

SPEKTROMETRI MASSA

Kuliah Kimia Analisis Instrumen
Pertemuan Ke 7

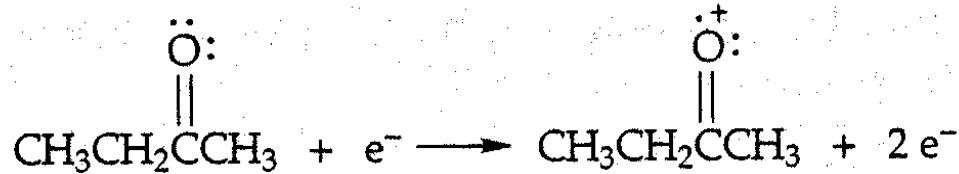
siti_marwati@uny.ac.id

- Spektrometri massa, tidak seperti metoda spektroskopi yang lain, tidak melibatkan interaksi antara radiasi elektromagnetik dan materi.
- **Spektrometer massa** : adalah alat atau instrumen yang digunakan untuk menentukan struktur kimia dari molekul organik berdasarkan perhitungan massa dari molekul tersebut serta pola fragmentasinya

PRINSIP DASAR

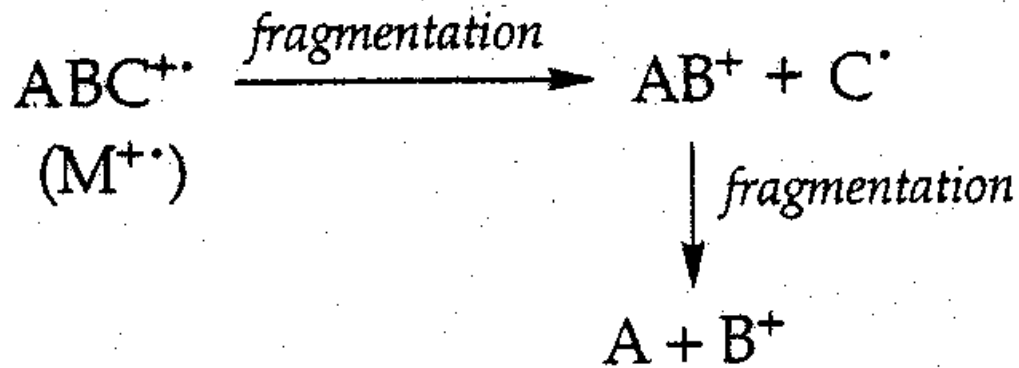
- Dalam spektrometri massa, molekul sampel dalam fase uap dibombardir dengan elektron berenergi tinggi (70 eV) yang menyebabkan lepasnya satu elektron dari kulit valensi molekul tersebut.
- Molekul yang kehilangan satu electron akan menjadi suatu **kation radikal**
- $(M) + e^- \longrightarrow (M^{+\cdot}) + 2e^-$
- Kation radikal tersebut mengandung semua atom-atom dari molekul asal, minus satu elektron, dan disebut **ion molekul /molecular ion**, dan dinyatakan dengan $M^{+\cdot}$.

- Misal



- Sebagai hasil dari tabrakan dengan elektron berenergi tinggi, ion molekul akan mempunyai energi yang tinggi dan dapat pecah menjadi fragmen yang lebih kecil (kation, radikal atau molekul netral).
- $\mathbf{M}^{+\cdot} \longrightarrow m_1^+ + m_2\cdot$ atau $\mathbf{M}^{+\cdot} \longrightarrow m_1^{+\cdot} + m_2$

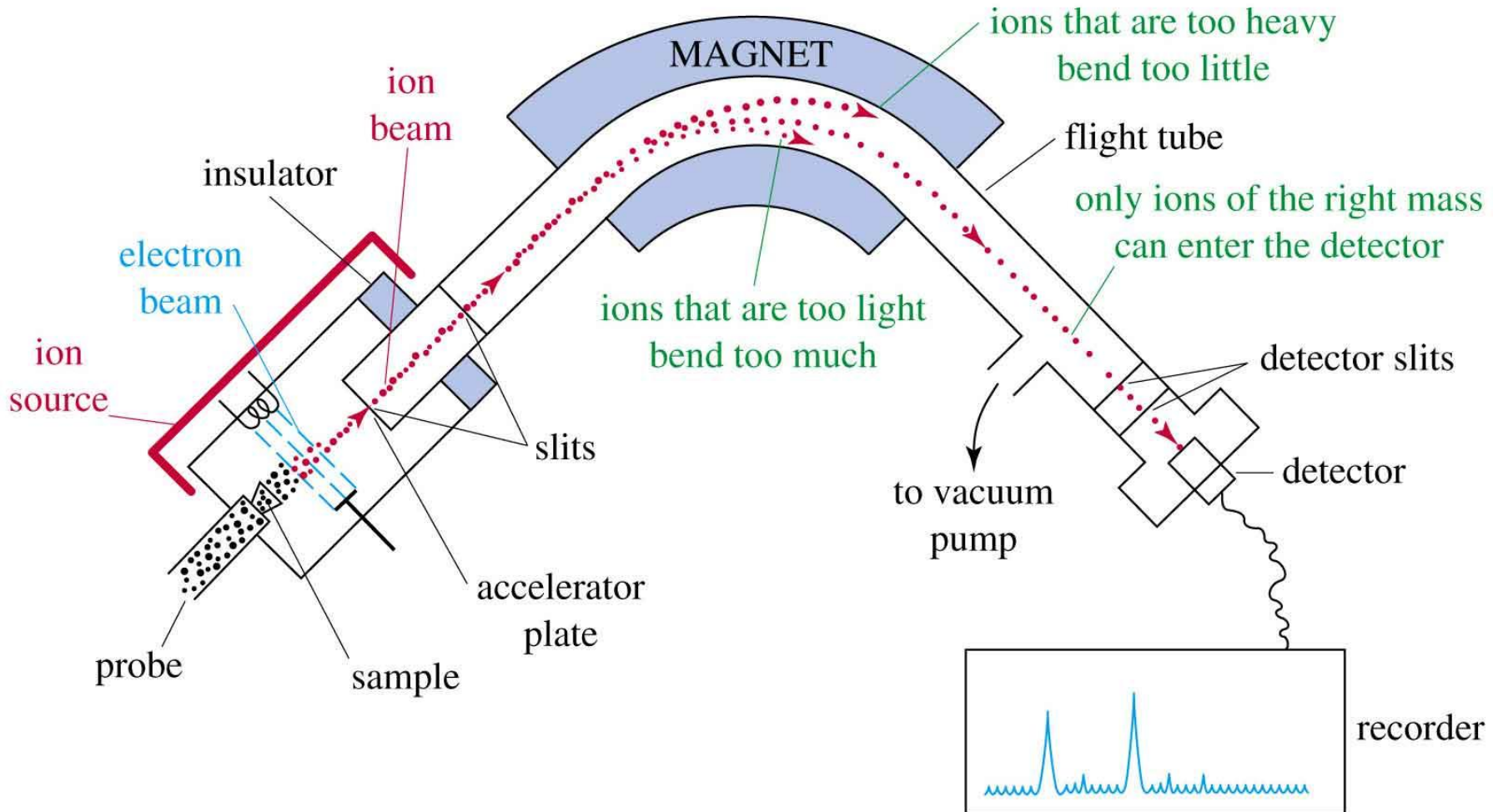
- Ion molekul, ion fragmen dan ion radikal fragmen dipisahkan menggunakan medan magnet sesuai dengan perbandingan **massa /muatannya (m/z)**, dan menghasilkan arus listrik (arus ion) pada kolektor/detektor yang sebanding dengan kelimpahan relatifnya. Fragmen dengan m/z yang besar akan turun terlebih dahulu diikuti fragmen dengan m/z yang lebih kecil.
- Partikel netral (yang tak bermuatan) yang dihasilkan dalam fragmentasi tidak terdeteksi secara langsung dalam spektrometer massa.



The molecular ion of molecule ABC breaks down into cation AB^+ and radical C^{\bullet} . AB^+ then decomposes into cation B^+ and neutral fragment A. The mass spectrometer detects only $\text{ABC}^{\bullet+}$, AB^+ , and B^+ .

- Kebanyakan kation yang dihasilkan dalam spectrometer massa mempunyai muatan = 1 ($z = 1$), sehingga m/z secara langsung menunjukkan massa dari kation tersebut

INSTRUMENTASI



- Sampel diuapkan di bawah vakum dan diionkan menggunakan berkas elektron.
- Ion sampel dipercepat menggunakan medan listrik memasuki tabung penganalisis dan dilalukan dalam medan magnet.
- Dalam kekuatan medan magnet yang diberikan, hanya ion-ion positif dan radikal positif akan difokuskan ke detector, sedang ion-ion yang lain (radikal netral) akan dibelokkan ke dinding tabung. Ion dengan m/z lebih besar akan mencapai detektor lebih dulu diikuti m/z yang lebih kecil.
- Arus listrik yang diterima detektor akan diperkuat dan spektrum massa dari sampel akan direkam.

IONISASI SPEKTROMETRI MASSA

Berdasarkan pola ionisasinya, spektrometer massa dibagi menjadi

1. EI-MS: Elektron Impact - Mass Spectrometer

- Pola ionisasi sampel dengan berkas elektron berenergi tinggi (electron bombardment).
- Karena energinya tinggi, maka fragmentasi banyak dan kelimpahan M^+ relatif kecil. Intensitas puncak ion molekul kecil, bahkan sering tidak nampak, sehingga kadang menyulitkan interpretasi spektra.

2. CI-MS: Chemical Ionization-Mass Spektro-meter

- Pola ionisasinya menggunakan gas (mis: metan, isobutan atau ammonia) yang diionkan.
- Energi ionisasi lebih kecil dibanding EI-MS, sehingga fragmentasinya lebih kecil dan kelimpahan relatif M^+ tinggi.
- Dalam spectra CI, informasi mengenai BM molekul sample diperoleh dari protonasi molekul sample, dan harga m/z yang diperoleh adalah satu unit lebih besar dibanding BM yang sesungguhnya.

- $R + e \rightarrow R^{\cdot} + 2e$
- $R^{\cdot} + RH \rightarrow RH^{\cdot} + R$
- $RH^{\cdot} + S \rightarrow SH^{\cdot} + R$

(R = reagent, S = sample, e = electron, \cdot = radical electron, H = hydrogen)

- **3. FAB-MS :Fast Atom Bombardment - Mass Spectrometer**
- Pola ionisasinya menggunakan 'fast atoms', misalnya He, Ne, Ar. Biasanya sample dilarutkan dulu dalam suatu matrix, misalnya gliserol kemudian dibombardment dengan fast atom mis Ne

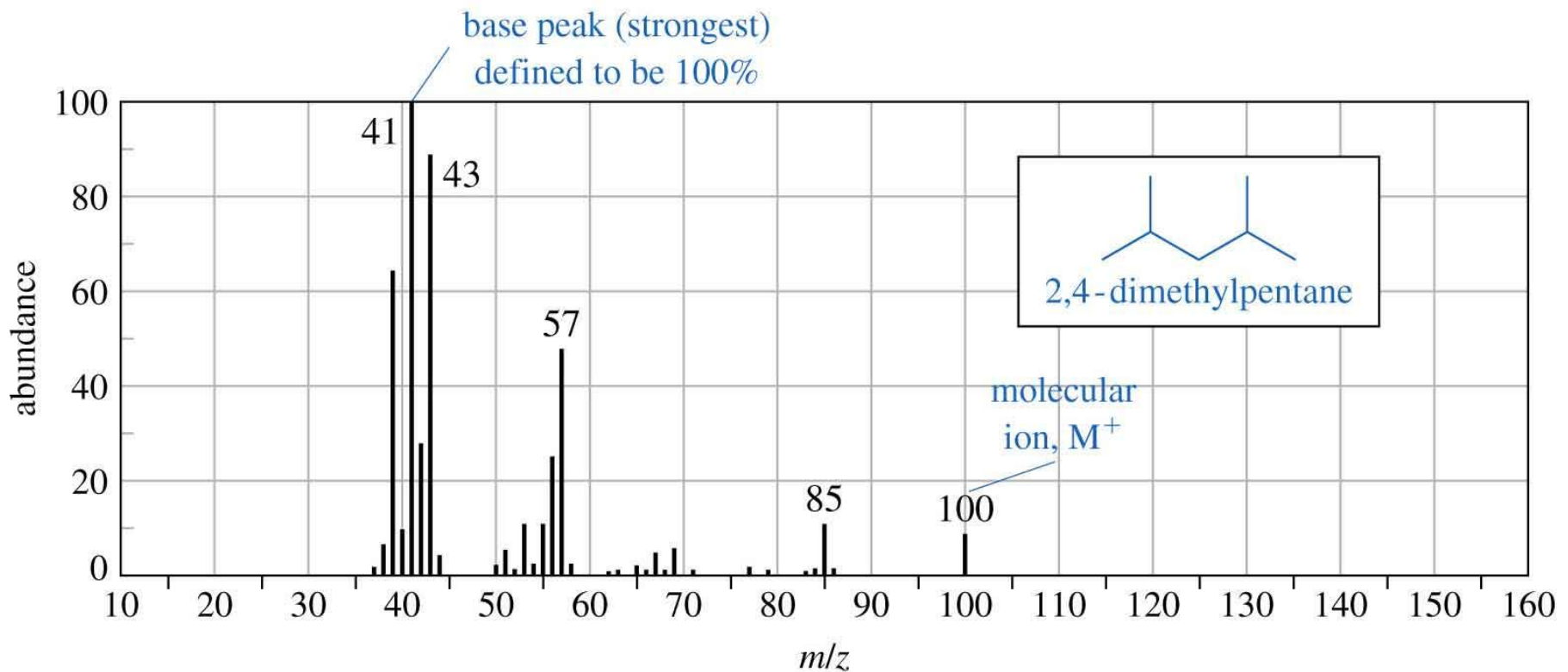
4. FD-MS : Field Desorption - Mass Spectro-meter

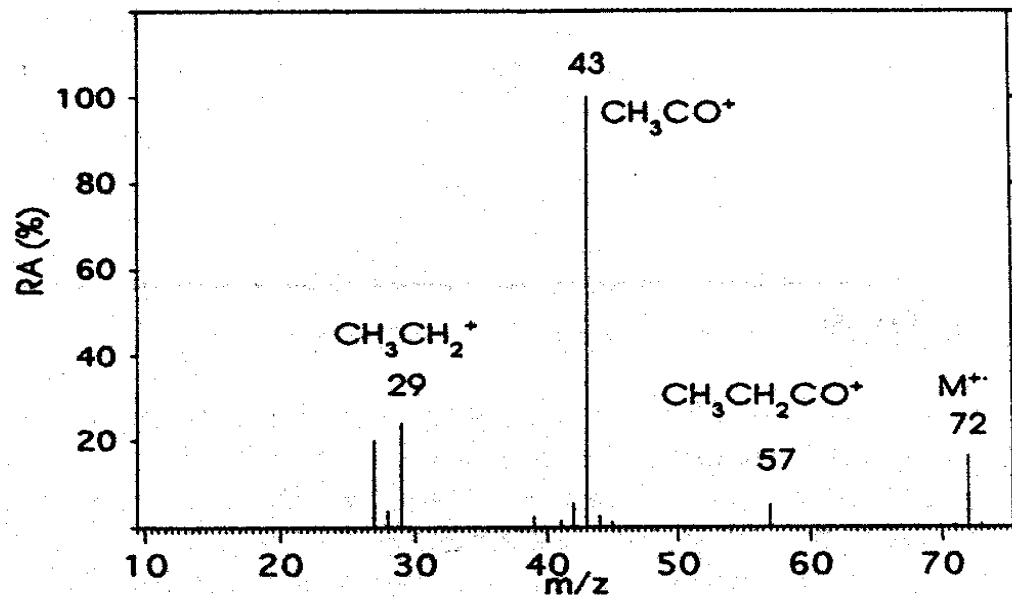
- Pola ionisasinya menggunakan medan magnet.
- sample diletakkan pada filament dan dipanaskan secara gradual menggunakan medan listrik (electric field).
- Sample ionise by electron tunneling. Ions are M^+ and $[M+Na]^+$

No 1. disebut hard ionization, **No. 2, 3, 4**
disebut soft ionization

SPEKTRUM MASSA

- **Spektrum massa** adalah suatu plot antara **kelimpahan relatif vs m/z** .





- Kelimpahan fragmen tergantung pada kesetimbangan antara kecepatan pembentukan dan dekomposisinya. Fragmen yang melimpah terbentuk dengan mudah dan mempunyai tendensi yang rendah untuk terfragmentasi lebih lanjut, atau relatif stabil.
- Fragmen yang paling melimpah dinyatakan mempunyai kelimpahan relatif (relative abundance = RA) 100% dan disebut dengan **base peak**. Kelimpahan fragmen-fragmen yang lain dinyatakan relatif terhadap base peak

KELIMPAHAN ISOTOP

- Massa dan kelimpahan beberapa isotop di alam adalah penting dalam spektrometri massa.

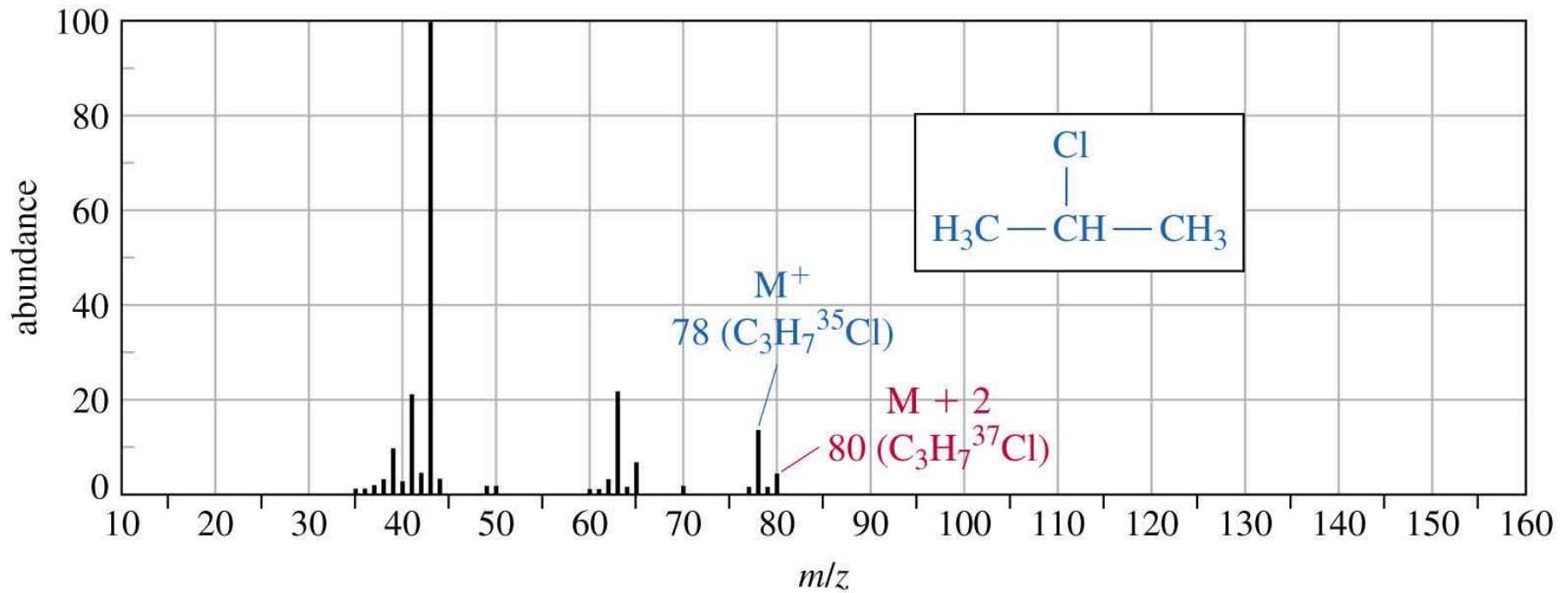
TABLE 12-4 Isotopic Composition of Some Common Elements

<i>Element</i>	M^+		$M+1$		$M+2$	
hydrogen	^1H	100.0%				
carbon	^{12}C	98.9%	^{13}C	1.1%		
nitrogen	^{14}N	99.6%	^{15}N	0.4%		
oxygen	^{16}O	99.8%			^{18}O	0.2%
sulfur	^{32}S	95.0%	^{33}S	0.8%	^{34}S	4.2%
chlorine	^{35}Cl	75.5%			^{37}Cl	24.5%
bromine	^{79}Br	50.5%			^{81}Br	49.5%
iodine	^{127}I	100.0%				

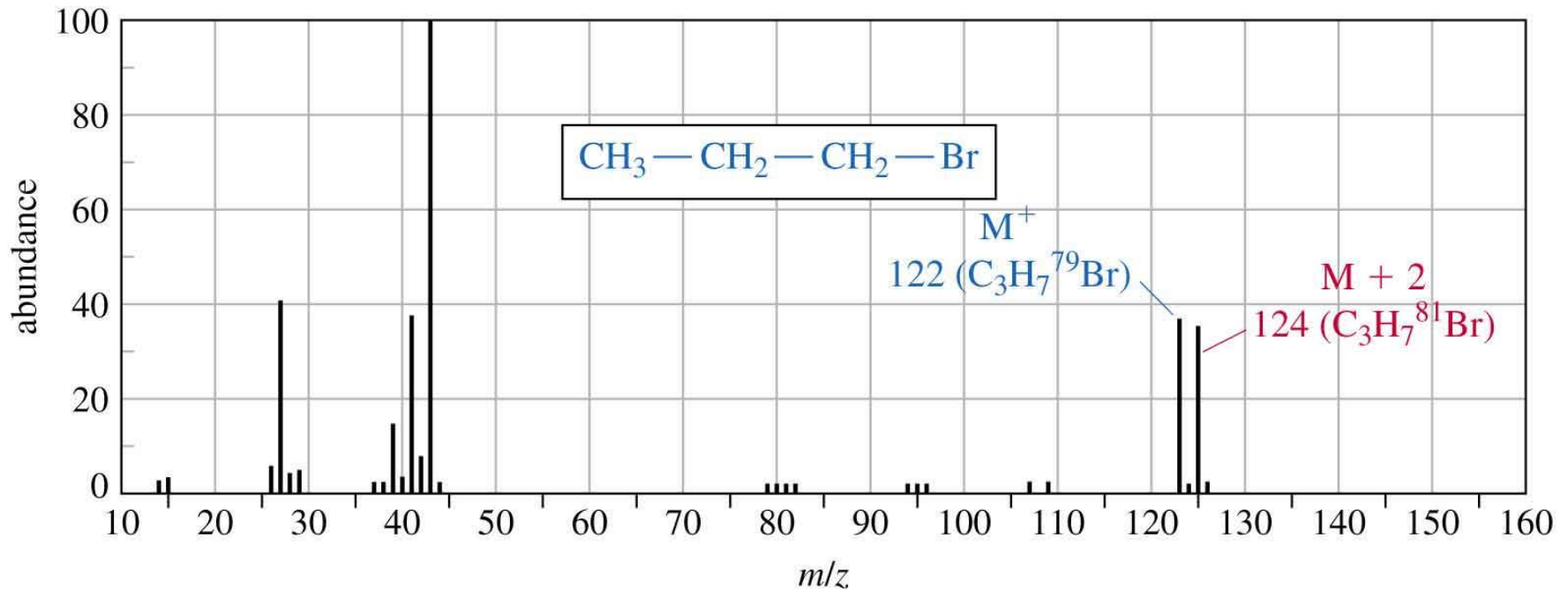
- Dalam spectrum massa, ion bermuatan tunggal yang mengandung atom karbon akan juga memberikan puncak pada satu mass unit lebih tinggi ($M+1$). Ini disebabkan adanya kelimpahan ^{13}C di alam (1,1 %). Untuk ion yang mengandung n atom karbon, kelimpahan puncak isotop ini adalah $n \times 1,1 \%$.

- Meskipun I dan F adalah monoisotopik, namun terdapat dua isotop Cl, yaitu ^{35}Cl dan ^{37}Cl dengan ratio kurang lebih 3:1 dan dua isotop Br, yaitu ^{79}Br dan ^{81}Br dengan ratio kurang lebih 1:1. Dengan demikian suatu ion molekul atau ion fragmen dengan satu atom Cl atau Br juga akan memberikan puncak pada 2 mass unit lebih besar (M^{+2}) dengan kelimpahan berturut-turu kurang lebih 30% dan 100% dari puncak (M^{+}).

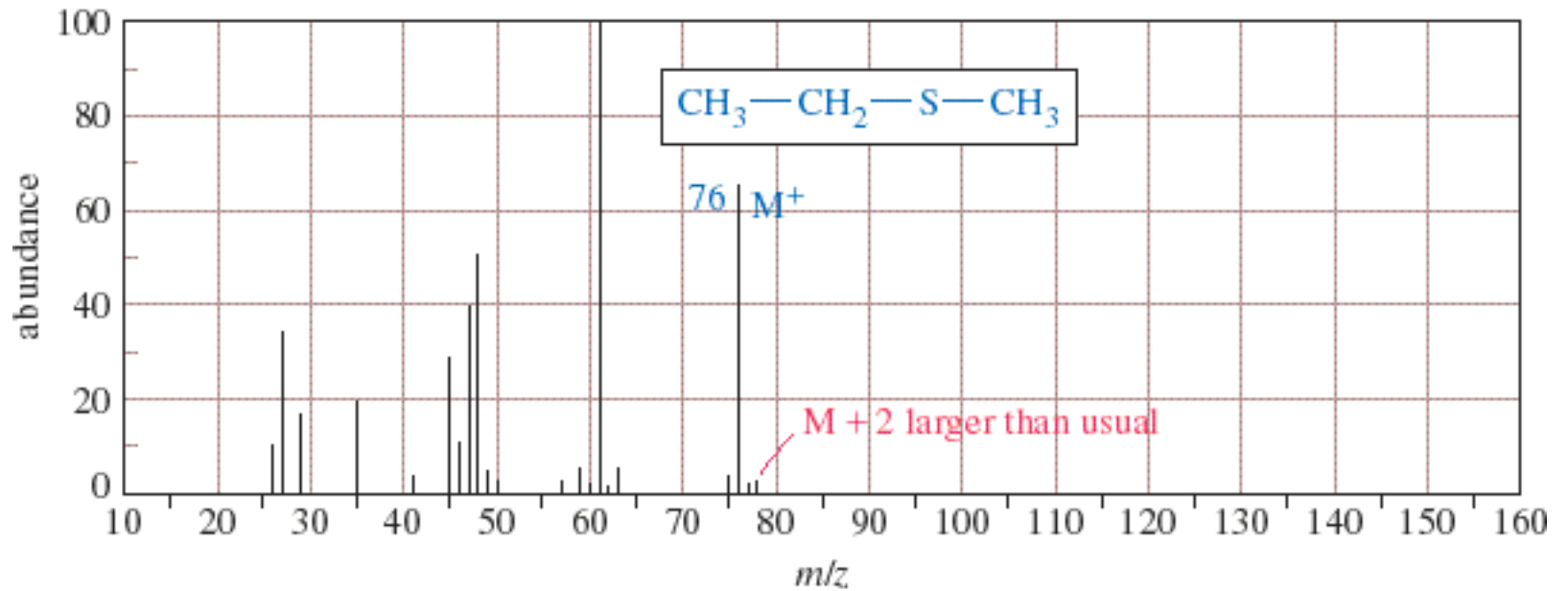
Mass Spectrum with Chlorine



Mass Spectrum with Bromine



Mass Spectrum with Sulfur



=>