Jurnal Kimia Andalas, ISSN : 0853-8018
Vol. 2, No. 1, 1995 (1-12)

REVIEW

SPEKTROMETER MASA PLASMA UNTUK SPESIASI UNSUR

Hamzar Suyani

Laboratorium Kimia Analisis Terapan, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas

INTISARI

Gandengan kromatografi, metoda pemisahan yang paling efektif pada konsentrasi kecil, dengan spektrometer masa plasma, metoda deteksi yang sangat selektif dan sensitif, menghasilkan suatu metoda spesiasi yang ampuh. Ketiga jenis kromatografi, masing-masing baik kromatografi cair, kromatografi gas ataupun kromatografi fluida super kritis sudah digbungkan dengan spektrometer masa plasma. Kromatografi cair digunakan untuk memisahkan senyawa non polar, senyawa polar ataupun senyawa ion, kromatografi gas untuk senyawa mudah menguap dan kromatografi fluida superkritis merupakan perantara antara kedua metoda sebelumnya. Baru dua jenis plasma yang digunakan untuk perhubung antara kromatografi dan spektrometer plasma yaitu plasma pasangan induktif dan plasma gelombang mikro. Plasma gelombang mikro lebih sesuai untuk kromatografi gas, karena disamping keserasiannya dengan sampel berupa gas, energi plasma ini lebih tinggi dapat mengionkan unsur non logam memjadi ion positif.

ABSTRACT

Coupling of chromatography, the most effective separation methods at very low concentration, with plasma mass spectrometry, the most selective and sensitive detection method results in a powerful speciation method. All thee chromatographic modes, including liquid chromatography, gas chromatography and supercritical fluid chromatography have been coupled to plasma mass spectrometer. Liquid chromatography is applied for separation of non polar, polar and/or ionic compounds, gas chromatography for volatile compounds and supercritical fluid chromatography is lied in between. Only two kinds of plasma have been utilized as bridges between chromatography and mass spectrometer, i. e., inductively coupled plasma and microwave induced plasma. Microwave induced plasma is suitable for gas chromatographic detection because of its high energy that is ionized non metallic element into positive ions.

Jurnal Kimia Andalas, ISSN : 0853-8018
Vol. 2, No. 1, 1995 (1-12)

REVIEW

SPEKTROMETER MASA PLASMA UNTUK SPESIASI UNSUR

Hamzar Suyani

Laboratorium Kimia Analisis Terapan, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas

INTISARI

Gandengan kromatografi, metoda pemisahan yang paling efektif pada konsentrasi kecil, dengan spektrometer masa plasma, metoda deteksi yang sangat selektif dan sensitif, menghasilkan suatu metoda spesiasi yang ampuh. Ketiga jenis kromatografi, masing-masing baik kromatografi cair, kromatografi gas ataupun kromatografi fluida super kritis sudah digbungkan dengan spektrometer masa plasma. Kromatografi cair digunakan untuk memisahkan senyawa non polar, senyawa polar ataupun senyawa ion, kromatografi gas untuk senyawa mudah menguap dan kromatografi fluida superkritis merupakan perantara antara kedua metoda sebelumnya. Baru dua jenis plasma yang digunakan untuk perhubung antara kromatografi dan spektrometer plasma yaitu plasma pasangan induktif dan plasma gelombang mikro. Plasma gelombang mikro lebih sesuai untuk kromatografi gas, karena disamping keserasiannya dengan sampel berupa gas, energi plasma ini lebih tinggi dapat mengionkan unsur non logam memjadi ion positif.

ABSTRACT

Coupling of chromatography, the most effective separation methods at very low concentration, with plasma mass spectrometry, the most selective and sensitive detection method results in a powerful speciation method. All thee chromatographic modes, including liquid chromatography, gas chromatography and supercritical fluid chromatography have been coupled to plasma mass spectrometer. Liquid chromatography is applied for separation of non polar, polar and/or ionic compounds, gas chromatography for volatile compounds and supercritical fluid chromatography is lied in between. Only two kinds of plasma have been utilized as bridges between chromatography and mass spectrometer, i. e., inductively coupled plasma and microwave induced plasma. Microwave induced plasma is suitable for gas chromatographic detection because of its high energy that is ionized non metallic element into positive ions.

ICP dibentuk dalam tabung kuarsa yang terdiri dari tiga lapis tabung. Gas plasma, umumnya argon, dialirkan pada lapis terluar dengan laju alir tertentu (10 - 20 liter per menit) tergantung pada tenaga digunakan. Aliran gas ini dibuat secara tangensial sehingga berputar dan membentuk plasma melingkar seperti donat. Gas ini sekaligus berfungsi sebagai pendingin tabung hingga tidak meleleh. Tabung lapisan kedua digunakan untuk mengalirkan gas pembantu untuk mengatur posisi plasma agar plasma tidak melengket pada tabung tengah yang meleleh bila kena plasma. Sedangkan tabung tengah digunakan untuk melewatkan sampel yang sudah dirobah menjadi bentuk aerosol oleh alat pengabut (nebulizer).

Energi dialirkan ke tabung melaui sebuah kumparan dari pipa tembaga yang didinginkan dengan air. Energi tersebut berupa arus listrik bolak balik dari suatu generator pada frekuensi gelombang radio, biasanya 27,12 atau 40,68 MHz pada kekuatan 0,5 - 2,5 KW. Arus bolak balik pada frekuensi radio yang lewat pada kumparan ini akan menginduksi medan magnit. Medan magnit terbentuk akan berinteraksi dengan elektron dan ion dari gas plasma hingga terjadi panas yang tinggi dan terjadilah plasma yang stabil. Dalam pembentukannya pertama kali elektron dari plasma gas dipancing dengan energi luar dari suatu kumparan Tesla sehingga gas plasma terion. Setelah ion terbentuk terjadilah interaksi dengan medan magnit dan terbentuklah plasma secara spontan dan bertahan pada suhu 6000 - 8000 K.

Sampel yang sudah dirubah jadi aerosol dimasukkan melalui tabung tengah ke plasma. Kebanyakan cara pembentukan aerosol ini melalui pengabutan sampel larutan ke alat pengabut baik nebulizer pneumatik berupa concentric dan cross flow, ataupun nebulizer ultrasinik. Kamar pengabut (spray chamber) juga diperlukan untuk memisahkan tetesan besar dan mengurangi pelarut yang masuk ke plasma. Pengatoman, eksitasi dan pengionan terjadi di pusat plasma terutama melalui perpindahan panas dari plasma. Sifat kas ICP adalah punya suhu tinggi, umur analit dalam plasma relatif lama, kerapatan elektron tinggi dan lingkungan yang relatif inert[2]. Kombinasi sifat-sifat ini akan menghasilkan desolvasi sempurna, penguapan pelarut sempurna dan efisiensi pengatoman/ pengionan tinggi. Hal ini menjadikan ICP metoda penentuan multi unsur secara serentak bila digunakan alat pendeteksi yang sesuai.

Suhu tinggi plasma dapat menjadikan analit terion dan berupa ion muatan tunggal untuk kebanyakan unsur. Ion ini selanjutnya diekstrak dengan alat ukur ion yang paling sensitif yaitu spektrometer masa. Dengan ini terbentuk suatu metoda analitik yang sangat selektif dan sensitif yang disebut spektrometer masa plasma pasangan induktif[3].

Ion dari plasma pada tekanan atmosfir dilewatkan melalui kerucut sampling biasanya dari nikel dengan lobang berdiameter 1 mm kedalam spektrometer masa yang divakumkan sampai tekanan sangat rendah. Dibalik lobang kecil ini gas akan mengembang dan sebagian akan masuk pada kerucut kedua disebut skimmer. Dibelakanya terdapas sederetan lensa ion pada potensial tertentu untuk memfokurkan ion ke analizer masa kuadrupol. Ion dikeluarkan dari kuadropol berdasarkan perbandingan masa muatan (m/z) dan selanjutnya dideteksi oleh detektor elektron multiplier.

Kemampuan utama metoda ini adalah batas deteksi yang luar biasa rendah pada tingkat konsentrasi ppt (bagian per triliun), daerah konsentrasi kerja yang sangat luas (ppt sampai ppm), kemampuan beberapa unsur sekaligus dan kemampuan penentuan isotop.

MIP dibentuk dalam tabung pengawamuatan tunggal yang diletakkan dalam rongga resonansi. Rongga resonansi terbuat dari tembaga, perunggu atau aluminium yang didinginkan dengan aliran air. Generator dengan frekuensi 2450 MHz digunakan untuk menghasilkan gelombang mikro dengan kekuatan 50 - 120 W untuk tenaga rendah, 100 - 500 W unttuk tenaga menengah dan 500 - 1500 W untuk tenaga tinggi. Aliran plasma gas kedalam tabung juga dibuat berputar untuk mendapatkan plasma lingkar dengan melewatkan melalui aluminium atau teflon beralur yang disisipkan kedalam tabung.

Gas plasma MIP umumnya helium memberikan keistimewaan yang tidak dipunyai argon. Helium mempunyai potensial ionisasi 24,5 eV sedangkan argon cuma 15,75 eV, hingga plasma helium mempunyai energi lebih tinggi dan berkemampuan pengionan yang lebih tinggi. Dengan ini unsur-unsur bugan logam juga dapat diionkan membentuk ion positif seperti As, Se dan halogen[3]. Disamping itu helium dengan masa rendah tidak banyak mengganggu dalam pembentukan ion seperti argon.

Spektrometer masa MIP memerlukan pompa tambahan untuk mengurangi masuknya helium kedalam spektrometer masa karena helium lebih ringan dari argon[3]. Peralatan ini belum ada yang dipasarkan secara komersil.

Plasma DCP dibentuk antara dua anoda grafit pirolitik dan satu katoda wolfram dengan konfigurasi Y terbalik. Masing-masing elektroda didinginkan dengan aliran argon secara melingkar disekeliling elektroda. Bunga plasma dimulai dengan mendekatkan ketiga elektroda dan segera setelah plasma terbentuk elektroda dipisahkan. DCP belum dipakai sebagai sumber ion spektrometer plasma karena posisi plasma yang tidak memungkinkan untuk itu.

SPESIASI UNSUR

Spesiasi unsur adalah identifikasi dan kuantifikasi berbagai bentuk senyawa dari suatu unsur dalam sampel sekaligus baik unsur logam ataupun bukan logam. Bentuk-bentuk senyawa ini dapat berupa beda bilangan oksidasi dalam senyawa anorganik atau jenis dan banyak substituen dalam senyawa organologam. Informasi ini diperlukan karena sifat racun ditentukan oleh bentuk senyawa bukan oleh jumlah total unsur. Karena itu spesiasi unsur merupakan suatu tantangan bagi orang-orang kimia analitik.

Umumnya kandungan senyawa logam-organik yang ada dalam sampel lingkungan sangat rendah dalam pelarut sangat polar seperti air alam atau cairan biologi. rena itu untuk spesiasi unsur diperlukan dua teknik saling melengkapi. Yang satu dapat melakukan pemisahan yang efisien dan satu lagi dapat mendeteksi dan kuantifikasi yang sangat sensitifdan dipercaya.

Penggabungan kedua teknik ini memerlukan cara pemasukan sampel yang kompatibel dan modifikasi alat yang minimal untuk mendapatkan efisiensi dan respon maksimal dari masing-masing teknik. Disamping itu juga diperlukan cara pengambilan data perwaktu proses pemisahan.

Bebera macam teknik pemisahan sudah ada tetapi yang sesuai untuk spesiasi unsur adalah teknik kromatografi seperti kromatografi gas (GC), khromatografi cair (LC) dan kromatografi fluida superkritis (SFC). Deteksi unsur selektif dapat dicapai dengan beberapa teknik seperti spektroskopi absorbsi atom tungku grafit, spektroskopi fluorisensi atom eksitasi laser, spektroskopi emisi plasma dan spektrometer masa plasma.

Spektroskopi absorbsi atom tungku grafit dan spektroskopi fluorisensi atom memang dapat mendeteksi pada konsentrasi yang sangat rendah, tetapi tidak dapat mendeteksi perwaktu yang diperlukan suatu kromatografi. Spektroskopi emisi plasma dan spektrometri masa plasma sesuai untuk deteksi kromatografi dan sudak banyak dipakaikan. Spektometri masa plasma memberikan sensitifiti 2 - 3 dekade lebih baik dari spektrometri emisi plasma. Baik plasma ICP ataupun plasma MIP sudah digunakan sebagai sumber ion spektrometer plasma dan sudah digandeng dengan berbagai teknik kromatografi.

Unsur-unsur yang sangat menarik perhatian untuk dispesiasi adalah logam-logam seperti As, Hg, Pb, Sn, ,Cr karena sudah diketahui sifat racunnya dalam berbagai bentuk senyawa. Senyawa-senyawa arsen misalnya, dimana senyawa arsenit {As(III)} sangat beracun, diikuti oleh arsenat {As(V)}, monometil arsenat dan dimetil arsenat. Sedangkan arsenobetain dan arsenokolin tidak beracun sama sekali[5].

Metil serta etil merkuri dan timbal sering dijumpai dalam sampel lingkungan. Senyawa metil merkuri dan dimetil merkuri merupakan bentuk toksik yang jelas. Dalam hal timbal, tetraetil timbal, tetrametil timbal dan kombinasi metiletil timbal sangat sering dijumpai. Senyawa ini berasal dari bensin yang ditambahkan sebagai anti ketuk yang saat ini masih banyak digunakan.

Senyawa-senyawa organotimah berupa tetra- dan triorganotimah merupakan racun yang sangat kuat. Berkurang gugus organiknya, sifat racunnya juga berkurang. Senyawa menarik perhatian lainnya adalah kromium dimana sifat racun ditentukan oleh bilangan oksidasinya. Cr(III) diperlukan sebagai makanan sedangkan Cr(VI) adalah racun, mutagen ataupun karsinogen. Spesiasi logam juga diperlukan untuk mendapatkan informasi pemakaian obat dan metabolisme obat dalam tubuh atau untuk menentukan metaloprotein dalam sampel biologi.

KROMATOGRAFI CAIR - SPEKTROMETER MASA PLASMA

Khromatografi cair umumnya dipakai untuk pemisahan senyawa ion, senyawa polar dan non polar dan juga ion kompleks dan senyawa netral. Teknik pemisahan ini sangat populer untuk spesiasi unsur dengan detektor spektrometer masa plasma pasangan induktif.

Pada khromatografi cair fasa balik yang sering digunakan sebagai pelarut adalah campuran air dengan metanol atau asetonitril. Untuk mendapatkan kepolaran pelarut yang lebih tinggi dan daya larut tetap tinggi kedalam campuran sering pula ditambahkan tetrahidrofuran. Optimasi pemisahan dengan fasa balik sering juga memerlukan variasi konsentrasi bufer, pengaturan pH dan penambahan garam kedalam fasa gerak.

Kromatografi pasangan ion menggunakan kolom dan fasa gerak yang serupa dengan kromatografi fasa balik. Pemisahan dibantu dengan penambahan ion pembawa kedalam fasa gerak yang membentuk pasangan ion dengan analit. Bila pasangan ionnya berupa ditergen pada konsentrasi relatif tinggi metodanya disebut dengan kromatografi cair misel.

Kromatografi penukar ion dapat memisahkan baik senyawa ion ataupun senyawa non ion. Pembentukan ion komplek atau reaksi penukaran ligan diperlukan untuk memisahkan senyawa non polar. Larutan buffer yang mengandung sejumlah metanol atau asetonitril digunakan sebagai fasa gerak sedangkan tingkat ionisasi, retensi analit dan keselektifan diatur dengan memvariasikan pH.

Pemisahan dengan kromatografi eklusi dicapai dengan dengan ukuran milekul efektif dari analit dalam larutan. Fasa geraknya dipilih berdasarkan kelarutan sampel dan kompatibilitas dengan fasa diamnya.

Penggandengan khromatografi cair dengan spektrometer masa plasma hanya memerlukan tabung penghubung antara keluaran kolom kromatografi dengan masukan nebulizer spektrometer. Tabung ini biasanya terbuat dari bahan inert seperti Teflon atau PEEK dengan menggunakan sambungan khromatografi cair biasa. Panjang dan diameter tabung harus dipilih sekecil mungkin untuk mengurangi pelebaran puncak kromatogram.

Laju aliran fasa gerak kromatografi yang biasanya antara 0,5 - 2,0 ml/min merupakan laju aliran yang sama untuk nebulizer plasma jenis pneumatik. Tetapi nebulizer jenis ini hanya mempunyai efisiensi 1 - 5 % hingga signal dihasilkan rendah. Nebulizer dengan efisiensi lebih tinggi seperti nebulizer ultrasonik juga tidak banyak membantu karena akan memberikan pelebaran puncak dengan bertambahnya volume gas.

Nebulizer yang lebih cocok untuk tujuan ini adalah nebulizer injeksi langsung yang membawa langsung aliran kolom ke plasma. Dengan ini pelebaran puncak kecil sekali dan efisiensi hampir mencapai 100 %. Tetapi hanya dapat dipakai pada laju aliran rendah sampai 0,5 ml/min dengan menggunakan kolom mikro[7].

Fasa gerak kromatografi cair biasanya merupakan kombinasi air dengan pelarut organik, garam sebagai buffer, dan pasangan ion. Pelarut organik dapat mengurangi penampilan plasma, menjadikan plasma tidak stabil, atau penumpukan karbon pada tabung plasma atau sampler spektrometer. Pengurangan pelarut organik masuk ke plasma ini dapat diatasi dengan pendinginan kamar pengabut dan kestabilan plasma dapat dijaga dengan mempertinggi tenaga plasma sampai 1,7 kW. Penumpukan oksigen pada tabung plasma dan sampler dapat dikurangi dengan mencampur gas pengabut dengan oksigen (1-3 %). Tetapi sampler spektrometer lebih cepat habis[8].

Fasa gerak yang mengandung garam dapat menyebabkan signal menurun dalam waktu dekat, mempengaruhi kesensitifan dan memberikan spektrum yang lebih rumit. Disamping itu terjadinya penumpukan garam di nebulizer dan sampler dapat menyebabkan penyumbatan. Pengaliran asam nitrat 2 % dintara penginjeksian sampel ke kromatografi dapat mengurangi penyumbatan tersebut tentu harus dibayar dengan tambahan waktu analisis[9].

Secara umum, penggandengan kromatografi cair dengan spektrometer plasma memerlukan pengaturan kondisi baik kromatografi maupun plasma untuk mendapatkan pemisahan yang efisien dan tetap mempertahankan penampilan detektor. Penggunaan pelarut organik dan pemakaian garam yang besar dari 0,2 % sudah sangat mempengaruhi penampilan plasma, maka kondisi keduanya harus disesuaikan.

Berbagai senyawa dari unsur-unsur As, Hg, Sn, Pb, Cr, Cd, Cu, Zn, Au, P dan S sudah dipelajari dengan metoda kromatografi cair spektrimeter masa plasma. Kromatografi fasa balik dan pasangan ion dipakaikan untuk pemisahan arsenit, arsenat, monometil arsenat, dimetil arsenat dan arsenobetain dengan batas deteksi 500 sampai 300 pg tergantung jenis senyawanya. Dengan kromatografi penukar ion juga didapatkan batas deteksi yang sama. Metoda tersebut juga sudah dipakaikan untuk beberapa sampel alam seterti daging ikan laut, urin, anggur dan minuman bersoda[9-12].

Salah satu kelemahan pendeteksian As dengan spektrometer masa plasma adalah gangguan isobar pada m/z = 75 karena pembentukan ion poliatom $^{40}Ar^{35}Cl^+$ bila klorida juga terdapat dalam sampel. Dengan kromatografi penukar ion, klorida dapat terpisah dari senyawa-senyawa arsen hingga gangguan tersebut teratasi. Kesensitifan Arsen dengan spektrometer masa plasma dapat bertambah sepuluh kali lipat dengan penambahan Helium pada gas plasma dengan mengionkan As lebih banyak[12].

Senyawa-senyawa timbal yang terdiri dari ion Pb^{2+}, trimetil timbal klorida, trietil timbal klorida, trifenil timbal klorida dan tetraetil timbal telah banyak dilakukan spesiasinya. Pemisahan yang baik didapatkan dengan kromatografi cair fasa balik dengan pasangan ion dan kromatografi penukar ion secara elusi gradien dari metanol 40 % sampai 90 % kemudian komposisi ini dipertahankan sampai akhir kromatografi. Batas deteksi sangat bervariasi tergantung senyawanya mulai dari 0,2 sampai 3900 pg. Aplikasinya terhadap sampel air, urin dan bensin sudah dicobakan[13,14].

Senyawa timah terutama organotimah sudah banyak menjadi perhatian para peneliti karena pemakaiannya yang sudah meluas. Pemisahan senyawa trimetil timah klorida, trifenil timah klorida dan tibutil timah klorida dicapai dengan kromatografi penukar ion dan kromatografi pasangan ion dengan batas deteksi dari 400 - 1000 pg Sn. Tetapi senyawa timah dapat terserap pada kolom silika dan selanjutnya keluar perlahan-lahan menyebabkan pertambahan sinar latar belakang. Dengan menggunakan kolom dasar polimer pengaruh serpapan ini berkurang dan batas deteksi menurun sampai 2 pg untuk semua jenis senyawa. Kromatografi misel dengan fasa gerak natrium dodekil sulfat dapat memisahkan trimetil timah klorida, trietil timah bromida dan tripropiltimah klirida juga campuran mono dan diorganotimah. Batas deteksi berkisar antara 26 - 126 pg Sn[15,16].

Senyawa merkuri berupa Hg^{2+}, metil merkuri, etil merkuri dan fenil merkuri yang sering dijumpai dalam bentuk klorida dipisahkan dengan kromatografi cair fasa balik dengan deteksi spektrometer masa plasma. Batas deteksi antara 7 - 20 ppb Hg. Penggunaan generator uap dingin sesudah kolom dapat memperkecil batas deteksi dampai 0,6 - 1,2 ppb Hg[17]. Kromatografi cair pasangan ion juga sudah dipakaikan untuk pemisahan senyawa ini dengan batas deteksi 7 pg Hg dan applikasinya untuk sampel urin sudah dicobakan.

Kromatografi size eklusi - spektrometer masa plasma sudah dicobakan untuk spesiasi metalloprotein. Cd, Zn, Cu dan Au yang terdapat dalam senyawa bermasa relatif tinggi dipisahkan dan dideteksi dari sampel ginjal babi dan bahan biologi lain. Obat-obatan mengandung emas juga sudah ditentukan dengan kromatografi eklusi[18].

KHROMATOGRAFI GAS - SPEKTROMETER MASA PLASMA

Kromatografi gas digunakan untuk pemisahan senyawa menguap dan stabil dalam panas atau turunan senyawa tersebut yang masih mempunyai sifat-sifat yang sama. Jumlah senyawa organologam yang dapat dipisahkan dengan khromatografi gas agak terbatas karena sifat kimianya yang tidak menguntungkan seperti masa relatif molekul tinggi, tidak mudah menguap dan mempunyai kepolaran tertentu. Tetapi senyawa dengan substituen yang terdiri dari gugus metil, etil atau propil biasanya mudah menguap dan cocok untuk kromatografi gas. Senyawa-senyawa Sn, Pb dan Hg termasuk pada kategori ini. Senyawa-senywa tersebut sudah dikenal sebagai kontaminan lingkungan. Pemakaian metoda saat ini lebih terfokus pada senyawa-senyawa berhalogen].

Pemasukan sampel gas ke plasma sangat menguntungkan karena memberikan efisiensi transport 100% dan energi plasma semuanya dapat digunakan untuk pengionan karena tidak diperlukan desolvasi dan penguapan pelarut. Penggandengan kromatografi gas dengan spektrometer masa plasma sangat mudah dilakukan dengan meletakkan ujung kolom langsung ke dasar plasma. Untuk itu diperlukan penghubung berupa tabung stainless steel yang dipanaskan antara oven kromatografi dengan tabung plasma. Kedalam tabung inilah dilewatkan ujung kolom kromatografi gas.

Tabung penghubung ini harus dipertahankan pada suhu tertentu untuk menjaga pengembunan analit pling tidak sama dengan suhu tertinggi dari oven. Fluktuasi suhu dapat mempenyaruhi tampilan dan resolusi kromatografi. Bila digunakan kolom kapiler diperlukan tambahan gas untuk mendorong keluaran kolom kedalam plasma. Tentu saja aliran gas ini harus diatur sedemikain rupa untuk miminimumkan pelebaran puncak dan memaksimumkan efisiensi transport analit. Ada hal khusus lagi yang harus diperhatikan untuk menggabungkan kromatografi gas dengan spektrometer masa plasma gelombang mikro. Plasma ini tidak tahan dengan pelarut organik yang digunakan sebagai pelarut sampel. Karena itu pelarut harus dilepas dulu keluar dengan menggunakan suatu kran. Hal ini memungkinkan karena pelarut organik keluar dulu sebelum analit.

Kromatografi gas spektrometer plasma gelombang mikro lebih banyak dipakaikan untuk senyawa bukan logam. Metoda ini digunakan untuk penentuan senyawa-senyawa halogen, fosfor dan belerang hingga sesuai untuk menentuan PCB dan dioksin pada konsentrasi yang sangat rendah[21].

Metoda ini juga sudah dipakaikan untuk spesiasi senyawa organologam. Campuran senyawa tetraorganotimah sudah ditentukan dengan batas deteksi 1 - 4 pg Sn dengan cara biasa. Deteksi lebih rendah sampai 0,09 - 0,4 pg Sn didapatkan dengan menggunakan injektor dali logam tantalum yang membawa langsung keluaran kolom kedalam plasma. Tetapi senyawa organotimah yang mudah menguap saja yang dapat ditentukan dengan metoda ini[22].

Penggabungan kromatografi gas dengan spektrometer masa plasa pasangan induktif juga sudah dilaporkan di beberpa literatur. Penggabungan ini umumnya tidak memerlukan perobahan kondisi plasma. Diantaranya sudah dipakaiakan untuk spesiasi organotimah, dan organotimbal. Batas deteksi sekitas 0,7 pg/s[23]. Tetrametil timbal, trimetil etil timbal, dimetil dietil timbal, metil trietil timbal dan tetraetil timbal dispesiasi dalam sampel nafta dan bensin. Senyawa lain yang sudah dipelajari adalah ferosen dan nikel dietilditiokarbamat[24].

KROMATOGRAFI FLUIDA SUPERKRITIS - SPEKTROMETER MASA PLASMA

Kromatografi fluida super kritis saat ini semakin populer karena fluida super kritis mempunyai daya larut yang lebih besar dari gas dan kekentalan yang lebih kecil dari zat cair. Metoda ini merupakan alternatif dari kromatografi gas dan kromatografi cair karena pemisahannya berdasarkan kombinasi koefisien difusi tinggi dari khromatografi gas dengan sifat kelarutan dari kromatografi cair. Senyawa tidak menguap, labil dalam panas dan masa relatif molekul tinggi, yang tidak mungkin dipisahkan dengan kromatografi gas, dapat dipisahkan dengan kromatografi fluida superkritis dalam waktu analisis pendek dan penggunaan pelarut yang lebih sedikit dari kromatografi cair. Suhu, tekanan dan komposisi fasa gerak dapat dikontrol dengan mudah pada kromatografi fluida superkritis. Fasa gerak yang sering digunakan adalah CO_2 dan daya pelarutannya dapat ditambah dengan menambahkan metanol atau pemodifikasi yang sesuai lainnya.

Suatu hal unik dari kromatografi fluida superkritis adalah bahwa pemisahan dilakukan dalam fasa superkritis sedangkan deteksi dapat dilakukan setelah dekompresi dimana fasa superkritis sudah berobah kembali jadi fasa gas. Untuk menjaga fasa gerak selama dalam kolum dalam keadaan superkritis harus dtempatkan restriktor diujung kolom. Restriktor berupa tabung silika (30 - 120 cm) dengan ujung frit berpori. Sewaktu fasa gerak berobah dari superkritia (70 atm dan 40 °C untuk CO_2) ketekanan atmosfir akan terjadi pendinginan karena itu harus diberikan panas pada resiktror untuk menjaga suhu sekitar 150 °C[25].

Karena keluaran kolom berupa gas, penggambungan dengan plasma sama dengan penggambungan GC dengan plasma, yaitu memerlukan penghubung yang dipanaskan.

Khromatografi fluida superkritis dapat digunakan untuk senyawa organologam tidak menguap yang tidak bisa dilakukan dengan kromatografi gas. Disamping itu pemasukan keluaran kolom yang berupa gas kedalam plasma juga sangat menguntungkan. Tetrabutiltimah, teributiltimah klorida, trifenil timah klorida dan tetrafenil timah telah dipisahkan dalam satu kromatogram dengan batas deteksi dibawah pikogram. Timbal, merkuri dan arsen juga sudah dispesiasi dengan batas deteksi didaerah pikogram[4].

Penggabungan kromatografi fluida superkritis dengan spektrometer plasma gelimbang mikro sudah dipakaikan untuk penentuan 1-kloronaftalen, 1-bromo-2-metil naftalen. Adanya CO_2 menurunkan energi plasma untuk pengionan dan menurunkan sensitifiti. Batas deteksi yang didapatkan seimbang dengan yang didapatkan dari kromatografi gas.

KESIMPULAN

Batas deteksi didapatkan dari kromatografi gas dan kromatografi fluida superkritis dengan spektrometer masa plasma lebih rendah karena keluaran kromatografi yang berupa gas hingga tidak diperlukan energi plasma untuk penguapan dan desolvasi. Disamping itu keluaran kolom dapat langsung diarahkan pada plasma dengan efisiensi transport analit mencapai 100 %. Disamping itu fasa geraknya tidak memberikan banyak gangguan pada plasma.

Batas deteksi dengan kromatografi cair sangat bervariasi. Kelemahan kromatografi cair adalah efisiensi nebulizer sangat rendah, dan keharusan penggunaan pelarut organik yang tidak disukai plasma. Tetapi kromatografi cair dapat digunakan untuk berbagai variasi sampel hingga penggunaannya masih diperlukan. Untuk itu diperlukan pengaturan kondisi baik plasma ataupun kromatografi yang saling menguntungkan.

DAFTAR PUSTAKA

1. Montaser, A., Golightly, D.W., *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Spectrometry*, VCH Publishers, New York 1992.

2. Olesik, J.W., *Anal. Chem.* 1991, 63, 12A-21A.

3. Houk, R.S., *Anal. Chem.* 1986, 58, 97A-105A.

4. Creed, J.T., Mohamad, A.H., Davidson, T.M., Ataman, G., Caruso, J.A., *J. Anal. At. Spectrom.* 1988, 3, 925-926.

5. Mohamad, A.H., Creed, J.T., Davidson, T.M., Caruso, J.A. *Appl. Spectrosc.* 1989 43, 1127-1131.

6. Harrison, R.M., Rapsomanikis, S., *Environmental Analysis Using Chromatography Interfaced with Atomic Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York 1989.

7. Shum, S.C.K., Pang, H. Houk, R.S. *Anal.Chem.* 1992, 64, 2444-2450.

8. Suyani, H., Creed, J., Davidson, T., Caruso, J.A. *J. Chromatogr. Sci.* 1989, 27, 139-143.

9. Heitkemper, D., Creed, J., Caruso, J., Fricke, F.L. *J. Anal. At. Spectrom.* 1989, 4, 279-284.

10. Beauchemin, D., Bednas, M.E., Berman, S.S., McLaren, J.W., Siu, K.W.M., Sturgeon, R.E. *Anal. Chem.* 1988, 60, 2209-2212.

11. Beauchemin, D., Siu, K.W.M., McLaren, J.W., Berman, S.S.J., *Anal. At. Spectrom.* 1989, 4, 285-289.

12. Sheppard, B.S., Caruso, J.A., Heitkemper, D.T., Wolnik,K.A., *Analyst.* 1992, 117, 971-975.

13. Al-Rashdan, A., Heitkemper, D., Caruso, J.A., *J. Chromatogr. Sci.* 1991, 29, 98-102.

14. Al-Rashdan, A., Vela, N.P., Caruso, J.A., Heitkemper,D.T., *J. Anal. At. Spectrom.* 1992. 7, 551-555.

15. Kumar, U., Evans, H., Dorsey, J., Caruso, J.A., *J. Chromatogr.* 1993.

16. Suyani, H., Heitkemper, D., Creed, J., Caruso, J.A., *Appl. Spectrosc.* 1989, 43, 962-967.

17. Bushee, D.S., *Analyst* 1988, 113, 1167-1170.

18. Dean, J.R., Munro, S., Ebdon, L., Crews, H.M., Massey, R.C., *J. Anal. At. Spectrom.* 1987, 2, 607-610.

19. Kim, A., Hill, S., Ebdon, L., Rowland, S., *HRC&CC* 1992, 15, 665-668.

20. Kim, A.L., Foulkes, M.E., Ebdon, L., Hill, S.J., Patience, R.L., Barwise, A.G., Rowlan, S.J., *J. Anal. At. Spectrom.* 1992, 7, 1147-1149.

21. Creed, J.T., Davidson, T.M., Shen, W.L., Caruso, J.A., *J. Anal. At. Spectrom.* 1990, 5, 109-113.

22. Suyani, H., Creed, J., Caruso, J.A., *J. Anal. At. Spectrom.* 1989, 4, 777-782.

23. Lee, M.L., Markides, K.E., ***Analytical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction***, Chromatography Conferences, Inc. Provo, UT, 1990.

24. Carey, J.M., Vela, N.P., Caruso, J.A., *J. Anal. At. Spectrom.* 1992, *7*, 1173-1181.