

## İki Alanlı Lineer Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresinde Uzak Odaklama ve Kütle Çözünürlüğünün Hesaplanması\*

Murat YILDIRIM<sup>1</sup>, Hamdi Şükür KILIÇ

Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Kampus Konya

**Özet:** Uçuş zamanlı kütle spektrometreleri (*Time-of-Flight Mass Spectrometer, TOFMS*) çeşitli numunelerin kütle analizi için yaygın olarak kullanılan cihazlardır. TOFMS tekniğinin uygulanmasını sınırlayan temelde iki faktör bulunmaktadır. Bunlar iyonlaşma bölgesinde oluşan parçacıkların oluştukları noktaların uzaysal dağılımı ve enerji dağılımlarıdır. İyonlaşma bölgesinde farklı konumlarda oluşan aynı kütleli iyonlar dedektöre farklı zamanlarda ulaşırlar. Bu problem uzak odaklanması (*space focusing*) olarak adlandırılmakta ve sistemin performansını sınırlamaktadır. Bu çalışmada iki alanlı lineer uçuş zamanlı kütle spektrometrelerinin çalışma prensipleri ve sınırlamaları, uzak odaklanması ve kütle çözünürlüğü konuları üzerinde durulmuştur. Uzak odaklanması için kuramsal çözümlerin analizi ve yüklü parçacıklar için iyon optiklerinin modellenmesi SIMION 3D 8.0 programı ile yapılmış simülasyon sonuçları sunulmuştur. Bu çalışmanın amacı iyon optik sistemin daha iyi anlaşılması ve gelecekteki geliştirilecek sistemler için alt yapı oluşturmaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Uçuş zamanlı kütle spektrometre, iyon optik, uzak odaklama ve kütle çözünürlüğü

### Determination of Space Focusing and Mass Resolution in Two-Field Time-of-Flight Mass Spectrometer

**Abstract:** Time-of-Flight Mass Spectrometer (TOFMS) is a device which is widely used for the mass selective analysis of a variety of samples. The main limitation on TOFMS technique is the obtainable resolution where the two main limiting factors which are the initial spatial distribution and energy spread of particles created in ionization region. Similar charged particles starting at different points reach the detector at different times. It is called "space focusing" and this problem makes it a very important subject. We have presented principles of two-fields TOFMS with second-order space focusing both using analytical methods and simulation in SIMION 3D 8.0. This work aims much better understanding of ion optical system and gives hints of expectation for future developments.

**Key Words:** Time-of-field mass spectrometer, ion optic, space focusing and mass resolution

\* Bu makale doktora tezinin bir bölümüdür.

<sup>1</sup> E-mail: muratyildirim@selcuk.edu.tr

## 1. Giriş

Uçuş zamanlı kütle spektrometre (TOFMS) özellikle temel bilimlerde malzeme karakterizasyonu için başarılı bir analitik teknik olarak başarılı bir şekilde kullanılan güçlü cihazlardır. Sistem basit olarak bir elektrik alana sahip iyonlaşma ve ivmelendirme bölgelerini takip eden alansız sürüklenme bölgesinden oluşmaktadır. Temel olarak iyonların, sürüklenme bölgesindeki uçuş zamanlarına bağlı olarak kütle/yük oranlarına göre ayrışmaları prensibine dayanmaktadır. İyonlar aynı enerjiye sahip olmalarına karşın, farklı kütlelere sahip olmalarından dolayı farklı hızlarda hareket ederler. Bununla birlikte sistemde oluşan iyonlar tek yüklü oldukları için kütle/yük oranı iyonların kütlelerine göre ayrışması olarak da belirtilebilir. İlk olarak 1955'te Wiley-McLaren [1] tarafından geliştirilen iki alanlı TOF kütle spektrometreleri, şuan üç, dört ve çok alanlı olarak geliştirilmiş ve başarılı şekilde kullanılmaktadır [2].

İyonların hızları, kütle ve kütle/yük oranlarıyla doğru orantılıdır. Bununla birlikte iyonların dedektöre ulaşma zamanlarını etkileyen diğer bir faktör de iyonların iyonlaşma bölgesindeki oluşma konumları ya da başka bir deyişle harekete başlangıç konumlarıdır. Aynı kütle ve kütle/yük oranına sahip iyonlar, farklı başlangıç konumlarından dolayı farklı uçuş zamanlarıyla dedektöre ulaşırlar. Uzaysal odaklama olarak adlandırılan odaklama işlemi ile farklı uçuş zamanlarına ait iyonların aynı zamanda dedektöre ulaşmasını sağlamaktır. En basit dizayn olan iki alanlı lineer uçuş zamanlı kütle spektrometrelerinde yüksek çözünürlük sağlamak için en az ikinci-mertebe odaklama (*second-order focusing*) gerekmektedir [3]. Daha çok alanlı spektrometreler için yüksek mertebe uzay odaklama şartları Seccombe ve ark. tarafından açıklanmıştır [4]. İki alanlı lineer kütle spektrometreleri yeni bir konu olmamasına rağmen, daha yüksek çözünürlük değerlerine ulaşabilmek için halen başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu sistemlerde performansı artırmak için elektrotların sayısı, elektrotlar arası mesafe, voltaj değerleri gibi tüm parametrelerin optimizasyonu gerekmektedir. Bu amaçla bu çalışmada iki alanlı lineer uçuş zamanlı kütle spektrometrelerinin dizaynı, simülasyonu ve optimizasyonu üzerinde durulmuş ve elde edilen sonuçlar ışığında çok alanlı bir kütle spektrometresinin tasarımı yapılmıştır.

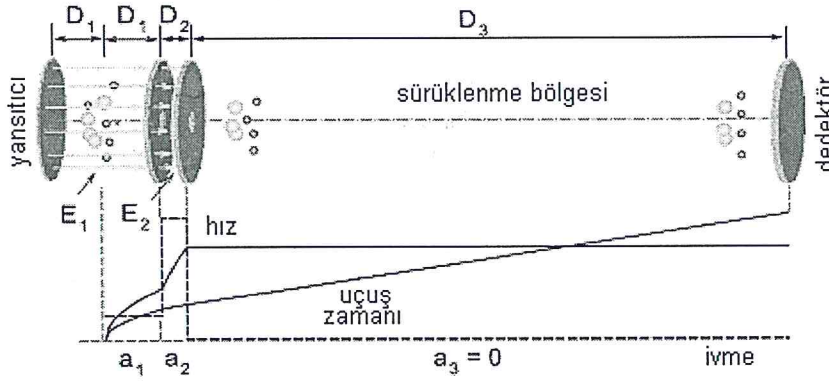
## 2. Materyal ve Metot

Wiley-McLaren tarafından geliştirilen ilk uçuş zamanlı kütle spektrometresi, gaz moleküllerin kütle analizi için geliştirilmiştir. Bu cihazın çözünürlüğünün ( $m/\Delta m$ )  $\sim 300$  olmasına karşın, günümüzde çeşitli elektriksel ve geometrik çözümlerle çözünürlüğün artırıldığı kütle spektrometreleri Wiley-McLaren geometrisi temel alınarak tasarlanmakta ve farklı metotlarla çözünürlük değerleri artırılmaktadır.

İki alanlı sistem  $E_1$  ve  $E_2$  elektrik alanlarına sahip, sırasıyla iyonlaşma ( $2D_1$ ) ve çıkarma bölgesine ( $D_2$ ) sahip olmasından dolayı iki alanlı olarak adlandırılır. Bu iki alanlı bölgenin sonunda elektrik alanının bulunmadığı serbest sürüklenme bölgesinin ( $D_3$ ) bulunduğu Wiley-McLaren geometrisi Şekil 1'de gösterilmiştir. İyonların oluşturulduğu ya da spektrometreye aktarıldığı bölge iyonlaşma bölgesi ya da kaynak bölgesi olarak adlandırılmaktadır.

Gaz fazındaki numuneler için iyonlaşmanın kaynak bölgesinin merkezinde olduğu kabul edilir ve bu uzaklık  $D_1$  olarak adlandırılır. Ancak deneysel koşullarda iyonlaşmanın kaynak bölgesinin merkezinden  $\pm s$  kadar bir sapma ile olduğu bilinmektedir. Böylece başlangıçta kabul edilen kaynak merkezinde oluşan iyonlar için  $D_1$  mesafesi için artık  $D_1 = \bar{D}_1 + s$  ifadesi kullanılır.

Burada  $\bar{D}_1$  kaynak bölgesinin merkezini göstermektedir. İyonlar yaklaşık olarak bu noktada oluşurlar.  $D_1$  Kaynağın arka plakasına doğru  $\bar{D}_1 + s$  mesafesinde oluşan bir iyon bu bölgede daha fazla zaman geçirecektir.



Şekil 1. İki alanlı TOF kütle spektrometrenin geometrik konfigürasyonu ve elektrik alanların şematik gösterimi

Bununla birlikte daha fazla enerjiye sahip olduğu için  $d$  uzaklığında,  $\bar{D}_1$ 'de oluşan iyonu yakalayacaktır.  $\bar{D}_1 + s$  noktası ve  $\bar{D}_1$  noktasından aynı anda harekete başlayan iyonların birlikte aynı zamanda ulaştıkları  $d$  mesafesi, uzay-odak yüzeyi olarak bilinir. Bu yüzey sürüklenme bölgesinin içerisindedir. Başka bir ifade ile iyonların kaynak ve sürüklenme bölgesinde eşit zaman geçirmeleri için gerekli olan sürüklenme uzunluğuna uzay odak yüzeyi ( $d$ ) adı verilir.  $\bar{D}_1$  ve  $\bar{D}_1 + s$  konumlarında oluşan iyonların aynı zamanda  $d$  mesafesine ulaştıklarını göstermenin yolu kaynak içinde geçen zaman farkının uzay odak yüzeyine ulaşmak için geçen zaman farkıyla eşit olduğunu göstermektir. Yani  $\Delta t_{D_1} = -\Delta t_d$  şartında iki bölgede geçen zamanların eşitliği açıklanabilir.

Yukarıdaki belirtildiği gibi uzay odak yüzeyinin yeri kütlede bağımsızdır. Bununla birlikte farklı kütlelere sahip iyonlar farklı zamanlarda uzay odak yüzeyine odaklanır. Uzay odak yüzeyi en basit şekilde iki alana sahip TOF cihazları ile elde edilebilir. Şekil 1'deki gösterimde dedektör uzay odak yüzeyine yerleştirilmiştir. İki alana sahip cihazlarda ikinci çıkarma bölgesindeki alan ( $E_2$ ) genellikle birinci bölgedeki alandan ( $E_1$ ) daha büyüktür.  $E_2/E_1$  oranının artmasıyla dedektör için uygun geometri belirlenebilir.

TOFMS uygulamalarında iyonlaştırma için yaygın olarak elektrospay, elektron bombardıman [5], lazer iyonizasyon (LI) [6] ve matris yardımcı lazer desorpsiyon iyonizasyon (MALDI) [7] metotları kullanılır. Oluşturulan iyonların  $u_0$  başlangıç enerjileri sıfır kabul edilerek,  $E_1$  alanına sahip iyonlaşma ve  $E_2$  alanına sahip ivmelenme bölgesinde sırasıyla  $v_1$  ve  $v_2$  hızlarına ve  $a_1$  ve  $a_2$  ivmelerine sahip oldukları kabul edilebilirse iyonların toplam uçuş zamanı için

$$T = \frac{v_1}{a_1} + \frac{v_2 - v_1}{a_2} + \frac{D_3}{v_2} \quad (1)$$

elde edilir. Burada  $v_1 = (2a_1D_1)^{1/2}$ ,  $a_1 = eE_1/m$ ,  $v_2 = (2a_1D_1 + 2a_2D_2)^{1/2}$  ve  $a_2 = eE_2/m$  olarak belirlenir.

Birinci ve ikinci derece uzay odaklama şartlarının bulunduğu birinci ve ikinci türevlerin elde edilmesi için  $R_2 = E_2/E_1$ ,  $L_2 = D_2/D_1$ ,  $L_3 = D_3/D_1$  ve  $\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^2 = 1 + R_2L_2$  boyutsuz değişkenlerinin tanımlanması kolaylık sağlamaktadır. Buna göre  $(dT/dD_1)_{\bar{D}_1}$  ve

$(d^2T/dD_1^2)_{D_1}$  ifadeleri yalın bir hale gelir ve ikinci merteye uzay odak şartı için türevlerin sıfıra eşitlenmesiyle

$$L_2 = \frac{R_2 L_2 (R_2 L_2 - 2)(1 + R_2 L_2)^{1/2}}{2 + (R_2 L_2 - 2)(1 + R_2 L_2)^{1/2}} \quad (2)$$

$$L_3 = \frac{2R_2 L_2 (1 + R_2 L_2)^{3/2}}{2 + (R_2 L_2 - 2)(1 + R_2 L_2)^{1/2}} \quad (3)$$

ifadeleri elde edilir. Bu iki denklem iki alanlı kütle spektrometresi tasarımında kullanılması gereken optimum değerleri vermektedir.

Uçuş zamanlı kütle spektrometresinde sabit enerji ile ivmelendirilen iyonlar için;

$$R_{FWHM} = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (4)$$

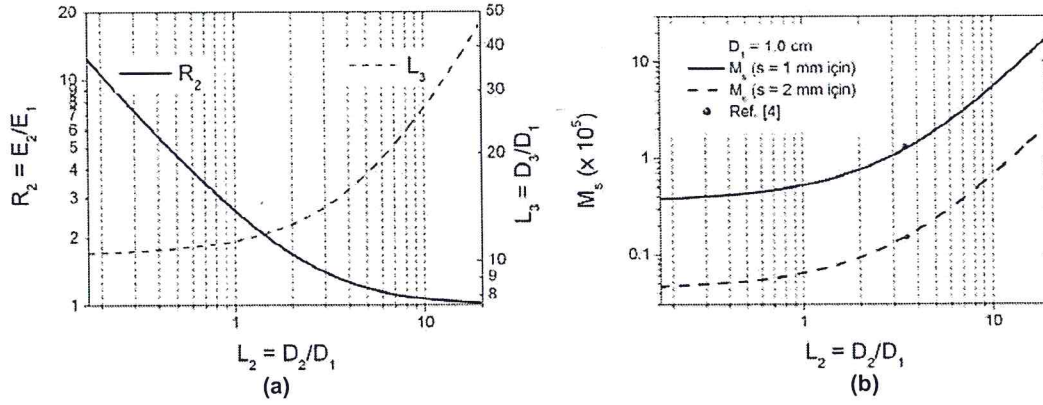
şeklinde verilir. Burada  $m$  ve  $t$  iyonların kütleleri ve uçuş zamanları,  $\Delta m$  ve  $\Delta t$  ise zaman ve kütle birimlerinde ölçülen yarı maksimumdaki pik genişliğidir (Chernushevich, 2001). Bu değer Yarı Maksimumda Tam Genişlik olarak tanımlanmaktadır (Full Width at Half Maximum, FWHM). Kütle çözünürlüğü zaman çözünürlüğüne bağlıdır. Bu yüzden TOFMS sistemlerinde kullanılan lazer puls genişliği, dedektör yanıt zamanı (reponse time), kaydedicilerin band genişlikleri ve dijitalleştirme oranlarıyla birlikte başlangıçtaki kinetik enerjiler kütle çözünürlüğüne etkiyen etmenlerdir.

İki alanlı lineer sistemlerde elektrotlar arası uzunlukların çok hassas olması nedeniyle istenilen çözünürlük değerlerine ulaşmak deneysel olarak zor olabilir. Bu yüzden birçok araştırmacı iki alanlı sistemlerde bazı değişiklikler yapmaktadır. Bunlardan birisi uygulanan bölge sayısını artırmak, bir diğeri de iki alanlı lineer sisteme yansıtıcı (*reflectron*) yerleştirmektir.

Yansıtıcı sistemlerin kullanılmasına nazaran alan sayısını artırmak daha basit ve istenilen çözünürlük değerini veren bir çözüm olabilir.

### Sonuçlar ve Tartışma

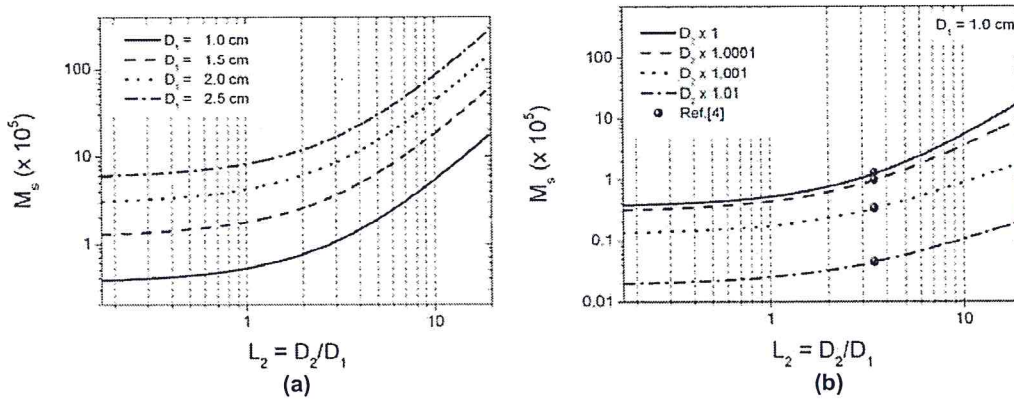
Denk. (2) ve Denk. (3) ifadelerinden elde edilen eşitlikler bağımsız bir  $(R_2 \times L_2)$  değişkenine göre hesaplanabilir. Şekil 2(a)'da iki alanlı lineer kütle spektrometresinde ikinci-mertebe çözümlerin sağlandığı geometri  $(L_2, L_3)$  ve elektrik alan değerleri  $(R_2)$  gösterilmiştir. Buna göre iki alanlı bir kütle spektrometresi dizayn etmek için bu grafikte verilen değerler kullanılır. Elde edilen tüm çözümler için uzay çözünürlüğünü ( $M_s$ ) hesaplamak mümkündür. Şekil 2(b)'de  $s = \pm 1$  ve  $\pm 2$  mm'lik iyonizasyon bölgeleri için Şekil 2(a)'da hesaplanan çözümlerin  $M_s$  değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar Seccombe ve ark. [4] tarafından seçilen örnek ile uyum içerisindedir. Görüldüğü gibi  $D_2$  uzunluğunu her zaman  $D_1$ 'den büyük almak ( $L_2 > 1$ ) uzay çözünürlüğü açısından önemlidir.



Şekil 2. (a) İki alanlı lineer kütle spektrometresinde ikinci mertebe uzay odaklamasının sağlandığı geometri ( $L_2$  ve  $L_3$ ) ve elektrik alan oranları ( $R_2$ ). (b) İkinci mertebe çözümler için uzay çözünürlüğü ( $M_s$ ).

Şekil 2(b)'deki örnek iyonizasyon bölgesi yarı uzunluğunun ( $D_1$ ) 1.0 cm olduğu durum içindir.  $D_1$  uzunluğunun artırılması elektrik alanın hızlı değişimini azaltacağından  $M_s$  değerinin artması gerekir. Bu durum Şekil 3(a)'da görülmektedir.  $D_1$  uzunluğu 2.5 cm'ye çıkarıldığında (iyonizasyon bölgesi toplam uzunluğu 5 cm olur)  $M_s$  çözünürlüğü artar. Bu istenilen bir özelliktir. Bunun yanında önemli bir nokta iki alanlı sistemlerde  $D_2$  uzunluğundaki çok küçük değişimlerin  $M_s$  üzerine etkisidir. Şekil 3(b)'de seçilen  $D_2$  uzunluğunda sırasıyla %1, %0.1 ve %0.01 oranlarındaki bir değişikliğin  $M_s$  üzerine etkisi gösterilmiştir. Bu değişimlerin  $M_s$ 'e olan büyük etkisi yüzünden iki alanlı sistemlerde elektrotların üretilmesinde çok hassas olunması gerekmektedir [4].

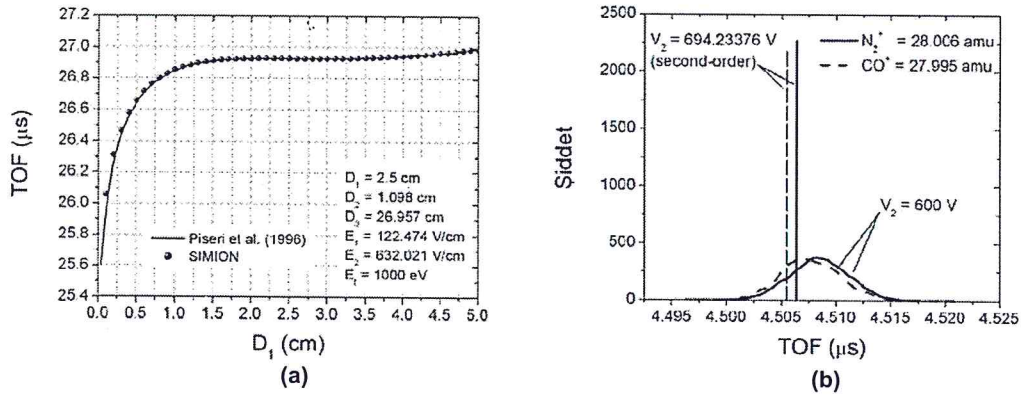
Şekil 4(a) ile gösterilen çözümlerden sadece seçilen bir tanesini göstermektedir. Bu konfigürasyon aynı zamanda Piseri ve ark. [3] tarafından da çalışılmıştır. TOFMS ayrıntıları şekil üzerinde verilmiştir. Bunun yanında SIMION 8.0 programı kullanılarak elde edilen sayısal değerlerde gösterilmiştir [9].



Şekil 3. (a) Kütle çözünürlüğünün ( $M_s$ ) farklı iyonlaşma bölgesi uzunlukları ( $D_1$ ) için değişimi. (b)  $D_2$  uzunluğundaki %1, %0.1 ve %0.01 oranlarındaki değişime karşılık kütle çözünürlüğünün ( $M_s$ ) değişimi.

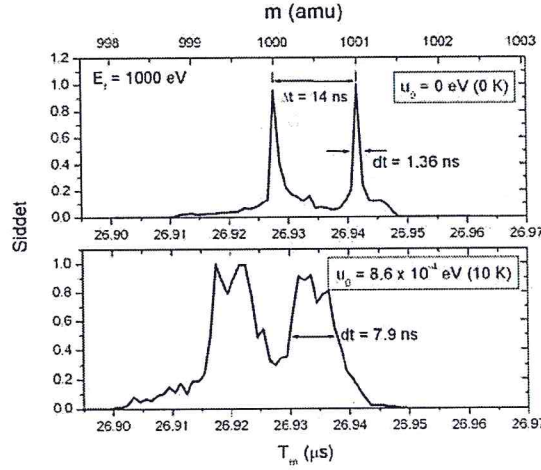
Buna göre dedektöre varış süreleri (TOF)  $D_1$ 'in orta bölgesinde plato şeklinde bir dağılım göstermektedir. Bu plato farklı noktalarda oluşan iyonların belirlenen şartlar altında ( $L_2, L_3, R_2$ ) aynı sürelerde dedektöre vardıklarının bir göstergesidir. Bunun yanında böyle bir sistemde ikinci-mertebe odaklamanın önemini göstermek amacıyla Şekil 4(b)'de birbirine çok yakın molekül iyonlarının ( $N_2^+$  ve  $CO^+$  için) TOF pikleri hesaplanmıştır. 5000 iyon için yapılan Monte-Carlo tipi hesaplamada ikinci-mertebe odaklamanın sağlandığı voltaj değeri dışarıdan yazılan harici bir programla (1 keV'luk iyonlar için)  $V_2=694.23376$  V olarak hesaplanmıştır. Bu değerde 28.006 amu değerindeki  $N_2^+$  ve 27.995 amu değerli  $CO^+$  piklerini böyle bir sistemde ayırtırmak mümkündür.

Fakat ikinci-mertebe odaklamanın sağlanmadığı herhangi bir durumda (örneğin  $V_2=600$  V) bu iki pikin ayrıştırılması mümkün değildir. Buradan ikinci-mertebe odaklamanın önemi ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4. (a) SIMION programında  $m=1000$  amu için TOF değerlerinin başlangıç konumuna göre karşılaştırılması. (b) Birbirine çok yakın iki iyon için ( $N_2^+$  ve  $CO^+$ ) ikinci-mertebe odaklamanın sağlandığı ve sağlanmadığı voltaj değerlerinde TOF piklerinin elde edilmesi.

Elde edilen ve Şekil 5 (a) ile gösterilen spektrum pikinden sistemin çözünürlüğü iki farklı yöntemle belirlenebilmektedir. Bu yöntemlerden ilki  $m$  ve  $m+1$  olarak kabul edilen en yakın iki kütleli iyonun uçuş zamanı ile iki pikin arasında bulunan zaman  $\Delta t(1000 - 1001) = 14$  ns olarak hesaplanmıştır. 1001 amu kütleli iyon pikinden hesaplanan FWHM değeri ise  $dt_{FWHM} = 1.36$  ns olarak hesaplanmıştır. Bu değerle çözünürlük  $R_{FWHM} = 10300$  olarak hesaplanır.



Şekil 5. 1000 ve 1001 amu kütleli iyon demetleri için iyonlaşma bölgesinde (a) ilk enerjileri sıfırken ve (b) ilk enerjileri  $8.6 \times 10^{-4}$  eV olduğunda elde edilen TOF pikleri.

Çözünürlük hesaplaması için ikinci yöntem  $R = t/2dt$  kullanarak ortaya konan yöntemdir.  $t(m=1001) = 26.9415 \mu\text{s}$  ve  $dt = 1.36 \text{ ns}$  değerleri ile  $R_{\text{FWHM}} = 9900$  değeri elde edilmiştir. İki farklı metotla elde edilen çözünürlük değerlerinin uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Şekil 5 (b)'de uçuş zamanlı kütle spektrumu oluşturulurken iyonların başlangıç kinetik enerji dağılımları 10 °K sıcaklık için Gausiyen fonksiyona göre rastgele seçilmiştir. Oluşan spektrum pikinin genişliği (FWHM) 7.9 ns olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuç Piseri ve ark. [3] tarafından elde edilen sonuçlarla oldukça uyumlu bulunmaktadır.

### Teşekkür

Bu çalışmada TÜBİTAK tarafından desteklenen 106T679 nolu proje çerçevesinde elde edilen sonuçların bir kısmı sunulmuştur. Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü tarafından 06101045 nolu proje ile desteklenmektedir. Bu desteklerinden dolayı yazarlar TÜBİTAK, Selçuk Üniversitesi BAP koordinatörlüğüne ve Afyon Kocatepe Üniversitesi Fizik Bölümünden Arş. Gör. Ömer ŞİŞE ve Doç. Dr. Mevlüt DOĞAN'a önemli katkılarından dolayı teşekkür etmek isterler.

**Kaynaklar:**

1. W. C. Wiley and I. H. McLaren, **Time of flight mass spectrometer with improved resolution** *Rev. Sci. Instrum.* 26, 1150, 1955.
2. M. Guilhaus, **Principles and Instrumentation in Time of Flight Mass Spectrometry** *J. Mass Spectrom.* 30, 1519, 1995.
3. P. Piseri, S. Iannotta, and P. Milani, **Parameterization of a two-stage mass spectrometer performing second-order space focusing** *Int. J. Mass Spec. and Ion Proc.* 153, 23, 1996.
4. D. P. Seccombe, and T. J. Reddish, **Theoretical study of space focusing in linear time of flight mass spectrometers** *Rev. Sci. Instrum.* 72, 1330, 2001.
5. J.B. Fenn, **Electrospray Ionization Mass Spectrometry: How It All Began** *J. Biomol. Tech*, 13, 101, 2002.
6. M. Karas., F. Hillenkamp **Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10,000 daltons** *Anal. Chem.*, 60, 2299, 1988.
7. R.M. Whittal and L. Li, **High-Resolution Matrix-Assisted Laser Desorption/ Ionization in a linear time of flight mass spectrometer** *Anal. Chem.*, 67,1950, 1995.
8. Chernushevich, I. V., Loboda, A. V., Thomson, B. A. 2001 **An Introduction to Quadrupole-Time-of-Flight Mass Spectrometry.** *J. Mass Spectrom.* 36: 849–865
9. D. A. Dahl, *SIMION 3D v8.0*, SISWEB, 2007