



Penentuan Nilai LoD dan LoQ pada Pengujian Metanol dalam Miras Oplosan Menggunakan *Gas Chromatography* dengan Variasi Metode

Ahmad Akhib Ainul Yaqin , F. Widhi Mahatmanti, Triastuti Sulistyanyingsih, dan Bowo Nurcahyo

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

Info Artikel

Diterima Juli 2019

Disetujui Agustus 2019

Dipublikasikan November 2019

Keywords:

metanol

miras oplosan

LoD

LoQ

GC-FID

Abstrak

Penentuan kadar metanol dalam minuman keras oplosan dapat dianalisis menggunakan *Gas Chromatography-Flame Ionization Detector* (GC-FID). Sebelum dianalisis, sampel minuman keras oplosan dapat dipreparasi menggunakan metode destilasi, ekstraksi cair-cair dan ekstraksi fase padat (SPE). Metode penelitian diawali dengan preparasi minuman keras oplosan menggunakan metode destilasi, ekstraksi cair-cair dan SPE kemudian dianalisis menggunakan GC-FID untuk menentukan nilai LoD dan LoQ masing-masing metode. Hasil penelitian menunjukkan bahwa linieritas kurva standar yang didapatkan sebesar 0,9996 dengan LoD dan LoQ berturut-turut 0,074 dan 0,247%. Perhitungan LoD metanol dalam sampel oplosan hasil dari ketiga metode destilasi, ekstraksi cair-cair, dan ekstraksi fase padat berturut-turut 0,048; -0,020; dan -0,018%. Perhitungan LoQ metanol dalam sampel oplosan hasil dari ketiga metode destilasi, ekstraksi cair-cair, dan ekstraksi fase padat berturut-turut 0,072; -0,024; dan -0,005%. Hasil tersebut menunjukkan bahwa LoD dan LoQ dari metode destilasi lebih baik dibandingkan metode ekstraksi cair-cair dan ekstraksi fase padat, sehingga metode destilasi lebih cocok digunakan untuk menentukan kadar metanol dalam miras oplosan menggunakan GC-FID

Abstract

Determination of methanol in alcoholic beverage can be analyzed by using *Gas Chromatography-Flame Ionization Detector* (GC-FID). Alcoholic beverage samples are first prepared with distillation method, liquid-liquid extraction, and solid phase extraction to remove impurities. This study aims to determine the most good preparation based on LoD and LoQ value. The standard curve linearity which was obtained in the amount of 0.9996 with LoD and LoQ respectively 0.0743 and 0.2477%. Calculation of LoD methanol in the beverage results from all three distillation methods, liquid-liquid extraction, and solid phase extraction were respectively 0.048, -0.020, and -0.018%. Calculation of LoQ methanol in the beverage results from all three distillation methods, liquid-liquid extraction, and solid phase extraction were respectively 0.072, -0.024, and -0.005%. Those results indicated that LoD and LoQ distillation method were better than liquid-liquid extraction and solid phase extraction methods. So it can be concluded that the distillation method is more suitable to determine the methanol levels in the alcoholic beverage using GC-FID.

© 2019 Universitas Negeri Semarang

✉ Alamat korespondensi:
Gedung D6 Lantai 2 Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229
E-mail: akhmadakhib@gmail.com

p-ISSN 2252-6951

e-ISSN 2502-6844

Pendahuluan

Minuman beralkohol atau dalam masyarakat biasa disebut minuman keras, akhir-akhir ini menjadi topik yang hangat diperbincangkan. Masyarakat di beberapa wilayah Indonesia banyak mengkonsumsi minuman beralkohol yang dicampur atau biasa disebut dengan miras oplosan. Minuman beralkohol yang sering dijumpai di Indonesia yaitu ciu, arak, tuak, dan lapen. Minuman keras tradisional tersebut sering dioplos dengan metanol maupun dengan obat herbal, sehingga tidak diketahui kadar yang ditambahkan dalam minuman tersebut (Hamidah & Yulianti, 2017). Minuman beralkohol tradisional lebih berbahaya dibandingkan dengan minuman beralkohol biasa. Bahan-bahan tersebut dicampurkan untuk mendapatkan efek alkohol yang lebih meningkat. Efek dari minuman beralkohol dapat ditentukan dengan jumlah kadar alkohol yang terdapat dalam darah (*Blood Alcohol Contain/BAC*) (Lestari, 2015).

Metanol adalah senyawa kimia dengan rumus kimia CH_3OH . Metanol relatif memiliki toksisitas rendah. Efek toksik muncul akibat hasil metabolisme metanol di hati yaitu asam format yang bersifat toksik. Metanol diubah menjadi formaldehid di hati oleh enzim alkohol dehidrogenase. Formaldehid dioksidasi oleh bantuan enzim formaldehid dehidrogenase menjadi asam format. Metabolisme asam format tergantung pada kadar tetrahidrofolat yang akan membentuk 10-formyl tetrahydrofolate yang dapat mengubah asam format menjadi karbon dioksida (CO_2) dan air (H_2O) (Shindyapina *et al.*, 2014).

Metanol sering digunakan sebagai campuran minuman oplosan. Harga yang relatif lebih murah membuat metanol lebih disukai produsen sebagai bahan campuran. Berdasarkan data laboratorium forensik cabang Semarang tahun 2016, beberapa kasus keracunan miras oplosan ternyata memiliki kadar metanol yang lebih tinggi dari etanol. Dalam dunia industri dan kimia, metanol biasa digunakan sebagai pelarut organik. Metanol merupakan jenis alkohol yang mempunyai struktur paling sederhana, tetapi paling toksik pada manusia (Mumpuni, 2015).

Untuk dapat menetapkan kadar metanol dengan akurat, perlu dilakukan penelitian mengenai metode preparasi yang tepat untuk sampel miras oplosan yang mengandung metanol. Selain itu, perlu diketahui juga nilai *limit of detection* (LoD) dan *limit of quantification* (LoQ) mengingat alat bukti sampel miras oplosan yang diterima biasanya sangat terbatas. Preparasi yang akan dilakukan ada tiga yaitu, ekstraksi cair-cair, ekstraksi fasa padat (*solid phase extraction*), dan destilasi serta dilanjutkan analisis dengan instrumen GC.

Metode

Alat yang digunakan dalam penelitian yaitu seperangkat alat gelas merek *pyrex*, pipet ukur 10 mL, pipet volume 1 mL, pipet ukur 1 mL, pipet volume 25 mL, pipet tetes, corong, spatula, seperangkat alat distilasi, tabung SPE NT3, alat vakum, ball pipet, rak tabung, syringe, termometer, instrumen *Gas Chromatography* (*Agilent Technologies 6890-N Network System*) dengan detektor ionisasi nyala (*Flame Ionization Detector*) dan kolom HP Innowax panjang 60 m; lebar 250 μm dengan fase diam polietilen glikol. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu sampel miras oplosan buatan, metanol, *n*-propanol, kloroform, florasil® dengan *grade pro analyst* buatan *Merck*, aquades, kertas saring whatman, vial plastik, dan vaselin.

Sampel diambil sebanyak 1 mL menggunakan pipet volume, kemudian ditambah 10 mL aquades, dimasukkan ke dalam labu alas bulat. Didistilasi menggunakan distilasi sederhana selama 15 menit, dengan suhu dijaga sekitar $\pm 97^\circ\text{C}$ (titik didih *n*-propanol). Distilat dimasukkan ke dalam vial plastik. Distilat dianalisis menggunakan GC-FID (Shudaker & Jain, 2016).

Sebanyak 5 mL sampel oplosan ditambahkan 5 mL kloroform, masing-masing larutan dituangkan ke dalam tabung, setelah itu dipisahkan menggunakan corong pisah, dan dituang ke dalam vial, lalu menganalisis menggunakan instrumen GC-FID *Agilent 6890 series* (Hernanz, 2008).

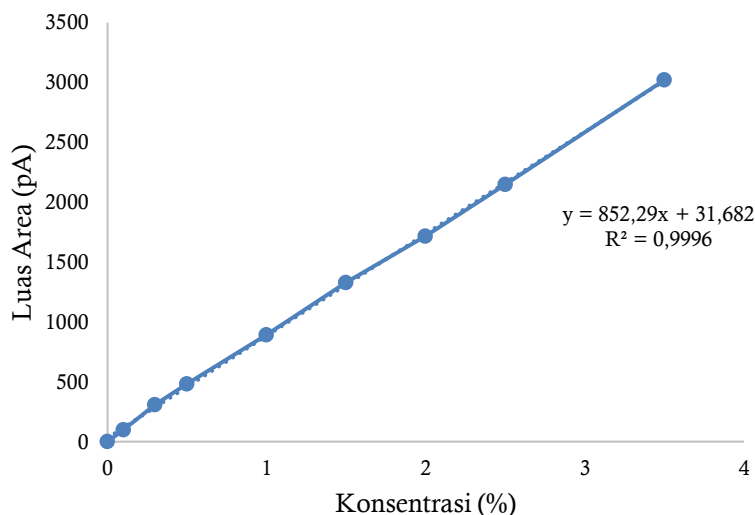
Digunakan tabung SPE NT3, bagian bawah dilapisi dengan kertas saring whatman, kemudian ditambah Florisil® sampai tanda batas tabung dan dilapisi kembali dengan kertas saring whatman. Pengkondisian dilakukan dengan penambahan pelarut kloroform, dengan ditambah pelarut kloroform sebanyak 2 mL sampai menetes. Tabung SPE NT3 dikondisikan selama 24 jam dalam keadaan tertutup. Sampel dimasukkan sebanyak 1 mL, dan dielusi dengan pelarut kloroform sebanyak 1 mL. Larutan analit hasil dari ekstraksi fase padat-cair dimasukkan ke dalam vial plastik. Larutan analit dianalisis menggunakan GC-FID (Hernanz *et al.*, 2008).

Optimasi terhadap kondisi gas chromatography dilakukan sebelum melakukan pengukuran kadar sampel berdasarkan prosedur yang telah dilakukan oleh Suaniti *et al.* (2012) yang telah dimodifikasi yaitu suhu injektor 250°C , suhu detektor 300°C dengan split rasio 1:50, suhu awal kolom 50°C ditahan selama dua menit pada suhu tersebut, ditingkatkan secara bertahap sebesar $10^\circ\text{C}/\text{menit}$ sampai suhu mencapai 200°C dan ditahan selama lima menit. Laju alir helium dari kolom yang terpilih adalah 1,2 mL/menit,

laju alir nitrogen 30 mL/menit, laju alir gas hidrogen 35 mL/menit, dan laju udara sebagai pengoksida 350 mL/menit. Sampel diinjeksikan secara urut sebanyak 1,0 μ L (Suaniti *et al.*, 2012).

Hasil dan Pembahasan

Linearitas menunjukkan suatu metode uji untuk mengetahui hubungan linier antara konsentrasi analit dengan respon detektor. Larutan standar yang telah dibuat dan dianalisis menggunakan *gas chromatography*, kemudian dibuat kurva kalibrasi dengan cara konsentrasi versus luas area (Gambar 1). Horwitz (2013), menjelaskan bahwa dalam suatu analisis harga koefisien korelasi ini sebanyak $r^2 > 0,99$. Pada penelitian ini persamaan regresi yang dihasilkan menggunakan *gas chromatography-flame ionization detector* yaitu $y=852,29x+31,682$ dengan nilai koefisien korelasi sebesar $r^2 = 0,9996$. Koefisien korelasi (r^2) tersebut sesuai dengan syarat keberterimaan oleh Miller & Miller (2005) yaitu harga koefisien korelasi sebanyak $r^2 > 0,99$. Hasil tersebut menunjukkan alat yang digunakan mempunyai respon yang baik terhadap sampel. Alat dapat memberikan hubungan yang linier antara luas area atau intensitas dengan konsentrasi analit yang diukur. Demikian dapat dikatakan persamaan regresi yang diperoleh dapat digunakan dalam menghitung konsentrasi sampel.



Gambar 1. *LoD*, *LoQ*, dan daerah kerja GC-FID

Tabel 1. Analisis data dari limit of detection (*LoD*) dan limit of quantitation (*LoQ*)

Konsentrasi (%)	Luas area	\hat{y}	$(y - \hat{y})$	$(y - \hat{y})^2$
0	0	31,682	-31,682	1003,749
0,1	99	116,911	-17,911	320,8039
0,3	310,9	287,369	23,531	553,708
0,5	484,4	457,827	26,573	706,1243
1	893,3	883,972	9,328	87,0116
1,5	1327,8	1310,117	17,683	312,6885
2	1718,7	1736,262	-17,562	308,4238
2,5	2146,9	2162,407	-15,507	240,467
3,5	3020,3	3014,697	5,603	31,3936
	Σ			3564,37
	SD			21,108
	% <i>LoD</i>			0,0743
	% <i>LoQ</i>			0,2477

Limit of Detection (LoD) yaitu jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi dan masih memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blangko. Apabila konsentrasi analit berada di bawah *LoD* maka sinyal yang ditangkap sepenuhnya adalah *noise*. *Limit of Detection (LoD)* adalah parameter uji batas (Hidayati, 2013). *Limit of Quantitation (LoQ)* yaitu konsentrasi terendah dari analit yang terkandung dalam sampel yang dapat dikuantifikasi.

Tabel 1. menunjukkan hasil analisis dengan GC-FID, *limit of detection (LoD)* alat yang didapatkan sebesar 0,0743%, ini berarti konsentrasi metanol yang dapat dideteksi oleh alat apabila konsentrasinya lebih besar dari *LoD*. Apabila konsentrasi analit kurang dari *LoD*, maka sinyal yang ditangkap sepenuhnya *noise*, sehingga sinyal yang didapat tidak dapat dipercaya. Besarnya *Limit of Quantitation (LoQ)* pada *gas chromatography* sebesar 0,2477%. *LoQ* menentukan batas rentang kerja yang harus dicapai dalam

pengukuran. Nilai *LoD* dan *LoQ* ini lebih kecil daripada penelitian yang dilakukan oleh Agustina (2018) yaitu *LoD* sebesar 2,14% dan *LoQ* sebesar 7,14% pada penentuan kadar etanol dan metanol dalam minuman beralkohol menggunakan GC-FID, ini berarti alat yang digunakan dalam penelitian ini memiliki tingkat kepekaan yang lebih tinggi.

Prinsip distilasi sederhana adalah pemisahan dua zat atau lebih berdasarkan perbedaan titik didih (Simanjuntak, 2009). Pada metode ini menggunakan pelarut aquades, kemudian didistilasi selama 15 menit dengan suhu dijaga 97°C (titik didih n-propanol) karena standar internal masuk dalam proses distilasi. Berdasarkan titik didihnya metanol keluar terlebih dahulu pada suhu $\pm 65^\circ\text{C}$ dan masuk ke dalam pipa pada kondensor dan terjadi proses pendinginan, kemudian turun menjadi tetesan yang disebut distilat (Simanjuntak, 2009) Data hasil dari *LoD* dan *LoQ* metode destilasi disajikan pada tabel 2:

Tabel 2. *LoD* dan *LoQ* metode destilasi

Konsentrasi (%)	Luas area	Bx	A	Terhitung (%) x_i	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$
0,08	65,6	852,29	31,682	0,040	0,00217	$4,711 \times 10^{-6}$
	61,3	852,29	31,682	0,035	-0,00287	$8,263 \times 10^{-6}$
	68	852,29	31,682	0,043	0,00498	$2,486 \times 10^{-5}$
	63,9	852,29	31,682	0,038	0,00017	$3,097 \times 10^{-8}$
	65,9	852,29	31,682	0,040	0,00252	$6,363 \times 10^{-6}$
	61,1	852,29	31,682	0,035	-0,00310	$9,667 \times 10^{-6}$
	63	852,29	31,682	0,037	-0,00088	$7,743 \times 10^{-7}$
	64,3	852,29	31,682	0,038	0,00064	$4,164 \times 10^{-7}$
	58	852,29	31,682	0,031	-0,00674	$4,551 \times 10^{-5}$
	66,4	852,29	31,682	0,041	0,00310	$9,667 \times 10^{-6}$
Rata-rata (\bar{x})				0,038		
Total						0,000110
SD						0,003500
<i>LoD</i> (%)						0,048126
<i>LoQ</i> (%)						0,0726299

Dari konsentrasi tersebut dapat ditentukan nilai standar deviasi = 0,003500 menggunakan persamaan $LoD = 3SD + \bar{x}$ didapatkan *LoD* sebesar 0,048126% dan persamaan $LoQ = 10 SD + \bar{x}$, didapatkan nilai *LoQ* sebesar 0,07262%.

Prinsip ekstraksi cair-cair yaitu satu komponen bahan atau lebih dari suatu campuran dipisahkan dengan bantuan pelarut berdasarkan "like dissolve like". Ekstraksi cair-cair ini bertujuan untuk memisahkan analit dari komponen pengotor atau impuritis dalam sampel. Metode ekstraksi ini menggunakan pelarut kloroform yang sudah terbebas dari metanol (Polri, 2017). Penggunaan kloroform sebagai pelarut karena kloroform termasuk ke dalam pelarut organik yang memiliki massa jenisnya lebih besar daripada air (Pizarro *et al.*, 2011) dan kloroform memiliki interaksi momen dipol sebesar 1,259 D (pada suhu 25 °C) termasuk kedalam pelarut semipolar (Poole *et al.*, 2010). Ekstraksi cair-cair ini dilakukan dengan menggoyang labu pisah selama 10 menit. Nilai *LoD* dan *LoQ* dari metode ekstraksi cair-cair tersaji pada Tabel 3.

Pada ekstraksi fasa cair ini, larutan kloroform digunakan untuk mengekstrak metanol dari miras oplosan. Pada akhir proses ekstraksi fasa cair akan terbentuk dua lapisan dimana lapisan bawah yang merupakan destilat. Untuk mengetahui nilai *LoD* dan *LoQ* destilat dianalisis dengan pengulangan sepuluh kali seperti yang tertera pada Tabel 3. Berdasarkan hasil perhitungan didapatkan nilai *LoD* Ekstraksi fasa cair = -0,01991% dan *LoQ* = -0,02437%.

Pada ekstraksi fase padat ini menggunakan adsorben berupa florisil dikarenakan memiliki kemampuan adsorpsi yang bagus berdasarkan interaksi semipolar, memiliki ukuran partikel yang cukup kecil 150-250 μm sehingga dapat menjerap larutan analit. Proses ekstraksi ini dilakukan dengan melakukan pengkondisian florisil terlebih dahulu selama 24 jam dengan menggunakan kloroform yang berfungsi untuk mengaktifkan florisil. Analit yang terdapat dalam sampel dapat berinteraksi dengan florisil. Sampel dimasukkan ke dalam florisil yang telah dikondisikan. Larutan analit akan berpindah dari larutan sampel dan terkonsentrasi pada lapisan florisil. Larutan analit akan berpindah dari adsorben dengan penambahan pelarut pengelusi yaitu menggunakan kloroform dan impuritis tetap berada di lapisan adsorben (Lukic *et al.*, 2006). Hasil analisis *LoD* dan *LoQ* dari metode ekstraksi fasa padat tersaji pada Tabel 4.

Tabel 3. LoD dan LoQ metode ekstraksi cair-cair

Konsentrasi (%)	Luas area	Bx	A	Terhitung (%) x_i	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$
0,1	10,4	852,29	31,682	-0,0249	-0,000375	1,409x10 ⁻⁷
	11,3	852,29	31,682	-0,0239	-0,000680	4,631x10 ⁻⁷
	10,1	852,29	31,682	-0,0253	-0,000727	5,291x10 ⁻⁷
	9,9	852,29	31,682	-0,0255	-0,000962	9,256x10 ⁻⁷
	10,8	852,29	31,682	-0,0245	0,09386	8,810x10 ⁻⁹
	9,9	852,29	31,682	-0,0255	-0,000962	9,256x10 ⁻⁷
	9,5	852,29	31,682	-0,0260	-0,000143	2,049x10 ⁻⁶
	14,2	852,29	31,682	-0,0205	0,0040831	1,667x10 ⁻⁵
	10,4	852,29	31,682	-0,0249	-0,000375	1,406x10 ⁻⁷
	10,7	852,29	31,682	-0,0246	-0,00235	5,506x10 ⁻¹⁰
Rata-rata (\bar{x})				-0,0245		
Total						2,1856 x10 ⁻⁵
SD						0,001558
LoD (%)						-0,019919
LoQ (%)						-0,024376

Tabel 4. LoD dan LoQ metode ekstraksi fasa padat

Konsentrasi (%)	Luas area	Bx	A	Terhitung (%) x_i	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$
0,1	11,7	852,29	31,682	-0,0234	-0,000375	1,409x10 ⁻⁷
	10,5	852,29	31,682	-0,0248	-0,000680	4,631x10 ⁻⁷
	19,4	852,29	31,682	-0,0261	-0,000727	5,291x10 ⁻⁷
	11,3	852,29	31,682	-0,0239	-0,000962	9,256x10 ⁻⁷
	15,1	852,29	31,682	-0,0194	0,093860	8,810x10 ⁻⁹
	10,2	852,29	31,682	-0,0252	-0,000962	9,256x10 ⁻⁷
	11,9	852,29	31,682	-0,0232	-0,000143	2,049x10 ⁻⁶
	12,7	852,29	31,682	-0,0222	0,004083	1,667x10 ⁻⁵
	11,4	852,29	31,682	-0,0237	-0,000375	1,409x10 ⁻⁷
	11,7	852,29	31,682	-0,0234	-0,002350	5,506x10 ⁻¹⁰
Rata-rata (\bar{x})				-0,0235		
Total						2,988 x10 ⁻⁵
SD						0,0018522
LoD (%)						-0,018107
LoQ (%)						-0,005351

Nilai LoD dan LoQ preparasi ekstraksi fasa padat untuk metanol berturut turut adalah -0,01810734 % dan -0,00535149 %. Nilai negatif tersebut terjadi akibat proses ekstraksi fasa padat tidak berjalan sempurna.

LoD adalah batas minimal suatu untuk bisa dikenali. Sementara LoQ adalah batas minimal suatu agar dapat dihitung atau terkuantifikasi. Tabel. 5, menyajikan perbandingan nilai LoD dan LoQ dari masing-masing metode.

Tabel 5. Perbandingan nilai LoD dan LoQ

Metode	LoD (%)	LoQ (%)
Destilasi	0,048126	0,072629
Ekstraksi cair-cair	-0,019919	-0,024376
Ekstraksi fasa padat	-0,018107	-0,005351

Menurut Lestari, (2015) destilasi adalah preparasi yang baik digunakan untuk memisahkan alkohol dengan zat impuritis. Selain itu metanol dapat dipisahkan menggunakan sistem destilasi dengan tingkat keakuratan yang cukup tinggi. Apabila destilasi dibandingkan dengan ekstraksi, maka untuk analisis alkohol sangat dianjurkan menggunakan metode sistem destilasi.

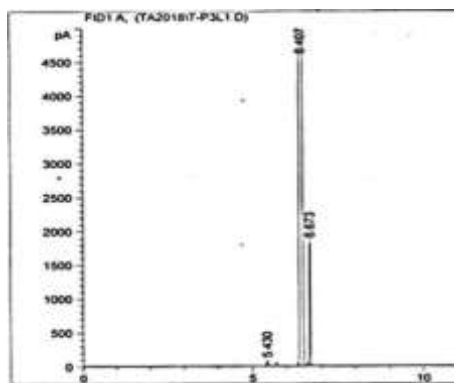
Penggunaan metode destilasi untuk preparasi alkohol memang lebih baik daripada metode ekstraksi cair-cair maupun SPE. Metode destilasi sudah banyak digunakan oleh penelitian sebelumnya untuk analisis bermacam-macam jenis alkohol pada berbagai jenis impuritis. Seperti pada penelitian Sudhaker & Rajeev (2016), menggunakan metode destilasi dengan standar internal n-propanol untuk menganalisis alkohol etanol pada dua macam impuritis yaitu urin dan darah. Urin adalah zat hasil metabolisme tubuh sementara darah adalah zat yang masih kompleks dan utuh. Darah dan urin adalah impuritis yang

berbeda kandungan zatnya, tetapi dengan metode destilasi, metanol dan etanol yang berada dalam impuritis darah dan urin dapat dianalisis sama baiknya.

Demikian dapat ditarik kesimpulan bahwa metode yang paling optimum untuk digunakan dalam menentukan kadar metanol dalam darah menggunakan *gas chromatography* adalah metode destilasi berdasarkan uji presisi dan uji akurasi. Metode destilasi yang dilakukan dalam penelitian ini menggunakan destilasi tertutup, sehingga kecil kemungkinan sampel akan menguap pada saat proses destilasi. Bekatorou (2016) mengatakan minuman beralkohol yang didestilasi dapat meningkatkan kandungan metanol dari minuman beralkohol, karena destilasi berpotensi memusatkan kandungan metanol dalam distilat, destilasi juga sangat penting untuk menentukan kualitas minuman alkohol, terutama dalam produk alkohol yang tidak dilaporkan dan dipalsukan.

Pemisahan dengan metode Gas Chromatography (GC) berdasarkan pada perbedaan koefisien partisi dari senyawa yang diuapkan antara fase cair dan fase gas yang dilewatkan dalam kolom dengan bantuan gas pembawa

Masing-masing hasil dari preparasi sampel dianalisis dengan kondisi GC-FID. Kondisi analisis yang dipergunakan yaitu laju alir gas helium 40 mL/menit, laju alir dari kolom yang terpilih adalah 0,7 mL/menit., laju alir nitrogen 50 mL/menit, dan laju udara pengoksida 450 mL/menit. Suhu injektor 250 °C, suhu detektor 300°C. Suhu injektor < suhu kolom < suhu detektor. Suhu injektor harus cukup tinggi untuk menguapkan analit dengan cepat sehingga tidak menghilangkan keefisienan yang disebabkan oleh cara penyuntikan. Sebaliknya, suhu injektor harus cukup rendah untuk mencegah peruraian akibat panas. Suhu kolom harus cukup tinggi dengan suhu injektor agar analisis dapat diselesaikan dalam waktu yang cukup layak dan pemisahan yang dikehendaki tercapai. Suhu detektor minimal harus 125°C agar cuplikan tidak mengembun. Adanya pelebaran peak dan menghilangnya peak komponen merupakan ciri khas pengembunan.



Gambar 2. Kromatogram GC-FID methanol, *n*-propanol, dan kloroform hasil ekstraksi fase padat

Sampel yang diinjeksikan menggunakan split rasio 1:50. Split injeksi dipilih karena sampel yang disuntikkan pada kolom kapiler terlalu kecil (*trace analysis*) yaitu 1,0 μ L sehingga dilakukan suatu cara untuk mengecilkan ukuran sampel setelah penyuntikan dengan teknik split. Sampel dimasukkan ke dalam aliran gas pembawa. Setelah melewati gas pembawa, 1 aliran akan masuk ke kolom dan aliran lainnya akan dibuang. Gas pembawa yang digunakan gas helium. Gas helium memenuhi syarat sebagai gas pembawa karena tidak reaktif dan murni. Selain itu, gas helium memberikan efisiensi kromatografi yang lebih baik (mengurangi pelebaran pita).

Hasil kromatogram GC-FID menunjukkan bahwa metanol muncul pada waktu retensi $\pm 5,422$ tidak sama seperti penelitian yang dilakukan oleh Shudaker & Jain (2016) yaitu *n*-propanol muncul pada waktu retensi 2,452 menit dan waktu retensi etanol 1,992. Berdasarkan titik didih metanol yaitu 64,5 °C, metanol akan muncul pada tR 3,4. Waktu analisis menjadi hampir dua kali lipat dikarenakan panjang kolom yang digunakan diperbesar dari 30 m menjadi 60 m. Kloroform dan *n*-propanol akan muncul masing-masing pada waktu retensi $\pm 6,391$ dan $\pm 6,657$.

Simpulan

Preparasi destilasi untuk analisis metanol memiliki nilai LoD = 0,048126% dan LoQ = 0,07262%. Untuk preparasi ekstraksi fasa cair LoD = -0,01991% dan LoQ = -0,02437%. Semetara untuk ekstraksi fasa padat LoD = -0,01810% dan LoQ = -0,005351 %. Berdasarkan nilai LoD dan LoQ, maka preparasi yang terbaik untuk analisis metanol dalam miras oplosan adalah destilasi.

Daftar Pustaka

- Hamidah, M. & Yulianti, K.I. 2017. Temuan Post Mortem Akibat Keracunan Metanol. *E-Jurnal Medika*, 6(7): 1-7
- Handayani, H.N. & Lestari., N. 2012. Isolasi Metamfetamina di dalam Urin dengan Menggunakan *Solid Phase Extraction* (SPE). Bandung: Politeknik Negeri Bandung
- Hernanz, D. 2008. Comparison of the Effectiveness of Solid-Phase and Ultrasound Mediated Liquid-Liquid Extractions to Determine the Volatile Compounds of Wine. *Talanta*, 76(9): 929-935
- Horwitz, W. 2013. *AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanical*. AOAC Guidelines
- Lestari, I. 2015. Pengaruh Penambahan Susu, Madu, Minuman Bersoda dan Minuman Energi terhadap Kadar Alkohol pada Minuman Keras. *Jurnal Kesehatan Prima*, IX(1): 1383-1390
- Lopez, R., Azna, M., Aznar, M. & Ferreira, V. 2002. Determination of Minor and Trace Volatile Compounds in Wine by Solid-Phase Extraction and Gas Chromatography with Mass Spectrometric Detection. *Journal of Chromatography A*, 966: 167-177
- Martineli, M. 2015. *Analysis of Volatile Compounds In 'Fuyu' Persimmon: Comparison of Extraction Techniques by GC-QMS*. International Symposium on Advances in Extraction Technologie
- Organic Compounds In Biological Samples by HS-GC/FID: Application in Practical Cases. *Forensic Science International*, 234: 137-143
- Mumpuni, R.Y. 2015. *Tata Laksana Keracunan Minuman Keras Oplosan (Metanol dan Ethylene Glycol) dengan Fomepizole, Etanol, dan Hemodialisis*. Universitas Brawijaya
- Muna, E.D.M., Bizarri, C.H.B. & Maciel, R.M. 2015. Method Validation for Methanol Quantification Present in Working Places. *Journal of Physics: Conference Series*, 575: 1-8
- Polri. 2017. *Instruksi Kerja Laboratorium Forensik Cabang Semarang*. Semarang: Laboratorium Forensik Cabang Semarang
- Pontes, H., Pinhol, P.G.D. & Casal, S. 2009. GC Determination of Acetone, Acetaldehyde, Ethanol, and Methanol in Biological Matrices and Cell Culture. *Journal of Chromatographic Science*, 47(1)
- Shindyapina & Petrunia, K.S. 2014. Dietary Methanol Regulates Human Gene Activity. *Journal Plos One*, XI(7): 1-6
- Suaniti, Astiti, A. & Widya, A. 2012. Deteksi Etanol Setelah Konsumsi Arak dalam Urin dengan Gas Chromatography. *Jurnal Kimia*, 6(2): 123-124
- Sudhaker, S. & Rajeev, J. 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 Jurnal Analsciinstrum*, 1(1): 1-3