

PENGUNAAN ZAT PENDESTRUKSI PADA CARA WET ASHING UNTUK ANALISIS TIMBAL DALAM SARI BUAH KALENG DENGAN METODE SPEKTROSKOPI ABSORPSI ATOM

BAMBANG VERY E.B.A.A., AMIRUDIN PRAWITA, MOCHAMMAD YUWONO

Departemen Kimia Farmasi Fakultas Farmasi Universitas Airlangga

ABSTRACT

The aims of this research was to study the use of two destructor on Wet Ashing methode for Lead analysis in canned juice can be detected by Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS). The two destructor Nitric acid : Sulfuric acid (2:1) and Nitric acid : Hydrochloric acid (1:3) for destruction of canned juice sample. This methods also has been validated in linearity, Accuracy, Precision, and Limit of Detection (LOD)- Limit of Quantitation (LOQ) methods. The results showed that the linearity ($r = 0.9993$), Accuracy) % recovery = 90.32 – 101.2 %, Precision ($CV = 9.43$ %), LOD = 0.119 ppm, LOQ = 0.396 ppm for destructor $HNO_3 : H_2SO_4$ (2:1) and $HNO_3 : HCl$ (1 : 3) no detection.

It concluded that destructor $HNO_3 : H_2SO_4$ (2:1) use for destruction in canned juice

Keywords : Canned juice, Lead, Wet ashing, FAAS

PENDAHULUAN

Untuk menjaga kesehatan tubuh, manusia memerlukan sumber vitamin dan mineral. Sumber tersebut terdapat didalam buah-buahan termasuk didalam sari buah kaleng. Kemasan kaleng yang terbuat dari lempeng logam yang selalu kontak dengan isinya yaitu sari buah, adakalanya akan terjadi reaksi antara logam dengan sari buah membentuk garam atau kompleks lebih lebih dalam waktu penyimpanan lama dan berasa asam. Buah-buahan mengandung asam organik yang relatif tinggi (Asam sitrat, malat dan tartrat (DeMan, 1999).

Timbal (Pb) termasuk logam berat yang beracun, maka pada makanan – minuman yang berwenang memberikan persyaratan besar kadar Pb maksimum yang diperbolehkan baik dalam makanan maupun dalam air. Apabila kadar Pb dalam sampel makanan – minuman (sari buah) melebihi batas kadar yang dipersyaratkan, maka akan terjadi gangguan organ tubuh manusia. Untuk menganalisisnya digunakan metode terpilih Spektroskopi Absorpsi Atom Nyala (FAAS). Salah satu persyaratan utama agar sampel dapat dianalisis dengan FAAS, yaitu sampel dalam keadaan terlarut-terionkan ($M^+ X^-$) (Basset et al, 1991) Untuk merubah sampel sari buah kaleng menjadi sampel terlarut-terionkan, digunakan berbagai zat pendestruktor, yaitu berupa asam-asam kuat pekat baik tunggal maupun campuran.

Tujuan penelitian ini adalah : Penggunaan dua destruktur $HNO_3 : H_2SO_4$ (2 : 1) dan $HNO_3 : HCl$

(1 : 3) untuk analisis Timbal (Pb) dalam sari buah kaleng.

METODE PENELITIAN

Bahan penelitian :

Sampel

Minuman sari buah kemasan kaleng dengan merk dagang X, diperoleh dari pusat Perbelanjaan di daerah Margorejo Surabaya dengan kriteria : nomor batch sama, tanggal kadaluarsa kurang dari satu tahun, dengan komposisi yaitu sari jeruk, aroma jeruk, vitamin C, gula, asam sitrat dan air.

Bahan yang lain dan pereaksi adalah Pb Nitrat p.a (E.Merck), Asam Nitrat p.a (E.Merck) Asam Sulfat pa (E.Merck) , Asam Klorida pa (E.Merck) dan aqua bebas mineral.

Alat penelitian:

Atomic Absorption Spectrophotometer Zeenit 700 , Hollow Cathode Lamps Pb, Hot plate (Thermolyne Type 1000), Beaker

Metode analisis

1. Pembuatan Pelarut pembawa HNO_3 1 %

HNO_3 pekat (65 %) sebanyak 15 ml ditambah aqua sampai 1000 ml

2. Pembuatan larutan induk Pb (NO_3)₂ = 1000 ppm

Ditimbang teliti dalam timbangan analitik $Pb(NO_3)_2$ sebanyak 0,1599 gram ditambah HNO_3 1 % hingga volume 1000 ml.

Pembuatan larutan induk $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 30 \text{ ppm}$

Dipipet 6,0 ml larutan induk $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ditambah HNO_3 1 % hingga volume 200 ml.

3. Pembuatan larutan baku kerja

Dipipet 1,0 ml larutan baku kerja 30 ppm, masukkan kedalam labu ukur 50,0 ml. Larutan diencerkan dengan HNO_3 1 % sampai garis tanda, dikocok homogen. Diperoleh kadar Pb 0.6 ppm.

Dengan cara yang sama diperoleh larutan dengan kadar Pb = 1,2 ; 1.8 ; 2.4 dan 3.6 ppm

4. Analisis sampel :

Destruksi sampel dengan $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 (2 : 1)$

Ditimbang teliti didalam timbangan analitik sampel sebanyak 5,0 gram, dimasukkan kedalam gelas beaker, ditambah berturut-turut HNO_3 pekat 6 ml dan H_2SO_4 3 ml. Diatas beaker ditutup dengan gelas arloji yang berisi kapas yang selalu basah (proses kondensasi). Beaker yang berisi larutan dipanaskan diatas hotplate sampai larutan menjadi jernih. Panaskan lagi dengan melepas gelas arloji agar sisa asamnya menguap, dan biarkan pada suhu kamar.. Pindahkan secara kuantitatif larutan kedalam labu ukur 25,0 ml, diencerkan dengan HNO_3 1 % sampai garis tanda

Larutan dikocok homogen dan disaring dengan kertas saring Whatman No. 42 dan larutan siap diukur dengan alat FAAS.

Destruksi sampel dengan $\text{HNO}_3 : \text{HCl} (1 : 3)$

Caranya sama dengan diatas, yang berbeda adalah destruktornya., yaitu HNO_3 pekat 2 ml dan HCl 6 ml.

5. Pengukuran Absorban

Larutan baku kerja, larutan sampel diamati absorban Pb, dengan Alat *Flame Atomic Absorption Spectroscopy* dengan lampu katode berongga Pb, pada panjang gelombang maksimum Pb = 283,3 nm Sebagai blanko digunakan HNO_3 1 % v/v

6. Validasi metode analisis

Validasi metode analisis meliputi parameter validasi yaitu : linearitas, akurasi, presisi , Limit of Detection (LOD) dan Limit of Quantitation (LOQ)

7. Pengukuran larutan baku kerja

Larutan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 / \text{HNO}_3$ 1 % v/v

Kadar Pb 0,6 ; 1.2 ; 1.8 ; 2.4 dan 3.6 ppm

HASIL DAN PEMBAHASAN

Setelah pengukuran absorban antara larutan baku kerja logam berat Pb, beserta larutan sampel serta larutan blanko, maka diperoleh persamaan garis regresi kurva baku sebagai pedoman untuk perhitungan kadar logam berat Pb, dalam larutan sampel. Data hasil perhitungan kadar logam berat Pb tersaji pada Tabel 1.

1. Pengukuran Linieritas

Kadar baku 5 macam dengan konsentrasi Pb 0.6204 --- 3.7220 ppm

Persamaan garis regresi (Y) dan koefisien korelasi (r_{xy}) yang diperoleh :

Untuk Pb $Y = 0,008861X + 0.001167$

(koefisien korelasi) $r_{xy} = 0.9998$

$r_{\text{tabel}}(0.05) = 0.878$ dan $n = 5$

Karena $r_{\text{hitung}} > r_{\text{tabel}}$ dan derajat kemaknaan $P = 0.05$

$0.9998 > 0.878$ maka dikatakan bahwa ada korelasi yang linier antara konsentrasi Pb (X) dan absorban (Y) pada derajat kemaknaan $P = 0.05$. Dinyatakan bahwa ada hubungan linier antara konsentrasi Pb baku dengan absorban. Sehingga persamaan garis regresi tersebut dapat digunakan untuk menghitung kadar Pb dalam sampel / analit, yaitu kadar Pb dalam sampel sari buah kaleng .

2. Penentuan Akurasi dan Presisi

Akurasi sebagai salah satu parameter validasi metode analisis dapat ditentukan dengan cara penambahan zat baku kedalam sampel. Akurasi dapat dihitung dari hasil persen *recovery* atau persen perolehan kembali zat baku tersebut.

Presisi sebagai salah satu parameter validasi metode analisis yang dapat ditentukan melalui perhitungan koefisien variasi (KV).

Tabel 1. Harga Koefisien Variasi (KV) dari destruktur $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ (2 : 1)
untuk penentuan Presisi

Repli kasi	Berat Sampel (gram)	Kadar Pb (ppm)	Berat Pb dalam 25 ml (mikrogram)	Kadar Pb dalam Sampel (mg/kg)
1	5.0991	1.0010	25.24	4.950
2	5.0803	1.0690	26.72	5.259
3	5.1275	1.0110	25.27	4.928
4	5.0952	0.8653	21.63	4.246
5	5.0672	1.1510	28.76	5.677
6	5.2109	0.9744	24.36	4.675
7	5.0863	1.1460	28.65	5.633
8	5.0862	1.0460	26.15	5.142
Rerata				5.064
SD				0.477
KV				9.43

Harga KV dari delapan percobaan dengan delapan replikasi analisis Pb dalam sampel sari buah kaleng diperoleh adalah 9.43 %. Harga KV persyaratan untuk analit dengan kadar 1 – 10 ppm adalah 11 %. Karena harga KV percobaan 9.43 % < 11 %, maka dapat dinyatakan bahwa presisi metode analisis memenuhi persyaratan validasi.

Tabel 2. Harga persen *recovery* dari destruktur $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ (2 : 1)
untuk penentuan Akurasi

Adisi	Replikasi	Recovery (%)	Rerata Recovery (%)	SD
I	1	116.0	99.17	12.36
	2	94.65		
	3	99.31		
	4	86.71		
II	1	96.88	101.2	3.7
	2	102.3		
	3	99.82		
	4	105.7		
III	1	92.70	90.32	3.64
	2	90.55		
	3	92.93		
	4	85.11		
Rerata			96.89	6.57

Hasil dari dua belas (3 x 4) replikasi dengan tiga macam konsentrasi adisi diperoleh

Rerata persen *recovery* = 96.89, %

Rerata standar deviasi SD = 6.57 %

Harga rerata % *recovery* = 96.89 % masuk rentang persyaratan sebesar 80 – 110 % (Harmita, 2004)

Sehingga dikatakan bahwa metode analisis FAAS dalam penelitian tersebut memenuhi persyaratan validasi metode (Akurasi).

Tabel 3. Harga Koefisien Variasi (KV) dari destruktur $\text{HNO}_3 : \text{HCl} (1 : 3)$ untuk penentuan Presisi

Replikasi	Berat sampel (gram)	Absorban	Kadar Pb (ppm)	Berat Pb dalam 25 ml	Kadar Pb dalam sampel (mg / kg)
1	5.1200	- 0.0021	tt	tt	tt
2	5.0826	- 0.0044	tt	tt	tt
3	5.0595	- 0.0076	tt	tt	tt
4	5.0044	- 0.0090	tt	tt	tt
5	5.0088	- 0.0123	tt	tt	tt
6	5.0360	- 0.0153	tt	tt	tt

Keterangan : tt = tidak terdeteksi

Harga KV dari enam percobaan dengan enam replikasi analisis Pb dalam sampel sari buah kaleng tidak diperoleh data, karena memberikan absorban negatif sehingga kadar Pb dalam sampel tidak terdeteksi. Dinyatakan bahwa penentuan presisi. Tidak dapat dilakukan.

Demikian juga untuk akurasi (persen *recovery*). Tidak terdeteksinya Pb dalam sampel sari buah kaleng menggunakan destruktur $\text{HNO}_3 : \text{HCl} (1 : 3)$ pada penetapan kadar Pb dalam sampel sari buah kaleng karena adanya reaksi antara ion Pb dengan ion Cl membentuk senyawa PbCl_2 yang mengendap, sehingga tidak dapat berfungsi sebagai destruktur. Sehingga tidak dapat digunakan sebagai destruktur pada penetapan kadar Pb dalam sampel sari buah kaleng

3. Pengukuran LOD dan LOQ

Kadar baku 5 macam dengan konsentrasi Pb 0.1465 --- 2.345 ppm

Absorban rata-rata larutan blanko dari 10 replikasi adalah 0,001288

SD = 0,000525

Persamaan garis regresi $Y = 0,01326 X + 0,00363$ dan r hitung = 0,9999

Slope = 0,01326

Melalui rumus:

$$\text{LOD} = \frac{3 \times \text{SD}}{\text{Slope}} = \frac{3 \times 0.000525}{0.01326} = 0,119 \text{ ppm}$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times \text{SD}}{\text{slope}} = \frac{10 \times 0.000525}{0.01326} = 0,396 \text{ ppm}$$

KESIMPULAN

1. Bahan $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 (2 : 1)$ dapat digunakan sebagai destruktur pada penetapan kadar Pb dalam sampel sari buah kaleng
2. Bahan $\text{HNO}_3 : \text{HCl} (1 : 3)$ tidak dapat digunakan sebagai destruktur pada penetapan kadar Pb dalam sampel sari buah kaleng
3. Penggunaan destruktur $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 (2 : 1)$ memenuhi persyaratan validasi metode analisis FAAS
4. Kadar Pb dalam sampel sari buah kaleng adalah 5.064 mg/kg
5. Nilai Limit of Detection dan Limit of Quantitation adalah 0.119 ppm dan 0.396 ppm

SARAN

Penetapan kadar Pb dalam sampel sari buah kaleng dapat menggunakan $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 (2 : 1)$ sebagai destruktur.

DAFTAR PUSTAKA

- Budavari, S., 2001. **The Merck Index an Encyclopedia of Chemicals Drugs and Biologicals**. 13th Ed. New Jersey :Merck & Co. Inc
- Bassett, J., Denny, R.C. Jeffery, G.H dan Mendham, J. 1991, **Vogel's Text book of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis**, ed. 4th. London, Longman Group UK, Limited
- Chasteen, T.G. 2000. **Atomic Absorption Spectroscopy**, Texas, Departemen of Chemistry, Sam Houston State University..
- DeMan, J.M. 1999. **Principle of Food Chemistry**, ed. 3th Gaithersburg, Aspen Publisher, Inc.

- Harjana, Prawita,A dan Erma, N. 1982. **Kadar Logam Berat dalam Kangkung yang dialiri Aliran Sungai Kalimas.** Surabaya: Lembaga Penelitian Universitas Airlangga.
- Harmita, 2004, **Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya,** Majalah Ilmu Kefarmasian, Vol. I No. 3, 117 –135
- Horwitz,W.2000. **Official Methods of Analysis Association of Analysis Chemistry International.** 17th Ed. USA : AOAC International
- Prawita,A. 2000, **Pengawasan Cemaran Logam berat beracun Timbal (Pb) oleh Serbuk Kayu Kamper yang diukur dengan Metode Spektroskopi Absorpsi Atom.** Surabaya,, Lembaga Penelitian Universitas Airlangga
- Skoog, DA; Holler,FJ, and Cruoch, SR, 2007, **Principles of Instrumental Analysis,** Ed. 6th Thomson Brooks / Cole
- The United State Pharmacopeia 31th, 2008. **Validation of Compendial Procedures.**The United States Pharmacopeia Inc.