

VALIDASI METODE ANALISIS UNSUR LOGAM Pb, Cu, DAN Zn PRODUK SAUS TOMAT Y DARI PASAR TRADISIONAL X DAERAH SURABAYA TIMUR DENGAN ICPS

Fleta Novina Hanjani

fleta_n20@hotmail.com

Abstrak - Saos tomat banyak digunakan oleh masyarakat sebagai bahan tambahan makanan untuk meningkatkan cita rasa. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui validitas metode yang digunakan untuk menganalisis unsur logam Pb, Cu, dan Zn, yang dapat masuk ke dalam makanan akibat cemaran lingkungan atau dapat berasal dari alat dan wadah yang digunakan selama proses pembuatan dan pengemasan. Validasi metode tersebut dilakukan karena metode yang digunakan peneliti merupakan metode terapan yang diambil dari AOAC tahun 2005 mengenai analisis logam berat dalam *solid wastes*. Penelitian validasi metode untuk menganalisis cemaran unsur logam Pb, Cu, dan Zn menggunakan ICPS, menunjukkan hasil linieritas kurva baku unsur logam Pb memberikan nilai $r = 0,9996$ dan $\text{RSD} = 2,27\%$, unsur logam Cu memberikan nilai $r = 0,9998$ dan $\text{RSD} = 1,67\%$, dan unsur logam Zn memberikan nilai $r = 0,9997$ dan $\text{RSD} = 2,17\%$; panjang gelombang selektif untuk masing-masing logam Pb 283,306 nm, Cu 324,754 nm, dan Zn 213,856 nm; nilai LLOD dan LLOQ untuk unsur logam Pb adalah 0,291 ppm dan 0,971 ppm, unsur logam Cu adalah 0,215 ppm dan 0,718 ppm, dan unsur logam Zn adalah 0,279 ppm dan 0,930 ppm; nilai RSD (KV) berkisar antara 0-2%; nilai *%Recovery* untuk unsur logam Pb berkisar antara 84,09-91,54% dengan rata-rata 88%, untuk unsur logam Cu berkisar antara 90,97-92,98% dengan rata-rata 91,89%, dan untuk unsur logam Zn berkisar antara 91,34-93,44% dengan rata-rata 92,61%. Hasil penelitian validasi metode tersebut menunjukkan bahwa metode ini memenuhi persyaratan validasi yang meliputi linieritas, selektivitas, presisi, LLOD, LLOQ, dan akurasi.

Kata Kunci: Saos Tomat, Unsur logam, Validasi metode.

PENDAHULUAN

Salah satu bahan tambahan makanan yang banyak digunakan oleh masyarakat untuk menambah cita rasa adalah saus tomat. Bahan-bahan dalam pembuatan saus tomat yang berhubungan langsung dengan alat dan wadah selama proses pembuatan dan pengemasan dapat menyebabkan masuknya unsur-unsur berbahaya ke dalam makanan yang sedang diolah, seperti logam Pb, Cu, dan Zn.

Kemungkinan cemaran logam, terutama logam berat, ke dalam makanan akibat kontaminasi dari lingkungan, memunculkan alasan dilakukannya analisis

untuk kontrol kualitas. Hal tersebut untuk menjamin pemenuhan kebutuhan nutrisi masyarakat dan pengawasan terhadap bahan-bahan berbahaya yang mungkin terdapat dalam makanan dan berbahaya terhadap kesehatan masyarakat (Imamkhasani, 1984), salah satunya pada saus tomat.

Oleh karena metode yang digunakan oleh peneliti merupakan metode terapan yang diambil dari AOAC tahun 2005 mengenai analisis logam berat dalam *solid wastes*, maka metode tersebut perlu divalidasi terlebih dahulu sebelum dapat digunakan untuk menganalisis cemaran logam dengan sampel saus tomat yang berbentuk semisolid. Selain itu, metode yang digunakan harus telah divalidasi sesuai dengan kondisi setempat karena tanpa melakukan validasi terlebih dahulu kesimpulan yang diambil oleh peneliti dapat menjadi kurang tepat (Yuwono, 1999).

METODE PENELITIAN

Bahan penelitian yang digunakan adalah larutan baku Pb 1000 ppm, larutan baku Cu 1000 ppm, larutan baku Zn 1000 ppm, HNO₃ pekat p.a, HNO₃ 50% (v/v), HCl pekat p.a, H₂O₂ 30% p.a, Aqua demineralisata, Gas argon.

Alat yang digunakan untuk analisis logam berat adalah ICPS Fison 3410+ dan panjang gelombang yang digunakan untuk Pb, Cu dan Zn berturut-turut adalah 283,306 nm, 324,754 nm, dan 213,856 nm. Preparasi sampel menggunakan metode destruksi basah dengan asam yang digunakan adalah asam nitrat karena zat tersebut merupakan asam kuat, bahan pengoksidasi yang kuat, dan tidak membentuk kompleks dengan unsur logam yang dianalisis. Ditambahkan juga bahan pengoksidasi seperti H₂O₂ untuk membantu mendestruksi bahan organik (Anderson, 1991).

Sampel disiapkan dengan cara: ditimbang sampel yang telah dihomogenkan dengan *blender jar*, secara akurat kira-kira 2 g dan dimasukkan ke dalam *beaker glass* 250 ml, dan dicatat hasil penimbangan. Ditambahkan 10 ml 50% HNO₃, kemudian ditutup dengan kaca arloji dan direfluks selama 10-15 menit pada suhu 95°C. Larutan dibiarkan dingin, ditambahkan 5 ml HNO₃ pekat

dan ditutup kembali dengan kaca arloji yang baru, direfluks selama 30 menit pada suhu 95°C.

Larutan dibiarkan dingin, ditambahkan 5 ml HNO₃ pekat dan ditutup kembali dengan kaca arloji yang baru, direfluks selama 30 menit pada suhu 95°C. Larutan diuapkan hingga tersisa 5 ml. Larutan dibiarkan dingin, ditambahkan 2 ml air dan 3 ml 30% H₂O₂, ditutup dengan kaca arloji dan dihangatkan (45⁰C) sampai gelembung berkurang atau mereda. Larutan dibiarkan dingin, ditambahkan 7 ml 30% H₂O₂ yang dibagi menjadi 7 kali penambahan, masing-masing 1 ml ke dalam larutan sambil dihangatkan (45⁰C). Larutan dibiarkan dingin, ditambahkan 5 ml HCl pekat dan 10 ml air, ditutup dengan kaca arloji dan direfluks kembali selama 15 menit tanpa mendidih. Larutan dibiarkan dingin dan diencerkan sampai 100 ml dengan air dan dihomogenkan. Larutan disaring untuk menghilangkan partikel-partikel sisa.

Hasil penyiapan sampel kemudian dianalisis dengan menggunakan *ICPS Fisons ARL 3410+* untuk mengetahui kandungan logam Pb, Cu, dan Zn. Penentuan akurasi metode (*% Recovery*) dengan cara penambahan baku kerja dengan konsentrasi tertentu ke dalam sampel.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Panjang gelombang yang dapat memberikan selektivitas yang baik digunakan untuk mengamati intensitas masing-masing unsur logam adalah Pb 283,306 nm, Cu 324,754 nm, dan Zn 213,856 nm.

Dari data kurva baku kerja masing-masing unsur logam dilakukan perhitungan nilai r , $LLOD$, dan $LLOQ$ dengan rumus sebagai berikut:

$$\frac{\text{---}}{\text{---}}$$

Untuk persamaan $y = bx + a$

Untuk persamaan $y = bx - a$

Keterangan :

- = deviasi atau penyimpangan baku residual rata-rata dari garis regresi
- = Koefisiensi varians fungsi
- = standar deviasi fungsi
- y = intensitas cahaya
- y = intensitas hasil ekstrapolasi dari kurva linieritas
- b = slope
- = rata-rata kadar
- n = jumlah perlakuan

Pada pembuatan kurva baku kerja unsur logam Pb data yang didapat adalah sebagai berikut:

Tabel 1. Data Kurva Baku unsur logam Pb

Konsentrasi (ppm)	Intensitas		$(y - \bar{y})^2$
0	0,068	0,069148159	$1,318271153 \times 10^{-6}$
1	0,089	0,088879758	$1,445792615 \times 10^{-8}$
2	0,108	0,108611357	$3,737584428 \times 10^{-7}$
2,5	0,121	0,118477157	$6,364734986 \times 10^{-6}$
4	0,145	0,148074555	$9,452893601 \times 10^{-6}$
5	0,170	0,167806154	$4,812956665 \times 10^{-6}$
6	0,189	0,187537753	$2,138163929 \times 10^{-6}$
8	0,226	0,227000951	$1,00190446 \times 10^{-6}$
10	0,266	0,266464149	$2,154349867 \times 10^{-7}$
$\Sigma (y - \bar{y})^2 =$			$2,569257615 \times 10^{-5}$

Hasil perhitungan dari data tersebut memberikan nilai $r = 0,9996$ dan =

2,27%, nilai LLOD dan LLOQ 0,291 ppm dan 0,971 ppm

Pada pembuatan kurva baku kerja unsur logam Cu data yang didapat adalah sebagai berikut:

Tabel 2. Data Kurva Baku unsur logam Cu

Konsentrasi (ppm)	Intensitas		$(y-)^2$
0	0,025	0,026477474	$2,182931251 \times 10^{-6}$
1	0,100	0,09800222	$3,991121683 \times 10^{-6}$
2	0,169	0,169526967	$2,776942244 \times 10^{-7}$
2,5	0,203	0,20528934	$5,241078103 \times 10^{-6}$
4	0,313	0,312576459	$1,793866475 \times 10^{-7}$
5	0,392	0,384101205	$6,239095323 \times 10^{-5}$
6	0,447	0,455625951	$7,440704406 \times 10^{-5}$
8	0,604	0,598675444	$2,835089487 \times 10^{-5}$
10	0,739	0,741724936	$7,425279191 \times 10^{-5}$
$\Sigma (y-)^2 =$			$1,844463833 \times 10^{-4}$

Hasil perhitungan dari data tersebut memberikan nilai $r = 0,9998$ dan $= 1,67\%$, nilai LLOD dan LLOQ 0,215 ppm dan 0,718 ppm.

Pada pembuatan kurva baku kerja unsur logam Zn data yang didapat adalah sebagai berikut:

Tabel 3. Data Kurva Baku unsur logam Zn

Konsentrasi (ppm)	Intensitas		$(y-)^2$
0	0,039	0,054510786	$2,405845072 \times 10^{-4}$
1	0,609	0,611118654	$4,488698251 \times 10^{-6}$
2	1,158	1,167726523	$9,460524656 \times 10^{-5}$
2,5	1,420	1,446030457	$6,775846838 \times 10^{-4}$
4	2,317	2,280942259	$1,300160695 \times 10^{-3}$
5	2,830	2,837550127	$5,700441636 \times 10^{-5}$
6	3,416	3,394157995	$4,770731855 \times 10^{-4}$
8	4,598	4,507373731	$8,213120638 \times 10^{-3}$
10	5,533	5,620589467	$7,671914731 \times 10^{-3}$
$\Sigma (y-)^2 =$			$0,018736536$

Hasil perhitungan dari data tersebut memberikan nilai $r = 0,9997$ dan $= 2,17\%$, nilai LLOD dan LLOQ 0,279 ppm dan 0,930 ppm.

Kemudian dilakukan uji presisi dengan cara mengambil 3 konsentrasi, yang kemudian masing-masing konsentrasi diamati 3 kali. Presisi yang ditunjukkan dengan nilai KV memberikan nilai yang berkisar antara 0-2% dengan persyaratan

nilai $KV \leq 2\%$ (Harmita, 2004). Hasil yang diperoleh menunjukkan presisi yang baik karena memenuhi persyaratan tersebut. Data hasil adalah sebagai berikut:

Tabel 4. Data Presisi unsur logam Pb

Konsentrasi	Intensitas	, SD, KV	(ppm)	, SD, KV
1,0 ppm	0,089	= 0,089	1,006093835	= 1,023 ppm SD = 0,029 ppm KV = 2,86 %
	0,089	SD = $5,774 \times 10^{-4}$	1,006093835	
	0,090	KV = 0,65 %	1,056773965	
4,0 ppm	0,151	= 0,150	4,14826189	= 4,098 ppm SD = 0,051 ppm KV = 1,24 %
	0,150	SD = 1×10^{-3}	4,09758176	
	0,149	KV = 0,67 %	4,04690163	
8,0 ppm	0,225	= 0,227	7,898591504	= 7,983 ppm SD = 0,192 ppm KV = 2,40 %
	0,224	SD = $3,786 \times 10^{-3}$	7,847911374	
	0,231	KV = 1,67 %	8,202672284	

Tabel 5. Data Presisi unsur logam Cu

Konsentrasi	Intensitas	, SD, KV	(ppm)	, SD, KV
1,0 ppm	0,100	= 0,1	1,027931301	= 1,028 ppm SD = 0 ppm KV = 0 %
	0,100	SD = 0	1,027931301	
	0,100	KV = 0 %	1,027931301	
4,0 ppm	0,313	= 0,316	4,005921595	= 4,053 ppm SD = 0,043 ppm KV = 1,05 %
	0,317	SD = $3,056 \times 10^{-3}$	4,061846296	
	0,319	KV = 0,97 %	4,089808646	
8,0 ppm	0,595	= 0,600	7,948612972	= 8,023 ppm SD = 0,070 ppm KV = 0,88 %
	0,605	SD = $5,033 \times 10^{-3}$	8,088424723	
	0,601	KV = 0,84 %	8,032500022	

Tabel 6. Data Presisi unsur logam Zn

Konsentrasi	Intensitas	, SD, KV	(ppm)	, SD, KV
1,0 ppm	0,603	= 0,609	0,985414049	= 0,996 ppm SD = $9,507 \times 10^{-3}$ ppm KV = 0,95 %
	0,611	SD = $5,292 \times 10^{-3}$	0,999786825	
	0,613	KV = 0,87 %	1,003380019	

4,0 ppm	2,328	= 2,311	4,084543794	= 4,053ppm SD = 0,041 ppm KV = 1,01 %
	2,285	SD = 0,023	4,007290125	
	2,319	KV = 0,98 %	4,068374422	
8,0 ppm	4,679	= 4,647	8,308343232	= 8,251 ppm SD = 0,050 ppm KV = 0,61 %
	4,627	SD = 0,028	8,214920191	
	4,635	KV = 0,60 %	8,229292966	

Pada penelitian ini, penentuan akurasi metode dengan *placebo method* karena sampel bertindak sebagai matriks yang tidak mengandung unsur logam yang diperiksa, yaitu Pb, Cu, dan Zn. Penentuan metode tersebut karena data analisis sampel sebagai berikut:

Tabel 7. Data Analisis Sampel

Konsentrasi Sampel (ppm)	Logam	Intensitas	, SD, KV
20277	Pb	0,068	= 0,065
		0,065	SD = $2,517 \times 10^{-3}$
		0,063	KV = 3,85%
	Cu	0,024	= 0,025
		0,025	SD = $5,774 \times 10^{-4}$
		0,025	KV = 2,34%
	Zn	0,084	= 0,085
		0,084	SD = $1,732 \times 10^{-4}$
		0,087	KV = 2,04%
20490	Pb	0,071	= 0,068
		0,066	SD = $2,646 \times 10^{-3}$
		0,067	KV = 3,89%
	Cu	0,024	= 0,024
		0,024	SD = $5,774 \times 10^{-4}$
		0,025	KV = 2,37%
	Zn	0,093	= 0,091
		0,092	SD = $1,528 \times 10^{-3}$
		0,090	KV = 1,67%
20507	Pb	0,064	= 0,066
		0,066	SD = $2,517 \times 10^{-3}$
		0,069	KV = 3,79%
	Cu	0,025	= 0,025
		0,024	SD = $5,774 \times 10^{-4}$
		0,025	KV = 2,34%

	Zn	0,093	= 0,092 SD = $1,732 \times 10^{-3}$ KV = 1,88%
		0,090	
		0,093	

Intensitas LLOD unsur logam Pb, Cu, dan Zn, yaitu 0,075; 0,042; 0,210 sehingga dapat disimpulkan bahwa produk saus tomat Y tidak mengandung unsur logam Pb, Cu, dan Zn dan akan bertindak sebagai matriks pada saat penentuan nilai % *Recovery*.

Nilai % *Recovery* dilakukan dengan rumus:

$$\% \text{ Recovery} = \frac{\text{Konsentrasi baku yang ditemukan kembali}}{\text{Konsentrasi baku yang ditambahkan}} \times 100\%$$

Hasil yang didapat adalah sebagai berikut:

Tabel 8. Data % *Recovery* unsur logam Pb

Konsentrasi Sampel (ppm)	Baku yang ditambahkan (ppm)	Intensitas	Konsentrasi baku yang ditemukan kembali (ppm)	% <i>Recovery</i> (%)	, SD, KV (%)
20731	2,0	0,103	1,715615654	85,78	= 84,09 SD = 1,46 KV = 1,74
		0,102	1,664935524	83,25	
		0,102	1,664935524	83,25	
20240	3,0	0,123	2,729218253	90,97	= 91,54 SD = 0,98 KV = 1,07
		0,123	2,729218253	90,97	
		0,124	2,779898382	92,66	
20582	5,0	0,362	4,45234267	89,05	= 88,37 SD = 1,17 KV = 1,33
		0,356	4,35098241	87,02	
		0,359	4,45234267	89,05	

Tabel 9. Data % *Recovery* unsur logam Cu

Konsentrasi Sampel (ppm)	Baku yang ditambahkan (ppm)	Intensitas	Konsentrasi baku yang ditemukan kembali (ppm)	% <i>Recovery</i> (%)	, SD, KV (%)
20683	2,0	0,157	1,824858281	91,24	= 91,71 SD = 1,46 KV = 1,59
		0,160	1,866801806	93,34	
		0,156	1,810877106	90,54	
20596	3,0	0,219	2,691691137	89,72	= 90,97 SD = 1,42 KV = 1,57
		0,221	2,719653487	90,65	
		0,225	2,775578187	92,52	

20614	5,0	0,362	4,690999175	93,82	= 92,98 SD = 0,84 KV = 0,90
		0,356	4,607112124	92,14	
		0,359	4,64905565	92,98	

Tabel 10. Data % *Recovery* unsur logam Zn

Konsentrasi Sampel (ppm)	Baku yang ditambahkan (ppm)	Intensitas	Konsentrasi baku yang ditemukan kembali (ppm)	% <i>Recovery</i> (%)	, SD, KV (%)
20155	2,0	1,106	1,889102317	94,46	= 93,05 SD = 1,39 KV =
		1,075	1,833407812	91,67	
		1,090	1,860356766	93,02	
20192	3,0	1,588	2,755062049	91,84	= 91,34 SD = 0,43 KV =
		1,575	2,731706288	91,06	
		1,576	2,733502885	91,12	
20179	5,0	2,661	4,68281058	93,66	= 93,44 SD = 0,26 KV =
		2,657	4,675624192	93,51	
		2,647	4,657658223	93,15	

Hasil penelitian akurasi tersebut menunjukkan nilai % *Recovery* untuk unsur logam Pb berkisar 84,09-91,54% dengan nilai rata-rata 88%, untuk unsur logam Cu berkisar 90,71-92,98% dengan nilai rata-rata 91,89%, dan untuk unsur logam Zn berkisar 91,34-93,44% dengan nilai rata-rata 92,61%. Persyaratan nilai % *Recovery* 80-120% (Harmita, 2004).

KESIMPULAN DAN SARAN

Dari penelitian ini, dapat disimpulkan bahwa metode analisis unsur logam Pb, Cu, dan Zn dalam sampel saus tomat Y dengan ICPS memenuhi persyaratan validasi metode yang meliputi linieritas, dengan unsur logam Pb memberikan hasil $r = 0,9996$ dan $= 2,27\%$, unsur logam Cu memberikan hasil $r = 0,9998$ dan $= 1,67\%$, dan unsur logam Zn memberikan hasil $r = 0,9997$ dan $= 2,17\%$, selektivitas, dimana panjang gelombang yang digunakan unsur logam Pb 283,306 nm, Cu 324,754 nm, dan Zn 213,856 nm, presisi, dengan nilai KV berkisar 0-2%, nilai LLOD dan LLOQ untuk unsur logam Pb 0,291 ppm dan 0,971 ppm, untuk unsur logam Cu 0,215 ppm dan 0,718 ppm, dan untuk unsur logam Zn 0,279 ppm dan 0,930 ppm, dan akurasi dengan nilai % *Recovery* untuk

unsur logam Pb berkisar 84,09-91,54% dengan nilai rata-rata 88%, untuk unsur logam Cu berkisar 90,71-92,98% dengan nilai rata-rata 91,89%, dan untuk unsur logam Zn berkisar 91,34-93,44% dengan nilai rata-rata 92,61%.

Dari hasil yang diperoleh dari penelitian menunjukkan bahwa metode yang digunakan memenuhi persyaratan validasi yang meliputi selektivitas, linieritas, LLOD, LLOQ, presisi, dan akurasi, sehingga metode tersebut dapat digunakan untuk analisis logam berat Pb, Cu, dan Zn dalam saus tomat lainnya dengan ICPS. Penulis menyarankan untuk dilakukan analisis terhadap cemaran logam lain, seperti Hg, As, dan Sn, cemaran mikroba, kapang dan khamir di dalam produk saus tomat Y sesuai persyaratan SNI 01-3546-2004.

DAFTAR RUJUKAN

- Anderson R, 1991, *Sample Pretreatment and Separation: Analytical Chemistry by Open Learning*, Singapore, John Wiley & Sons, Bab 3-4.
- Darmono, 2008, *Lingkungan Hidup dan Pencemaran*, Jakarta, Universitas Indonesia (UI-Press), Bab 4, 76.
- Eaton AD, Clesceri LS, Rice EW, Greenberg AE, 2005, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st edition, Maryland, Port City Press, 3-7.
- Ewing GW, 1982, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, 5th edition, Singapore, McGraw-Hill Book Co., Chapter 5.
- Gandjar IG, Rohman A, 2007, *Kimia Farmasi Analisis*, Yogyakarta, Pustaka Pelajar, Bab XVII.
- Hadi, S., 2000, *Analisis Regresi*, jilid 1, Cetakan ke-7, Penerbit Andi, Yogyakarta, 70
- Harmita, 2004, Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya. *Majalah Ilmu Kefarmasian*, Vol. I, No. 3.
- Horwitz W, Latimer GW, 2005, *Official Methods of Analysis of AOAC International*, 18th edition, Vol. I, Gathersburg: AOAC International, Chapter 9, 46-50.

- Imamkhasani S, 1984, *Proceedings of the Second ASEAN Workshop on Food Analytical Techniques*, National Institute for Chemistry Indonesia Institute of Sciences, Bandung, 15.
- James CS, 1999, *Analytical Chemistry of Foods*, Aspen Publisher Inc., Maryland.
- Jasa, 2008, *Cara Pembuatan Saos Tomat*, April 2008, (online), (<http://sajiankuliner.blogspot.com/2008/04/cara-pembuatan-saos-tomat.html> diakses 17-07-2012)
- Palar H, 2008, *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*, Rineka Cipta, Jakarta, Bab 1-6, 5-90.
- Robinson JW, 1996, *Atomic Spectroscopy*, Second edition, Marcel Dekker Inc., USA, Chapter 6.
- Sopyan I, K Sunan I, Wathoni N, 2008, *Pemeriksaan Kandungan Logam Berat dalam Saus Cabe Industri Rumah Tangga yang beredar di Tasikmalaya*, Jatinangor, Fakultas Farmasi Universitas Padjadjaran.
- Standar Nasional Indonesia, 2004, *Saus Tomat*, 2.
- Suharman H. Muhammad M, 1995, *Analisis Instrumental*, Airlangga University Press, Surabaya, Bab 5, 100, 105-106.
- Widowati IM, Sastiono MD, & Jusuf R, 2008, *Efek Toksik Logam: Pencegahan dan Penanggulangan Pencemaran*, Penerbit ANDI, Yogyakarta.
- Winarno FG, 1992. *Kimia Pangan dan Gizi*, Penerbit PT Gramedia Pustaka Utama, Jakarta.
- Yuwono M, Mulja M, Indrayanto G, 1999, *HPLC*, Unit Layanan Konsultasi dan Kerjasama Penelitian Fakultas Farmasi Universitas Airlangga, Surabaya.