

Optimasi dan Evaluasi Rutin ICP QMS untuk Analisis Multiunsur

Noor Fitri

Program Studi Ilmu Kimia, FMIPA, Universitas Islam Indonesia
Jl. Kaliurang Km. 14.5 BESI Sleman Yogyakarta
E-mail: nfitri@fmipa.uii.ac.id; nfitri1@gmail.com

ABSTRACT

A routine optimization and evaluation of *Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometer* (ICP-QMS) for the multi-element analysis has been done. The optimization is focused on the achievement of the measurement parameter conditions that give an optimum signal intensity on the range of ppm to ppt. In addition, the routine evaluation is aimed to attain a daily optimization effectivity to get the a best performance of the equipment with a high accuracy and precision particularly for analyzing multi-elements in the biological materials.

Keywords: *Optimization, ICP QMS, multi-element analysis*

ABSTRAK

Telah dilakukan optimasi dan evaluasi rutin alat *Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometer* (ICP-QMS) untuk menganalisis multiunsur. Fokus optimasi adalah mendapatkan kondisi parameter yang memberikan intensitas sinyal optimum pada rentang analisis skala ppm hingga ppt. Evaluasi rutin bertujuan untuk mengetahui efektivitas optimasi harian dan bulanan alat ICP QMS agar mendapatkan kinerja alat yang unggul dengan akurasi dan presisi tinggi terutama untuk analisis multi-unsur dalam material biologis.

Kata-kata kunci: *Optimasi, ICP QMS, analisis multiunsur*

Pendahuluan

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP MS) merupakan metode pendeteksian unsur yang sangat handal dan serbaguna untuk penentuan unsur. Hal ini disebabkan ICP MS mempunyai banyak keunggulan dibandingkan metode pendeteksian selektif unsur lain seperti AAS, AES dan AFS. Keunggulan utama adalah batas deteksi yang sangat rendah dengan sensitivitas tinggi. Hasil penelitian menunjukkan batas deteksi (dalam ng/mL) untuk Mo adalah 5 (FAA); 1 (EAA); 100 (FAES); 0,2 (ICP OES); dan 0,003 dengan menggunakan ICP MS (Skoog *et al.*, 2004). Keunggulan lain adalah dapat digunakan untuk analisis isotop (Heumann, 2004), rentang konsentrasi analit yang dapat diukur cukup luas yaitu orde ppm hingga ppt (Becker, 2002), kemampuan analisis multi-unsur (Matsuura *et al.*, 2001), dan spektranya sederhana (Vanhaecke dan Köllensperger, 2003).

Umumnya sampel ICP MS berupa larutan dalam air, namun ada juga yang berupa padatan menggunakan Laser Ablation (LA ICP MS) (Becker, 2004). Dalam ICP MS, larutan sampel diubah menjadi aerosol. Partikel yang lebih besar (diameter (d) $>10 \mu\text{m}$) akan terseleksi dari aerosol untuk mencegah terjadinya ketidak stabilan plasma dan untuk mendapatkan atomisasi dan ionisasi yang efektif. Kemudian aerosol dibawa oleh gas argon ke

plasma, yaitu nyala listrik yang sangat panas (temperatur plasma sekitar 7500 K). Selama di plasma, partikel aerosol terdesolvasi dan molekul sampel terdisosiasi menjadi atom gas, yang kemudian tereksitasi dan terionisasi (Vanhaecke dan Köllensperger, 2003). Efisiensi ionisasi dalam plasma argon lebih dari 90 % untuk sebagian besar unsur, bahkan unsur-unsur seperti As, Se, S, atau Cl yang mempunyai potensial ionisasi pertama yang tinggi dapat terionisasi dengan baik (Skoog *et al.*, 2004).

Peng analisis massa (*mass spectrometer*, MS) yang umum digunakan pada ICP MS adalah *filter quadrupole*. Saat ini, dikembangkan juga MS lain seperti sektor magnet (*magnetic sector*), pemfokusan ganda (*double-focusing sector field*), *time-of-flight* atau *ion trap* (Skoog *et al.*, 2004). Namun demikian, sebagian besar ICP MS yang berfungsi di seluruh dunia masih menggunakan *filter quadrupole*. Perbedaan antar MS tersebut adalah resolusi dan waktu *scanning* ICP MS yang menggunakan *filter quadrupole* disingkat ICP-QMS (Vanhaecke dan Köllensperger, 2003).

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengevaluasi efektivitas optimasi harian dan optimasi bulanan alat ICP QMS agar mendapatkan kinerja alat yang unggul dengan akurasi dan presisi tinggi terutama untuk analisis multi-unsur orde ppm hingga ppt dalam material biologis.

Prosedur Penelitian

Bahan dan alat penelitian

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: larutan standar unsur Mg, Ba, Ce, Pb, In, Rh, Cu, U, dan multiunsur (Merck VI, Darmstadt, Jerman) dan HNO₃ 65% b/b (*supra pure*, Merck) yang diredestilasi untuk meminimalisasi kontaminan. Larutan standar dan sampel dibuat setiap hari sebelum pengukuran. Pelarutan dan pengenceran dilakukan dengan menambahkan aqua Milli-Q (Millipore, USA).

Pendeteksi unsur ELAN 6100 ICP QMS (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA) memiliki komponen sebagai berikut: (a) *sampler cone* dan *skimmer cone* yang terbuat dari nikel (Perkin Elmer), (b) pengabut Ryton TM *Cross-Flow Nebulizer* (Perkin Elmer), (c) pompa peristaltik model 312 (Gilson), (d) sistem pendingin CFT75 dengan larutan pendingin (Neslab), (e) pengontrol PE FIAS 200 (Perkin Elmer), (f) tempat sampel otomatis PE AS90b untuk 106 sampel (Perkin Elmer), (g) detektor dual (detektor pulsa dan analog, Perkin Elmer), (h) sistem komputer *Dell-system* NT 4.0 (Dell), (i) program komputer ELAN6100 ver.2.2.3 (Perkin Elmer), dan (j) program komputer pengolahan data *Microsoft Excel 2000* (MS-Corporation). Peralatan pendukung yang digunakan pada penelitian ini meliputi neraca analitik (Mettler), pengukur pH larutan, oven serta alat gelas lainnya yang umum digunakan dalam laboratorium analitik.

Optimasi alat ICP MS

Sebelum melakukan analisis sampel, alat ICP MS harus dioptimasi terlebih dahulu untuk mendapatkan kondisi alat yang optimal. Pada Tabel 1 dapat dilihat parameter yang harus dipenuhi sebelum analisis.

Tabel 1. Kriteria standar kondisi operasional ICP MS ELAN 6100

Kriteria	Standar kondisi operasional
Sensitivitas Mg	> 40000 cacah/detik (10 µg/L)
Sensitivitas Rh	> 200000 cacah /detik (10 µg/L)
Sensitivitas In	> 300000 cacah /detik (10 µg/L)
Sensitivitas Pb	> 200000 cacah /detik (10 µg/L)
Ba ²⁷¹ / Ba	< 0,03 %
CeO/ Ce	< 0,03 %
Cacah latar (m/z 5, 220)	< 30 cacah /detik
Standar deviasi <i>noise</i> (massa 220)	< 5 cacah /detik

Optimasi alat dilakukan harian dan bulanan/lengkap. Optimasi harian berhubungan dengan sistem pemasukan sampel, posisi *torch* dan *cones*, optimasi angka banding CeO/Ce, *autolens*, dan terakhir uji penampilan alat. Larutan standar yang digunakan untuk proses optimasi ini mengandung Li, Mg, Cu, Ce,

Rh, Pb, Ba, dan U masing-masing 10 µg/L dalam larutan HNO₃ 1 % b/b.

Jika hasil optimasi tidak memenuhi standar atau setelah masa 1 bulan ataupun terjadi perubahan parameter yang diinginkan, maka diterapkan optimasi lengkap/bulanan. Optimasi ini dibutuhkan untuk mengkalibrasi detektor dan *filter massa quadrupole*. Kalibrasi detektor meliputi optimasi detektor pulsa, detektor analog dan dual detektor. Larutan yang digunakan untuk optimasi detektor pulsa sama dengan larutan yang digunakan untuk optimasi harian, sedangkan untuk optimasi detektor analog larutan tersebut ditambahkan dengan 200 µg/L Mg dalam larutan HNO₃ 1 % b/b. Adapun untuk optimasi dual detektor digunakan larutan campuran dari standar Merck VI 200 µg/L dan unsur tanah jarang 200 µg/L dalam larutan HNO₃ 1 % b/b. Selain itu, dilakukan juga optimasi massa (*tuning*) untuk mengatur *filter massa quadrupole*, yaitu mengatur kalibrasi massa dan untuk mengecek resolusi pada setiap massa yang berada pada *range* yang diinginkan. *Tuning* dilakukan jika (i) ada perubahan pada sistem elektronik alat, (ii) dibutuhkan untuk memodifikasi resolusi suatu unsur atau beberapa unsur, dan (iii) sebagai optimasi bulanan/lengkap untuk mengecek penampilan alat. Tabel 2 menunjukkan kondisi optimal alat ICP-MS ELAN 6100.

Tabel 2. Kondisi operasi alat ICP MS ELAN 6100

Parameter	Kondisi
Pendinginan	10 – 18°C; 1,7 L/min (245– 420 kPa)
Kevakuman	< 2 x 10 ⁻³ Torr
Power	880 – 1200 Watt (optimasi bulanan)
Tegangan lensa	Autolensa (optimasi harian)
Sistem detektor	Dual (pulsa dan analog, optimasi bulanan)
Laju gas plasma (Argon)	20 L/min, 350 kPa
Laju gas auxiliary (Argon)	14 L/min
Laju gas nebulizer (Argon)	0,90 – 0,98 (optimasi harian)
Laju sampel	1,2 mL/min
Pengolahan sinyal	<i>Peak hopping</i>
<i>Sweeps/reading</i>	35-40 / 3-5
<i>Reading/replicate</i>	1
<i>Replicate</i>	5
<i>Sample flush</i>	45 s
<i>Read delay</i>	15 s
<i>Wash time</i>	60 s
Standar internal	¹¹⁵ In (10 µg/L)

Hasil dan Pembahasan

Salah satu keunggulan ICP QMS adalah analisis multiunsur pada rentang konsentrasi orde ppm hingga ppt pada saat bersamaan. Kemampuan ini ditunjang dengan penggunaan dual detektor, yaitu detektor analog dan detektor pulsa secara simultan. Oleh karena itu, mutlak dilakukan optimasi harian sebelum analisis riil sampel

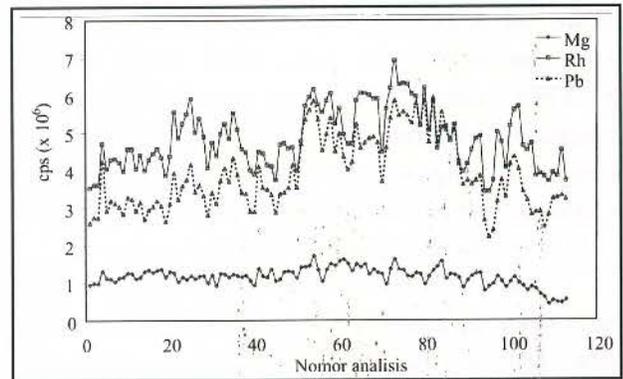
untuk mendapatkan kondisi operasional yang optimal untuk semua unsur yang dianalisis.

Aktivitas rutin sebelum analisis multi-unsur dengan ICP QMS, dilakukan optimasi harian dan secara berkala optimasi lengkap (bulanan). Setiap memulai suatu proses pendeteksian ICP-QMS diberi nomor analisis. Total analisis yang dilakukan sebanyak 113 kali, sehingga total nomor analisis adalah 113. Setiap hari pendeteksian dilakukan optimasi harian untuk mengecek kondisi alat, seperti yang telah dipaparkan pada Tabel 1 tentang kriteria standar kondisi operasional ICP-QMS yang harus dipenuhi sebelum analisis sampel dilakukan. Jika kriteria tersebut tidak terpenuhi maka dilakukan pengecekan alat dan optimasi lengkap. Pengecekan alat meliputi kondisi pompa peristaltik, suhu pendingin, maupun kebersihan *skimmer cone* dan *cone* sampel. Jika sampel banyak mengandung senyawa organik, kedua *cone* akan cepat kotor karena endapan karbon pada *cone*. Hal ini sangat nampak pada sampel dengan matriks buffer MES. Umumnya setelah dua-tiga kali running sampel dengan matriks tersebut, kedua *cone* harus dibersihkan.

Pada Gambar 1 ditampilkan data hasil optimasi harian alat berdasarkan sensitivitas Mg, Rh dan Pb dengan konsentrasi 10 µg/L. Secara umum, sensitivitas alat terhadap Mg, Rh, dan Pb sangat baik terlihat dari jumlah cacah perdetik (*count per second*, cps) yang jauh melebihi standar yang diharuskan (Tabel 1). Sebagai contoh ^{24}Mg , 94 % sensitivitas berada pada level di atas 90.000 cps dan hanya sekitar 6 % yang berada pada ambang batas syarat 40.000 cps. Demikian juga dengan sensitivitas terhadap Rh dan Pb. Batas minimal cacah perdetik untuk Rh dan Pb adalah 200.000 cps, sedangkan data yang diperoleh 85 % berada di atas 400.000 cps untuk Rh dan 83 % berada di atas 300.000 cps untuk Pb. Sensitivitas alat terhadap Rh¹⁰³ lebih tinggi dibandingkan terhadap ^{208}Pb karena ^{103}Rh adalah isotop tunggal, sedangkan kelimpahan relatif isotop ^{208}Pb hanya 52,4 % dari total Pb.

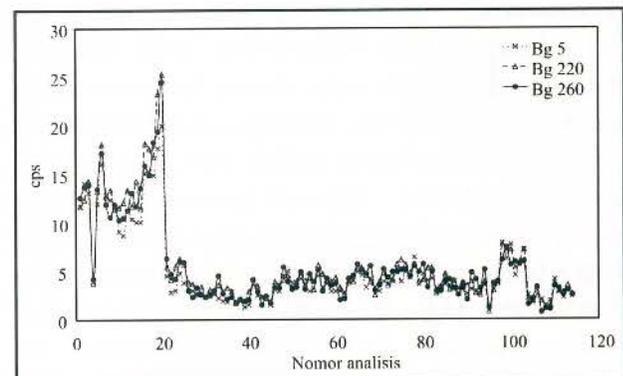
Walaupun secara keseluruhan data optimasi memenuhi standar kondisi operasional, namun ada kecenderungan setelah beberapa kali analisis sensitivitas alat menurun. Hal ini dapat disebabkan semakin banyaknya endapan pada *cone*, cairan pendingin pada sistem pendingin yang fungsinya menurun sehingga harus diganti, atau minyak pelumas pompa yang sudah menghitam karena teroksidasi. Jika penurunan cukup signifikan atau tidak memenuhi standar maka dilakukan optimasi lengkap setelah pengecekan alat. Kurva optimasi ini sangat penting untuk melihat kondisi operasional alat,

sehingga interpretasi data hasil pengukuran dapat dilakukan dengan lebih baik.



Gambar 1. Data hasil optimasi harian analisis ICP-QMS berdasarkan sensitivitas Mg, Rh, dan Pb.

Gangguan elektronik yang terjadi selama pengukuran dapat diamati dengan mengukur cacah gangguan latar (*background noise*, Bg) pada m/z 5, 220 dan 260 pada saat optimasi harian. Maksimum cacah Bg adalah 30 cps. Pada Gambar 2 dapat dilihat grafik hubungan nomor analisis dan cacah Bg yang menunjukkan semua pengukuran memenuhi kriteria kecil dari 30.



Gambar 2. Data hasil optimasi harian analisis ICP-QMS berdasarkan jumlah cacah gangguan (*Background noise*, Bg) pada m/z 5, 220, dan 260 (Bg 5, Bg 220, dan Bg 260).

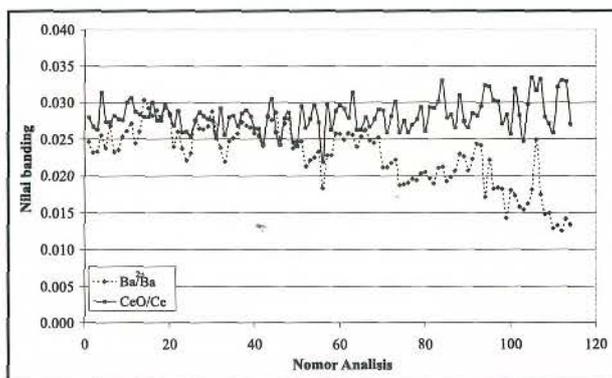
Pada awal percobaan hingga sampai percobaan ke 20, cacah Bg rata-rata di atas sepuluh dan cenderung meningkat sampai 25. Indikasi ini menunjukkan penampilan alat ICP-QMS cenderung menurun dengan meningkatnya cacah Bg, sehingga diperlukan optimasi bulanan dan penggantian detektor maupun *cone*. Selain itu, tingginya *noise* juga disebabkan oleh kondisi laboratorium yang kurang kondusif. Pada saat awal

analisis sampai analisis ke 20 pengukuran dilakukan dalam laboratorium darurat karena laboratorium sedang direnovasi. Percobaan ke 21 dan selanjutnya dilakukan dalam laboratorium yang baru direnovasi dengan menggunakan alat yang sama tetapi dengan detektor *quadrupole* dan *cone* yang baru. Pada kondisi tersebut, gangguan elektronik dapat diperkecil yang ditandai dengan cacah Bg stabil pada kisaran 3-5 cps. Grafik ini sangat membantu dalam meninjau penampilan alat ICP-QMS berdasarkan gangguan elektronik yang terjadi.

Analisis ICP-QMS adalah suatu analisis yang berdasarkan pengukuran m/z , yaitu ion positif bermuatan satu. Dengan demikian, diharapkan semua atom terionisasi membentuk ion M^+ . Namun kenyataannya, ada sebagian atom analit yang terionisasi membentuk ion bermuatan positif lebih dari satu atau teroksidasi. Oleh karena itu perlu diamati laju pembentukan oksida dan pembentukan ion positif bermuatan dua dalam optimasi harian. Berdasarkan penelitian, unsur yang mudah teroksidasi dalam analisis ICP-QMS adalah Ce, sehingga angka banding CeO dan Ce dapat digunakan sebagai indikator laju pembentukan oksida analit (Beauchemin, 2000). Demikian juga halnya Barium, adalah unsur yang paling mudah terionisasi membentuk Ba^{2+} , sehingga digunakan sebagai indikator pembentukan ion positif dua (Becker, 2002).

Pada Gambar 2 ditampilkan grafik hubungan nomor analisis dengan angka banding laju pembentukan oksida dan ion positif dua. Secara garis besar optimasi ini memenuhi kriteria standar analisis, yaitu angka banding kecil dari 0,03 (3%). Beberapa percobaan pada tahap akhir penelitian dilakukan dengan kondisi sedikit di atas angka banding 0,03 untuk laju pembentukan oksida. Kondisi ini tidak dimaksudkan untuk mengabaikan kriteria standar, namun dengan pertimbangan laju pembentukan oksida analit yang diteliti jauh lebih rendah dibandingkan dengan cerium sehingga angka banding CeO/Ce sedikit di atas 0,03 tidak berpengaruh secara signifikan terhadap analisis. Pertimbangan lain adalah pada analisis tahap lanjut, jumlah analit dalam sampel semakin mengecil sehingga tujuan optimasi harian lebih dititik beratkan pada perolehan cps Rh yang maksimal yang merupakan indikator kepekaan alat terhadap analit.

Terlihat ada kecenderungan peningkatan laju pembentukan oksida dan pembentukan ion positif dua setelah beberapa kali percobaan, yang menunjukkan bahwa penampilan alat ICP-QMS menurun dan merupakan indikasi untuk melakukan optimasi lengkap.



Gambar 3. Data hasil optimasi harian analisis ICP-QMS berdasarkan laju pembentukan ion positif 2 (Ba^{2+}/Ba) dan pembentukan oksida (CeO/Ce).

Kesimpulan

Merupakan suatu keharusan untuk melakukan optimasi harian sebelum melakukan analisis sampel, terutama untuk analisis multi-unsur. Optimasi harian merupakan pemandu untuk mengecek kinerja alat pada saat analisis. Secara berkala selayaknya dilakukan optimasi bulanan untuk mengecek kinerja alat secara lengkap terutama jika ingin dilakukan perubahan kondisi operasional sesuai kebutuhan analisis. Kurva optimasi sangat berguna untuk evaluasi kondisi operasional alat, sehingga interpretasi data hasil pengukuran dapat dilakukan dengan lebih baik.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Universitas Islam Indonesia, Yogyakarta dan Institute for Chemistry and Dynamics of the Geosphere: ICG-III Phytosphere, Research Center Juelich, Germany, yang telah mendanai penelitian ini.

Pustaka

- Beauchemin, D., 2000, Effect of concomitant elements on the distribution of ions in ICP-MS part 1. elemental ions, *Spectrochimica acta* 55, no. part B:1705-1731.
- Becker, J. S., 2002, Determination of trace elements in small amounts of environmental samples by ICP-MS: A review. *Canadian J. of Anal. Sci. & Spect.* 47, no. 4:98-108.
- Becker, J. S., 2004. Determination of phosphorus and metals in human brain proteins after isolation by gel electrophoresis by laser ablation inductively coupled plasma source mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 19:149-152.

- Heumann, K. G., 2004, Application of isotope-dilution laser ablation ICP-MS for direct determination of Pu concentrations in soils at pg/g levels. *Anal.bioanal.chem*, 378:342-347.
- Matsuura, H. dan Hokura A., 2001, Multielement determination and speciation of major-to-trace element in black tea leaves by ICP-AES and ICP-MS with the aid of size exclusion chromatography, *Analytical sciences*, 17:391-398.
- Skoog, D.A., D.M. West, F.J. Holler, & S.R.Crouch, 2004, *Fundamentals of Analytical Chemistry*. p. 869 Brooks/Cole-Thomson Learning, USA
- Vanhaecke, F & G. Köllensperger, 2003, Detection by ICP-MS.p 281-312. In Cornelis, R., J. Caruso, H. Crews & K. Heumann. *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and methodology*, John Wiley. USA