

PERBANDINGAN METODE DESTRUKSI KERING DAN BASAH UNTUK ANALISIS Zn DALAM SUSU BUBUK

Zumrotus Sa'adah*), Mohammad Alauhdin, Endang Susilaningstih

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang
Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Juli 2014
Disetujui Agustus 2014
Dipublikasikan November 2014

Kata kunci:
seng (Zn)
susu bubuk
metode destruksi
validasi metode
AAS

Abstrak

Penentuan kadar Zn dalam susu bubuk dapat dilakukan dengan metode destruksi kering dan basah dan dianalisis dengan AAS pada panjang gelombang 213,9 nm. Hasil analisis di laboratorium Kimia Analitik UGM menunjukkan bahwa kadar Zn dalam sampel dengan metode destruksi kering maupun basah sebesar 122,470 mg/kg dan 157,942 mg/kg. Sementara itu, kadar Zn dari hasil analisis di laboratorium Kimia UNNES dengan metode adisi standar untuk destruksi kering maupun basah sebesar 58,592 mg/kg dan 59,298 mg/kg, sedangkan dengan metode kurva kalibrasi di peroleh nilai *LoD* dan *LoQ* sebesar 0,228 ppm dan 0,762 ppm dengan linieritas 0,937. Kadar Zn dalam sampel dengan destruksi kering sebesar 56,985 mg/kg dengan nilai *recovery* dan presisi sebesar 97,94% dan 0,995%, sedangkan untuk destruksi basah kadar Zn sebesar 87,075 mg/kg dengan nilai *recovery* dan presisi sebesar 104,20% dan 6,875%. Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa analisis logam Zn dalam susu bubuk menggunakan AAS dengan metode destruksi kering maupun destruksi basah belum dapat diketahui metode yang terbaik, karena dari ketiga hasil analisis menunjukkan hasil yang berbeda-beda.

Abstract

Determination of Zn in milk powder can be done with the dry ashing and wet digestion and analyzed by AAS at a wavelength of 213,9 nm. Results of analysis in Analytical Chemistry Laboratory of GMU showed that the levels of Zn in the sample using dry and wet digestion methods of 122.470 mg/kg and 157.942 mg/kg. Meanwhile, the Zn content of the analysis in the Chemical Laboratory of UNNES using standard addition method for dry and wet digestion of 58.592 mg/kg and 59.298 mg/kg, whereas the method of calibration curve obtained *LoD* and *LoQ* values of 0.228 ppm and 0.762 ppm with linearity of 0.937. Zn concentration in the sample using dry ashing of 56.985 mg/kg with a value of *recovery* and *precision* of 97.94% and 0.995%, while Zn concentration using wet digestion of 87.075 mg/kg with *recovery* and *precision* values of 104.20% and 6.875%. Based on the results of this study concluded that Zn metal analysis in milk powder using AAS with dry or wet digestion method can not be known best method, because of the three results of the analysis showed different results.

Pendahuluan

Susu adalah cairan berwarna putih yang dihasilkan oleh kelenjar susu mamalia dan mengandung banyak vitamin serta protein (BPOM RI; 2001). Susu mengandung berbagai jenis zat gizi. Kandungan zat gizi di dalam susu dinilai lengkap dan dalam proporsi seimbang, sehingga susu bermanfaat menunjang pertumbuhan dan kesehatan tubuh baik bagi anak-anak, remaja maupun orang dewasa. Susu memiliki beberapa kandungan mineral, salah satunya adalah seng (Zn). Menurut SNI kadar Zn dalam susu bubuk maksimal 40 mg/kg. Susu bubuk rentan terhadap perubahan gizi karena mudah beroksidasi dengan udara (Ide; 2008).

Seng termasuk ke dalam zat gizi mineral yang disebut sebagai *trace element*. Seng lebih banyak terakumulasi dalam tulang dibanding dalam hati yang merupakan organ utama penyimpan mineral mikro. Jumlah terbanyak terdapat dalam jaringan epidermal (kulit, rambut, dan bulu), dan sedikit dalam otot, darah dan enzim. Seng merupakan komponen penting dalam enzim, seperti karbonik-anhidrase dalam sel darah merah serta karboksipeptidase dan dehidrogenase dalam hati. Sebagai kofaktor, seng dapat meningkatkan aktivitas enzim (Arifin; 2008).

Kandungan mineral bahan makanan dapat ditentukan dengan cara bahan dihancurkan/didestruksi terlebih dahulu. Cara yang biasa dilakukan adalah pengeringan (*dry ashing*) dan pengabuan basah (*wet digestion*). Pemilihan tersebut tergantung pada sifat zat organik dalam bahan, sifat zat antara yang ada dalam bahan, mineral yang akan dianalisa serta sensitivitas yang digunakan (Maria; 2009).

AAS merupakan suatu alat yang teknik analisisnya berdasarkan absorpsi radiasi elektromagnetik oleh atom-atom yang tidak tereksitasi. AAS di gunakan untuk analisis logam berat seperti Zn, Cu, Pb, Fe dan lain-lain (Dewi; 2009). Analisis Zn menggunakan AAS dilakukan pada panjang gelombang 213,9 nm. Nilawati (2011) melakukan analisis logam berat Zn pada tanaman trembesi menggunakan AAS dengan metode destruksi basah dengan pengoksidasi larutan HNO₃. Diperoleh konsentrasi logam Zn dalam tanaman trembesi sebesar 321,3 ppm.

Validasi metode analisis merupakan suatu tindakan yang dilakukan sebagai pembuktian terhadap parameter-parameter tertentu yang dipersyaratkan dan ditetapkan sehingga analisis

yang dilakukan mendapatkan hasil yang diinginkan (Sopyan, *et al.*; 2009). Beberapa aspek yang diukur dalam validasi metode yaitu: akurasi, presisi, linieritas, *LoD* dan *LoQ*.

Metode Penelitian

Alat dan bahan yang digunakan adalah *Atomic Absorbtion Spectrophotometer Perkin Elmer Aanalyst100*, neraca digital *AND HR-200* dengan ketelitian 0,1 mg - 210 g, *hot plate* 40°C, *oven*, tanur, Zn(NO₃)₂.4H₂O, HNO₃, HCl dengan *grade pro analyst* buatan *Merck*, aquademin (*Brataco*), dan Susu bubuk.

Metode destruksi kering yaitu menimbang 5 g sampel susu bubuk dalam cawan porselin kemudian diuapkan di atas penangas listrik dan panaskan secara bertahap sampai sampel susu tidak berasap lagi kemudian diabukan dalam tanur pada suhu 420°C sampai abu berwarna putih, bebas dari karbon selanjutnya abu dilarutkan dalam 2,5 mL HCl 6 N, sambil dipanaskan di atas penangas listrik atau penangas air sampai kering, kemudian dilarutkan dengan HNO₃ 0,1 M dan di masukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan aquades sampai tanda batas (SNI 3752; 2009).

Metode destruksi basah yaitu 5 g sampel dimasukkan dalam erlenmeyer 250 mL dan ditambahkan 15 mL HNO₃ pekat dan biarkan 15 menit kemudian dipanaskan perlahan selama 15 menit di dalam lemari asam, hindari terjadinya percikan yang berlebihan, melanjutkan pemanasan sehingga sisa volume 1,5 mL sampai dengan 3 mL atau sampai contoh mulai kering pada bagian bawahnya tapi belum terbentuk arang, kemudian erlenmeyer diangkat dan ditambah 12,5 mL HCl pekat dan dipanaskan selama 15 menit sampai letupan dari uap Cl₂ berhenti, kemudian pemanasan ditingkatkan dan didihkan sampai sisa volume 5 mL sampai 7,5 mL, kemudian ditambahkan 20 mL air suling, diaduk dan dituangkan ke dalam labu ukur 50 mL, erlenmeyer dibilas dengan 5 mL air suling (SNI 3752; 2009).

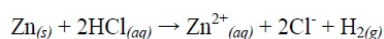
Pemeriksaan pendahuluan dilakukan untuk mengetahui kadar seng di dalam sampel yang akan dianalisis secara kuantitatif. Pemeriksaan pendahuluan dilakukan dengan mengukur kadar Zn dalam sampel susu bubuk yang telah didestruksi dengan metode destruksi kering maupun destruksi basah menggunakan AAS.

Untuk mengetahui kedua metode tersebut memenuhi persyaratan dalam penggunaannya dilakukan validasi metode yang meliputi: akurasi, presisi, linieritas, *LoD* dan *LoQ*. Uji

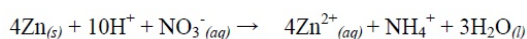
akurasi dilakukan dengan menambahkan sejumlah analit kedalam sampel kemudian di-destruksi kering maupun basah dan hasilnya dianalisis dengan AAS dan dihitung persen *recovery* yang diperoleh. Uji linieritas dilakukan dengan membuat kurva kalibrasi standar dengan beberapa macam konsentrasi standar Zn yang dimulai dari larutan tanpa Zn. Kemudian dilanjutkan dengan mengukur standar Zn 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; dan 1,0 (ppm) dan didapatkan *range* konsentrasi standar Zn. Uji sensitivitas dilakukan dengan mengukur sampel hasil metode destruksi kering maupun destruksi basah dengan 2 kali ulangan pada hari yang berbeda, kemudian data hasil absorpsi dihitung simpangan bakunya. Uji *LoD* dilakukan dengan mengukur konsentrasi standar yang paling rendah yang dapat terdeteksi absorbansinya, namun tidak perlu terkuantisasi sebagai nilai yang tepat (Arifin, *et al.*; 2006). Sedangkan uji kuantitasi (*LoQ*) dilakukan dengan mengukur konsentrasi standar yang paling rendah yang masih dapat terdeteksi absorbansinya dan dapat dikuantifikasi secara presisi dan akurat.

Hasil dan Pembahasan

Pada metode destruksi kering dilakukan pemanasan sampel yang bertujuan untuk memutuskan ikatan kovalen antara protein dan lemak dengan logam Zn, karena protein dapat rusak dengan pemanasan. Namun tidak menutup kemungkinan ada protein-protein yang tidak rusak karena pemanasan, untuk itu ditambahkan zat pengoksidasi untuk melarutkan dan memutuskan ikatan kovalen antara senyawa organik dengan logam Zn. Destruksi kering untuk sampel susu bubuk menurut SNI menggunakan zat pengoksidasi HCl 6N dan HNO₃ 0,1N. Penambahan larutan HCl dalam sampel bertujuan untuk melarutkan Zn, larutan menjadi berwarna coklat dan mengeluarkan gas H₂ yang ditunjukkan dengan gelembung-gelembung gas. Reaksi yang terjadi yaitu:



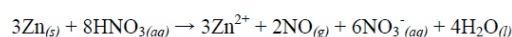
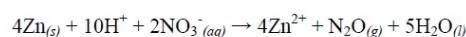
Sedangkan penambahan larutan HNO₃ bertujuan untuk melarutkan logam-logam Zn yang belum larut dengan larutan HCl dan memutuskan ikatan kovalen antara logam Zn dengan protein yang tidak rusak akibat pemanasan maupun penambahan HCl. Reaksi yang terjadi yaitu:



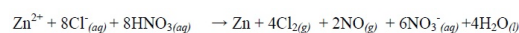
Destruksi basah untuk sampel susu bubuk menurut SNI menggunakan zat pengoksidasi

HNO₃ pekat dan HCl pekat. Penambahan larutan HNO₃ pekat untuk melarutkan logam Zn, sampel berubah menjadi berwarna orange dan lama kelamaan menjadi kuning.

Larutan HNO₃ pekat mempunyai pengaruh yang kecil terhadap seng (Zn), karena rendahnya kelarutan seng nitrat (Zn(NO₃)₂) dalam larutan HNO₃ pekat untuk itu perlu pemanasan agar seng dapat larut dengan baik, pemanasan ini membentuk gas dinitrogen oksida (N₂O), nitrogen oksida (NO) yang berwarna coklat kemerahan. Reaksi yang terjadi yaitu:



Penambahan larutan HCl bertujuan untuk mempercepat pemutusan ikatan antara senyawa organik dengan logam Zn dan melarutkan sisa-sisa logam Zn yang belum larut dengan larutan HNO₃. Reaksi yang terjadi yaitu:



Pada penelitian ini hasil destruksi kering maupun basah di uji dengan AAS di dua tempat yang berbeda yaitu di laboratorium Kimia UNNES dan laboratorium Kimia Analitik UGM. Penentuan kadar Zn dalam susu bubuk di laboratorium Kimia UNNES dilakukan dengan dua metode yaitu kurva kalibrasi dan adisi standar.

Hasil penentuan kadar Zn dalam susu bubuk dengan metode destruksi kering maupun basah dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Kadar Zn dalam susu bubuk

Sampel	Kadar Zn dalam susu bubuk		UGM (mg/kg)
	UNNES		
	Kurva kalibrasi (mg/kg)	Adisi standar (mg/kg)	
Destruksi Kering I	56,990	21,649	122,470
Destruksi Kering II	56,980	95,535	
Rata-rata	56,985	58,592	
Destruksi Basah I	83,170	64,838	157,942
Destruksi Basah II	90,980	53,757	
Rata-rata	87,075	59,298	

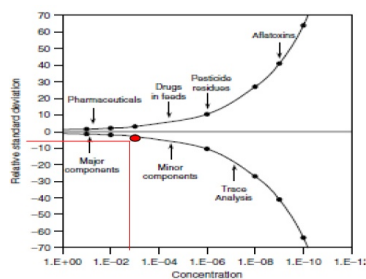
Hasil analisis yang dilakukan di laboratorium Kimia Analitik UGM menunjukkan kadar Zn yang lebih besar dari hasil yang didapat di laboratorium Kimia UNNES. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh beberapa faktor diantaranya perbedaan alat yang digunakan dan perbedaan larutan standar yang menghasilkan kurva kalibrasi yang berbeda. Hasil *recovery* sampel dengan metode destruksi kering maupun basah dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil *recovery* sampel

Sampel	Berat Sampel (gram)	Volume Sampel (mL)	Spike Zn (μg)	Jumlah Zn		% <i>Recovery</i>
				Teoritis (μg)	Analisis (μg)	
Destruksi kering (DK)	5,0013	25	-	-	284,55	-
DK+1 ml Zn	5,0010	25	0,5	285,075	284,5	99,80
DK+1ml 1,0 pap	5,0014	25	1	285,6	279,5	97,87
DK+1 ml 1,5 pap	5,0023	25	1,5	286,085	275,075	96,15
Rata-rata						97,94
Dekstruksi basah (DB)	5,0021	50	-	-	435,5	-
DB+1 ml Zn	5,0012	50	0,5	435,925	465,15	103,61
DB+1 ml 1,0 ppm	5,0055	50	1	436,795	458	104,86
DB+1 ml 1,5 ppm	5,0017	50	1,5	436,97	455	104,13
Rata-rata						104,20

Hasil pengukuran didapat nilai % *recovery* Zn dengan metode destruksi kering dan destruksi basah sebesar 97,94% dan 104,20%. Hal ini berarti kedua metode tersebut akurat dalam penentuan kadar Zn dalam susu bubuk namun dari kedua metode tersebut metode destruksi kering lebih baik dari pada destruksi basah karena % *recovery* destruksi kering lebih mendekati 100%. Nilai % *recovery* kurang dari 100% disebabkan adanya Zn yang hilang saat preparasi sampel sedangkan nilai % *recovery* melebihi 100% dapat disebabkan oleh beberapa faktor, diantaranya kesalahan pembacaan skala saat pengambilan maupun saat pengenceran larutan dan perbedaan berat sampel saat penimbangan.

Presisi dapat dilihat dari nilai *RSD*. Semakin kecil nilai *RSD* maka ketelitiannya semakin tinggi karena derajat penyimpangannya tidak terlalu jauh. Logam Zn dalam susu bubuk termasuk kedalam *minor component*, karena logam Zn sengaja ditambahkan dalam proses pembuatan susu bubuk untuk meningkatkan nilai gizi, namun tidak melampaui batas yang ditentukan.

**Gambar 1.** Rentang yang disyaratkan pada pengukuran analitis (Sumber: Somenath & Roman; 2003)

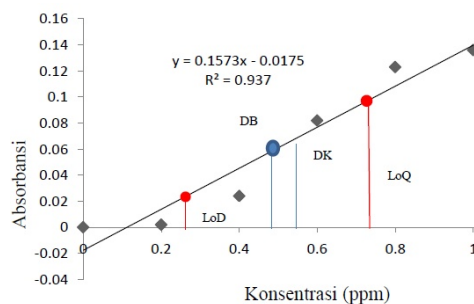
Gambar 1. menjelaskan bahwa nilai *RSD* untuk *minor components* adalah 0 ± 5 , jika nilai *RSD* yang diperoleh masih dalam rentang yang dipersyaratkan berarti metode yang digunakan baik untuk analisis Zn. Riyadi (2009) menyatakan persyaratan dari presisi jika nilai *RSD* 1%

(sangat teliti), 1% *RSD* 2% (teliti), 2% *RSD* 5% (ketelitian sedang), *RSD* 5% (tidak teliti). Hasil pengujian logam Zn dengan metode destruksi kering maupun basah dengan menggunakan AAS ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Uji sensitivitas (presisi)

Sampel		Absorbansi		Konsentrasi Zn (mg/L)		Presisi (%)
		Hari I	Hari II	Hari I	Hari II	
Destruksi kering (DK)	I	0,072	0,072	11,38	11,38	0
	II	0,072	0,070	11,38	11,12	1,99
Rata-rata						0,99
Destruksi Basah (DB)	I	0,048	0,054	8,32	9,10	8,31
	II	0,054	0,050	9,10	8,58	5,44
Rata-rata						6,87

Dari hasil pengukuran diperoleh nilai simpangan baku relatif (*RSD*) logam Zn dengan metode destruksi kering sebesar 0,995% sedangkan dengan metode basah 6,875%. Dengan demikian metode destruksi kering lebih baik dari pada destruksi basah karena nilai *RSD* yang di peroleh berada pada rentang yang disyaratkan, selain itu metode destruksi kering termasuk sangat teliti karena nilai *RSD* diperoleh $< 1\%$.

**Gambar 2.** Kurva kalibrasi larutan standar seng (Zn)

Gambar 2. menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi maka nilai absorbansi akan semakin naik. Adapun persamaan dari kurva standar Zn adalah $y = 0,1573x - 0,0175$. Range kurva standar adalah 0-1 ppm. Anonim (1996), menyatakan bahwa konsentrasi larutan standar Zn menggunakan analisis AAS maksimal 1 ppm, sehingga pemilihan range atas adalah 1 ppm. Alat mempersyaratkan larutan standar minimal lima buah agar pembacaan kadar logam lebih maksimal. Sebenarnya range tersebut (0-1 ppm) bisa dibuat lebih banyak lagi namun semakin banyak larutan standar maka tingkat kesulitan semakin banyak sehingga hasil yang didapat kurang maksimal.

Linieritas yang diperoleh berdasarkan grafik adalah 0,937 berarti $\pm 93,7\%$ perubahan absorbansi dipengaruhi oleh perubahan konsentrasi Zn. Sedangkan 6,3% dipengaruhi faktor lain. Berarti nilai linieritasnya mendekati 1, sehingga kurva kalibrasi tersebut dapat digunakan untuk analisis logam Zn dengan hasil yang

cukup baik.

Limit deteksi adalah jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi dan masih memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blanko (Harmita; 2004). Limit deteksi (LoD) untuk pengujian Zn dengan AAS yaitu pada konsentrasi 0,228 ppm. Ini berarti bahwa Zn pada konsentrasi tersebut masih dapat terbaca absorbansinya tetapi tidak dapat digunakan dalam perhitungan, karena dapat membuat bias dalam perhitungan. Jika konsentrasi di bawah 0,228 ppm maka hasil yang diperoleh kurang signifikan, pada penelitian ini konsentrasi Zn yang diperoleh baik dengan metode destruksi kering maupun destruksi basah lebih tinggi dari 0,288 ppm.

Limit kuantitasi (LoQ) merupakan parameter pada analisis renik dan diartikan sebagai kuantitas terkecil analit dalam sampel yang masih dapat memenuhi kriteria cermat dan seksama (Harmita; 2004). Nilai limit kuantitasi dalam pengujian ini adalah 0,762 ppm. Konsentrasi tersebut merupakan konsentrasi terkecil yang tidak menimbulkan bias dalam perhitungan. Pada penelitian ini konsentrasi Zn yang diperoleh baik dengan metode destruksi kering maupun destruksi basah sebelum pengenceran kurang dari 0,762 ppm, sedangkan konsentrasi Zn setelah pengenceran lebih besar dari 0,762 ppm bahkan berada diluar daerah kerja. Hal ini disebabkan karena larutan terlalu encer.

Simpulan

Analisis logam Zn dalam susu bubuk menggunakan AAS dengan metode destruksi kering maupun destruksi basah belum dapat diketahui metode yang terbaik, karena dari ketiga hasil analisis menunjukkan hasil yang berbeda-beda, walaupun hasil uji *recovery* dan presisi untuk metode destruksi kering lebih baik daripada metode destruksi basah.

Daftar Pustaka

Anonim. 1996. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*. Amerika: United States of America

- Arifin, Z., Darmono, Agus S. & Rina P. 2006. *Validasi Analisis Logam Copper (Cu) dan Plumbum (Pb) dalam Jagung dengan Cara Spektrofotometer Serapan Atom*. Seminar Nasional Teknologi Peternakan dan Veteriner. Jakarta: Universitas Pncasila
- Arifin, Z. 2008. Beberapa Unsur Mineral Esensial Mikro dalam Sistem Biologi dan Metode Analisisnya. *Jurnal Litbang Pertanian*. 27 (3)
- Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia. 2001. *Mengulas Susu dan Produk Susu*. Jakarta: Badan POM RI
- Dewi, K.S.P. 2009. Kemampuan Adsorpsi Batu Pasir yang Dilapisi Besi Oksida (Fe_2O_3) untuk Menurunkan Kadar Pb dalam Larutan. *Jurnal Bumi Lestari*. Volume 9. No. 2.: 254-262
- Harmita. 2004. Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya. *Majalah Ilmu Kefarmasian*. Vol. I. No.3.: 117-135
- Ide, P. 2008. *Healt Secret of Kefir*. Jakarta: PT. Elex Media Komputindo
- Maria, S. 2009. *Penentuan Kadar Logam Besi (Fe) dalam Tepung Gandum dengan cara Destruksi Basah dan Kering dengan Spektrofotometri Serapan Atom Sesuai Standar Nasional Indonesia (SNI) 01-3751-2006*. Skripsi. Medan: Universitas Sumatra Utara
- Nilawati. 2011. *Analisis Logam Berat Pb, Zn, dan Cr pada Tiga Jenis Tanaman Peneduh Pinggir Jalan di Kota Batam Kepulauan Riau*. Bogor: IPB
- Riyadi, W. 2009. *Validasi Metode Analisis*. Tersedia di <http://www.chem-is-try.org> [diakses 24-03-2009].
- Sopyan, I., Driyanti R. & Rijal S.M. 2009. Validasi Metode Analisis Senyawa Cefotaxime dengan Standar Internasional Cefadroxil secara Kromatografi Cair Kinerja Tinggi. *Farmaka*. Volume 7. Nomor 2. Agustus 2009
- Somenath, M. & Roman, B. 2003. *Sample Preparation: an Analytical Perspective*. New Jersey: New Jersey Institute of Technology
- Standar Nasional Indonesia. 2009 *Susu Coklat Bubuk*. Jakarta: Dewan Standarisasi Nasional
- Svehla, G. 1990. *Vogel: Buku teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro*. Jakarta: Kalman Media Pustaka