INSTRUMENTASI

MENGENAL SPEKTROMETER MASSA

Dra. Nurdati Wartawan
PPTMGB – LEMIGAS

I. PENDAHULUAN.

Spektometer Massa telah berkembang ketingkat aplikasi sejak permulaan abad ini, dan terus tumbuh dengan pesat karena kebutuhan akan pemakaiannya yang luas dan tidak pernah berhenti. Aplikasi utama spektrometer massa adalah pada bidang persoalan fisika, kimia, geologi, biologi dan kedokteran baik dalam tahap penelitian maupun tahap pengembangan industri.

Metoda analisa dengan Spektrometer Massa didasarkan pada suatu kenyataan bahwa, ketika molekul polyatom ditumbuk dengan elektron-elektron yang mempunyai tenaga cukup tinggi didalam ruang-ruang ionisasi, maka akan terjadi proses pemisahan total dari molekul tersebut. Proses ini biasa disebut sebagai proses **ionisasi.** Semua fragmen yang terbentuk berupa ion-ion positip akan dianalisa oleh medan magnet. Intensitas relatip dari peak-peak yang membentuk spektrum massa, merupakan ciri khusus dari molekul yang ada, dengan demikian hal ini dapat dipakai untuk meksud indentifikasi.

Identifikasi molekul organik dari spektrum massanya secara mudah dapat dilakukan dengan pertolongan katalog "Mass Spectral Data" yang dipublikasikan secara periodik oleh "American Petroleum Institute and The National Bureau of Standards", dimana telah didapat lebih dari 2000 (dua ribu) spektrum dari bermacam macam zat.

Pemakaian Spektrometer Massa dibidang industri mengalami kemajuan yang sangat pesat pada tahun-tahun terakir ini terutama dibidang industri perminyakan, yaitu untuk menganalisa hidrokarbon, terutama untuk menganalisa campuran secara kwantitatip.

Analisa dari campuran multikomponen memerlukan data spektrum massa dari setiap komponen, karena spektrum dari campuran merupakan jumlah dari pada spektrum individu yang membentuk campuran tersebut.

Analisa campuran ini didasarkan juga oleh suatu kenyataan bahwa karena aliran gas dari reservoir yang bergerak kedalam ruang ionisasi melalui suatu celah sempit adalah merupakan aliran molekuler, maka tekanan partikel dari tiap komponen didalam sumber ion adalah proporsionel dengan tekanan partial dari tiap komponen didalam reservoir.

Disini intensitas peak dari setiap komponen secara langsung proporsional dengan tekanan partial dari tiap komponen didalam reservoir. Dengan dasar inilah dapat dihitung komposisi dari campuran multikomponen dari spektrum massanya.

Sukses yang telah didapat pada analisa hydrokarbon ringan telah menunjukkan kesuatu perkembangan tehnik baru untuk menganalisa hydrokarbon yang mempunyai titik didih yang lebih tinggi. O'Neal misalnya telah menganalisa hydrokarbon polyaromatik dengan masa lebih dari 600. Analisa dilakukan dengan memanaskan sistem inlet pada Spektrometer Massa.

Spektrometer Massa memberikan ketelitian analisa seperti yang diinginkan dan memberikan kecepatan analisa yang makin meningkat berhubung Spektrometer Massa dapat secara langsung dihubungkan dengan sistem komputer. Oleh karena itulah Spektrometer Massa telah biasa dipakai pada kilang2 minyak, dimana analisa dilakukan secara kontinyu dan cepat, disamping telah biasa pula dipakai pada proses kontrol.

Sampai saat ini perkembangan dari design Spektrometer Massa itu sendiri tetap berlangsung sesuai dengan tuntutan kebutuhan analisa yang makin meningkat, dan hal ini ditunjang pula dengan maikn berkembangnya bidang lain yang terkandung dalam bidang Spektrometer Massa yaitu bidang fisika, ion optik, elektronika, engineering, high vacuum tehnik dan kimia.

Oleh karena banyaknya segi yang terkandung didalam Spektrometer Massa inilah, maka sangatlah perlu dan penting bagi setiap pemakai Spektrometer Massa untuk terlebih dahulu mengenal dan membiasakan diri dengan alat itu sendiri secara mendalam.

Sebelum mengenal Spektrometer Massa secara mendetail maka tulisan ini kami buat untuk mengenal Spektrometer Massa secara menyeluruh sebagai pendahuluan.

II. INSTRUMENTASI.

Pengetahuan mengenai instrumentasi merupakan pengetahuan dasar yang sangat penting untuk mencapai sukses didalam menafsirkan data dari spektrum massa.

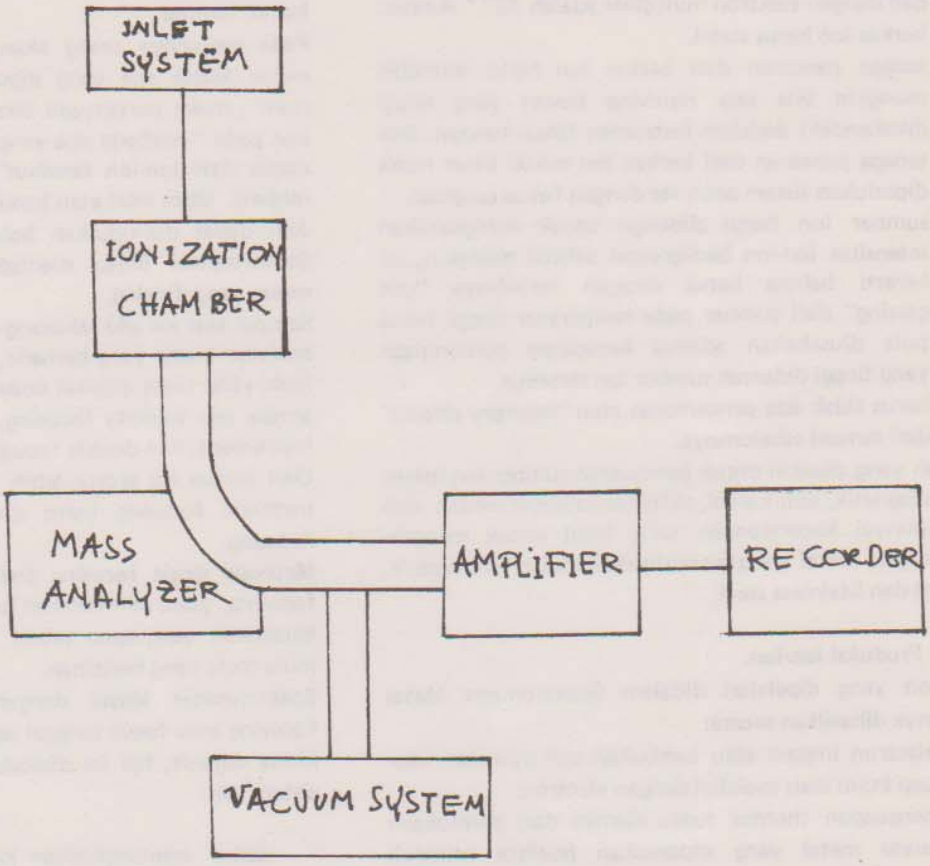
Ditinjau dari segi instrumentasi dapat dikatakan bahwa Spektrometer Massa adalah suatu alat atau instrumen yang dapat dipakai untuk:

- Mengionisasi mulekul-molekul sampel yang akan diperiksa
- Menguraikan ion-ion yang terbentuk sesuai dengan masa masing-masing
- Merubah ion-ion yang ada menjadi suatu bentuk signal yang berupa peak-peak yang dapat dicatat, dimana tinggi dari peak-peak tersebut proporsional dengan jumlah ion yang terbentuk.

Jadi secara jelas dapat dilihat bahwa instrumen-instrumen yang menyangkut tiga operasi pembuatan, pemisahan dan pengumpulan ion-ion merupakan instrumen dasar didalam Spektrometer Massa.

Disamping itu tentu saja tidak boleh dilupakan sistim yang sangat utama didalam Spektrometer Massa yaitu sistim vacuum yang cocok dengan masing-masing Spektrometer Massa, methode pencatatan dan sistim introduksi sampel.

Pada gambar 1 diperlihatkan komponen-komponen dasar dari Spektrometer Massa.



Gambar 1. Komponen dasar dari Spektrometer Massa.

II. 1. Sumber ion.

Molekul-molekul sampel yang akan dianalisa diionisasi didalam sumber ion. Ion-ion positip dan negatip dapat dibentuk dengan beberapa jalan yang berbeda.

Sampai saat ini telah dibuat bermacam-macam sumber ion untuk Spektrometer Massa. Pemilihan jenis sumber ion ini tergantung pada sifat dari sampel dan jenis informasi yang diinginkan. Walaupun demikian patutlah diperhatikan beberapa hal penting yang harus dipunyai oleh suatu sumber ion agar dapat dikatakan ideal.

- berkas ion harus mempunyai intensitas yang cukup untuk dapat diadakan pengukuran dengan tepat. Diharapkan bahwa intensitas total berkas ion adalah 10^{-10} Amper. Limit deteksi dengan menggunakan amplifier elektronik adalah kira-kira 10^{-15} Amper dan dengan elektron multiplier adalah 10^{-19} Amper.
- berkas ion harus stabil.
- tenaga pancaran dari berkas ion harus serendah mungkin bila saja resolving power yang tinggi dikehendaki dadalam instrumen fokus tunggal. Bila tenaga pancaran dari berkas ion cukup besar maka diperlukan sistem analyzer dengan fokus rangkap.
- sumber ion harus didesign untuk menghasilkan intensitas ion-ion background sekecil mungkin, ini berarti bahwa harus dicegah terjadinya "out gassing" dari sumber pada temperatur tinggi; harus pula diusahakan adanya kecepatan pemompaan yang tinggi didaerah sumber ion tersebut.
- harus tidak ada pencemaran atau "memory effects" dari sampel sebelumnya.

Bahan yang dipakai untuk pembuatan sumber ion harus; non magnetik, anti korosi, aktivitas katalitik rendah, dan mempunyai kecondongan yang kecil untuk mengabsorbsi gas. Metal yang biasa dipakai adalah Nikrome V, Monel dan Stainless steel.

II. 2. Produksi ion-ion.

Ion-ion yang dipelajari didalam Spektrometer Massa biasanya dihasilkan secara:

- electron impact atau tumbukan elektron dari uap-uap atom atau molekul dengan electron;
- penguapan thermal suatu elemen dari permukaan suatu metal yang dipanaskan (surface emission source);
- radiasi dari zat-zat yang mudah dipengaruhi oleh sinar ultra violet dengan panjang gelombang yang cukup pendek (photoionization source);-
- eksitasi atom-atom atau molekul-molekul untuk membentuk ion- ion oleh suatu bunga api didalam sumber vacuum diantara dua elektrodametal atau semi konduktor yang dilapisi dengan material yang akan diperiksa (vacuum spark source).
- pelepasan ion-ion dari zat-zat dengan memakai medan listrik yang sangat kuat (the field ionization source), dan
- pertukaran muatan dengan jenis-jenis gas yang lebih dahulu di-ionisasikan, yang kemudian akan bertumbukan dengan zat yang dipelajari (chemical ionization).

Dari semua cara untuk mendapatkan ion-ion tersebut, cara pertamalah yaitu electron impact yang biasa dipakai didalam Spektrometer Massa. Pemilihan dari jenis sumber ion yang akan dipakai didalam Spektrometer yang akan kita pakai, tergantung dari pada jenis analisa yang pertama akan dilakukan. Misalnya bila diinginkan untuk menganalisa metal yang dipakai sebagai sumber ion ialah vacuum spark source.

II. 3. Methode Pemisahan Berkas Ion.

Salah satu hal yang sangat penting didalam Spektrometer Massa adalah methode yang dipakai untuk mendapatkan dispersi massa dari ion-ion yang dihasilkan didalam kamar ionisasi.

Pada umumnya orang akan bertanya "jenis Spektrometer Massa apa yang dipunyai oleh suatu laboratorium", maka pertanyaan tersebut sesungguhnya ditujukan pada "methode apa yang dipakai untuk menganalisa massa dari ion-ion tersebut" bukan pada jenis kamar ionisasi, sitim inlet atau kolektor yang diapakai.

Jadi dapat disimpulkan bahwa type dan kemampuan Spektrometer Massa dientukan oleh methode analisa massa yang dipakai.

Sampai saat ini ada sekurang-kurangnya 15 atau 20 type analyzer massa yang berbeda, tetapi hanya ada beberapa jenis yang biasa dipakai untuk analisa zat organik yaitu antara lain velocity focusing, direction focusing, sektor instrument, dan double focusing.

Dari semua itu secara lebih umum dikatakan ada dua methode focusing yaitu single focusing dan double focusing.

Methode single focusing disebut juga sebagai direction focusing, yaitu pemvocusan berkas ion yang mempunyai kecepatan yang sama tetapi mempunyai arah gerakan mula-mula yang berlainan.

Spektrometer Massa dengan mempergunakan single focusing atau focus tunggal sangat terpakai pada analisa kimia organik, hal ini disebabkan oleh beberapa faktor antara lain:

- sistim memungkinkan konstruksi yang sederhana dan mudah dioperasikan.
- resolusi adalah sekitar 300 - 1000 untuk sistim yang kecil dan 300 - 7000 untuk sistim yang besar.
- operator dapat memilih resolusi rendah atau tinggi dengan mengatur slit yaitu slit pada sumber ion dan slit pada kolektor.

Methode double focusing atau focus ganda adalah suatu methode untuk memfocuskan dan mengkonsentrasikan suatu berkas ion yang mempunyai kecepatan mula-mula maupun arah mula-mula yang berlainan.

Dengan cara ini sudah barang tentu akan dicapai resolusi yang lebih tinggi, karena kecepatan mula-mula dari ion-ion yang diabaikan pada single focusing akan diperhitungkan didalam double focusing.

II. 4. Methode Deteksi dan Recording ion-ion.

Untuk melengkapi keperluan instrumentasi dasar dari Spektrometer Massa, maka diperlukan suatu tehnik atau cara untuk mendeteksi ion-ion yang terbentuk dan untuk mencatat intensitas ion-ion tersebut. Perlu dicatat bahwa macam ragam informasi yang dapat diperoleh dalam Spektrometer massa mengenai beberapa zat dicerminkan didalam macam ragam methode yang dipakai untuk mendeteksi ion-ion dan mencatat intensitas ion dari spektrum yang bersangkutan.

Ketidak cocokan sistem pencatat dapat menghalangi kemampuan penuh dari instrumen yang telah dapat dicapai.

Resolving power, sensitivitas, kecepatan pengukuran intensitas dan juga kecepatan analisa akan berkurang dengan tidak bainya design dari pada sistim pencatat dan juga ketidak cocokan sistim pencatat akan mempengaruhi keberhasilan suatu analisa. Respon dari pencatat harus lebih cepat dari pada deteksi ion.

Dalam beberapa tahun terakir sistim pencatat dan detektor telah mengalami kemajuan pesat yang berhubungan dengan makin luasanya pemakaian Spektrometer Massa, juga telah makin majunya tehnik elektronika. Hal ini berarti bahwa pencatatan dan bahkan interprestasi dari Spektum dengan sistim computer makin merupakan suatu kerja rutin.

Beberapa sistim deteksi yang telah biasa dikenal adalah:

- deteksi photograpik
- deteksi elektrik.

Untuk deteksi photograpik sudah jarang dipakai didalam industri, misalnya layar fluorescent, layar scintilasi dan lempeng photograpik. Sedang detektor elektrik yang biasa ditemui adalah faraday cup dan electron multiplier. Dari kedua detektor elektrik ini yang biasa dipakai adalah elektron multiplier. Suatu jenis multiplier 16 tingkat dari copper beryllium (Be 2%) akan memberikan gain sebesar $\pm 10^7$ pada tegangan aselerasi 3200 V. Elektron multiplier mempunyai respon yang cepat dan sensitivitasnya tinggi.

Bertindak sebagai recorder atau pencatat adalah

- potentiometer recorder
- galvanometer atau oscillographik.

III SPEKTRUM MASSA

Akan ditinjau terlebih dahulu istilah-istilah yang biasa dijumpai didalam pembicaraan mengenai spektrum massa.

- Spektrum massa
  Spektrum massa suatu zat terdiri dari suatu catatan intensitas ion yang diperoleh secara experimental dari suatu set massa ion-ion. Biasanya hanya disajikan sebagain dari pada spektrum masa untuk setiap kali percobaan. Data yang diperoleh adalah dalam bidang xy.
- m/e atau masa ion terjadi pada suatu jarak x dari titik nol atau titik permulaan scanning dari lat pencatat, jaraknya tergantung antara lain dari waktu, waktu yang tergantung dari perubahan kuat medan magnet dan waktu yang tergantung dari perubahan kuat medan elektrostatik.

Dengan memakai pencatat mekanik, kecepatan jalannya kertas pencatat dapat juga mempengaruhi jarak tersebut. Skala dari masa dapat dilihat sebagai variabel x.

- Intensitas ion atau arus ion.
  Intensitas ion atau arus ion biasanya disajikan sebagai intensitas peak atau cukup dengan intensitas, merupakan variabel y dari pada spektrum massa yang biasa muncul dengan suatu satuan atau unit yang tidak teratur, misalnya suatu satuan milimeter, inches, amper atau /μA.
- Spectrum background.
  Background adalah suatu istilah yang biasa dipakai untuk suatu spektrum massa yang didapat sebagai suatu "blank" sebelum spektrum dari masa diperoleh.

Beberapa instrumen sering memperlihatkan peak background yang sangat kecil yang dapat timbul dari:

- sejumlah trace material yang tidak dapat secara sempurna dipompa keluar instrumen dimana ini merupakan sisa-siasa dari sampel yang baru saja diperiksa.
- bila kita memeriksa sampel yang cukup banyak dari suatu jenis sampel yang sama, misalnya hydrokarbon paraffin, maka suatu grup peak dengan intensitas yang rendah mungkin akan terlihat sebagai background, misalnya ion-ion pada m/e 27, 29, 41, 43, 55, 57, 59, 71 dst yang mana ini semua merupakan suatu jenis ion-ion yang banyak dijumpai pada hydrokarbon.
- trace komponen udara yang ada, baik oleh sebab adanya kebocoran dibeberapa tempat tempat pada instrumen maupun adanya udara yang masuk bersama-sama sampel pada waktu introduksi. Air, korbon dioxide kadang-kadang Argon sering kita jumpai.
  Bila diinginkan suatu ketelitian pada analisa (harus), peak-peak background tersebut harus dikurangkan pada peak-peak sampel yang dipelajari.

Untuk selanjutnya akan ditinjau variabel-variabel apa yang dapat mempengaruhi spektrum masa yang berarti pula akan mempengaruhi tehnik analisa yang dilakukan; karena seperti telah diketahui bahwa produksi dan koleksi ion-ion tergantung pada: tekanan, temperatur dari sumber ion, sampel, tenaga elektron pengion dan banyak variabel kusus seperti: slit, ion optik, arus ion, tegangan pencepat dll.

Variabel-variabel yang mempengaruhi spektrum masa dapat dibagi dua yaitu:

- Variabel instrument
- Variabel-variabel sampel.

Variabel-variabel instrumen adalah :

- tegangan pengion
- arus pengion
- tegangan pencepat

- kuat medan magnet
- scanning magnetik
- variasi dari pelebara slit
- resolusi
- kecepatan scanning
- repeller
- focus adjustment
- jenis dari pada detektor dan recorder.

Variabel-variabel sampel adalah:

- komposisi kimia
- jumlah dari pada sampel
- temperatur dari sampel/volatilety
- tekanan uap yang diperlukan
- dekomposisi sampel didalam inlet atau sumber ion.

Untuk lebih mengetahui pengaruh variabel-variabel tersebut pada spektrum massa perlu dibicarakan pada bab tersendiri.

IV. SAMPLE HANDLING.

IV.1 Kondisi aliran didalam Spektrometer massa.

Bila diinginkan untuk menggunakan spektrometer massa dengan berhasil didalam setiap analisa, maka perlulah untuk meyakinkan bahwa kondisi aliran didalam instrument sudah jelas diketahui, sehingga komposisi dari pada uap didalam kamar ionisasi dapat disamakan dengan komposisi sampel yang dimasukkan.

Tiga macam aliran gas yang biasa ada didalam Spektrometer Massa adalah:

- aliran molekuler
- aliran intermedier
- aliran viskous.

Ketiga jenis aliran tersebut telah dipelajari secara mendetail oleh Dushman.

Didalam aliran molekuler atau biasa disebut aliran Knudsen, tekanan gas sedemikian rendahnya sehingga tumbukan antara molekul-molekul dengan dinding jauh lebih sering dari pada tumbukan-tumbukan antara masing-masing molekul.

Hal ini dapat dikatakan bahwa bila demensi dari tabung yang dilalui aliran molekul tadi lebih kecil dari pada jalan bebas pukul rata setiap molekul, maka viscositas dari gas tidak mengambil peranan dalam aliran tersebut.

Dibawah kondisi seperti ini, kecepatan yang sejajar dengan dinding tabung adalah sama diseluruh penampang tabung, sehingga jumlah gas yang mengalir disepanjang tabung adalah sebanding dengan tekanan diantara kedua ujung tabung tersebut.

Aliran Knudsen ini biasa disebut sebagai proses diffusi.

Didalam aliran viskous yang terjadi pada tekanan yang lebih tinggi terdapat gradient kecepatan melintang penampang tabung, jumlah dari gas yang dipindahkan tergantung pada kwadrad beda tekanan dan pada koeffisien viscositasnya.

Hal ini akan bervariasi bila komposisi dari campuran dirubah dan kecepatan pengaliran satu komponen dari campuran akan merupakan fungsi dari seluruh komposisi campuran.

Sesuatu yang penting didalam aliran viskous didalam tabung adalah bahwa diameter dari pada tabung lebih besar dibandingkan denganjalan bebas pukul rata dari molekil-molekil didalam aliran tersebut.

Bila jalan bebas pukul rata dari setiap molekul sebanding dengan demensi tabung, maka kondisi pengaliran molekul-molekul disebut sebagai aliran intermedier.

Kebutuhan pertama dari suatu sistim untuk analisa gas telah ditetapkan oleh Henig, yaitu bahwa intensitas berkas ion dari suatu komponen didalam campuran gas harus sebanding dengan tekanan partialnya, tetapi tidak tergantung pada berat molekulnya, sehingga adanya satu komponen tidak mempunyai efek atau pengaruh pada intensitas peak dari komponen yang lain dan kondisi ini harus selalu konstan selama analisa diadakan.

Untuk mencapai hal ini maka haruslah diyakinkan bahwa aliran didalam Spektrometer Massa adalah molekuler diseluruh sistim, sehingga karena tekanan adalah cukup rendah diseluruh sistim maka tumbukan diantara molekul adalah kurang terjadi dibandingkan dengan tumbukan diantara molekul dan dinding.

Didalam kamar ionisasi dari suatu Spektrometer Massa. tekanan dengan orde 10^{-5} mm Hg atau kurang harus dapat dipertahankan.

IV.2 Pemakaian Spektrometer Massa pada berbagai macam sampel.

Tidaklah banyak ditemui suatu methode analisa dengan menggunakan alat fisika yang hanya memerlukan jumlah sampel yang sangat kecil, tetapi dapat memberikan informasi yang sangat mendetail.

Telah dibuktikan bahwa suatu analisa dengan Spektrometer Massa hanya memerlukan sebanyak 1/μl sampel, disamping itu tidak perlu pula diadakan preparasi sampel secara kusus.

Sampel berupa gas, cair dan padat dapat diperiksa secara langsung, artinya tidak diperlukan cell spesial seperti yang dipakai pada Infra Red dan Ultra Violet, dan juga tidak dipakai sampel holder seperti yang diperlukan pada Nuclear Magnetic Resonance (N.M.R).

Preparasi sampel untuk analisa masa ini biasanya tidak memakan waktu yang banyak dan tidak terlalu komplex.

Tetapi walau bagaimana harus diingat bahwa perancang instrument Spektrometer Massa telah memerlukan waktu cukup lama untuk membuat suatu sistim introduksi sampel kedalam Spektrometer Massa sesuai dengan jenis sampel yang akan diperiksa.

Perlulah dicatat bahwa harga dari sebuah Spektrometer Massa relatip sangat mahal, hal ini disebabkan karena diperlukannya suatu penelitian yang mendalam dari setiap bagian instrumen yang dipakai, juga karena bermacam ragamnya jenis instrumen yang diperlukan.

Sangatlah penting bagi pemakai untuk menyesuaikan kebutuhannya sesuai dengan instrument yang ada, atau sangatlah penting untuk mencari keterangan secukupnya akan jenis sampel introduksi yang diperlukan, bila diinginkan untuk memeriksa suatu jenis sampel yang kusus.

Telah diketahui bahwa instrument Spektrometer Massa mempunyai sistim pompa vacuum sehingga sampel yang telah diperiksa dapat dipompa keluar dalam waktu yang cukup singkat.

Walaupun demikian sesuai dengan pengalaman telah diperlihatkan bahwa sangatlah perlu untuk memasukkan dulu zat yang mempunyai volatilety yang sangat rendah sebelum dimasukkan zat atau sampel yang mempunyai berat molekul yang tinggi.

Material dengan volatilety yang rendah akan dapat menghindarkan kontaminasi dari sumber ion (ion Source) akibat adanya sampel yang mempunyai berat molekul tinggi tersebut.
Pada dasarnya sampel handling didalan Spektrometer Massa tergantung kepada tiga persoalan utama yaitu:

- jenis dari pada sistem inlet.
- mekanisme introduksi dari bermacam jenis sampel pada sistim inlet yang ada.
- kebutuhan akan tehnik seperasi baik secara phisik maupun kimia.

Dalam menghadapi persoalan kedua yaitu mekanisme introduksi dari bermacam jenis sampel pada sistim inlet yang ada, kita harus mengetahui bahwa tercapainya kecepatan tinggi, effisiensi yang tinggi dari sistim vacuum tergantung pada; katup-katup, seal (tutup) yang dipasang pada pompa mekanik, ponmpa diffusi, cold trap dan sebagainya.

Harus diingat bahwa hasil analisa tidak dapat dicapai seperti yang diharapkan bila saja terjadi kesalahan didalam sistim vacuum, atau bila saja sampel tidak dapat dimasukkan kedalam sistim dengan cara yang telah ada.

Biasanya suatu laboratorium Spektrometer Massa mengembangkan sendiri perlengkapan perlengkapan kusus dari sistim introduksi sampel kedalam Spektrometer Massa, termasuk beberapa jenis sistim inlet dan tehnik sampel handling sesuai dengan kebutuhan-kebutuhannya.