

Optimalisasi Metode Penentuan Kadar Etanol dan Metanol pada Minuman Keras Oplosan Menggunakan Kromatografi Gas (KG)

Arisma Yanti^{1✉}, Sri Mursiti¹, Nuni Widiarti¹, Bowo Nurcahyo², dan M. Alauhdin¹

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang
Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

²Laboratorium Forensik Cabang Semarang Jalan Sultan Agung 131 Candi Baru Semarang

Info Artikel

Diterima Januari 2019

Disetujui Pebruari 2019

Dipublikasikan Mei 2019

Keywords:

etanol

metanol

kromatografi gas

uji validitas

Abstrak

Telah dilakukan penelitian tentang optimalisasi metode terhadap tiga metode preparasi yaitu distilasi, ekstraksi cair-cair, dan ekstraksi fase padat. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui metode preparasi yang paling tepat dan keakuratan kromatografi gas terhadap penentuan kadar etanol dan metanol dalam minuman keras oplosan. Uji validitas yang dilakukan meliputi uji linearitas, penentuan LoD dan LoQ, serta akurasi, dan presisi. Linearitas kurva standar metanol dan etanol menggunakan kromatografi gas diperoleh koefisien korelasi masing-masing sebesar 0,999 dan 0,999. Batas deteksi dan batas kuantitasi metanol lebih rendah dibandingkan dengan etanol. Uji akurasi dilakukan dengan menghitung %*recovery* dan diperoleh hasil yaitu metode distilasi metanol dan etanol masing-masing sebesar 102,79% dan 100,26%. Uji akurasi metode ekstraksi cair-cair metanol dan etanol diperoleh hasil masing-masing sebesar 64,98% dan 91,91%, sedangkan metode ekstraksi fase padat metanol dan etanol diperoleh hasil masing-masing sebesar 82,74% dan 90,22%. Uji presisi dilakukan dengan menghitung %RSD dan diperoleh hasil yaitu metode distilasi metanol dan etanol masing-masing sebesar 1,097% dan 0,726%, metode ekstraksi cair-cair metanol dan etanol masing-masing sebesar 1,964% dan 3,264%, sedangkan metode ekstraksi fase padat metanol dan etanol masing-masing sebesar 3,258% dan 1,497%. Berdasarkan hasil analisis uji validitas disimpulkan bahwa metode distilasi lebih baik daripada metode ekstraksi cair-cair dan ekstraksi fase padat.

Abstract

Research on method optimization has been carried out against three preparation methods distillation, liquid-liquid extraction and solid phase extraction. This research aims to determine the most appropriate preparation method and accuracy of gas chromatography to determine the levels of ethanol and methanol in liquor. Validity tests include linearity, Limit of Detection (LoD) and Limit of Quantitation (LoQ), accuracy and precision tests. The linearity of the standard curve obtained by gas chromatography of methanol and ethanol, respectively 0.999 and 0.999. Methanol and ethanol detection limits were 0.0743% and 0.110%, while the limit of quantitation of methanol and ethanol were 0.2477% and 0.368%. Accuracy test was done by calculating percent recovery, which is 102.79% and 100.26% for distillation method, 61.78% and 91.91% for liquid-liquid extraction method, 82.74% and 90.22% for solid phases extraction method. The result of precision test by distillation method acquired %RSD methanol and ethanol respectively 1.097% and 0.726%. Meanwhile, %RSD by liquid-liquid extraction method were 1.964% and 3.264% and 3.258% and 1.497% by solid phase extraction method. Based on the results of the validity test analysis concluded that the distillation method is better than liquid-liquid extraction and solid phase extraction method.

© 2019 Universitas Negeri Semarang

Pendahuluan

Minuman beralkohol menjadi salah satu masalah di Indonesia. Permasalahannya adalah sering munculnya para produsen ilegal yang membuat minuman dengan kadar alkohol lebih dari 55%. Minuman beralkohol menurut peraturan presiden No 74 tahun 2013 didefinisikan sebagai suatu minuman yang mengandung etil alkohol atau etanol (C_2H_5OH) yang diproses dari bahan pertanian mengandung karbohidrat dengan cara fermentasi (Presiden Republik Indonesia, 2013). Sering terjadi fenomena di kalangan penikmat minuman beralkohol yang mencampur atau mengoplos minuman beralkohol dengan berbagai bahan kimia memiliki resiko yang lebih tinggi dibandingkan dengan minuman beralkohol biasa (Logan, 2014). Gerakan Nasional Anti Miras pada tahun 2011 hingga 2016 mencatat jumlah korban meninggal dunia akibat minuman keras oplosan mencapai 18.000 orang. Berdasarkan hasil pemeriksaan Laboratorium Forensik Cabang Semarang yang mencakup wilayah Jawa Tengah dan DIY terdapat 35 kasus penyalahgunaan minuman beralkohol khususnya pada minuman keras oplosan yang menyebabkan kematian pada kasus tersebut ditemukan bahwa minuman keras oplosan yang diedarkan mengandung etanol 18,16% dan metanol 0,01% (Julia, 2016).

Etanol merupakan kandungan utama dalam minuman beralkohol, sedangkan metanol digunakan sebagai bahan tambahan yang dicampur dalam minuman beralkohol. Senyawa tersebut dapat ditentukan kadarnya dengan metode konvensional, yaitu metode berat jenis. Metode berat jenis merupakan perbandingan massa suatu zat terhadap massa sejumlah volume air pada temperatur tertentu. Metode tersebut memiliki kekurangan yaitu ketidaktepatan pengamatan pada saat cairan telah menguap semua atau belum yang mengakibatkan kesalahan dalam perhitungan. Selain metode konvensional juga digunakan metode instrumental yaitu metode kromatografi gas. Kromatografi gas merupakan metode yang dinamis untuk pengesahan dan deteksi senyawa-senyawa yang mudah menguap serta stabil pada pemanasan tinggi secara kualitatif dan kuantitatif (Bintang, 2010). Pada kasus penyalahgunaan minuman beralkohol, barang bukti yang diterima berupa urin, darah, organ dalam dan cairan oral serta minuman itu sendiri (Suaniti *et al.*, 2012). Barang bukti minuman keras oplosan memiliki tingkat impuritis tinggi sehingga diperlukan suatu metode preparasi untuk memisahkan impuritis tersebut. Metode preparasi penentuan etanol dan metanol dapat menggunakan distilasi dan ekstraksi. Sudhaker & Jain (2016) telah melakukan preparasi sampel pada urin dan darah dengan distilasi menggunakan pelarut air dan penambahan asam tartrat sebagai agen deprotonasi. Hernanz *et al.*, (2008) telah melakukan penelitian senyawa volatil dengan preparasi menggunakan ekstraksi cair-cair dan ekstraksi fase padat.

Tingkat kevalidan suatu metode analisis dapat diketahui dari dua faktor yaitu pada pengaruh metode preparasi dan validitas instrumen. Validasi metode merupakan salah metode yang cukup penting dalam suatu analisis, karena dapat membuktikan keandalan suatu metode dari suatu prosedur yang digunakan. Validasi metode dapat dilakukan dengan mengukur beberapa parameter : uji linieritas, uji akurasi, dan uji presisi (Aradea, 2014).

Metode

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah cartridge SPE, seperangkat alat distilasi sederhana, dan seperangkat alat instrumen kromatografi gas (*agilent 6890 series*). Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah aquades, sampel minuman keras oplosan, etanol, metanol, n-propanol, kloroform, dan florisisil dengan grade pro analyst buatan Merck, kertas saring *whatman*, vial. Penyiapan larutan standar metanol dan etanol dengan mengencerkan larutan induk metanol dan etanol sehingga diperoleh larutan metanol dengan konsentrasi 0,1; 0,3; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 dan 3,5%, sedangkan larutan etanol dengan konsentrasi 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; dan 8%. Sampel yang digunakan untuk penelitian terdiri dari campuran etanol 4%, metanol 2%, dan minuman berenergi. Masing-masing larutan standar metanol, etanol dan sampel ditambahkan n-propanol 2% sebagai standar internal.

Sampel dipreparasi dengan distilasi, ekstraksi cair-cair dan ekstraksi fase padat. Preparasi dengan distilasi berdasarkan prosedur Sudhaker & Jain (2016). Sebanyak 1,0 mL sampel dimasukkan ke dalam labu distilat dan ditambahkan 10 mL aquades. Campuran didistilasi dengan kondensor refluks. Preparasi dengan ekstraksi cair-cair berdasarkan prosedur Pizarro *et al.*, (2011) digunakan pelarut kloroform dengan perbandingan volume sampel:pelarut yaitu 1:1, sedangkan preparasi dengan ekstraksi fase padat berdasarkan prosedur Hernanz *et al.*, (2008) dan Martinelli *et al.*, (2013). Sebanyak 1,5 mL sampel dimasukkan ke *cartridge* berisi florisisil yang telah dikondisikan dan dielusi dengan 1,5 mL kloroform. Hasil dari masing-masing preparasi diinjeksikan ke KG sebanyak 1,0 μ L.

Analisis dengan GC dilakukan pada suhu injektor 250°C, suhu detektor 300°C, dengan split rasio 1:50. Suhu awal kolom 50°C ditahan dua menit pada suhu tersebut, ditingkatkan secara bertahap sebesar 10°C/menit sampai suhu mencapai 200°C dan ditahan selama lima menit. Laju alir dari kolom yang terpilih

adalah 0,8 mL/menit. Laju alir gas helium 1,2 mL/menit, laju alir hidrogen 35 mL/menit, laju alir nitrogen 30 mL/menit dan laju udara sebagai pengoksida 350 mL/menit (Suaniti *et al.*, 2012).

Parameter validasi yang diuji yaitu uji linearitas, akurasi, presisi serta LoD dan LoQ. Uji linearitas dilakukan dengan menginjeksikan larutan standar metanol dan etanol sebanyak 1,0 μ L. Data yang diperoleh berupa luas puncak yang dibuat persamaan regresi linear $y=bx+a$ dan ditentukan koefisien relasinya sebesar $>0,997$, maka metode tersebut memenuhi parameter linearitas (Handayani & Lestari, 2012). Uji akurasi dilakukan dengan metode perolehan kembali (%Recovery) yaitu dengan menambahkan larutan standar (*spike*) metanol dan etanol ke dalam sampel sebelum dipreparasi. Dilakukan juga uji sampel tanpa penambahan *spike*. Uji presisi dilakukan secara *repeatability* yaitu keseksamaan metode dilakukan berulang kali oleh analis yang sama pada kondisi sama dan waktu yang singkat. Preparasi sampel dilakukan sebanyak 3 kali pengulangan, lalu sampel diinjeksikan ke KG. Data hasil kromatogram dihitung simpangan bakunya.

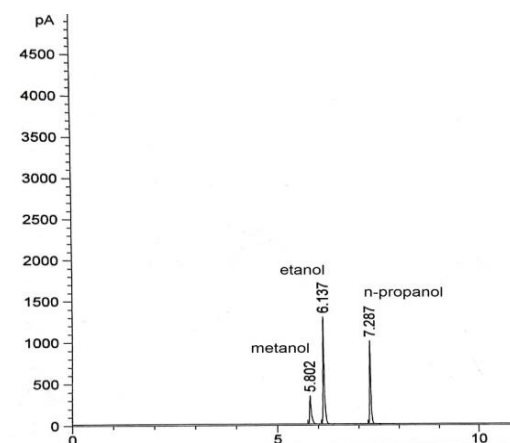
Hasil dan Pembahasan

Sampel dipreparasi dengan tiga metode preparasi yaitu distilasi, ekstraksi cair-cair, dan ekstraksi fase padat. Metode distilasi didasarkan pada perbedaan titik didih cairan pada tekanan tertentu. Tingkat penguapan (volatilitas) masing-masing komponen berbeda-beda. Pada pemisahan metanol, etanol akan menguap pada suhu 64,5°C, etanol akan menguap pada suhu 78,4 °C dan n-propanol yang digunakan sebagai standar internal juga akan ikut menguap pada saat proses distilasi dikarenakan senyawa tersebut merupakan jenis alkohol yang bersifat mudah menguap, jadi saat proses distilasi suhu dijaga hingga suhu titik didih n-propanol yaitu 97 °C.

Metode preparasi ekstraksi cair-cair berdasarkan prinsip hukum *like dissolve like* bahwa senyawa polar akan larut dalam senyawa polar dan senyawa nonpolar akan larut dalam senyawa nonpolar. Hukum yang mendasari metode preparasi ekstraksi cair-cair selanjutnya yaitu berdasarkan prinsip distribusi Nerst bahwa perbandingan kedua zat terlarut yang tidak saling bercampur akan konstan dan setimbang dalam temperatur dan tekanan tertentu. Pengocokan dilakukan dengan tujuan agar terjadi keseimbangan konsentrasi zat yang akan diekstraksi dan mendapatkan hasil ekstrak yang diinginkan (Sulihono *et al.*, 2012). Metode ekstraksi cair-cair digunakan pelarut kloroform. Kloroform atau triklorometana (CHCl_3) sifat tidak larut dalam air tetapi merupakan pelarut yang efektif untuk senyawa organik. Kloroform juga mudah larut dalam alkohol dan eter. Sifat inilah yang menjadi alasan digunakannya kloroform sebagai pelarut untuk ekstraksi cair-cair dikarenakan etanol dan metanol merupakan senyawa alkohol.

Metode preparasi ekstraksi fase padat dengan melewati analit ke dalam kolom yang berisi adsorben fase padat dan dielusi dengan pelarut tertentu. Adsorben yang dipilih disesuaikan dengan analit yang akan dijerap sedangkan untuk pelarut yang dipilih harus mampu memutuskan ikatan antara analit dengan penyerap sehingga analit akan terelusi sementara dan senyawa pengganggu tertahan pada penyerap. Metode ekstraksi fase padat digunakan adsorben berupa florisil. Florisil adalah silika gel yang berisi magnesia. Florisil bersifat polar dan ideal untuk senyawa polar dari matriks nonpolar. Ukuran partikel yang lebih besar dari sorben memungkinkan aliran cepat untuk volume sampel yang besar sehingga dapat menjadi alternatif jika matriks sampel memiliki viskositas yang tinggi.

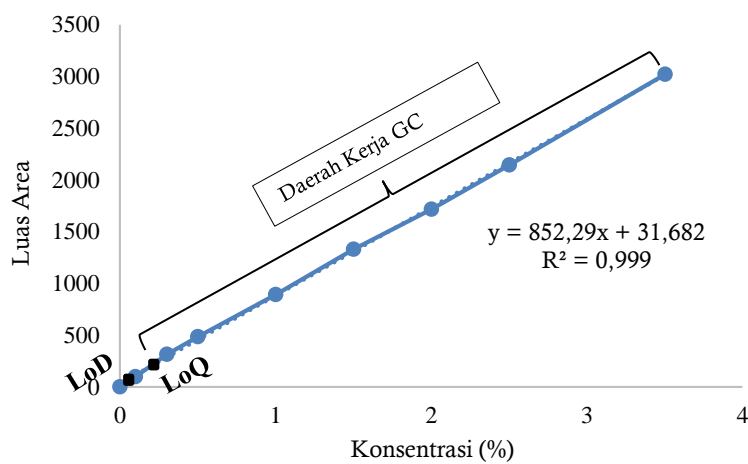
Gambar 1 menunjukkan hasil kromatogram senyawa metanol dengan titik didih yaitu 64,5 °C muncul pada menit ke-5,8; etanol dengan titik didih yaitu 78,4 °C muncul pada menit ke- 6,1 dan n-propanol dengan titik didih 97 °C muncul pada menit ke-7,2. Metanol, etanol dan n-propanol memiliki waktu retensi yang berdekatan namun memiliki pemisahan puncak yang baik.



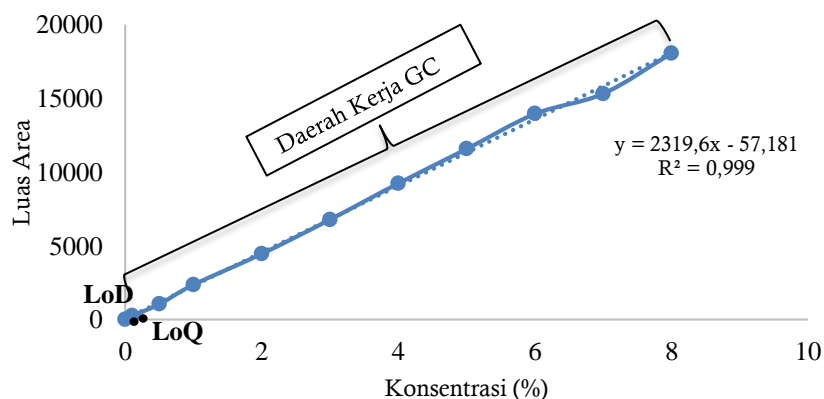
Gambar 1. Kromatogram sampel dengan metode preparasi distilasi menggunakan KG

Analisis kuantitatif secara kromatografi gas pada penelitian ini menggunakan metode standar internal. Standar internal yang digunakan dalam analisis larutan standar maupun sampel yaitu *n*-propanol. *N*-propanol mempunyai struktur kimia dan sifat – sifat fisika yang hampir sama dengan metanol dan etanol. Standar internal digunakan dalam analisis kromatogram karena fluktuasi parameter – parameter instrumental dapat mempengaruhi keakuratan dalam analisis (Riyanto, 2013). Metanol, etanol dan *n*-propanol memiliki waktu retensi yang berdekatan. Hal ini sesuai dengan penelitian Sudhaker & Jain (2016) bahwa penggunaan *n*-propanol sebagai standar internal baik untuk penentuan etanol dan metanol dengan GC-FID. Kromatogram dari metode preparasi tidak menunjukkan adanya pengotor yang ikut dalam analisis menggunakan KG. Hal ini dapat dinyatakan ketiga metode preparasi memiliki selektifitas yang tinggi. Metode analisis dinyatakan memiliki selektifitas yang tinggi ditunjukkan dengan kromatogram yang dihasilkan tidak terdapat *peak* lain di sekitar waktu retensi metanol, etanol, dan *n*-propanol.

Nilai koefisien korelasi digunakan sebagai parameter untuk menentukan linearitas. Perhitungan hasil analisis diperoleh persamaan garis regresi senyawa standar. Hasil pengukuran LoD dan LoQ dihasilkan kurva daerah kerja limit deteksi dan kuantitasi yang tersaji pada Gambar 2 dan 3.



Gambar 2. LoD, LoQ dan daerah kerja KG pada analisis metanol



Gambar 3. LoD, LoQ dan daerah kerja KG pada analisis etanol

Gambar 2 dapat diketahui persamaan regresi linear $y = 852,29x + 31,682$ dan nilai koefisien korelasi sebesar 0,999, sedangkan Gambar 3 menunjukkan persamaan regresi linear $y = 2319,6x - 57,181$ dengan nilai koefisien korelasi sebesar 0,999. Hasil tersebut menunjukkan adanya rentang konsentrasi yang diukur baik sehingga memenuhi syarat Handayani & Lestari (2012) yang menyatakan suatu grafik dikatakan linear apabila nilai koefisien relasi $> 0,997$. Hasil penelitian Muna *et al.*, (2015) mengenai uji linearitas terhadap standar metanol dengan konsentrasi pada rentang 50-1000 mg/L menggunakan GC-FID menunjukkan nilai koefisien korelasi sebesar 0,9992. Penelitian Astuti *et al.*, (2018) mengenai validasi metode dalam penentuan kadar etanol pada arak menggunakan kromatografi gas detektor ionisasi nyala memperoleh nilai linearitas dengan koefisien korelasi etanol 0,9998. Hal ini menunjukkan bahwa instrumen kromatografi gas yang digunakan dalam keadaan baik dan memberikan hasil yang baik dalam pengukuran metanol dan etanol.

Nilai LoD diperoleh dari tiga kali standar deviasi x/y dibagi dengan slope, sedangkan nilai LoQ sepuluh kali standar deviasi x/y dibagi dengan slope dari persamaan regresi (Ibrahim, 2007). Hasil perhitungan diperoleh nilai LoD dan LoQ metanol masing-masing adalah 0,0743% dan 0,2477%, sedangkan LoD dan LoQ untuk etanol adalah 0,110% dan 0,368%. Konsentrasi metanol dan etanol yang dapat dideteksi harus melebihi nilai LoD yaitu 0,0743 dan 0,110% dan dipercaya sebagai sinyal analit. Apabila konsentrasi analit yang diperoleh berada dibawah nilai LoD, maka sinyal yang diperoleh tidak dapat dipercaya dan berupa *noise*. Nilai LoD dan LoQ dapat digunakan untuk menentukan daerah kerja dari suatu alat yang disajikan pada Gambar 2 dan Gambar 3.

Agustina (2018) telah melakukan penelitian mengenai validasi metode penentuan metanol dalam minuman beralkohol dengan menggunakan instrumentasi *Gas Chromatography* (GC). Berdasarkan hasil pengujian diperoleh nilai LoD metanol sebesar 2,14% dan LoQ sebesar 7,14% dengan nilai ketidakpastian pengukuran $1,05 \pm 0,73\%$. Widyastuti (2018) mengenai validasi metode penentuan kadar metanol dan etanol pada distilat minuman beralkohol diperoleh nilai LoD dan LoQ metanol sebesar 0,5495% dan 1,8319%, sedangkan nilai LoD dan LoQ etanol sebesar 5,8570% dan 19,5234%. Nilai LoD dan LoQ pada penelitian ini lebih kecil jika dibandingkan dengan LoD dan LoQ pada penelitian Agustina (2018) dan Widyastuti (2018). Hal ini menunjukkan bahwa instrumen kromatografi gas dalam kondisi yang baik dan dapat digunakan untuk menganalisis metanol dan etanol dalam sampel.

Uji akurasi menggunakan metode *%recovery*. Metode *%recovery* dilakukan dengan menambahkan *spike* yang telah diketahui konsentrasinya ke dalam sampel dan dibandingkan dengan sampel tanpa penambahan *spike*. Metode *%recovery* digunakan dibanding dengan material standar dan metode baku, karena metode *%recovery* lebih mudah dilakukan dan biaya yang lebih murah. Hasil uji akurasi tersaji pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil uji akurasi metode preparasi distilasi, ekstraksi cair-cair dan ekstraksi fase padat menggunakan kromatografi gas

Metode preparasi	%Recovery	
	Metanol	Etanol
Distilasi	102,79	100,26
Ekstraksi cair-cair	64,98	91,91
Ekstraksi fase padat	82,74	90,22

Berdasarkan Tabel 1, nilai *%recovery* dengan metode distilasi metanol dan etanol masing-masing sebesar 102,79% dan 100,26. Suatu metode dikatakan valid apabila nilai *%recovery* dari suatu standar antara 90-110% (Riyanto, 2014). Persentase *Recovery* yang diperoleh 102,79% dan 100,26% sehingga sudah memenuhi syarat keberterimaan *%recovery*. Hal ini menunjukkan metode preparasi distilasi mempunyai ketepatan yang baik dalam menunjukkan nilai pengukuran dengan nilai sebenarnya. Metode preparasi ekstraksi cair-cair metanol dan etanol masing-masing sebesar 64,98% dan 91,91% dan ekstraksi fase padat metanol dan etanol masing-masing sebesar 82,74 dan 90,22%. Nilai tersebut tidak memenuhi syarat keberterimaan *recovery* yang berarti metode ekstraksi cair-cair dan ekstraksi fase padat mempunyai ketepatan yang kurang baik dalam menunjukkan nilai pengukuran metanol dengan nilai sebenarnya

Dari ketiga hasil *%recovery* yang diperoleh dari masing-masing metode preparasi, hanya metode distilasi yang memenuhi syarat keberterimaan *%recovery* sehingga dapat disimpulkan bahwa metode distilasi lebih akurat dibandingkan dengan ekstraksi cair-cair dan ekstraksi fase padat. Metode ekstraksi cair-cair dan ekstraksi fase padat memiliki akurasi yang rendah karena konsentrasi terukur sampel berada dibawah nilai LoQ. Namun, metode ekstraksi fase padat lebih akurat jika dibandingkan dengan metode ekstraksi cair-cair karena memiliki *%recovery* lebih tinggi. Metode distilasi memiliki *%recovery* tinggi karena pada proses distilasi menggunakan sistem tertutup sehingga dapat meminimalisir hilangnya metanol dan etanol saat preparasi. Ketidakakuratan metode ekstraksi cair-cair dan ekstraksi fase padat dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor. Metanol yang bersifat volatil dapat hilang pada saat pembuangan tekanan uap (gas) ketika ekstraksi cair-cair dilakukan atau metanol dan etanol tidak terekstrak secara sempurna ke dalam fasa kloroform. Hal ini dikarenakan kloroform bersifat semipolar sedangkan metanol bersifat polar. Menurut prinsip *like dissolve like* yaitu senyawa polar akan larut dalam senyawa polar dan senyawa non polar akan larut dalam pelarut non polar, maka metanol tidak akan terekstrak sempurna ke dalam kloroform karena perbedaan polaritas, sedangkan pada ekstraksi fase padat, florisil memberikan selektifitas yang bagus dimana pengotor dalam sampel terjebak dalam penjerap. Penggunaan florisil ideal untuk isolasi senyawa polar dari matriks nonpolar. Penggunaan eluen berupa kloroform tidak sepenuhnya dapat memutuskan ikatan antara metanol dengan florisil sehingga diperlukan suatu eluen yang lebih polar agar ikatan antara metanol dan florisil dapat terlepas tanpa memutuskan ikatan pengotor dengan florisil.

Pada penelitian ini, uji presisi dilakukan dengan pendekatan *repeatability* yaitu metode, pelaksana, peralatan, laboratorium, dan dalam interval pemeriksaan waktu yang singkat. Metode *repeatability* dianggap lebih efisien karena waktu yang digunakan lebih singkat serta dengan proses lebih mudah. Suatu nilai ketelitian dinyatakan dalam *Relative Standar Deviation* (%RSD). Besarnya %RSD menyatakan tingkat

ketelitian analisis, semakin kecil %RSD yang dihasilkan maka semakin tinggi tingkat ketelitiannya. Hasil uji presisi tersaji pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil %RSD metode preparasi distilasi, ekstraksi cair-cair dan ekstraksi fase padat menggunakan kromatografi gas

Metode preparasi	%RSD	
	Metanol	Etanol
Distilasi	1,097	0,726
Ekstraksi cair-cair	1,964	3,264
Ekstraksi fase padat	3,258	1,497

Tabel 2 menunjukkan %RSD metode distilasi metanol dan etanol masing-masing sebesar 1,097% dan 0,726%, ekstraksi cair-cair metanol dan etanol sebesar 1,964% dan 3,264% dan ekstraksi fase padat masing-masing sebesar 3,258% dan 1,497%. Uji presisi dianggap baik apabila %RSD masuk dalam kriteria keberterimaan yaitu $\%RSD < \frac{2}{3} CV$ Horwitz (Aradea, 2014). Hasil analisis diketahui bahwa %RSD memenuhi syarat yaitu nilai $\%RSD < \frac{2}{3} CV$ Horwitz. Hal ini menunjukkan bahwa metode preparasi memiliki keterulangan yang baik. Menurut Riyanto (2014), metode distilasi yang memiliki batas keberterimaan $1\% < RSD \leq 2\%$, sehingga dapat dikatakan bahwa metode analisis mempunyai keterulangan yang teliti. Metode ekstraksi cair-cair dan ekstraksi fase padat mempunyai ketelitian yang sedang karena %RSD yang didapat $2\% < RSD \leq 5\%$. Berdasarkan nilai %RSD, metode distilasi dianggap memiliki presisi yang baik dibandingkan dengan ekstraksi cair-cair dan ekstraksi fase padat. Hal ini dikarenakan %RSD pada metode distilasi memiliki nilai yang kecil dibandingkan dengan %RSD metode lain.

Pada penelitian Sudhaker & Jain (2016) mengenai efek penggunaan n-propanol sebagai standar internal pada penentuan etanol dalam darah dan urin menunjukkan bahwa penggunaan n-propanol berpengaruh terhadap hasil presisi. Metode presisi antara memberikan hasil %RSD terhadap penambahan dan tanpa penambahan n-propanol masing-masing sebesar 1,83-6,57% dan 3,17-8,37%. Penggunaan n-propanol mempengaruhi hasil ketelitian suatu metode dalam analisis methanol dan etanol menggunakan GC-FID. Penelitian Vazques *et al.*, (2010) mengenai penentuan senyawa volatil dalam minuman wine memberikan hasil %RSD metanol dengan metode *reproduceability* sebesar 4-6%. Apabila dibandingkan dengan hasil uji presisi metode *repeatability* dengan distilasi pada penelitian ini, maka %RSD dengan metode *repeatability* lebih baik dibandingkan dengan metode *reproduceability* dan presisi antara.

Dari ketiga metode preparasi, metode distilasi yang memberikan nilai *%recovery* paling tinggi dan %RSD rendah dibandingkan dengan metode preparasi ekstraksi cair-cair dan ekstraksi fase padat. Proses distilasi memberikan perolehan kembali yang baik terutama pada senyawa volatil yang diuapkan berdasarkan titik didihnya (Sudhaker & Jain, 2016).

Simpulan

Berdasarkan ketiga metode preparasi yang sudah dilakukan, metode preparasi yang paling tepat terhadap penentuan kadar etanol dan metanol pada minuman keras oplosan menggunakan kromatografi gas adalah metode distilasi dengan hasil validitas uji akurasi yang dinyatakan dalam *%Recovery* metanol dan etanol masing-masing sebesar 102,79% dan 100,26%, sedangkan uji presisi yang dinyatakan dalam %RSD metanol dan etanol masing-masing sebesar 1,097% dan 0,726%. Berdasarkan pengukuran *Limit of Detection* (LoD) dan *Limit of Quantitation* (LoQ) pada instrumen kromatografi gas (*agilent 6890 series*) diperoleh nilai LoD dan LoQ pada metanol adalah 0,0743% dan 0,2477%, sedangkan nilai LoD dan LoQ pada etanol adalah 0,110% dan 0,368%.

Daftar Pustaka

- Aradea, A. 2014. *Your reliable partner for accredited lab*. Semarang: PT Merck Tbk
- Bintang, M. 2010. *Biokimia Teknik Penelitian*. Jakarta: Erlangga
- Handayani, H.N. & N.O. Lestari. 2012. Isolasi Metamfetamina di dalam Urin dengan Menggunakan Solid Phase Extraction (SPE). *Tugas Akhir*. Bandung: Politeknik Negeri Bandung
- Hernanz, D., V. Gallo, A.F. Recamales, A.J.M. Martinez, & F.J. Heredia. 2008. Comparison of the Effectiveness of Solid-Phase and Ultrasound-Mediated Liquid-Liquid Extractions to Determine the Volatile Compounds of Wine. *Talanta*, 76: 929-935
- Julia, S.R. 2016. Efek Minuman Keras Oplosan terhadap Perubahan Histopatologi Lambung Tikus Wistar Jantan. *Skripsi*. Jember: Fakultas Kedokteran Universitas Jember
- Ibrahim. 2007. Pengembangan dan Validasi Metode Analisis. *Jurnal Sekolah Farmasi*. Institut Teknologi Bandung. 1-15

- Logan, B.K. 2014. Alcohol Content of Beer and Malt Beverages Alcohol Content of Beer and Malt Beverages: Forensic Considerations
- Martineli, M.A., A.R. Alves, & T.M. Uekane. 2013. Analysis of Volatile Compounds in 'Fuyu' Persimmon: Comparison of Extraction Techniques by GC-qMS. *15th International Symposium on Advances in Extraction Technologies*. Brasil: Universitas Federal Rio de Janeiro
- Muna, E. D. M., C. H. B. Bizarri, J. R. M. Maciel, G. P. Rocha, & I. O. Araujo. 2013. Method Validation for Methanol Quantification Present in Working Places. *Journal of Physics*, 1: 1-8.
- Pizarro, C., C. S. Gonzales, N. P. D. Notario, & J. M. G. Saiz. 2011. Development of a Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Method for The Simultaneous Determination of The Main Compounds Causing Cork Taint and Brett Character in Wines Using Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218: 1576-1584.
- Presiden Republik Indonesia. (2013). *Peraturan Presiden Republik Indonesia No. 74 tahun 2013 tentang Pengendalian dan Pengawasan Minuman Beralkohol*.
- Puri, T.M., Fadillah, S., Nipolin, S.M., Deniz, M., Fierlindo, A.P., Rudy, C., Velysia, N., Tri, H.I., Ferriansyah, G., Ellyana, P., Irwan, H.S., Wahyudi, A. 2010. *Telaah Kimia: Metanol-Etanol*. Departemen Ilmu Kedokteran Forensik Dan Medikolegal. RSUP dr. Mohammad Hoesin Palembang. Fakultas Kedokteran Universitas Sriwijaya
- Riyanto, F.D. 2013. Penetapan Kadar Etanol dan profil Senyawa yang terdapat dalam Hasil Produksi CIU Rumahan Dusun Sentul Desa Bekonang Kabupaten Sukoharjo dengan Metode Kromatografi Gas. *Skripsi*. Yogyakarta: Universitas Sanata Dharma
- Riyanto. 2014. Validasi & Verifikasi Metode Uji: Sesuai dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian dan Kalibrasi. Yogyakarta: Deepublish. ISBN 978
- Suaniti, N., I. Asih, & N. Astuti. 2012. Deteksi Etanol Setelah Konsumsi Arak dalam Urin dengan Gas Chromatography. *Jurnal Kimia*, 6(2): 123-126
- Sudhaker, S. & R. Jain. 2016. Effect of Using Propanol as Internal Standard on Quantitative Determination of Ethanol in Different Biological Matrices by Head Space-Gas Chromatography-Flame Ionization Detector. *Madridge Journal of Analytical Sciences and Instrumentation*, 1(1): 1-3
- Sulihono, A., B. Tarihoran, & T.E. Agustina. 2012. Pengaruh Waktu, Temperatur, dan Jenis Pelarut terhadap Ekstraksi Pektin dari Kulit Jeruk Bali (Citrus Maxima). *Jurnal Teknik Kimia*, 18(4), 2-8
- Vazquez, C.L., M.H. Bollain, K. Berstsch, & I. Orriols. 2010. Fast Determination of Principal Volatile Compounds in Distilled Spirits. *Food Control*, 21: 1436-1441
- Wonorahardjo, S. 2016. Metode-Metode Pemisahan Kimia. Jakarta: PT Indeks ISBN :978-979-062-514-3