12). Es lassen sich bei der Messung insgesamt 4 Teilphasen unterscheiden:

1. Parameterzusammenstellung: Die für die Messung notwendigen Parameter, wie Gaschromatogramm-Nummer, Höhe der digitalen Schwelle, ADU-Takt, usw., werden über den Befehlsgeber eingegeben. Auf dem Bildschirm wird eine Parameterliste zusammengestellt, die vor Start der Eichphase als Ganzes an den Abwickler EXABO5 übergeben wird.
2. Eichphase: Die Eichphase dient zur Herstellung des Datenkanals zwischen Experiment und Rechner und zur Überprüfung der gewählten Meßbedingungen. Die vom Experiment gelieferten Daten werden weder verarbeitet noch gespeichert, sondern nur am Display ausgegeben. Durch das Bild und den Textkopf erhält der Experimentator einen Überblick über die Größe des anfallenden Datenstroms und eine Entscheidungshilfe für die Wahl der Meßparameter. Notwendige Korrekturen kann er durch erneute Zusammenstellung des Parametersatzes und wiederholtem Start der Eichphase vornehmen.
3. Meßphase: Nach endgültiger Festlegung der Meßbedingungen kann die eigentliche Datenerfassungs- und verarbeitungsphase gestartet werden. Die Meßwerte werden dazu nach einem der oben be-

schriebenen Reduktionsprogramme PHASE1 oder PHASE2 verarbeitet und geblockt auf Magnetband gespeichert.

4. Abbrechen der Messung: Zwischen Eich- und Meßphase kann beliebig umgeschaltet werden. Die Beendigung der Meßphase kann jedoch nur von der Eichphase aus erfolgen. Es wird damit garantiert, daß keine unvollständigen Massenspektrogramme auf Band gespeichert werden, die möglicherweise bei der off-line Verarbeitung zu Komplikationen führen. Durch das Kommando 'STOP' wird die Datenübertragungsstrecke unterbrochen.

5.5. Zeitverhalten des Programm-Moduls

Nach der Beschreibung von Hard- und Software soll eine grobe Abschätzung für das Zeitverhalten des Programm-Moduls gegeben werden. Zur quantitativen Fassung kann das Verhältnis zwischen Verarbeitungszeit t_{GV} einschließlich E/A-Operationen und Füllzeit $t_F/1$ K Datenpuffer benutzt werden. Letztere ist bei diesem Experiment durch die eingestellte Abtastrate des ADU gegeben.

Bei der Übertragung ohne digitale Schwelle ergeben sich bei Abtast-raten von

f_{ADU}	:	1,5	3	6	12	24	KHz
t_F -Werte:		680	340	170	85	43	msec

Die reine Verarbeitungszeit/1 K Datenpuffer bei einer mittleren Zahl von 20 Befehlen/Datenwort und einer mittleren Ausführungszeit von 2 μ sec beträgt ca. 41 msec. Rechnet man als Übertragungszeit $t_{E/A} = 50$ msec für 1 K TR86-Worte aus dem Kernspeicher auf Magnetband, so erhält man als gesamte Ausführungszeit

$$t_{GV} = t_V + t_{E/A} = 41 + 50 = 91 \text{ msec}$$

Das Zeitverhältnis ist dann bei

t_F	:	680	340	170	85	43	msec
t_{GV}	:	91	91	91	91	91	msec
t_F/t_{GV}	:	7,5	3,75	1,87	0,94	0,47	

Damit ist auch für eine Abtastfrequenz von 6 KHz eine schritt-
haltende Datenerfassung und -speicherung auf Magnetband bei $DS = 0$
gewährleistet.

Betrachtet man die Zeiten t_F für den Fall, daß eine Schwelle DS
gesetzt ist, z.B. 10 digitale Einheiten, so liegen diese Werte
bereits im Sekundenbereich. Eine Datenzischenspeicherung auf Plat-
te ist dann auch für die höchste Abtastfrequenz des ADU von 24 KHz
bei Schwellwerten $DS \geq 20$ noch möglich.

Für die Datenreduktion bei zyklischem Scan steht nur die Zeit des
Rücklaufs t_R zur Verfügung. Diese ist eine Funktion der eingestell-
ten Scanzeit/Massendekade t_S und des vom Experimentator gewählten
Massenbereiches. Unter normalen Betriebsbedingungen, $f_{ADU} = 3$ KHz,
 $t_S = 11,5$ sec, $DS = 10$, einem Massenbereich von 1 bis 1.5 Dekaden
und zyklischem Scan, beträgt die Rücklaufzeit $t_R = 4,5$ sec. Für
diesen Fall sind 10 - 15 Datenpuffer der Größe 1 K zu erwarten.
Die Zeit für den Transport der Rohdatenpuffer von der Platte in
den Kernspeicher setzt sich aus der mittleren Zugriffszeit und der
Übertragungszeit zusammen und beträgt ca. 50 msec für 1 K TR86-Wor-
te.

Bei 15 zu verarbeitenden Rohdatenpuffern ergibt sich daraus die
gesamte Transportzeit zu

$$t_{1 E/A} = 750 \text{ msec}$$

Rechnet man mit einer mittleren Anzahl von 100 Befehlen/Datenwort
und ca. 2 μ sec Ausführungszeit, so erhält man für die Verarbei-
tungszeit von 15 Datenpuffern

$$t_V = 100 \cdot 2 \cdot 1024 \cdot 15 \text{ /usec}$$

$$t_V = 3075 \text{ msec}$$

Diese Datenmenge wird auf ca. 5 Datenpuffer MIS-Werte und 1 Datenpuffer TIS-Werte reduziert, die auf Magnetband zu speichern sind

$$t_2 \text{ E/A} = 6 \cdot 50 \text{ msec}$$

$$t_2 \text{ E/A} = 300 \text{ msec}$$

Die Gesamtzeit der Datenreduktion setzt sich zusammen aus

$$t_{GV} = t_V + t_1 \text{ E/A} + t_2 \text{ E/A}$$

$$t_{GV} = 3075 + 750 + 300$$

$$t_{GV} = 4125$$

$$t_{GV} = 4,2 \text{ sec} < t_R$$

Die Datenreduktion kann mit der Datenerfassung schritthalten. Die maximale Anzahl von 46 Datenpuffern kann nur dann verarbeitet werden, wenn auf den zyklischen Scan verzichtet wird.

6. Schlußbemerkung

Für alle an CALAS angeschlossenen Experimente steht ein gemeinsames Magnetband zur Verfügung. Nach Bedarf werden die reduzierten Datensätze der GC-MS-Kopplung auf ein eigenes Band zur off-line Verarbeitung an der Großrechenanlage aussortiert. Das Lesen der Datensätze und die Aufbereitung der 3 byte Wortstruktur des TR86

in die 4 byte Wortstruktur der IBM 360/65 erfolgt durch eine in der IBM-Assembler-Sprache geschriebenen Prozedur, die vom FORTRAN-Auswerteprogramm / 1 / aufgerufen wird, das auch das Plotten von Strichspektren ermöglicht.

Die GC-MS-Kopplung mit Interface und Datensichtgerät zeigt Bild 13. Seit Dezember 1970 ist die Anlage in Betrieb.

Literatur:

- [1] Groll, P., Stieglitz, L.
Zur maschinellen Auswertung niederaufgelöster
Massenspektren
Bericht KFK 1145, 1969
- [2] Gagel, G., Hepke, G., Herbstreith, H., Nehmer, J.
CALAS 68 - Ein computergestütztes Vielfachzugriffs-
system zur Laborautomatisierung
Externer Bericht 19/69-1, November 1970
- [3] VARIAN MAT GmbH, Bremen
Betriebsanleitung für das Massenspektrometer CH5
Funktionsbeschreibung Interface N zum CH5, 1968
- [4] Gagel, G., Herbstreith, H., Rietzschel, K.
Automatische Führung eines Kernresonanzspektrometers
durch einen Prozeßrechner
Atompraxis, Direktinformation, Heft 5/1969
- [5] Gagel, G., Urbanetz, M.
Unterlagen und Verdrahtungspläne zum Interface DVZ II,
Juni 1970 (unveröffentlicht)
- [6] Gagel, G., Heller, J.
DVZ-Prozeß-Standardelektronik
Anleitung zur Programmierung
Mai 1971 (unveröffentlicht)

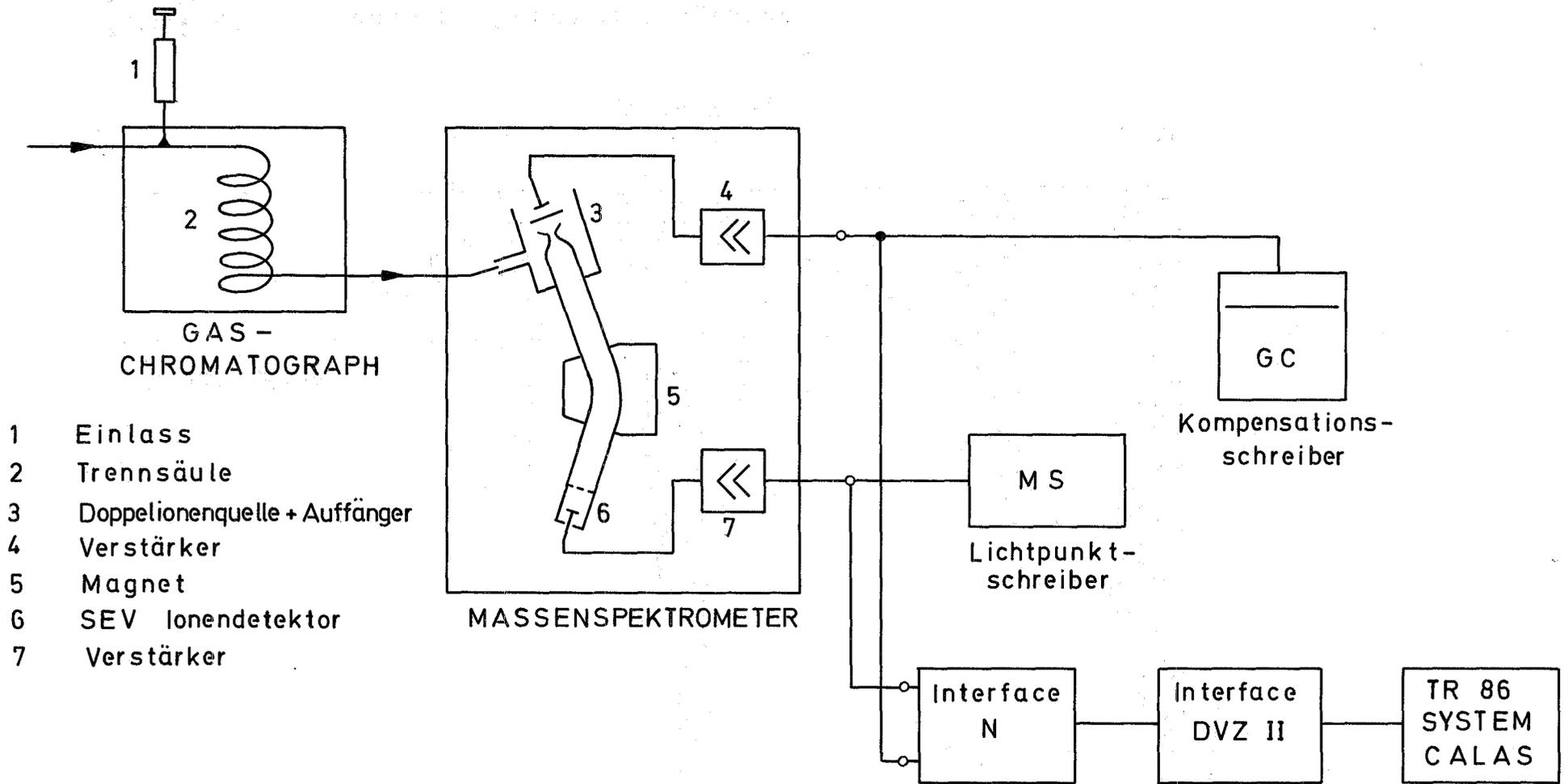


Bild 1: Schema Kopplung Gas-Chromatograph GC Massenspektrometer MS

TOTAL
IONEN
STROM

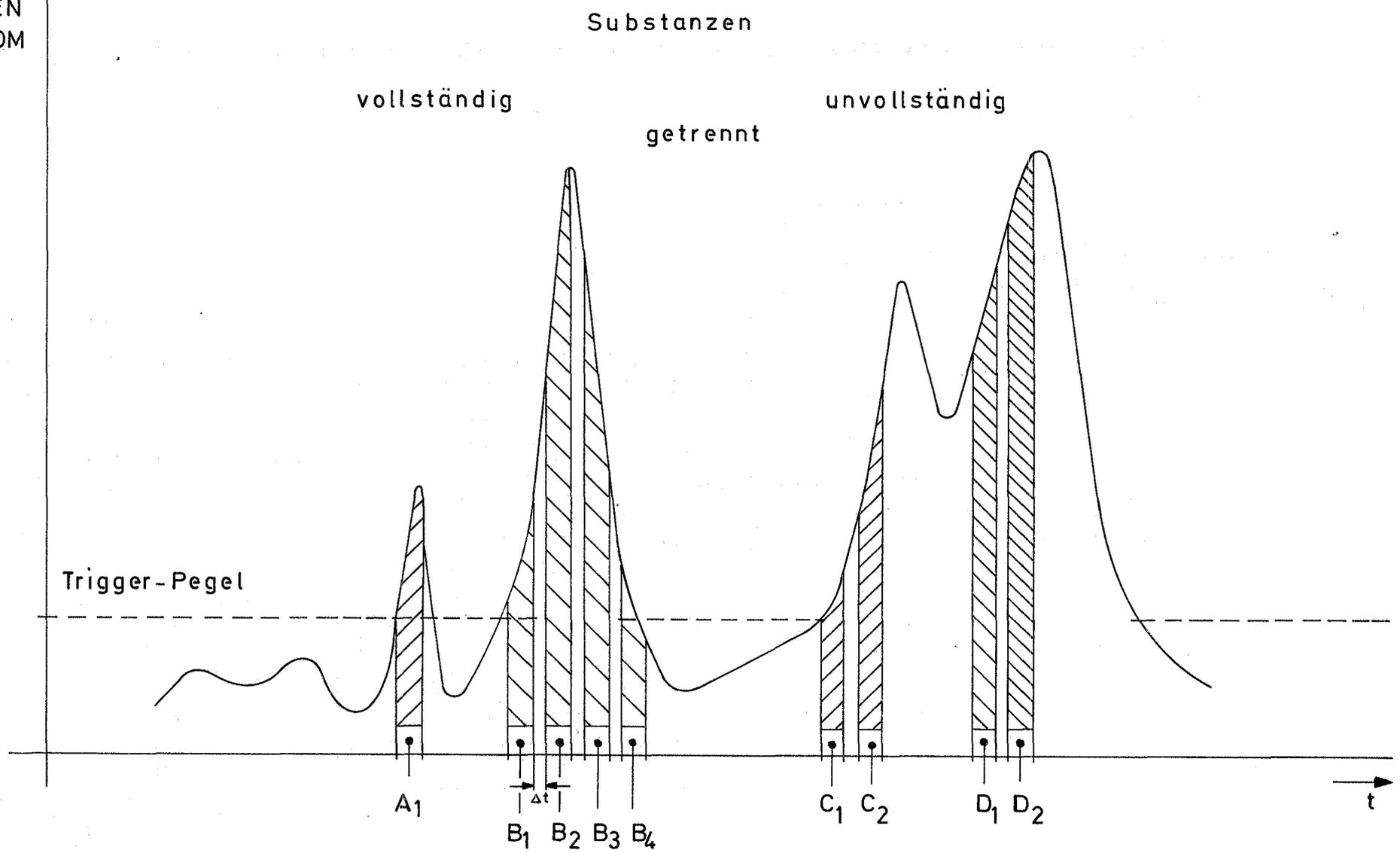


Bild 2: Schemat. Gaschromatogramm

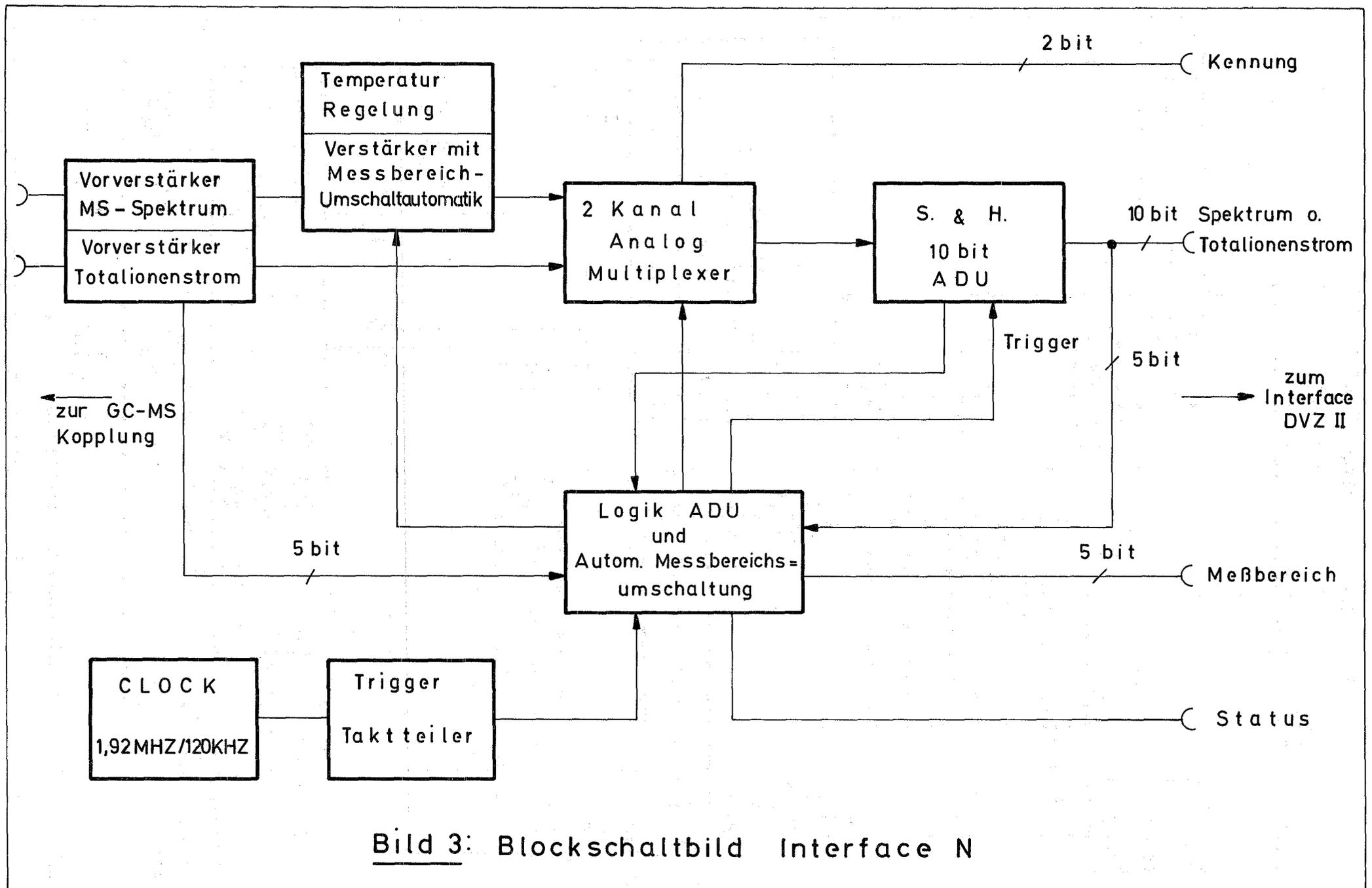


Bild 3: Blockschaltbild Interface N

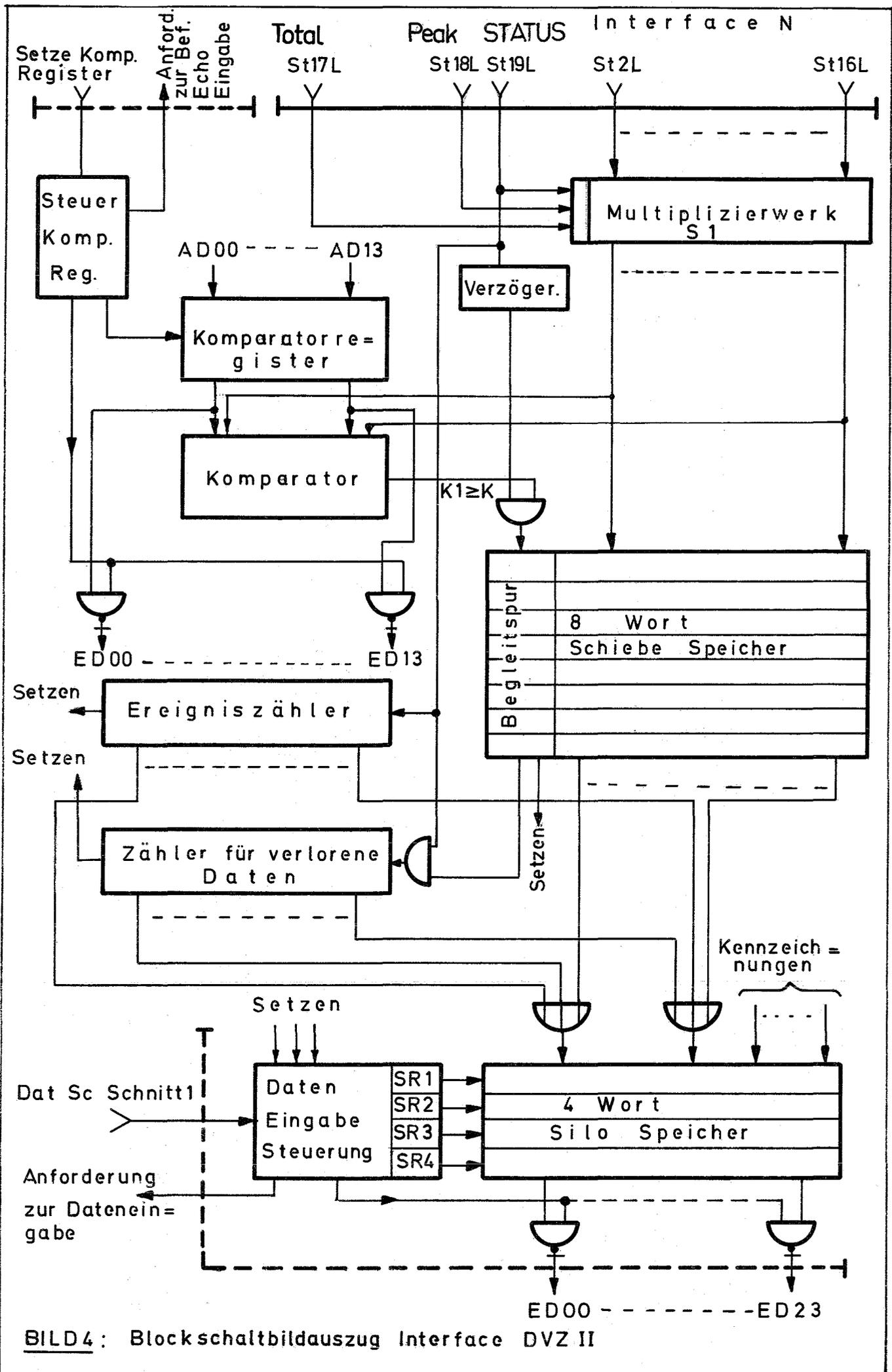


BILD4: Blockschaltbildauszug Interface DVZ II

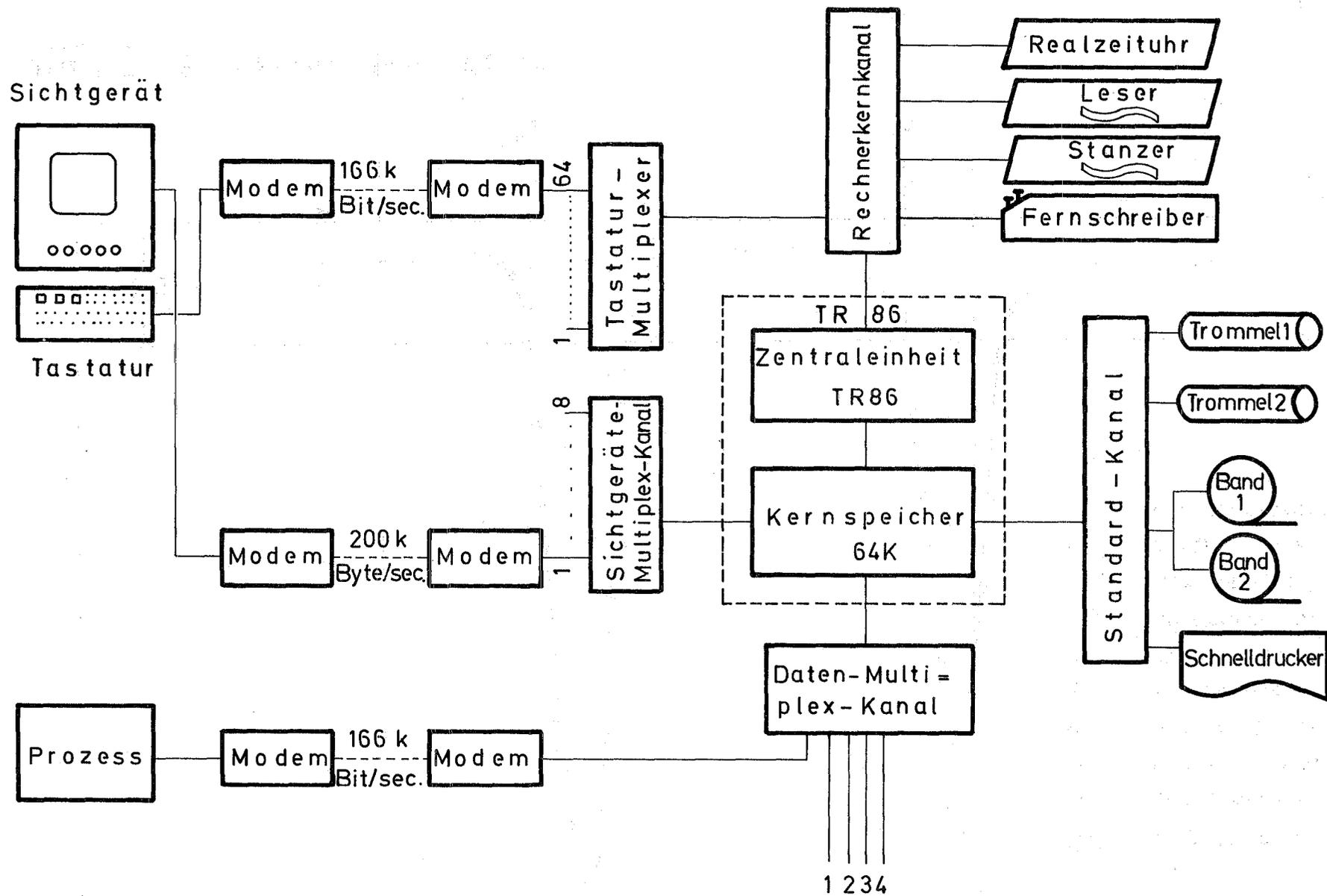
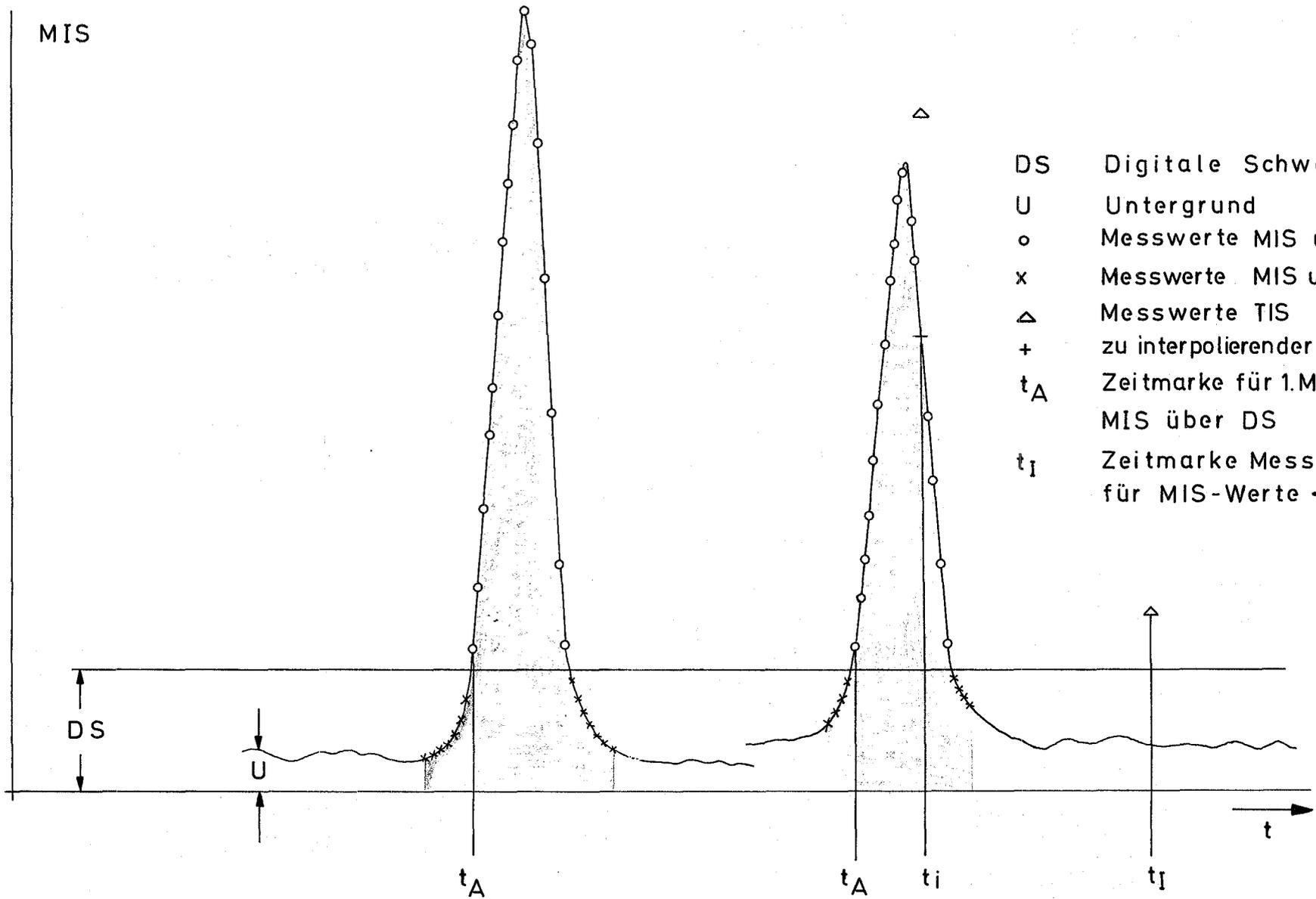


Bild 5 CALAS Systemkonfiguration

MS
IONEN
STROM



- DS Digitale Schwelle
- U Untergrund
- o Messwerte MIS über DS
- x Messwerte MIS unter DS
- △ Messwerte TIS
- + zu interpolierender Messwert
- t_A Zeitmarke für 1. Messwert MIS über DS
- t_I Zeitmarke Messwert TIS für MIS-Werte < U

Bild 6 Schemat. MS - Peak

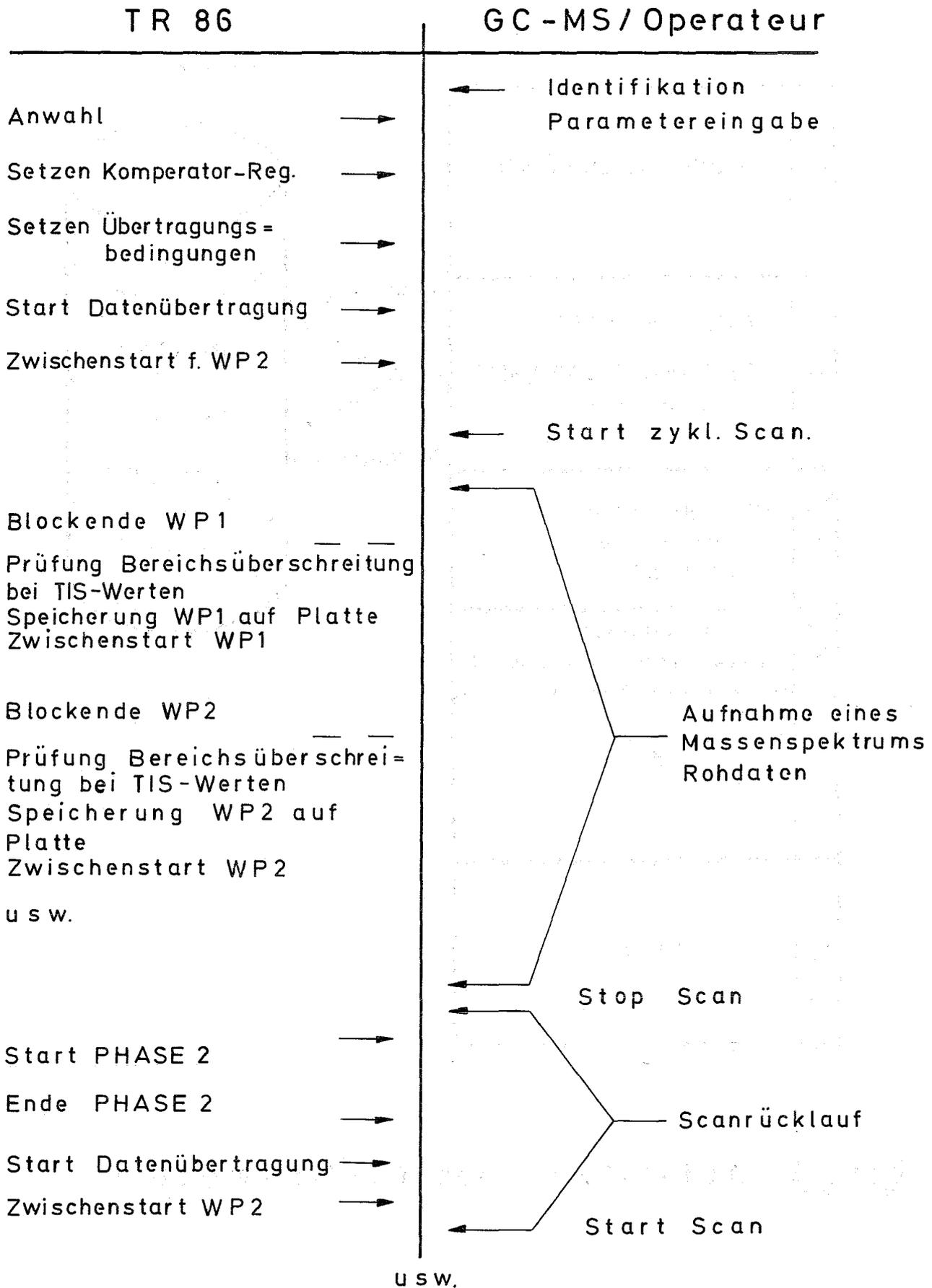


Bild 7 Signaldialog Rechner/GC-MS-Kopplung
für DS > 0

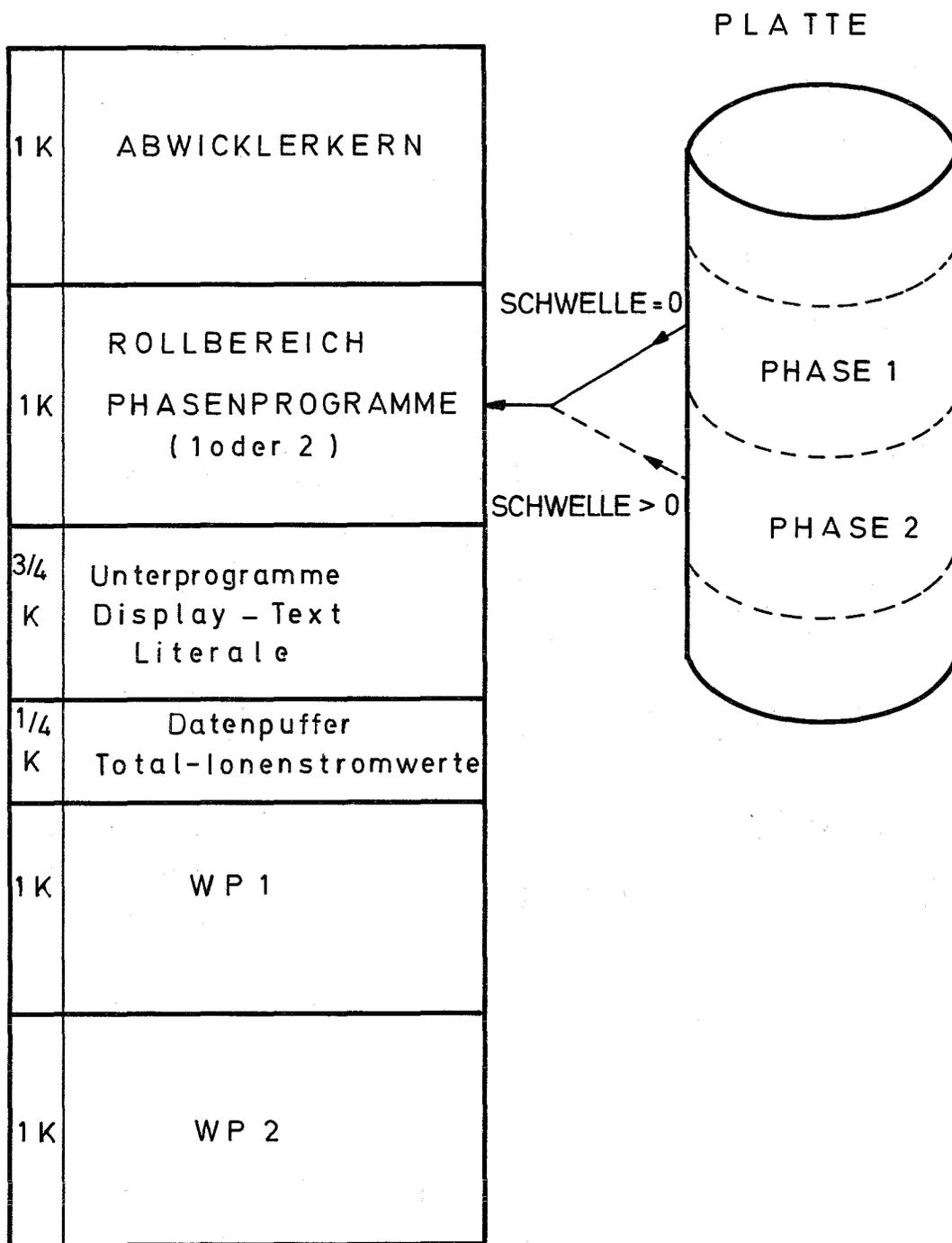


Bild:8 Aufteilung des GC-MS-Moduls

Scan [sec/MD]	ADU - Takt [KHz]			
	3	1,5	0,75	0,375
17,2	—	—	256	128
11,5	—	—	192	96
7,8	—	256	128	64
5,4	—	192	96	48
3,8	256	128	64	32
2,5	192	96	48	24
17,2	128	64	32	16
11,5	96	48	24	12
7,8	64	32	16	8
5,4	48	24	12	—
3,8	32	16	8	—
2,5	24	12	—	—

Tabelle 2: Max. Anzahl v. Messwerten für einen Einzelpeak
in Abhängigkeit vom ADU-Takt u. Scanzeit/MD
MD = Massendekade

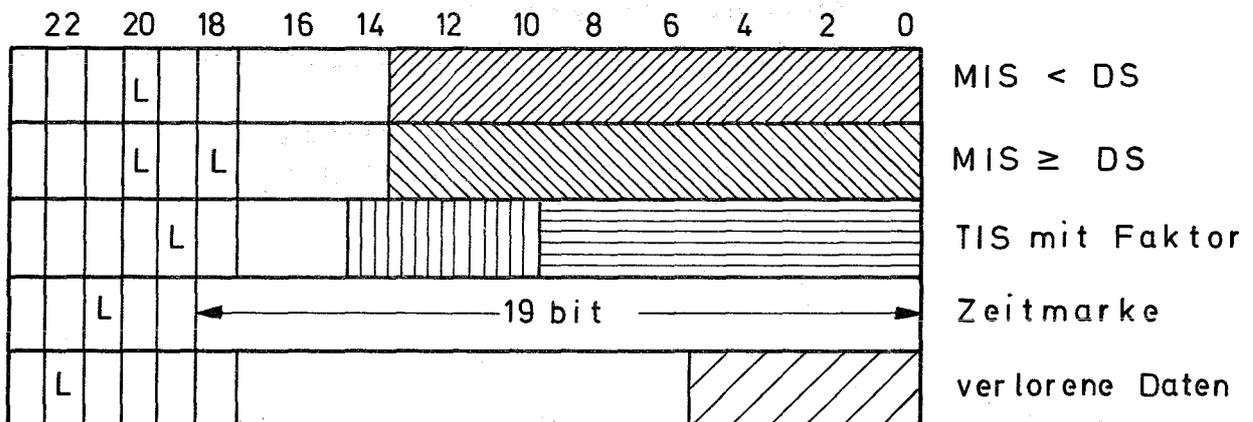
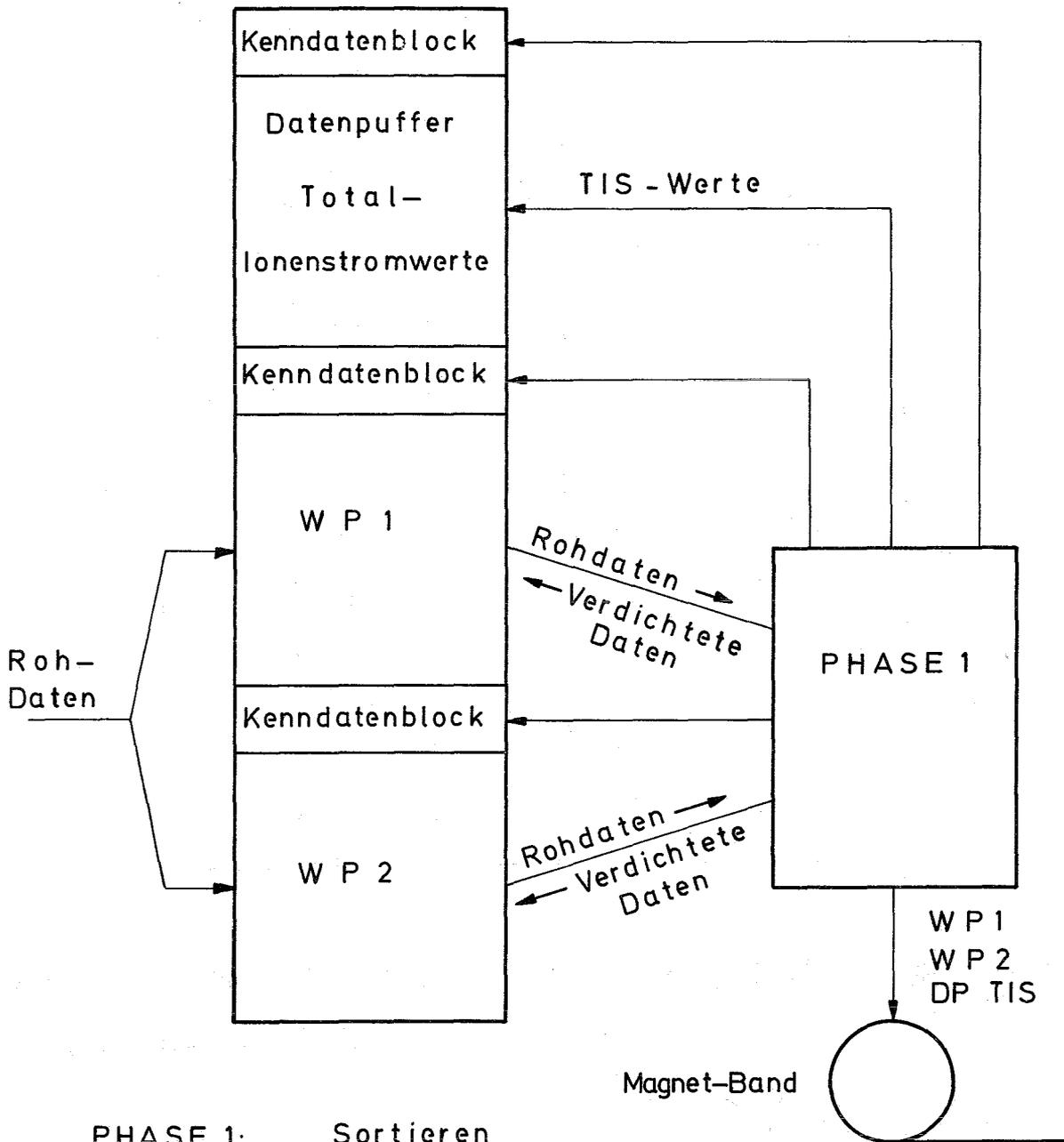


Bild:9 Kennzeichnung der Rohdaten

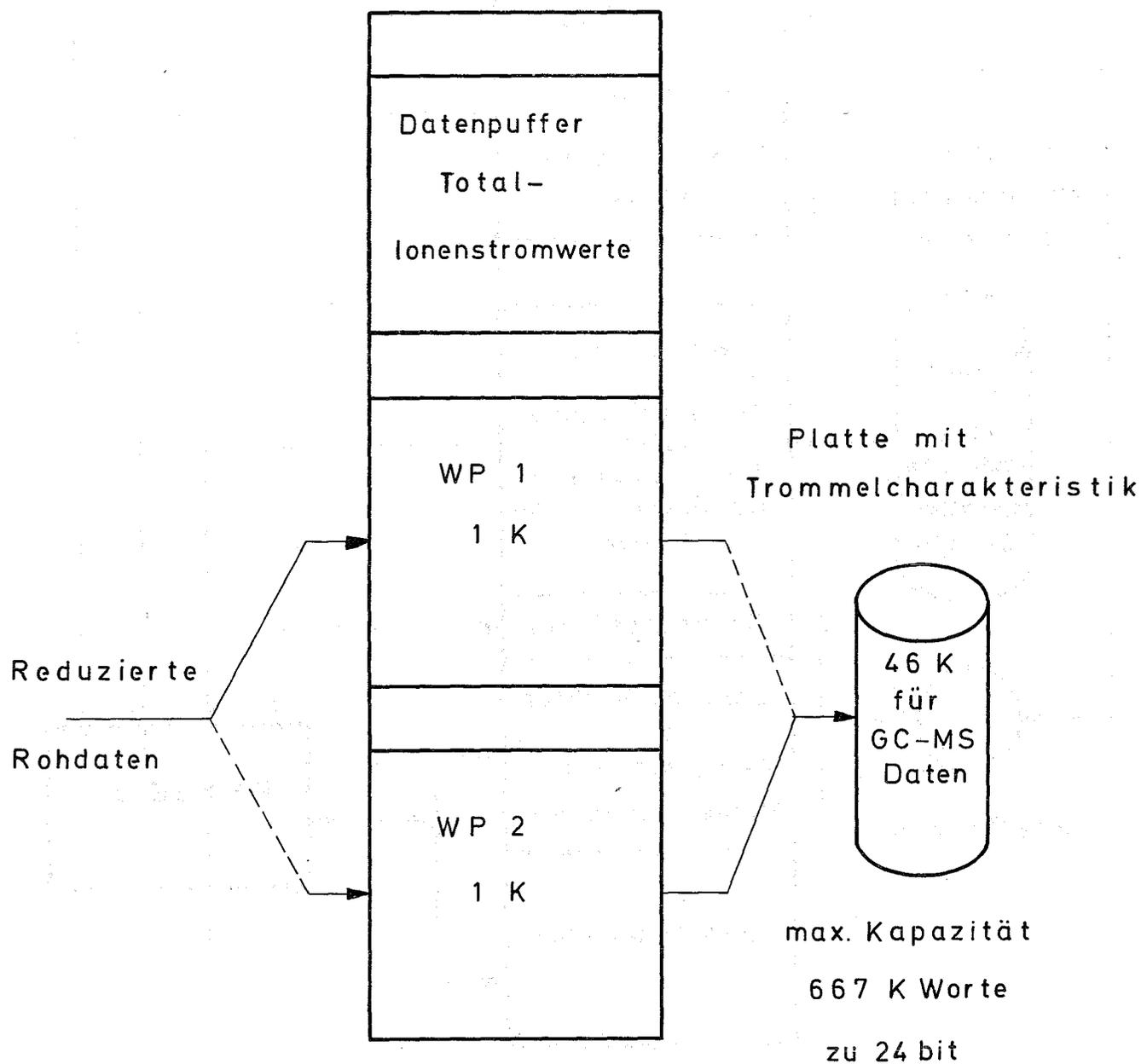


PHASE 1:

- Sortieren
- Abtrennen der Kennung
- Multiplikation mit Bereichsfaktor bei TIS
- Interpolation
- Zusammenstellung Kenndatenblock
- Speicherung auf Magnet-Band

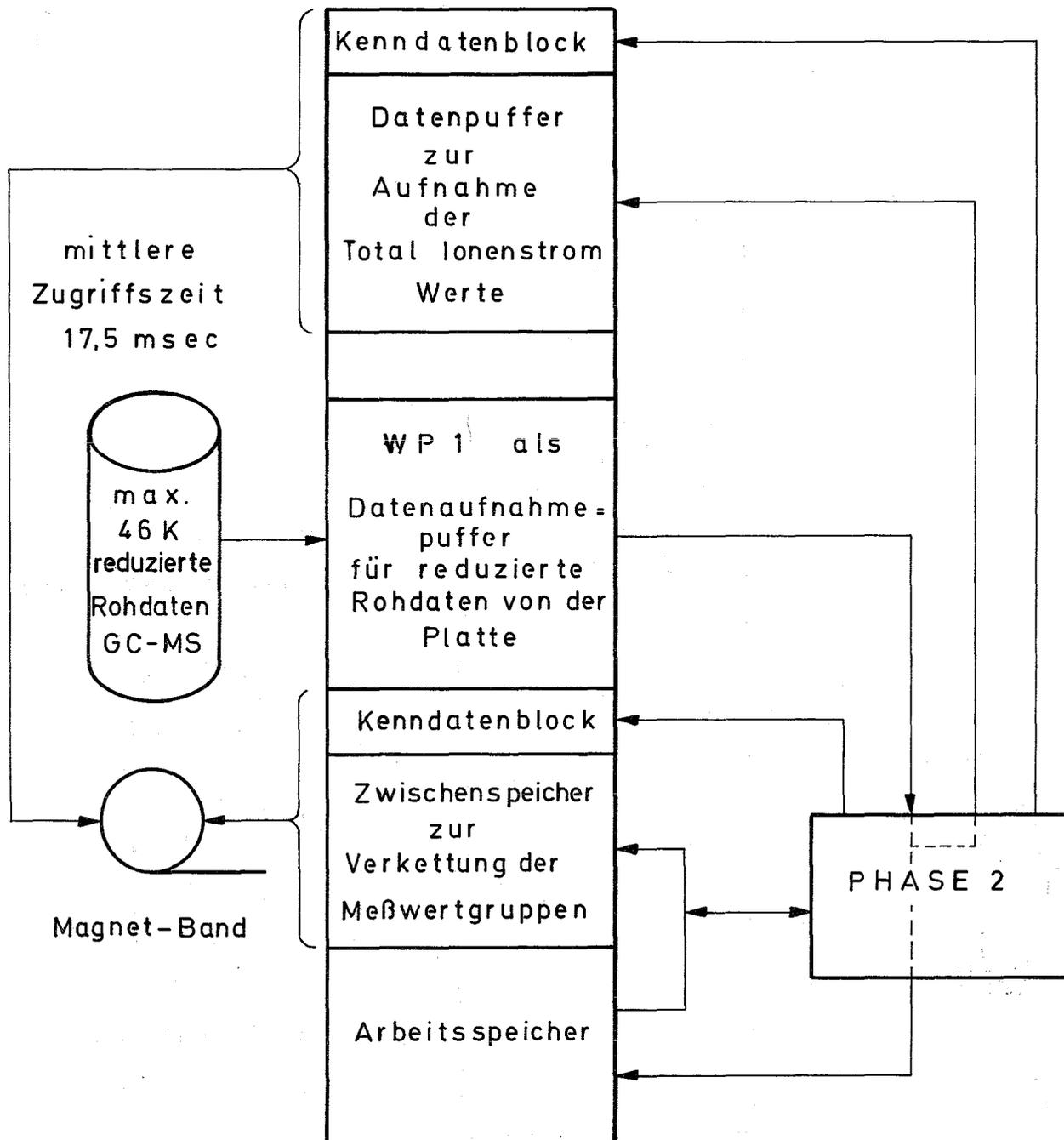
Bild:10

Datenverarbeitung bei DS=0 während des Scans



WP – Steuerung durch Abwickler EXAB05

Bild: 11a Datenerfassung bei $DS > 0$ während des Scans



PHASE 2:

- Sortieren
- Abtrennen der Kennung
- Interpolation
- Glättung
- Schwerpunktberechnung
- Typisierung der Peaks (Einzel-,metast.usw)
- Verkettung der Gruppen
- Zusammenstellung Kenndatenblock
- Speicherung auf Magnetband (auch TIS-Werte)
- Abrufen der Rohdaten v. d. Platte nach WP1

Bild 11b

Datenverarbeitung bei $DS > 0$
während des Scan-Rücklaufs

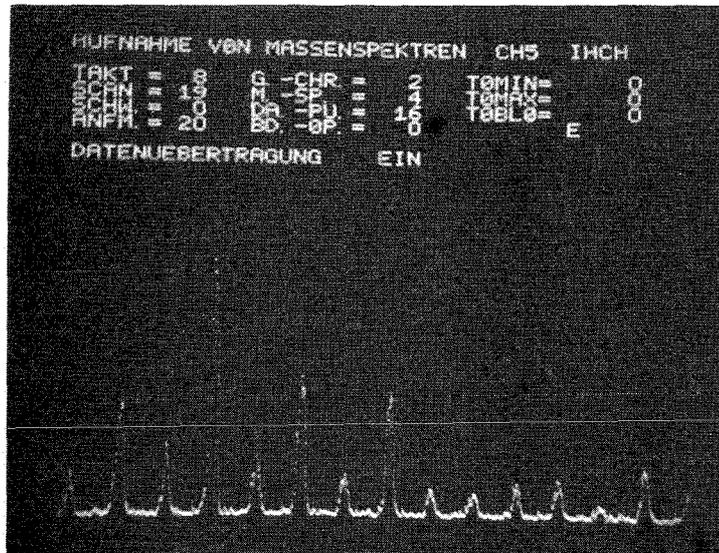


Bild 12a: Display eines Massenspektrogramm-Ausschnittes
 $DS=0$, $f_{ADU} = 3\text{KHz}$, $t_{SCAN/MD} = 11,5\text{ sec}$

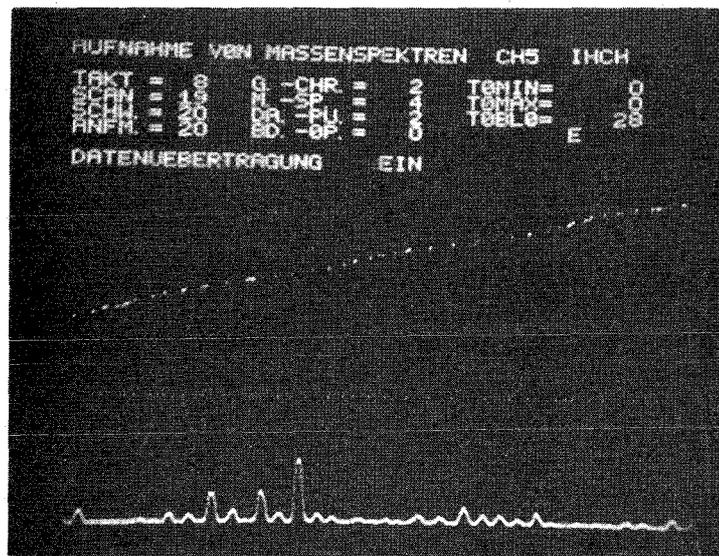
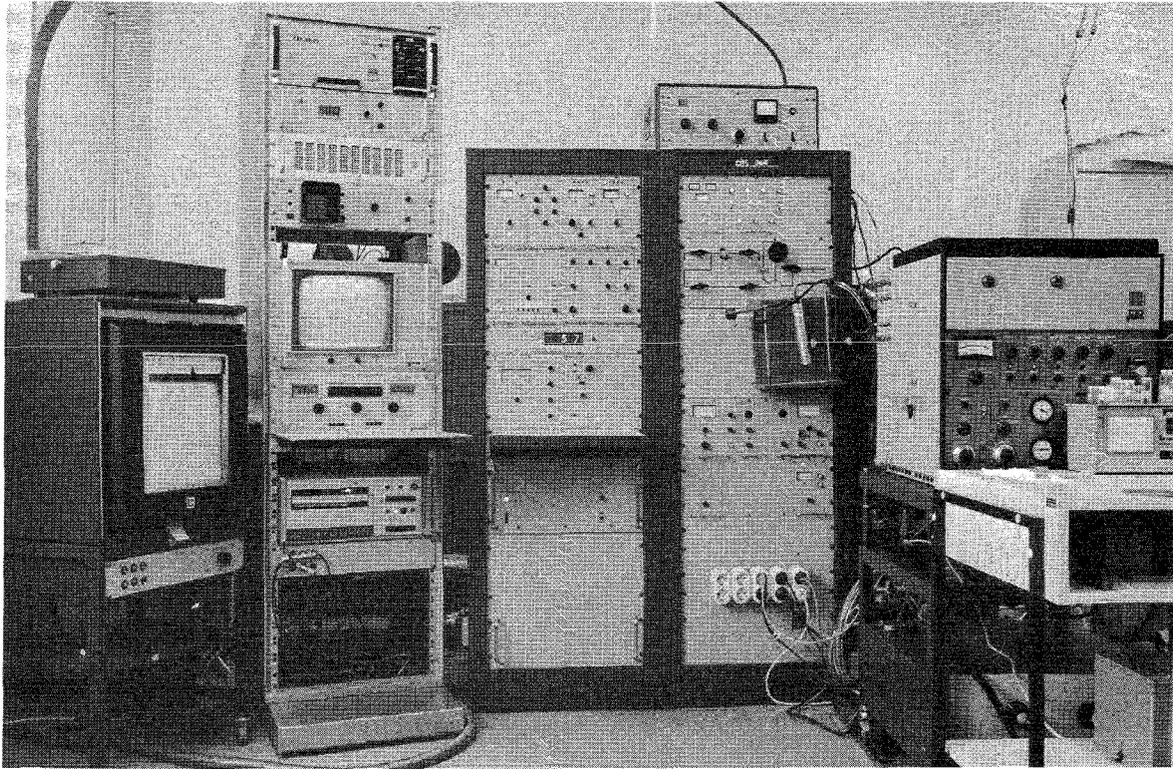


Bild 12b: Display eines Massenspektrogramm-Ausschnittes
 $DS=20$, $f_{ADU} = 3\text{KHz}$, $t_{SCAN/MD} = 11,5\text{ sec}$
 Untere Kurve: MIS Werte
 Mittlere Kurve: TIS Werte
 Obere Kurve: Zeitmarken t_A und t_I



Kompensations-
Schreiber
für
Gas-Chromato-
gramm

Interface DVZII
MAT Interface N
Lüfter
MAT RPS u. MAT RPV
Display mit
Kommandoeingabe
Lichtpunktschreiber
(OSCILLOFIL)

Massen-
Spektrometer
CH5
VARIAN MAT
GmbH

Gas-
Chromatograph
VARIAN MAT
SERIES 1700

Probenauf-
bereitung

Bild 13 GC-MS-Kopplung und Interface

Typ	Bezeichnung	Kennung															
		GL	PT	t _A	t _M	M	B							max.			
		1*)	2	3	4	5	6	7	8	9	10	768
A	Peak mit $B < 7$	1	1	t _A	t _M	M	B	MW	.	MW	0	0					
B	Einzelpeak $7 \leq B \leq B_{max}$, geglättet	0	0	t _A	t _M	M	B	0	0								
C	Einzelpeak $7 \leq B \leq B_{max}$, ungeglättet	1	0	t _A	0	0	B	MW	.	.	MW	0	0				
D	Mehrfach- oder metastabi- ler Peak, $B > B_{max}$, unge- glättet	1	2	t _A	0	0	B	MW	MW	0	0
E	Mehrfachpeak mit Meßwert > 16368, ungeglättet	1	3	t _A	0	0	B	MW	MW	0	0	
F	Mehrfachpeak mit verlore- nen Meßwerten	1	4	t _A	0	0	B	MW	MW	0	0

GL Parameter für Glättung
PT Kennung für Peaktyp
t_A Zeitmarke Peakanfang
t_M Zeitmarke Peakmaximum
MW Meßwert

M Wert des Peakmaximums
B Anzahl der Meßwerte eines Peaks
B_{max} Max. Anzahl der Meßwerte eines Einzelpeaks
*) Nr. des Speicherplatzes

Tabelle 3: Kennsätze für DS > 0

