

**ANALISIS LOGAM MERKURI DAN ARSEN DALAM KRIM PEMUTIH
KULIT SECARA *MICROWAVE PLASMA ATOMIC EMISSION
SPECTROSCOPY (MP-AES)***

(Tesis)

Oleh

Iis Holilah



**PROGRAM PASCASARJANA MAGISTER KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2016**

ABSTRAK

ANALISIS LOGAM MERKURI DAN ARSEN DALAM KRIM PEMUTIH KULIT SECARA *MICROWAVE PLASMA ATOMIC EMISSION* *SPECTROSCOPY* (MP-AES)

Oleh

Iis Holilah

Merkuri dan arsen merupakan logam berbahaya yang dapat terkandung dalam produk kosmetik sediaan krim pemutih kulit. Merkuri dapat membuat kulit putih dalam waktu relatif singkat, akan tetapi zat ini dapat terakumulasi dalam tubuh terutama pada ginjal, hati dan otak, sehingga memberikan efek negatif bagi kesehatan. Arsen keberadaannya dalam kosmetik sebagai logam cemaran yang berasal dari bahan baku produk. Metode analisis secara *Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy* (MP-AES) dikembangkan untuk analisis logam-logam karena memiliki keunggulan yaitu biaya operasional yang murah dan lebih aman dalam penggunaannya jika dibandingkan AAS maupun ICP-MS. Penelitian ini bertujuan mengembangkan metode analisis yang dioptimasi dan divalidasi untuk penentuan merkuri (Hg) dan arsen (As) dalam kosmetik krim pemutih kulit yang beredar di Bandar Lampung secara MP-AES. Optimasi metode analisis dilakukan terhadap *pump rate*, *viewing position*, konsentrasi reduktan, dan stabilitas larutan, sedangkan pada metode analisis arsen optimasi termasuk volume penambahan larutan KI dan HCl. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode yang dikembangkan mempunyai presisi dengan RSD 2,67 % untuk merkuri dan 2,42% untuk arsen. Nilai perolehan kembali metode sebesar 92,78% untuk merkuri dan 94,75% untuk arsen. Linearitas dengan nilai $r = 0,993$ untuk merkuri dan $0,999$ untuk arsen, LoD metode analisis sebesar 15,01 ppb untuk merkuri dan 25,24 ppb untuk arsen. Nilai LoQ sebesar 50,02 ppb untuk merkuri dan 84,14 ppb untuk arsen. Hasil uji sampel kosmetik krim pemutih kulit diketahui bahwa 8 dari 16 sampel menunjukkan kadar merkuri pada rentang 422,61 - 44960,79 ppm sedangkan 8 sampel lainnya tidak terdeteksi adanya merkuri. Hasil uji arsen menunjukkan 16 sampel yang dianalisis tidak terdeteksi adanya arsen.

Kata Kunci: MP-AES, merkuri, arsen, validasi metode analisis, krim pemutih kulit.

ABSTRACT

ANALYSIS OF MERCURY AND ARSENIC ELEMENT IN SKIN WHITENING CREAM USING MICROWAVE PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY (MP-AES)

By

Iis Holilah

Mercury and arsenic are poisonous elements that could be contained in cosmetic skin whitening cream. Mercury used for skin whitening is short-term, but this element can be accumulated in the human body especially in kidney, heart and brain, thus giving a negative effect for health. On the other hand, arsenic in cosmetics is present as an impurity from its basic material product. The analysis method of Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy (MP-AES) was developed for the analysis of mercury and arsenic metals. Moreover, the operational aspects of this research were low cost and safer in use than both AAS and ICP-MS. The aim of this research was to develop an analysis method to determine mercury (Hg) and arsenic (As) in cosmetic skin whitening cream at Bandar Lampung market using MP-AES. The optimization of this analysis method was done on pump speed, viewing position, reductant concentration, and solution stability. Furthermore, the optimization of the analysis method for arsenic included variation of KI and HCl solution addition volume. The results showed that the developed method has a precision of 2.67 % in RSD for mercury and 2.42 % for arsenic, the recovery test was 92.78% for mercury and 94.75% for arsenic, the linearity with $r = 0.993$ for mercury and 0.999 for arsenic, LoD of the analysis method was 15.01 ppb for mercury and 25.24 ppb for arsenic and LoQ was 50.02 ppb and 84.14 ppb for mercury and arsenic respectively. The testing results of skin whitening cosmetic samples showed that 8 of 16 samples have mercury concentration between 422.61 and 44,960.79 ppm, and mercury was not detected in any of the other 8 samples. Otherwise, no samples contain arsenic.

Keyword: MP-AES, mercury, arsenic, validation of analysis method, skin whitening cream.

**ANALISIS LOGAM MERKURI DAN ARSEN DALAM KRIM PEMUTIH
KULIT SECARA *MICROWAVE PLASMA ATOMIC EMISSION
SPECTROSCOPY (MP-AES)***

Oleh

Iis Holilah

Tesis

**Sebagai Salah Satu Syarat untuk Memperoleh Gelar
MAGISTER SAINS**

Pada

**Program Pascasarjana Magister Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Lampung**



**PROGRAM PASCASARJANA MAGISTER KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2016**

Judul Tesis : **ANALISIS LOGAM MERKURI DAN ARSEN DALAM
KRIM PEMUTH KULIT SECARA MICROWAVE PLASMA
ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY (MP-AES)**

Nama Mahasiswa : **Lis Hofifah**

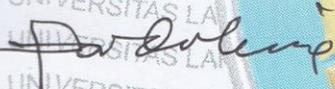
No. Pokok Mahasiswa : **1427011006**

Program Studi : **Magister Kimia**

Fakultas : **Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam**

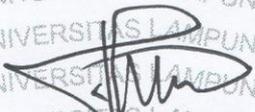
MENYETUJUI

1. Komisi Pembimbing


Dr. Hardoko Insan Qudus, M.S.
NIP 196102031987031002


Prof. Sutopo Hadi, M.Sc., Ph.D.
NIP 197104151995121001

**2. Ketua Program Studi Magister Kimia
EMIPA Universitas Lampung**

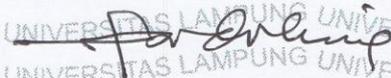

Prof. Sutopo Hadi, M.Sc., Ph.D.
NIP 197104151995121001

MENGESAHKAN

1. Tim Penguji

Ketua

: **Dr. Hardoko Insan Qudus, M.S.**



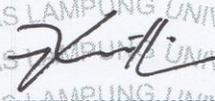
Sekretaris

: **Prof. Sutopo Hadi, M.Sc., Ph.D.**



Anggota

: **Dr. Rinawati, M.Si.**



2. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam



Prof. Warsito, S.Si., D.E.A., Ph.D.

NIP. 19710212199512 1 001



3. Direktur Program Pascasarjana



Prof. Dr. Sudjarwo, M.S.

NIP. 19530528198103 1 002

Tanggal Lulus Ujian Tesis : **21 Juli 2016**

PERNYATAAN

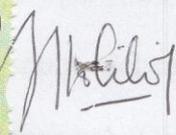
Dengan ini saya menyatakan dengan sebenarnya bahwa:

1. Tesis dengan judul “Analisis Logam Merkuri dan Arsen dalam Krim Pemutih Kulit secara *Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy* (MP-AES)” adalah karya saya sendiri dan saya tidak melakukan penjiplakan atas karya penulis lain dengan cara yang tidak sesuai dengan tata etika ilmiah yang berlaku dalam masyarakat akademik atau yang disebut plagiatisme.
2. Hak intelektual atas karya ilmiah ini diserahkan kepada Universitas Lampung.

Atas pernyataan ini, apabila dikemudian hari ternyata ditemukan adanya ketidakbenaran, saya bersedia menanggung akibat dan sanksi yang diberikan kepada saya; saya bersedia dan sanggup dituntut sesuai dengan hukum yang berlaku.

Bandar Lampung, Juli 2016
Pembuat Pernyataan




Iis Holilah
NPM 1427011006

RIWAYAT HIDUP

Penulis lahir bertempat di Garut Jawa Barat pada tanggal 15 Desember 1976 dan diberi nama Iis Holilah, sebagai anak ke dua dari enam bersaudara dari pasangan Drs. H. Erom Djuhandar, M.Si. dan Hj. Imas Humaesah. Pada tahun 2003 penulis menikah dengan Purwadi, S.Si., M.Si. dan saat ini telah dikaruniai 3 orang anak yaitu Nadiya Nurfaiza Hasanah, Abdillah Aidhan Mahmudi, dan Aisyah Zahwa Kamila.

Menyelesaikan pendidikan di SDN 1 Perumnas Way Halim (1988), SMPN 2 Tanjungkarang (1991), SMAN 2 Tanjungkarang (1994), kemudian penulis melanjutkan pendidikan program Sarjana pada Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung pada tahun 1994 sampai 1999. Didasari kecintaannya terhadap ilmu kimia dan untuk meningkatkan kompetensi, penulis melanjutkan pendidikan pada Program Studi Magister Kimia Universitas Lampung pada tahun 2014.

Pengalaman mengajar dimulai sebagai Guru Kimia SMA Al-Azhar 3 Bandar Lampung tahun 1999 - 2003, selanjutnya pada tahun 2003 – 2007 di SMKN 2 Bandar Lampung dalam program Guru Bantu, dan sebagai Guru PNS pada tahun 2007 di SMAN 14 Bandar Lampung hingga sekarang. Selama menjadi guru penulis pernah menjadi juara 1 Olimpiade Sains Nasional (OSN) guru tingkat Kota Bandar Lampung pada tahun 2013 dan juara 3 pada tahun 2015.

Dengan rendah hati teriring doa aku persembahkan karya kecilku ini untuk Mamah dan Bapak. Walau pun tidak dapat menebus setetes air susu dan setitik air mata, namun izinkan anakmu ini berterimakasih dan membuat kalian bangga.

*Teruntuk: Purwadi, S.Si., M.Si. pendamping setiaku,
dan permata hatiku: Nadiya Nurfaiza Hasanah, Abdillah
Aidhan Mahmudi, dan Aisya Zahwa Kamila*

SANWACANA

Segala Puji bagi Allah, Rabb semesta alam atas nikmat-Nya yang tak terhingga dan kasih sayang-Nya yang tak terbilang, penulis dapat menyelesaikan tesis yang berjudul **Analisis Logam Merkuri dan Arsen dalam Krim Pemutih Kulit secara *Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy* (MP-AES)**. Shalawat teriring salam semoga tersampaikan kepada Rasulullah Muhammad SAW beserta keluarga dan sahabat serta umatnya.

Dengan selesainya tesis ini, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dr. Hardoko Insan Qudus, M.S. selaku Pembimbing I dan Pembimbing Akademik, atas dedikasinya selama penulis menempuh pendidikan S2, serta untuk semua keikhlasan, bimbingan, dan nasihat yang diberikan hingga penelitian dan tesis ini dapat terselesaikan.
2. Prof. Sutopo Hadi, M.Sc., Ph.D. selaku Pembimbing II dan Ketua Program Studi Magister Kimia FMIPA atas bimbingan dan motivasinya kepada penulis hingga penelitian dan tesis ini dapat terselesaikan.
3. Dr. Rinawati, M.Si. selaku Pembahas atas masukan, bimbingan, dan kesabaran beliau sehingga tesis ini dapat terselesaikan.
4. Prof. Warsito, S.Si., D.E.A., Ph.D. selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, universitas Lampung.

5. Dr. Eng. Suropto Dwi Yuwono selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, universitas Lampung.
6. Kepala Balai Besar POM di Bandar Lampung yang telah memberikan fasilitas dan kesempatan kepada penulis untuk menyelesaikan penelitian di laboratorium.
7. Bapak dan Ibu Dosen Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung atas seluruh dedikasi dan ilmu yang diberikan selama penulis menempuh perkuliahan.
8. Suami dan anak-anak tersayang atas bimbingan, motivasi, doa, ketulusan dan keikhlasannya sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis ini.
9. Keluarga tersayang: Ibu Imas Humaesah, Ibu Kanem, Bapak Sumono, Aa Agus, Yeti, De Susi, Taqin, Dian dan Maman atas dukungan dan doanya untuk penulis.
10. Teman-teman seperjuangan di Magister Kimia: Romiyati, Yuli Anita, Hapin Afriani, Tini Silvia, Endah Wahyuningsih, Puteri Amalia, Rahmawati, Hernawan, Hiasinta, Basuki, Ratu, Emma, dan Eka.
11. Teman-teman di Laboratorium Balai Besar POM di Bandar Lampung: Leni Desfita, Midarwati, Sofia Masroh, Umi Rukoyah, Merinda Setyowati, Novia, Mely Octaria, dan Yulia Rahmawati atas segala bantuannya.
12. Mbak Nora dan Pak Gani atas bantuan yang diberikan kepada penulis.
13. Almamater tercinta, Universitas Lampung.

Karena tidak ada gading yang tak retak, penulis menyadari bahwa dalam penulisan tesis ini masih terdapat kekurangan dan kesalahan. Semoga tulisan ini bermanfaat dan menjadi sumbangan kecil untuk peningkatan dan pengembangan ilmu pengetahuan khususnya ilmu kimia.

Bandar Lampung, Juli 2016

Penulis,

Iis Holilah

DAFTAR ISI

	Halaman
SANWACANA	i
DAFTAR ISI	iv
DAFTAR TABEL	vi
DAFTAR GAMBAR.....	viii
I. PENDAHULUAN.....	1
A. Latar Belakang dan Masalah.....	1
B. Tujuan Penelitian	5
C. Manfaat Penelitian	6
II. TINJAUAN PUSTAKA	7
A. Merkuri	7
1. Kimiawi Merkuri.....	7
2. Toksikologi Merkuri	8
B. Arsen.....	10
1. Kimiawi Arsen.....	10
2. Toksikologi Arsen.....	10
C. Kulit	12
D. Kosmetika Pemutih Kulit.....	13
E. MP-AES (<i>Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i>)	15
F. Destruksi Matriks Organik	20
1. Destruksi Basah.....	20
2. Destruksi <i>Microwave</i>	21
3. Destruksi Kering.....	23
G. Validasi Metode Analisis	23
1. Kecermatan (Akurasi).....	24
2. Keseksamaan (Presisi).....	25
3. Selektivitas (Spesifitas).....	26
4. Linieritas.....	26
5. Batas Deteksi dan Batas Kuantifikasi.....	27
III. METODOLOGI PENELITIAN	28

A. Waktu dan Tempat Penelitian	28
B. Alat dan Bahan.....	28
C. Prosedur Penelitian	29
1. Pengambilan Sampel.....	29
2. Penyiapan Perekasi	30
D. Cara Kerja.....	31
1. Optimasi Pengukuran Merkuri.....	31
2. Optimasi Pengukuran Arsen.....	33
3. Prosedur Preparasi Sampel.....	35
4. Validasi Metode Analisis.....	36
5. Penentuan Batas Deteksi (LOD) dan Batas Kuantitasi (LOQ).....	37
6. Penentuan Kadar Merkuri dan Arsen pada Sampel yang Beredar di Pasaran.....	38
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	
A. Hasil Sampling.....	39
B. Optimasi, Validasi Metode Analisis dan Penentuan Merkuri.....	40
1. Optimasi Metode Analisis Merkuri.....	40
2. Validasi Metode Analisis Merkuri.....	44
3. Pengukuran Merkuri pada Sampel.....	47
C. Optimasi, Validasi Metode Analisis dan Penentuan Arsen pada Sampel.....	49
1. Optimasi Metode Analisis Arsen.....	49
2. Validasi Metode Analisis Arsen.....	55
3. Penentuan Arsen dalam Sampel.....	57
V. KESIMPULAN DAN SARAN.....	59
A. Kesimpulan	59
1. Optimasi dan Validasi Metode Analisis Merkuri.....	59
2. Optimasi dan Validasi Metode dan Analisis Arsen.....	60
3. Hasil Analisis Merkuri dan Arsen pada Sampel.....	60
B. Saran.....	61
DAFTAR PUSTAKA.....	62
LAMPIRAN.....	66

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1	Senyawa-senyawa Asam Kuat pada Destruksi secara Microwave 21
2	Perbandingan Metode Destruksi..... 22
3	Persyaratan Presisi dan Recovery..... 25
4	Kondisi Awal Pengaturan MP-AES untuk Pengukuran Merkuri..... 32
5	Kondisi Awal Pengaturan MP-AES pada Uji Arsen..... 33
6	Kondisi Perlakuan Sampel dalam Microwave Digestion..... 35
7	Hasil Uji Presisi Metode Analisis Merkuri 44
8	Uji Akurasi Metode Analisis Merkuri 45
9	Hasil Uji Penentuan Merkuri dalam Sampel Krim Pemutih..... 48
10	Hasil Uji Recovery dan Presisi Metode Analisis Arsen..... 55
11	Hasil Pengukuran Kadar Arsen dalam Sampel..... 57
12	Data Sampel dan Hasil Pemerian..... 66
13	Perhitungan Uji Linieritas, LoD dan LoQ Merkuri..... 73
14	Perhitungan LoD Alat pada Penentuan Kadar Merkuri..... 75
15	Perhitungan Uji Linieritas LoD dan LoQ Arsen..... 77
16	Perhitungan LoD Alat pada Penentuan Kadar Arsen..... 79

17	Perhitungan Penentuan Kadar Merkuri dalam Sampel Tahap 1.....	81
18	Perhitungan Penentuan Kadar Merkuri dalam Sampel Tahap 2.....	82
19	Perhitungan Penentuan Kadar Arsen dalam Sampel.....	84

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Penampang kulit (Baroni <i>et al.</i> , 2012).....	13
2. Skema melanogenesis (Lin <i>et al.</i> , 2008).....	14
3. Prinsip kerja MP-AES (Agilent, 2014).....	15
4. Proses nebulisasi pada MP-AES (Agilent, 2014).....	16
5. <i>Spray chamber</i> tempat proses desolvasi dan volatilisasi analit (Agilent, 2014).....	17
6. <i>Torch</i> tempat terbentuknya plasma pada proses atomisasi (Agilent, 2014)	17
7. Diagram optik pada MP-AES Agilent 4100.....	18
8. Penampang cara instalasi MSIS (Xi <i>et al.</i> , 2015).....	19
9. Perangkat MP-AES Agilent MP-1400	29
10. Pengaruh variasi pump speed terhadap intensitas merkuri.....	41
11. Optimasi konsentrasi NaBH ₄ terhadap intensitas merkuri.....	42
12. Spektrum emisi merkuri yang digunakan untuk pengukuran.....	43
13. Uji stabilitas larutan merkuri.....	44
14. Kurva hasil uji linearitas metode analisis merkuri.....	46
15. Kurva kalibrasi merkuri pada konsentrasi rendah.....	47

16.	Pengaruh pump speed terhadap intensitas arsen.....	50
17.	Pengaruh penambahan KI 20% terhadap intensitas arsen.....	51
18.	Pengaruh penambahan larutan HCl 18,5% terhadap intensitas arsen.....	51
19.	Optimasi Penambahan volume HCl 18,5% terhadap intensitas arsen.....	52
20.	Optimasi konsentrasi NaBH ₄ terhadap intensitas arsen.....	53
21.	Spektrum emisi arsen yang digunakan untuk pengukuran.....	54
22.	Uji stabilitas larutan arsen	54
23.	Uji linearitas arsen.....	56
24.	Kurva linearitas untuk mencari LoD dan LoQ alat.....	56

I. PENDAHULUAN

A. Latar Belakang dan Masalah

Kosmetika merupakan bahan atau sediaan yang dimaksudkan untuk digunakan pada bagian luar tubuh manusia (epidermis, rambut, kuku, bibir, dan organ genital bagian luar) atau gigi dan membran mukosa mulut, terutama untuk membersihkan, mewangikan, mengubah penampilan, dan/atau memperbaiki bau badan atau melindungi atau memelihara tubuh pada kondisi baik (BPOM, 2011).

Kosmetik pada umumnya digunakan untuk tubuh manusia dengan tujuan sebagai pembersih, kecantikan, meningkatkan daya tarik atau mengubah penampilan tanpa mempengaruhi struktur dan fungsi tubuh. Kosmetik saat ini sudah menjadi kebutuhan penting bagi manusia. Dalam perkembangannya kosmetik menjadi bagian dari kesehatan kulit, secara psikologis membuat perasaan lebih baik (Penzer *and* Ersser, 2007).

Merkuri (Hg) dimanfaatkan secara ilegal dalam kosmetik sebagai bahan pemutih atau pencerah kulit karena kemampuannya dalam menghambat pembentukan melanin pada permukaan kulit. Merkuri mampu membuat kulit putih mulus dalam waktu yang relatif singkat, akan tetapi zat ini memberikan efek negatif bagi

kesehatan karena dapat terakumulasi dalam tubuh. Hal ini dikarenakan merkuri yang masuk dalam tubuh manusia tidak mudah diekskresi. Unsur ini dapat terakumulasi dalam tubuh manusia terutama pada organ ginjal, hati dan otak. Paparan dalam jangka waktu yang lama dapat menyebabkan gangguan dan kerusakan organ-organ tersebut. Weldon *et al.* (2000), melaporkan pemakaian krim pemutih kulit yang mengandung merkuri menyebabkan kelelahan, gugup iritabilitas, sakit kepala berat, insomnia, kehilangan memori, kehilangan kekuatan di kaki, kesemutan, sensasi terbakar, tremor depresi dan rasa logam di mulut dengan tingkat merkuri yang tinggi dalam urin.

Di sisi lain, arsen (As) dapat dijumpai di alam seperti terkandung di dalam tanah, air dan batuan. Bahan-bahan alam tersebut dapat digunakan sebagai bahan dasar pigmen dalam industri kosmetik. Arsen yang terkandung dalam produk kecantikan memungkinkan terjadinya penyerapan logam tersebut melalui kulit secara berulang kemudian masuk ke dalam darah dan menyerang organ-organ tubuh sehingga menimbulkan gangguan kesehatan. Karena sifat bahayanya yang tinggi, cemaran logam berat dalam kosmetik sangat diperhatikan seperti gangguan kesehatan yang disebabkan karena paparan logam berat merkuri dan arsen. Logam-logam ini secara luas dipelajari dampaknya terhadap kesehatan manusia oleh WHO. Logam berat telah digunakan manusia selama ribuan tahun. Meskipun beberapa dapat menimbulkan dampak buruk bagi kesehatan pada jangka waktu lama (Jarup, 2003).

Umumnya penentuan logam maupun cemaran logam dilakukan secara AAS-*Flame* (AAS-F), AAS *Graphite Furnace* (AAS-GFA) dan *Inducted Couple Plasma-Mass Spectrometry* (ICP-MS), namun teknik-teknik analisis ini membutuhkan biaya operasional yang tinggi. AAS-F menggunakan gas pembakar asitilen atau nitrogen dioksida dalam laju alir yang tinggi dan penggunaan lampu katoda berongga untuk setiap unsur yang diukur dengan waktu pakai tertentu. Selain itu batas deteksi logam pada analisis secara AAS-F juga cukup tinggi, sehingga kurang cocok untuk analisis cemaran. Sedangkan analisis secara ICP-MS dapat menurunkan batas deteksi sehingga umumnya teknik ini cocok untuk analisis cemaran logam, namun sayangnya teknik analisis ini terkendala dengan biaya operasional yang cukup tinggi, yaitu penggunaan gas argon dengan laju alir yang relatif tinggi (Zhao *et al.*, 2015).

Teknis analisis secara MP-AES mulai dikembangkan untuk analisis logam maupun cemaran logam pada berbagai matriks, di antaranya Wu *et al.* (2012), melakukan analisis logam pada herbal China dengan diperoleh batas deteksi masing-masing pada Al 0,2 ppb, Ba 0,05 ppb, Ca 0,02 ppb, Cr 0,1 ppb, Cu 0,07 ppb, Fe 0,35 ppb, K 0,05 ppb, Mg 0,03 ppb, Mn 0,06 ppb, Na 0,03 ppb, Ni 0,5 ppb, P 2,9 ppb, Pb 0,6 ppb dan Zn 0,4 ppb. Sedangkan, Xi *et al.* (2015), juga menentukan logam pada herbal China dengan batas deteksi metode 0,05-0,53 µg/g dan batas deteksi logam 0,95 – 5,40 µg/g. Sedangkan Zhao *et al.* (2015), melakukan penelitian penentuan kadar beberapa logam berat dalam kulit dan rambut dengan batas deteksi Hg 1,94 mg/kg. Kamala *et al.* (2014), melakukan

monitoring kontaminasi industri secara MP-AES dengan batas deteksi 0,05 sampai 5 ng/g untuk logam Zn, Cu, dan Cr.

Karlsson (2015), membandingkan metode MP-AES yang mempunyai batas deteksi dalam satuan $\mu\text{g/L}$ tetapi biaya lebih murah dengan ICPMS yang mempunyai batas deteksi dalam satuan ng/L tetapi biaya yang sangat mahal terhadap logam utama Mg, Ca, Fe, dan Al dari tanaman bunga matahari diperoleh hasil yang tidak berbeda nyata antara kedua metode, namun untuk beberapa logam tidak terdeteksi pada pengukuran secara MP-AES.

MP-AES merupakan salah satu spektrofotometer emisi atom yang mempunyai kelebihan dibandingkan AAS di antaranya lebih hemat biaya operasional karena menggunakan gas nitrogen yang berasal dari generator nitrogen. Teknik analisis ini menjadi alternatif karena mempunyai tingkat bahaya yang lebih rendah karena tidak menggunakan nyala api (*flame*) untuk atomisasi, dan tidak menggunakan gas-gas mudah terbakar atau dapat meledak. Atomisasi pada MP-AES menggunakan plasma dengan membutuhkan gas nitrogen dan memerlukan laju alir argon yang sangat kecil (Zhao *et al.*, 2015).

Beberapa penelitian cemaran logam telah dilakukan, di antaranya oleh Erasiska dkk. (2012) yang telah melakukan analisis kandungan logam timbal (Pb), kadmium (Cd) dan merkuri (Hg) dalam produk krim pemutih wajah yang beredar di Pekanbaru menggunakan AAS. Dari hasil penelitian diketahui kandungan Pb tertinggi 34,91 $\mu\text{g/g}$, kandungan Cd tertinggi 4,18 $\mu\text{g/g}$, hasil tersebut berada di atas ambang batas yang ditetapkan oleh BPOM RI. Al-Saleh *et al.* (1997)

menganalisis beberapa jenis pemutih kulit dari beberapa negara berbeda di antaranya Thailand, Lebanon, dan Inggris beberapa di antaranya memiliki kandungan merkuri yang tinggi yaitu 1.281 ppm – 5.650 ppm. Paregrino *et al.* (2011) melakukan penelitian terhadap kandungan merkuri yang terdapat di Pasar Meksiko menunjukkan dari 16 sampel krim 6 di antaranya terdeteksi mengandung merkuri dalam tingkat yang sangat tinggi yaitu antara 878 ppm sampai 35.842 ppm hal ini jauh di atas batas deteksi yang diperbolehkan.

Persyaratan kadar logam merkuri dalam kosmetik adalah tidak lebih dari 1 mg/L sedangkan arsen tidak lebih dari 5 mg/L (BPOM, 2011), sehingga diperlukan metode analisis yang relatif sensitif di samping harus cepat, dan murah pada biaya operasionalnya. Akan tetapi, Analisis secara MP-AES mempunyai batas deteksi yang relatif cukup tinggi dibanding AAS-GF ataupun ICP-MS. Untuk maksud meningkatkan sensitifitas pada penelitian ini dipilih metode nebulisasi *multimode sample introduction system* (MSIS) di mana logam merkuri dan arsen dibentuk menjadi hidrida dengan penambahan larutan natrium borohidrida.

B. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk:

1. Melakukan optimasi dan validasi metode analisis secara MP-AES pada kosmetik krim pemutih kulit.
2. Menganalisis kandungan merkuri dan arsen dari beberapa kosmetik krim pemutih kulit yang beredar di Bandar Lampung secara MP-AES.

C. Manfaat Penelitian

- (1) Hasil penelitian ini memberi informasi mengenai metode analisis secara MP-AES yang telah dioptimasi dan divalidasi dengan tingkat deteksi di bawah konsentrasi logam merkuri dan arsen dalam kosmetik sediaan krim yang dipersyaratkan oleh Badan Pengawasan Obat dan Makanan Republik Indonesia.
- (2) Mendapatkan metode analisis logam merkuri dan arsen secara MP-AES yang dapat diterapkan pada pengujian rutin di laboratorium.

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Merkuri

1. Kimiawi Merkuri

Merkuri (Hg) merupakan logam dengan nomor atom 80 dan bobot atom 200,59 g/mol. Merkuri dalam keadaan unsurnya adalah satu-satunya logam yang cair pada suhu kamar, dan memiliki viskositas rendah, kepadatan tinggi, konduktansi listrik tinggi, dan permukaan reflektif, yang digunakan secara luas dalam peralatan listrik dan industri, termasuk termometer, barometer, baterai, saklar listrik dan relay, lampu merkuri, solder, semikonduktor sel surya, katalis, bahan pengawet, elektroplating, dan farmasi (Research Triangle Institute, 1999).

Merkuri adalah salah satu logam yang paling berbahaya dalam lingkungan. Merkuri yang terdapat di lingkungan secara kimia terdiri tiga bentuk di antaranya adalah unsur merkuri (Hg^0), merkuri anorganik (Hg^+ dan Hg^{2+}), metilmerkuri organik (CH_3Hg) dan senyawa dimetilmerkuri (CH_3HgCH_3) (Clarkson, 2006).

2. Toksikologi Merkuri

Merkuri merupakan logam beracun dan non-esensial dalam tubuh manusia. Banyak pencemaran lingkungan diakibatkan oleh paparan senyawa merkuri organik. Merkuri anorganik dapat dikonversi menjadi merkuri organik melalui proses penguraian bakteri sulfat, kemudian menghasilkan metilmerkuri yang merupakan salah satu senyawa merkuri yang sangat beracun dan mudah diserap melalui membran sel. Metilmerkuri merupakan salah satu senyawa kimia yang dapat menyebabkan gangguan pada sistem syaraf. Hal ini menyebabkan sistem syaraf pusat tidak normal. Toksisitas kronis yang ditimbulkan di antaranya adalah parestesia, neuropati perifer, cerebular ataksia, akatisia, spastisitas, kehilangan memori, demensia, penglihatan terbatas, disartria, gangguan pendengaran, penciuman dan penurunan nilai rasa, tremor, dan depresi. Selain karena metilmerkuri, neuropati juga disebabkan oleh berbagai hal seperti bawaan genetik, penyakit kronis, alkohol, kekurangan gizi atau efek samping dari pemberian obat (Kathleen, 2006).

Konsentrasi tinggi dari logam merkuri terdapat dalam senyawa anorganik, merkuri organik dapat menimbulkan keracunan permanen dalam otak, ginjal dan perkembangan janin. Tingkat racun merkuri tergantung dari bentuk kimia, di mana tingkat terendah dimulai dari bentuk ionik, selanjutnya metalik, dan yang tertinggi pada organomerkuri (Clarkson, 2006).

Krim dan salep merkuri anorganik telah digunakan sebagai antiseptik. Baru-baru ini, sabun kosmetik dan krim mengandung senyawa merkuri anorganik telah

diproduksi di beberapa negara. Produk-produk tersebut biasanya mengandung garam merkuri dan merkuri seperti merkuri ammonia, merkuri iodida, klorida merkuro, oksida merkuro, dan merkuri klorida. Umumnya perempuan muda menggunakan produk pencerah kulit dan kosmetik untuk mencerahkan kulit dan menghilangkan bintik-bintik hitam di wajah. Sekitar 40 % wanita Korea dilaporkan menggunakan krim pemutih kulit (United Nations, 2008), juga kosmetik lainnya, seperti riasan mata, produk pembersih, dan maskara, mengandung merkuri. Merkuri anorganik diserap melalui kulit dengan transportasi di seluruh epidermis dan juga melalui kelenjar keringat, kelenjar sebacea, dan folikel rambut. Garam merkuri dan juga tembaga dapat menghambat pembentukan melanin sehingga dapat mencerahkan kulit (Engler, 2005).

Keracunan merkuri setelah penggunaan produk pencerah kulit telah dilaporkan dari beberapa negara termasuk Afrika, Eropa, Amerika Serikat, Meksiko, Australia, dan China. Sebagai contoh, seorang wanita Cina 34 tahun mengidap sindrom nefritik setelah menggunakan krim pencerah kulit. Tingkat merkuri darah dan urinnya kembali normal setelah terapi khelasi dengan D-penisilamin (Tang *et al.*, 2006). Di AS (Arizona, California, New Mexico, dan Texas), 317 wanita yang menggunakan krim pemutih kulit, dilaporkan terjadinya gejala yang berhubungan dengan keracunan merkuri yaitu merangsang kelelahan (67%), gugup dan / atau iritabilitas (63%), sakit kepala berat (61%), insomnia (51%), kehilangan memori (44%), kehilangan kekuatan di kaki (44%), kesemutan atau sensasi terbakar (39%), tremor atau gemetar tangan (38%), depresi (31%), dan

rasa logam di mulut (20%) dengan tingkat merkuri yang tinggi dalam urin (Weldon *et al.*, 2000).

Merkuri sangat berbahaya dengan sifatnya yang mudah diserap. Itu berarti, merkuri tidak hanya tinggal dilapisan kulit saja, melainkan masuk ke dalam tubuh melalui pori kulit dan mencapai aliran darah dan diedarkan ke organ tubuh lainnya. Akibatnya, merkuri akan terakumulasi di ginjal dan kemudian merusak organ-organ tubuh manusia. Dengan demikian, perlu untuk mencegah tambahan paparan merkuri terutama dalam produk kosmetika, dan perlu dievaluasi secara berkala terhadap kosmetika yang terdapat di pasaran (Paregrino *et al.*, 2011).

B. Arsen

1. Kimiawi Arsen

Arsen merupakan logam dengan nomor atom 33 dan bobot atom 72,9216 g/mol. Arsen merupakan metaloid yang jarang ditemukan sebagai unsur bebas di alam, tetapi banyak ditemukan sebagai bijih yang mengandung sulfur. Arsen cukup luas terdistribusi di perairan dan sering ditemukan dengan tingkat oksidasi +3 dan +5 dalam bentuk asam arsenous (H_3AsO_3) dan garamnya, asam arsenik (H_3AsO_5) dan garamnya (Sawyer *et al.*, 2003).

2. Toksikologi Arsen

Arsen (As) merupakan salah satu logam berat yang mempunyai sifat sangat beracun dengan dampak merusak lingkungan. Secara alamiah, kontaminasi arsenik pada air pertama kali dideteksi di Bangladesh pada tahun 1993. Arsen

berasal dari material kaya arsenik dalam sistem sungai di kawasan itu, mengendap selama ribuan tahun bersama dengan pasir dan kerikil yang membentuk tanah Bangladesh. Hampir 40.000 orang menunjukkan gejala lesu yang merupakan karakteristik arsenikosis telah diidentifikasi di Bangladesh. Gejala arsenikosis mencakup lesu, pengerasan kulit, bintik-bintik gelap pada tangan dan kaki, kaki bengkak dan mati rasa pada tangan dan kaki (UNICEF, 2010).

Contoh kasus keracunan arsen di Indonesia terjadi pada perusahaan tambang emas PT. Newmont Minahasa Raya. Perusahaan ini mulai memproduksi dan membuang limbahnya melalui pipa ke perairan Laut Teluk Buyat pada tahun 1996, selanjutnya secara bersamaan rakyat Pantai Buyat dihadapkan dengan sejumlah persoalan mulai dari kehilangan sumber air bersih, sebab Sungai Buyat yang merupakan satu-satunya tempat untuk memenuhi kebutuhan air bersih berubah menjadi keruh seiring aktivitas perusahaan di hulu sungai kemudian muncul banyak penyakit misterius yang dialami oleh hampir seluruh warga, seperti gatal-gatal, sakit kepala yang berulang-ulang, perut sering mual, muntah, pembengkakan di beberapa bagian tubuh dan beberapa ibu sering mendadak pingsan. Ikan dan kerang sebagai biota air dapat dijadikan sebagai salah satu indikator tingkat pencemaran yang terjadi di dalam perairan. Jika di dalam tubuh ikan telah terkandung kadar logam berat yang tinggi dan melebihi batas normal yang telah ditentukan dapat sebagai indikator terjadinya suatu pencemaran dalam lingkungan. Kandungan logam berat dalam ikan erat kaitannya dengan pembuangan limbah industri di sekitar tempat hidup ikan tersebut (Lutfillah, 2011).

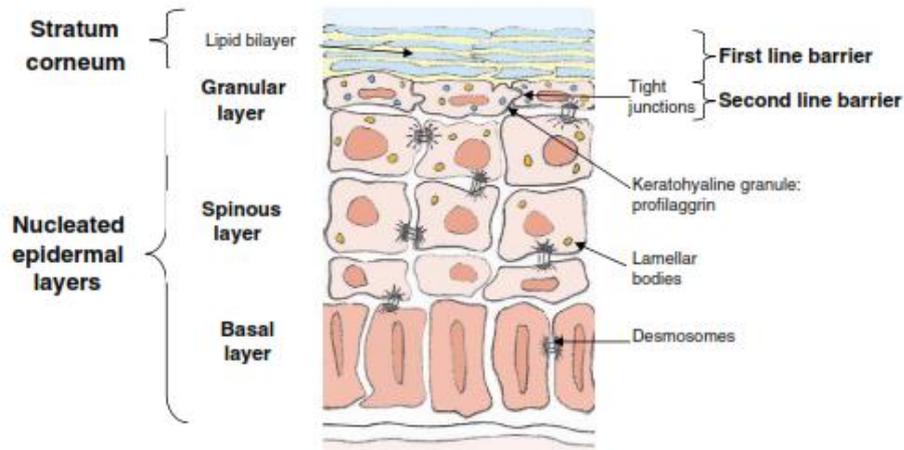
Pengaruh paparan arsen bisa secara akut maupun kronis. Penelitian yang dilakukan oleh Bahar dkk (2012), rata-rata konsentrasi arsen pada biota yang selalu dikonsumsi penduduk Desa Biring Ere dan Taraweang di Kabupaten Pangkep adalah 0,9473 mg/kg. Konsentrasi arsen tertinggi terdapat pada kerang (*Anadara sp.*) yaitu 1,703 mg/kg diikuti oleh konsentrasi arsen pada ikan lele (*Clarias batracus*) yaitu 1,1 mg/kg, dan kadar arsen terendah terdapat pada ikan bolu jawa (*Cyprinus carpio sp*) yaitu 0,039 mg/kg. Dari hasil tersebut ikan Bolu Jawa masih dibawah standar yang telah ditetapkan, akan tetapi pada kerang *Anadara sp.* dan ikan *Clarias batracus* konsentrasi tersebut melampaui standar yang telah ditentukan oleh SNI yaitu 1,0 mg/kg.

C. Kulit

Kulit merupakan organ yang melindungi tubuh dari mikroorganisme patogen yang dapat mempengaruhi kesehatan dan menyebabkan penyakit. Kulit memiliki beberapa lapisan jaringan ektodermal dan penjaga otot-otot yang mendasarinya, tulang, ligamen dan organ internal. Kulit manusia sama dengan mamalia lainnya, kecuali bahwa itu tidak dilindungi oleh suatu bulu. Meskipun hampir semua kulit manusia ditutupi dengan folikel rambut, tampak tak berbulu. Ada dua jenis umum dari kulit, kulit berbulu dan tidak berbulu (Penzer *and* Ersser, 2007).

Kulit menutupi permukaan tubuh dan memisahkannya di antara tubuh dan lingkungan eksternal berfungsi memberikan perlindungan terhadap faktor eksternal seperti gangguan mekanik dan kimia, panas, infeksi, air, dan radiasi elektromagnetik. Untuk mempertahankan fungsi-fungsi tersebut, kulit harus

dipertahankan dalam kondisi yang baik (Baroni *et al.*, 2012), adapun struktur kulit dapat dilihat pada Gambar 1.

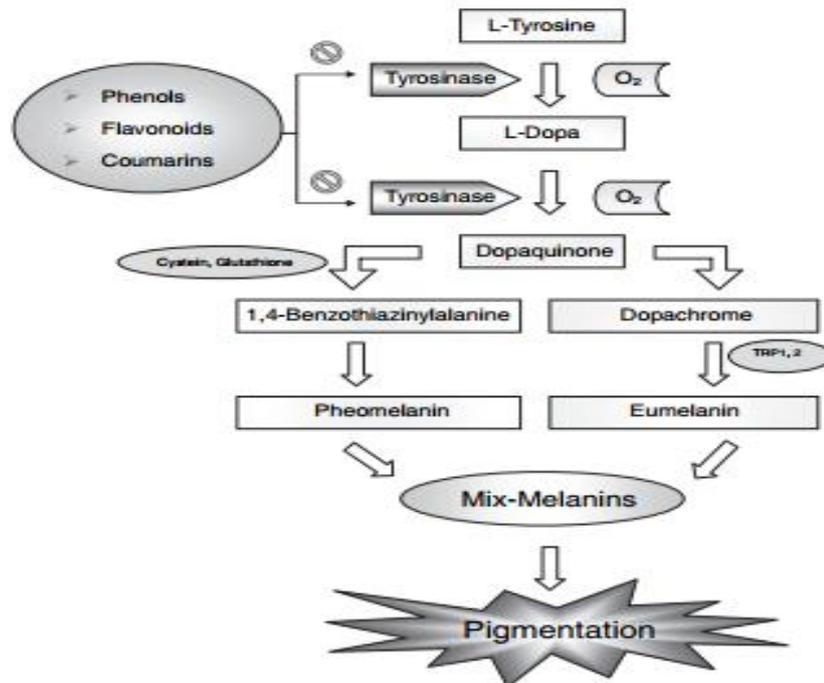


Gambar 1. Penampang kulit (Baroni *et al.*, 2012).

D. Kosmetika Pemutih Kulit

Kosmetika pemutih kulit adalah produk yang mengandung bahan aktif yang dapat menekan atau menghambat melanin yang sudah terbentuk sehingga akan membentuk warna kulit yang lebih putih (Engler, 2005).

Mekanisme pemutih wajah menurut Lin *et al.* (2008) yaitu dengan proteksi terhadap sinar matahari, menghambat aktivitas melanosit, menghambat sintesis melanin, menghambat produksi melanin, toksisitas melanosit selektif dan supresi melanogenesis non selektif, dan memindahkan melanin, skema melanogenesis dapat dilihat pada Gambar 2.



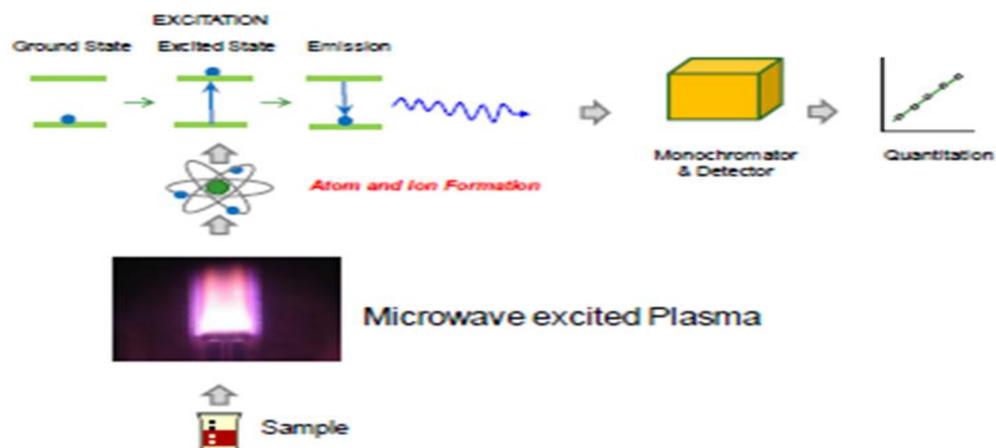
Gambar 2. Skema melanogenesis (Lin *et al.*, 2008).

Pada krim pemutih, enzim yang dihambat dalam proses pembentukan kulit wajah sehingga menjadi putih adalah enzim *tyrosinase*. Enzim *tyrosinase* bersama melanosit berperan membentuk pigmen melanin. Enzim melanin ini berfungsi untuk memberikan warna kulit, serta melindungi kulit dari sinar ultra violet. Melanin di lapisan atas epidermis bertujuan melindungi nukleus dari efek merusak akibat radiasi ultraviolet. Nukleus yang mengandung DNA di dalamnya bisa mengalami mutasi apabila terkena radiasi ultraviolet. Dan ini bisa menyebabkan terjadinya berbagai penyakit kulit hingga kanker kulit (Lin *et al.*, 2008).

E. *Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy (MP-AES)*

Microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES) merupakan spektroskopi atom, yang dikembangkan oleh Agilent Technologies. Alat ini merupakan jawaban atas tantangan mahalannya analisis logam menggunakan ICP-MS yang menggunakan plasma berbahan gas argon yang relatif lebih mahal dan boros. MP-AES telah digunakan untuk penentuan bukan hanya unsur anorganik tetapi juga unsur organik. Diketahui sudah 80 unsur dapat ditentukan dengan teknik analisis ini (Agilent, 2014).

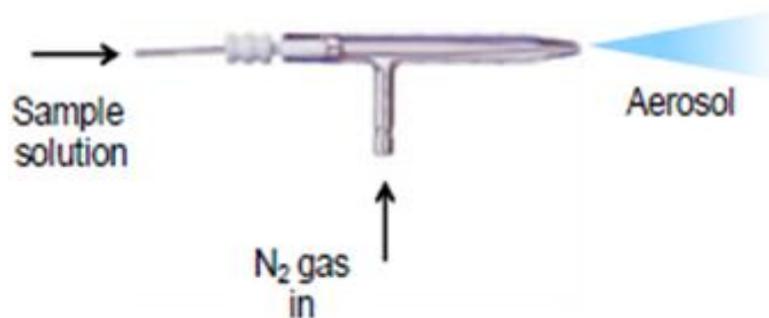
MP-AES merupakan teknik analisis dengan cara mengukur emisi cahaya yang dipancarkan oleh atom netral pada panjang gelombang khas dari setiap unsur. Sistem pengukuran secara MP-AES dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Prinsip kerja MP-AES (Agilent, 2014).

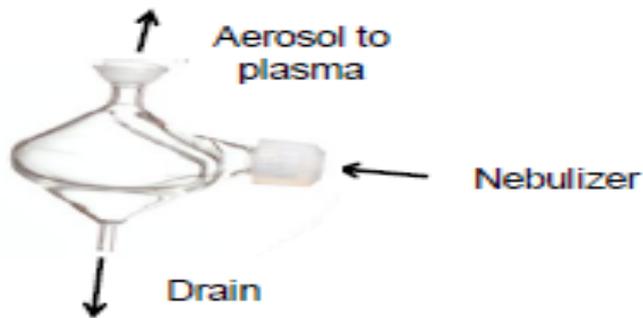
Proses pengukuran pada MP-AES (Agilent, 2014) meliputi:

1. Proses pemasukan sampel, yaitu dilakukan menggunakan pompa peristaltik. Nebulisasi, yaitu tahap perubahan cairan sampel menjadi aerosol. Tahap ini dilakukan oleh perangkat yang bernama nebulizer. Pada tahap ini larutan sampel akan dicampur dengan nitrogen bertekanan tinggi kemudian disemburkan dalam ruang pengabutan, proses nebulisasi dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Proses nebulisasi pada MP-AES (Agilent, 2014).

2. Desolvasi/Volatilisasi, yaitu dihilangkannya analit terhadap pelarut sehingga terbentuk aerosol kering. Proses ini dilakukan di *spray chamber* (Gambar 5). Sampel dalam bentuk aerosol yang dihasilkan oleh nebulizer, selanjutnya memasuki *spray chamber* dan dilakukan pengeringan aerosol dan segera dikirim ke *torch* untuk diatomisasi dalam plasma. Sedangkan sisa pelarut dan bahan lain yang tidak menguap dibuang (*drain*) menggunakan pompa peristaltik.



Gambar 5. Spray chamber tempat proses desolvasi dan volatilisasi analit (Agilent, 2014).

3. Atomisasi, yaitu proses putusnya ikatan senyawa dalam fasa gas menghasilkan atom netralnya. Proses atomisasi dilakukan di dalam plasma oleh perangkat *torch* (Gambar 6). Suhu pada tahap ini sekitar 5000 °K. Plasma merupakan nyala gas terionisasi akibat semburan gas nitrogen yang dikenai energi pada panjang gelombang mikro dan melalui medan magnet yang kuat.

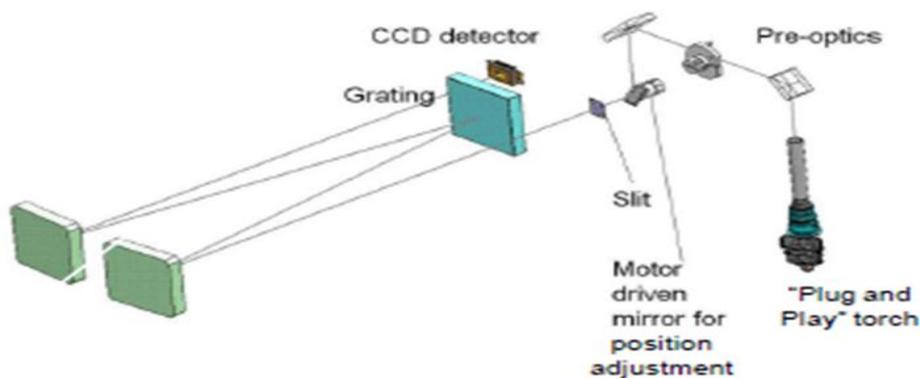


Gambar 6. Torch tempat terbentuknya plasma untuk proses atomisasi (Agilent, 2014).

4. Eksitasi/ Emisi, yaitu atom-atom keadaan dasar memperoleh energi eksitasi elektronik dari tumbukan selanjutnya terjadi relaksasi dan selanjutnya atom-

atom mengemisikan cahaya pada panjang gelombang yang khas sesuai unsur-unsur yang akan diukur.

5. Monokromatisasi, yaitu proses monokromatisasi cahaya yang dilakukan oleh perangkat *grating* yang akan mendispersikan cahaya polikromatis sehingga menghasilkan cahaya monokromatis, proses ini dapat dilihat pada Gambar 7.

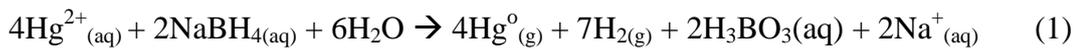


Gambar 7. Diagram Optik pada MP-AES Agilent 4100.

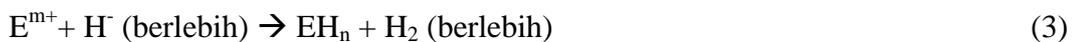
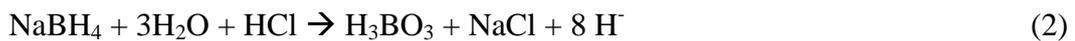
6. Deteksi, yaitu pengukuran intensitas emisi analit pada pada panjang gelombang tertentu menggunakan *charge coupled device detector* (CCD).

Untuk logam-logam tertentu, yaitu merkuri, arsen dan selenium, pemasukan sampel, nebulisasi dan desolvasi, dilakukan pada perangkat *multi sample introduction system* (MSIS). Perangkat ini berfungsi sebagai hidrida generator dengan sistem penambahan pereaksi pereduksi pada sampel. Pereaksi yang sering digunakan adalah NaBH_4 dan SnCl_2 yang akan mereduksi kation-kation merkuri, arsen, dan selenium menjadi bentuk netralnya atau bentuk hidridanya. Proses ini akan mengakibatkan proses volatilisasi dalam ruang pengabutan dan atomisasi

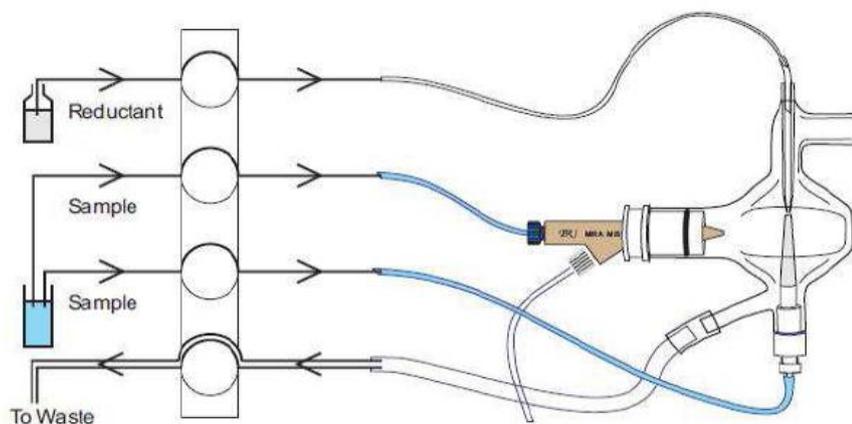
dalam plasma menjadi lebih sempurna, sehingga dapat meningkatkan sensitifitas pengukuran. Unsur Hg (Hg^0) dapat dihasilkan oleh reaksi Hg^{2+} dengan NaBH_4 sesuai Persamaan 1 (Moreno *et al.*, 2009).



Sedangkan menurut Robbins *and* Caruso (1979) dalam Lateef *et al.* (2013), reaksi yang terjadi antara reduktan NaBH_4 dengan logam merkuri, arsen dan selenium adalah terlihat pada Persamaan 2 dan Persamaan 3. Di mana E adalah logam Hg, As, dan Se dan nilai m dan n bisa sama, tapi bisa juga berbeda.



Xi *et al.* (2015), melakukan pengukuran logam As, Hg, Se dan Sb dengan matriks sampel herbal China secara MP-AES menggunakan pereaksi NaBH_4 dengan perangkat MSIS dengan rangkaian instalasi seperti pada Gambar 8.



Gambar 8. Penampang cara instalasi MSIS (Xi *et al.*, 2015).

F. Destruksi Matriks Organik

Destruksi merupakan proses perusakan oksidatif dari matriks organik sebelum penetapan suatu analit anorganik atau untuk memecah ikatan dengan logam. Tujuan destruksi adalah menghilangkan matriks pengganggu dalam analisis (Dewi, 2012). Adapun beberapa cara destruksi yang umum digunakan yaitu destruksi basah, destruksi *microwave*, dan destruksi kering.

1. Destruksi Basah

Destruksi basah yaitu pemanasan sampel organik dengan adanya zat pengoksidasi kuat seperti asam-asam mineral baik tunggal maupun campuran. Jika sampel ditambahkan zat pengoksidasi, lalu dipanaskan pada temperatur yang lebih tinggi dan dipanaskan secara kontinu pada waktu yang cukup lama, maka sampel akan teroksidasi sempurna sehingga meninggalkan berbagai elemen pada larutan asam dalam bentuk senyawa anorganik yang sesuai untuk dianalisis. Destruksi basah pada prinsipnya adalah penggunaan asam mineral untuk mendestruksi zat organik pada suhu rendah dengan maksud mengurangi kehilangan mineral akibat penguapan. Umumnya destruksi basah menggunakan HNO_3 karena tidak bereaksi dengan garam seperti halnya HCl atau H_2SO_4 . Asam peroksida (H_2O_2) dapat ditambahkan untuk meningkatkan kekuatan oksidasi dari destruksi larutan (Kebbekus, 2003).

2. Destruksi *Microwave*

Destruksi *microwave* merupakan pengembangan dari teknik destruksi basah yang umum digunakan untuk melarutkan logam berat yang terdapat dalam matriks organik sebelum dianalisis oleh instrumen seperti AAS, ICP-MS, dan MP-AES. Teknik destruksi ini menggunakan peralatan khusus dengan paparan gelombang mikro di mana sampel ditempatkan dalam wadah terbuat dari polimer seperti politetraflouroetilen (PTFE) dan kuarsa. Sampel yang sudah ditambahkan senyawa asam kuat seperti HCl, H₂SO₄, H₂O₂, HNO₃, dan HF, baik tunggal maupun campurannya, selanjutnya ditempatkan dalam alat tertutup pada suhu tertentu biasanya sampai 300°C dalam mode isothermal maupun *gradient* suhu. Untuk mempercepat reaksi, tekanan dapat diatur sampai 120 bar. Beberapa senyawa asam kuat yang sering digunakan dan reaksinya pada destruksi secara *microwave* terdapat pada Tabel 1.

Tabel 1. Senyawa-senyawa Asam Kuat pada Destruksi secara *Microwave*

Nama Pereaksi	Sifat
Asam Nitrat (HNO ₃)	Pengoksidasi $(-CH_2)_n + 2HNO_3 \rightarrow CO_2 + NO + 2H_2O$ Titik didih pada konsentrasi 65% adalah 122 °C Tekanan uap sekitar 25 bar pada 225 °C
Campuran asam nitrat dengan hidrogen peroksida	Menaikkan potensial oksidasi $2 H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ Reoksidasi NO _x menjadi NO ₃ ⁻ dan selanjutnya menekan pembentukan nitrous oksida dari asam nitrat Umumnya komposisi campuran asam nitrat-H ₂ O ₂ (4:1)
Asam hidroklorida (HCl)	Bukan pengoksidasi Titik didih pada konsentrasi 32% adalah 84 °C Tekanan uap pada 205 °C adalah 25 bar Membentuk senyawa klorida larut dengan Ag, Hg, Ti Beberapa oksida logam tidak larut Al, Be, Cr, Sb, Sn, Si, Ti, Zr

Tabel 1 (lanjutan)

Nama Pereaksi	Sifat
Campuran HCl dengan HNO ₃ (3:1)	Membentuk NOCl dan melepaskan klorin sebagai senyawa aktif $2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$ Tekanan uap pada 200 °C adalah 25 bar Digunakan pada logam mulia dan sulfida Harus dibuat segar sebelum digunakan
Asam hidroflorida (HF)	Bukan pengoksidasi Mendekomposisi silikat $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ Titik didih pada konsentrasi 40% adalah 108 °C Tekanan uap pada 240 °C adalah 25 bar Biasanya digunakan bersama asam lain Dipakai pada digesti mineral, tanah, batu, tanaman, bijih
Asam sulfat (H ₂ SO ₄)	Bukan pengoksidasi Mendehidrasi partikel organik dan plastik Titik didih pada konsentrasi 98% adalah 340 °C Biasanya digunakan bersama asam lain Dipakai pada digesti plastik, bijih, mineral

Sumber: Berghof

Peregrino *et al.* (2011) telah membandingkan empat prosedur destruksi krim pemutih kulit pada penentuan logam merkuri secara AAS dengan hasil dapat dilihat pada Tabel 2. Hasil terbaik diperoleh pada metode destruksi *microwave* dengan pereaksi campuran HNO₃-H₂O₂.

Tabel 2. Perbandingan Metode Destruksi

No	Reagensia	Metode	Persentase <i>recovery</i>
1	HNO ₃	Destruksi refluks	85 %
2	Campuran HNO ₃ -H ₂ O ₂	Destruksi refluks	90%
3	HNO ₃	Destruksi <i>microwave</i>	119%
4	Campuran HNO ₃ -H ₂ O ₂	Destruksi <i>microwave</i>	99%.

Sumber: Peregrino *et al.* (2011)

3. Destruksi Kering

Destruksi kering merupakan cara sederhana yang digunakan untuk menghilangkan senyawa organik dan hanya memerlukan waktu yang singkat dan ketelitian yang baik. Destruksi kering dilakukan dengan cara membakar habis bagian organik dan meninggalkan residu anorganik sebagai abu untuk analisis lebih lanjut. Pada destruksi kering suhu pengabuan harus diperhatikan karena banyak elemen abu yang dapat menguap pada suhu tinggi. Selain itu suhu pengabuan juga dapat menyebabkan dekomposisi senyawa tertentu. Oleh karena itu, suhu pengabuan untuk setiap bahan berbeda-beda bergantung komponen yang ada dalam bahan tersebut. Pengabuan kering dapat diterapkan pada hampir semua analisis mineral kecuali merkuri dan arsen. Namun pada destruksi kering sering terjadi kehilangan unsur-unsur mikro tertentu karena suhu pemanasan yang tinggi, dapat juga terjadi reaksi antara unsur dengan wadah (Kebbekus, 2003).

G. Validasi Metode Analisis

Validasi metode analisis adalah suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu, berdasarkan percobaan laboratorium, untuk membuktikan bahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaannya (Harmita, 2004). Beberapa parameter analisis yang harus dipertimbangkan dalam validasi metode analisis adalah uji kecermatan, uji keseksamaan, uji selektifitas/spesifisitas, uji linearitas, uji batas deteksi dan batas kuantitasi.

1. Kecermatan (Akurasi)

Kecermatan adalah ukuran yang menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya. Kecermatan dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan sebagaimana terlihat pada Persamaan 4 dan Persamaan 5. Kecermatan ditentukan dengan dua cara yaitu metode simulasi (*spiked-placebo recovery*) dan metode penambahan baku (*standard addition method*). Dalam metode simulasi, sejumlah analit bahan murni (senyawa pembanding kimia CRM atau SRM) ditambahkan ke dalam campuran bahan pembawa sediaan farmasi (plasebo) lalu campuran tersebut dianalisis dan hasilnya dibandingkan dengan kadar analit yang ditambahkan (kadar yang sebenarnya). Dalam metode penambahan baku, sampel dianalisis lalu sejumlah tertentu analit yang diperiksa ditambahkan ke dalam sampel dicampur dan dianalisis lagi. Selisih kedua hasil dibandingkan dengan kadar yang sebenarnya (AOAC, 2012). Persyaratan recovery dapat dilihat pada Tabel 3.

$$\% \text{ Perolehan Kembali} = \frac{\text{kadar diperoleh}}{\text{kadar yang ditambahkan}} \times 100\% \quad (4)$$

atau,

$$\% \text{ Perolehan kembali} = \frac{C_{\text{sampel spike}} - C_{\text{spl blanko}}}{C_{\text{yang ditambahkan}}} \times 100\% \quad (5)$$

Tabel 3. Persyaratan Presisi dan Recovery

Analit (%)	Ratio analit	Unit	RSD (%)	Recovery (%)
100	1	100%	1,3	98 – 102
10	10 ⁻¹	10%	1,9	98 – 102
1	10 ⁻²	1%	2,7	97 – 103
0,1	10 ⁻³	0,1%	3,7	95 – 105
0,01	10 ⁻⁴	100 ppm (mg/kg)	5,3	90 – 107
0,001	10 ⁻⁵	10 ppm (mg/kg)	7,3	80 – 110
0,0001	10 ⁻⁶	1 ppm (mg/kg)	11	80 – 110
0,00001	10 ⁻⁷	100 ppb (µg/kg)	15	80 – 110
0,000001	10 ⁻⁸	10 ppb (µg/kg)	21	60 – 115
0,0000001	10 ⁻⁹	1 ppb (µg/kg)	30	40 – 120

Sumber : AOAC (2012)

2. Keseksamaan (Presisi)

Keseksamaan adalah ukuran yang menunjukkan derajat kesesuaian antara hasil uji individual, diukur melalui penyebaran hasil individual dari rata-rata menggunakan prosedur yang diterapkan secara berulang pada beberapa sampling sampel yang homogen. Presisi dinyatakan sebagai *Standar Deviation* (SD) atau *Relative Standar Deviasi* (RSD). Kriteria seksama diberikan jika metode memberikan *Relative Standar Deviasi* kurang dari atau sama dengan 2%. Akan tetapi kriteria ini dapat fleksibel tergantung pada konsentrasi analit yang diperiksa, jumlah sampel, dan kondisi laboratorium. Dari penelitian dijumpai bahwa koefisien variasi meningkat dengan menurunnya kadar analit yang dianalisis (Harmita, 2004). Persyaratan *Relative Standar Deviasi* (RSD) untuk uji keseksamaan (presisi) dapat dilihat pada Tabel 3

$$SD = \left[\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2} \quad (6)$$

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100 \% \quad (7)$$

3. Selektivitas (Spesifisitas)

Selektivitas atau spesifisitas suatu metode adalah kemampuan suatu metode yang hanya mengukur zat tertentu saja secara cermat dan seksama dengan adanya komponen lain yang mungkin ada dalam matriks sampel (Harmita, 2004).

4. Linearitas

Linearitas adalah kemampuan untuk mendapatkan hasil pengukuran yang proporsional terhadap konsentrasi analit pada sampel dalam rentang tertentu, baik secara langsung ataupun secara transformasi matematik. Linearitas secara matematis dinyatakan sebagai persamaan garis linear seperti terlihat pada persamaan 8, dengan a adalah *intercept* (Persamaan 9), b adalah slope (Persamaan 10), dan r adalah koefisien korelasi (Persamaan 11).

$$y = a + bx \quad (8)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (9)$$

$$b = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (10)$$

$$r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2][\sum_i (y_i - \bar{y})^2]\}^{1/2}} \quad (11)$$

5. Batas Deteksi dan Batas Kuantifikasi

Batas deteksi atau *limit of detection* (LoD) adalah konsentrasi terkecil analit dalam sampel yang dapat terdeteksi dan masih memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blanko. Batas kuantitasi atau *limit of quantitation* (LoQ) adalah konsentrasi terkecil analit dalam sampel yang masih dapat memenuhi kriteria cermat dan seksama. LoD dan LoQ dihitung sesuai Persamaan 12 dan Persamaan 13, di mana a adalah intersep dan $S_{y/x}$ adalah simpangan baku fungsi regresi (Miller dan Miller, 1991).

$$LoD = \frac{3S_{y/x}}{b} \quad (12)$$

$$LoQ = \frac{10S_{y/x}}{b} \quad (13)$$

dengan

$$S_{y/x} = \left(\frac{\sum (y_i - \hat{y})^2}{(n-2)} \right)^{1/2} \quad (14)$$

III. METODOLOGI PENELITIAN

A. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilakukan pada bulan Februari – Mei 2016 di Laboratorium Analitik Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung dan Laboratorium Balai Besar Pengawasan Obat dan Makanan (BBPOM) di Bandar Lampung.

B. Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah timbangan analitik, perangkat MP-AES Agilent MP-4100 (Gambar 9) yang dilengkapi *software* MP-Expert, perangkat *microwave digester* Sineo, pipet mikro Eppendorf, labu ukur, pipet volume, dan alat gelas lain yang biasa digunakan di laboratorium.

Bahan yang digunakan pada penelitian ini berderajat pro analisis meliputi: natrium borohidrida (NaBH_4) p.a (Merck), natrium hidroksida (NaOH) p.a (Merck), kalium iodida (KI) p.a (Merck), asam klorida (HCl) 37% p.a (Merck), hidrogen peroksida (H_2O_2) 30% p.a. (Merck), asam nitrat (HNO_3) 65% p.a (Merck), dan air deion hasil produksi Merck-Millipore *water purifier* dengan daya hambat 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$. Baku pembanding merkuri menggunakan *mercury ICP*

standard (Merck), tertelusur pada SRM dari NIST $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ dalam asam nitrat 10% setara 1000 mg/L Hg, dan baku pembanding arsen menggunakan *Arsenic Standard Solution* (Merck) konsentrasi 1000 mg/L As.



Keterangan: 1. *Plasma viewing window*, 2. *Plasma enable switch*, 3. *Nebulizer gas connection*, 4. *Peristaltic pump*, 5. *Pre-optic window*, 6. *Torch*, 7. *Spray chamber*, dan 8. *Nebulizer*

Gambar 9. Perangkat MP-AES Agilent MP-1400.

C. Prosedur Penelitian

1. Pengambilan Sampel

Dilakukan pengambilan sebanyak 16 sampel berbeda merek yang berada di sarana distribusi kosmetik di Kota Bandar Lampung. Selanjutnya dilakukan pendataan sampel, dan pemerian meliputi bentuk, warna, dan bau.

2. Penyiapan Perekasi

a. Pembuatan Pelarut

Pelarut dibuat dengan cara melarutkan 10 mL asam nitrat p.a. dengan air deion sampai volume 1 L.

b. Pembuatan Larutan Reduktan Natrium Borohidrida (NaBH_4)

Pembuatan reduktan natrium borohidrida 0,5 % dibuat dengan menambahkan larutan NaOH 1% sedikit demi sedikit ke dalam 1 g NaBH_4 sampai volume 200 mL. Dengan pelarut yang sama dibuat larutan natrium borohidrida dengan konsentrasi 1,0; 1,5; 2,0 dan 2,5 %, yaitu dengan melarutkan masing-masing 2; 3; 4 dan 5 g natrium borohidrida sampai 200 mL.

c. Pembuatan larutan KI 20%

Ditimbang kalium iodida (KI) seberat 20 g dan diencerkan dengan air deionisasi sampai 100 mL.

d. Pembuatan larutan HCl 18,5 %

Sebanyak 25 mL larutan HCl p.a. (konsentrasi 37%) dilarutkan dengan air deionisasi sampai 50 mL.

e. Pembuatan Larutan Baku Seri Merkuri

Larutan baku induk merkuri dibuat dengan cara memipet 100 μL larutan baku merkuri 1000 ppm selanjutnya diencerkan dengan pelarut sampai volume 100 mL

sehingga konsentrasi merkuri 1,0 ppm. Larutan baku seri merkuri dibuat dengan cara memipet 0,1; 0,5; 1; 5; 10 dan 15 mL larutan baku induk merkuri, yang kemudian masing-masing diencerkan dengan pelarut sampai 100 mL sehingga diperoleh kadar baku seri merkuri 1; 5; 10; 50; 100; dan 150 ppb.

f. Pembuatan Larutan Baku Seri Arsen

Larutan baku induk arsen dibuat dengan cara memipet 500 μ L larutan baku arsen 1000 ppm selanjutnya diencerkan dengan pelarut sampai volume 100 mL sehingga konsentrasi arsen 5,0 ppm. Larutan baku seri arsen dibuat dengan cara memipet 0,1; 0,5; 1; 5; 10; dan 15 mL larutan baku induk arsen, yang kemudian masing-masing diencerkan dengan pelarut sampai 100 mL sehingga diperoleh kadar baku seri arsen 5; 25; 50; 250; 500; dan 750 ppb.

D. Cara Kerja

1. Optimasi Pengukuran Merkuri

a. Pengaturan Kondisi MP-AES pada Pengukuran Merkuri

Pada saat awal pengukuran merkuri, maka instrumen MP-AES diatur sesuai Tabel

4. Pengukuran ini bersifat sementara sampai diperoleh kondisi optimum yang baru.

Tabel 4. Kondisi Awal Pengaturan MP-AES untuk Pengukuran Merkuri

Parameter	Pengaturan
Reaction chamber	MSIS (<i>multimode sample introduction system</i>)
Reductant	larutan natrium borohidrida (NaBH ₄) 1,0%;
Wavelength	253,652 nm
Stabilization time	15 detik
Uptake time	10 detik
Pump speed	50 rpm
Introduction sample system	Manual
Blanko	Pelarat

b. Optimasi *Nebulizer Pressure* dan *Viewing Position* Pengukuran Merkuri

Optimasi *Nebulizer pressure* dan *plasma viewing position* dilakukan dengan *software* MP-Expert menggunakan larutan baku merkuri 150 ppb. Kondisi *nebulizer pressure* dan *viewing position* yang optimum selanjutnya digunakan pada pengukuran selanjutnya.

c. Optimasi *Pump Speed* Pengukuran Merkuri

Menggunakan kondisi yang telah optimum pada prosedur sebelumnya selanjutnya dilakukan optimasi *pump speed*, menggunakan variasi kecepatan 10; 20; 30; 40; dan 50 rpm. Kondisi optimum merupakan kecepatan pompa yang menghasilkan intensitas emisi yang tertinggi.

d. Optimasi Konsentrasi Reduktan NaBH₄ Pengukuran Merkuri

Menggunakan kondisi yang telah optimum pada prosedur sebelumnya, selanjutnya dilakukan optimasi konsentrasi reduktan NaBH₄, menggunakan

variasi konsentrasi 0,5; 1,0 ;1,5 ;2,0 dan 2,5 %. Kondisi optimum merupakan konsentrasi larutan NaBH_4 yang menghasilkan intensitas emisi yang tertinggi.

e. Uji Stabilitas Larutan Uji Merkuri

Menggunakan larutan baku merkuri 150 ppb, dilakukan uji stabilitas larutan pada kondisi-kondisi pengukuran optimum dengan variasi waktu 1, 2, 3, 4, 5, 6 dan 7 jam sejak penyiapan larutan Baku. Hasil pengukuran stabilitas selanjutnya dibuat dalam diagram kontrol.

2. Optimasi Pengukuran Arsen

a. Pengaturan Kondisi MP-AES Pengukuran Arsen

Dilakukan pengaturan kondisi awal sistem MP-AES diatur sebagai berikut:

Tabel 5. Kondisi Awal Pengaturan MP-AES pada Uji Arsen

Parameter	Pengaturan
Reaction chamber	MSIS (<i>multimode sample introduction system</i>)
Reductant	larutan natrium borohidrida (NaBH_4) 1,0%;
Wavelength	193,695 nm
Stabilization time	15 detik
Uptake time	10 detik
Pump speed	50 rpm
Introduction sample system	Manual
Blanko	Pelarut

b. Optimasi *Nebulizer pressure* dan *viewing position* pada Pengukuran Arsen

Larutan uji dibuat dengan memipet 10 mL larutan baku arsen 500 ppb masukkan dalam labu takar 25 mL, ditambahkan 100 μL larutan KI 20% dan 500 μL HCl 18,5% dan diencerkan dengan air deion sampai tanda, diamkan sampai 1 jam,

selanjutnya dilakukan pengukuran optimasi *nebulizer pressure* dan *plasma viewing position* dilakukan dengan *software* MP-Expert.

c. Optimasi Pump Speed pada Pengukuran Arsen

Menggunakan larutan uji dan kondisi yang telah optimum pada prosedur sebelumnya selanjutnya dilakukan optimasi *pump speed*, menggunakan variasi kecepatan 10; 20; 30; 40; dan 50 rpm. Kondisi optimum merupakan kecepatan pompa yang menghasilkan intensitas emisi yang tertinggi.

d. Optimasi Volume KI 20% pada Pengukuran Arsen

Ke dalam enam labu takar 25 mL, masing-masing ditambahkan 10 mL larutan arsen 500 ppb, selanjutnya masing-masing ditambahkan larutan KI 20% dengan variasi volume 50; 100; 200; 300; 400; dan 500 μL . Selanjutnya masing-masing ditambahkan 100 μL larutan HCl 18,5% dan diencerkan dengan air deionisasi sampai tanda, didiamkan selama 1 jam dan dilakukan pengukuran menggunakan kondisi yang telah optimum pada prosedur sebelumnya.

e. Optimasi Volume HCl 18,5 % pada Pengukuran Arsen

Ke dalam enam labu takar 25 mL, masing-masing ditambahkan 10 mL larutan arsen 500 ppb, masing-masing ditambahkan larutan KI 20% sebanyak volume optimum. Selanjutnya masing-masing ditambahkan larutan HCl 18,5% dengan variasi volume 100; 200; 300; 400; 500 dan 600 μL diencerkan dengan air deion sampai tanda, didiamkan selama 1 jam, dan dilakukan pengukuran menggunakan kondisi yang telah optimum pada prosedur sebelumnya.

f. Optimasi Konsentrasi Reduktan NaBH₄ pada Pengukuran Arsen

Menggunakan kondisi yang telah optimum pada prosedur sebelumnya, selanjutnya dilakukan optimasi konsentrasi reduktan NaBH₄, menggunakan variasi konsentrasi 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; dan 2,5 %. Kondisi optimum merupakan konsentrasi larutan NaBH₄ yang menghasilkan intensitas emisi yang tertinggi.

g. Uji Stabilitas Larutan Uji Arsen

Menggunakan larutan baku arsen 750 ppb, dilakukan uji stabilitas larutan pada kondisi-kondisi pengukuran optimum dengan variasi waktu 1, 2, 3, 4, 5, 6, dan 7 jam sejak penyiapan larutan Baku. Hasil pengukuran stabilitas selanjutnya dibuat dalam diagram kontrol.

(3) Prosedur Preparasi Sampel

Preparasi sampel dilakukan dengan cara menimbang 0,20 - 0,25 g sampel kosmetik sediaan krim, dimasukkan ke dalam tabung destruksi (*vessel*). Selanjutnya, ditambahkan 8 mL asam nitrat pekat dan 2 mL hidrogen peroksida pekat (perbandingan 4 : 1). Kemudian vessel ditutup dan dibiarkan selama 15 menit agar terjadi reaksi. Vessel selanjutnya dimasukkan ke dalam *microwave digester* dengan kondisi seperti pada Tabel 6.

Tabel 6. Kondisi Perlakuan Sampel dalam Microwave Digestion

Langkah	Temperatur (°C)	Waktu (menit)	Daya (Watt)
1	130	10	800
2	160	10	800
3	190	10	800

Setelah proses destruksi selesai, selanjutnya ditunggu sampai kondisi alat mencapai suhu kamar dan kemudian vessel dikeluarkan dan ditempatkan ke dalam lemari asam untuk mengeluarkan gas sisa reaksi. Selanjutnya dilakukan pelarutan sampel dengan air deion, sambil dilakukan pembilasan terhadap dinding vessel. Hasil pelarutan dan bilasan ditampung dalam labu takar 50 mL yang dilengkapi corong dengan kertas saring Whattman nomor 1 sampai tanda batas. Selanjutnya larutan sampel ini siap diukur untuk pengukuran merkuri secara MP-AES. Jika hasil pengujian sampel diperoleh intensitas lebih tinggi dari pada rentang kurva kalibrasi maka dilakukan pengenceran dengan air deionisasi.

Sedangkan untuk pengukuran arsen, larutan sampel tersebut dipipet 10 mL dan ditempatkan dalam labu 25 mL, ditambahkan larutan 100 μ L KI 20% dan 500 μ L larutan HCl 18,5%, diencerkan dengan air deionisasi sampai tanda, dan dibiarkan selama bereaksi setidaknya selama 1 jam.

(4) Validasi Metode Analisis

a. Penentuan Presisi

Sebanyak 0,20-0,25 gram sampel dimasukkan ke dalam *vessel* ditambahkan 200 μ L larutan baku (merkuri 10 ppb dan arsen 50 ppb), selanjutnya mengikuti prosedur preparasi sampel, dilakukan pengulangan sebanyak 6 replikasi. Kemudian dilakukan pengukuran secara MP-AES menggunakan prosedur hasil optimasi. Presisi metode analisis dihitung sebagai persen *Relative Standard Deviation* (% RSD), sesuai Persamaan 7.

b. Penentuan Akurasi

Menggunakan hasil pengukuran pada uji presisi, selanjutnya dilakukan perhitungan kadar dan persen *recovery*. Perhitungan kadar sampel menggunakan kurva kalibrasi yang dibuat menggunakan larutan baku merkuri 5 - 90 ppb dan untuk arsen pada konsentrasi 25 – 450 ppb. Kemudian dihitung persen perolehan kembali sesuai Persamaan 4.

c. Penentuan Linearitas Metode Analisis

Sebanyak 0,20-0,25 gram sampel dimasukkan dalam vessel, masing-masing ditambah 100, 200, 300, 400, 500 dan 600 μ L larutan baku induk merkuri 10 ppm dan arsen 50 ppm. Selanjutnya dilakukan penyiapan sesuai prosedur preparasi sampel dan diukur secara MP-AES. Kemudian dihitung linearitas metode analisis dengan melihat nilai koefisien korelasi (r) menggunakan Persamaan 11.

(5) Penentuan Batas Deteksi (LoD) dan Batas Kuantitasi (LoQ)

a. Batas Deteksi (LoD) dan Batas Kuantitasi (LoQ) Alat

Menggunakan larutan sampel yang ditambahkan baku pembanding, selanjutnya dilakukan pengukuran secara MP-EAS. Nilai LoD dan LoQ alat dihitung menurut metode Miller dan Miller (1991), dengan menggunakan simpangan baku garis regresi ($S_{y/x}$) dan kemiringan garis (b). Batas deteksi dan kuantisasi dapat ditentukan sesuai Persamaan 12 dan Persamaan 13.

b. Batas Deteksi dan Batas Kuantitasi Metode Analisis

Menggunakan hasil uji pada penentuan linearitas metode, selanjutnya dicari nilai LoD dan LoQ metode analisis menggunakan Persamaan 12 dan Persamaan 13.

(6) Penentuan Kadar Merkuri dan Arsen pada Sampel yang Beredar di Pasaran

Menggunakan 16 sampel kosmetik krim pemutih kulit yang berlainan merek, dilakukan preparasi dan dilakukan pengukuran secara MP-AES sesuai metode analisis yang telah divalidasi. Kadar Merkuri dan Arsen selanjutnya dihitung dengan menggunakan Persamaan 15 di mana parameter I_s adalah intensitas emisi larutan sampel, a adalah *intercept*, b adalah *slope*, F_u adalah faktor pengenceran uji, dan W adalah bobot sampel (gram).

$$\text{Kadar Hg atau As (ppm)} = \frac{(I_s - a)}{b} \times \frac{F_u}{W} \times 0,001 \quad (15)$$

V. KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

1. Optimasi dan Validasi Metode Analisis Merkuri

Hasil pengembangan metode analisis merkuri dalam krim pemutih kulit secara MP-AES dengan kondisi pengukuran menggunakan *reaction chamber* MSIS (*multimode sample introduction system*), *wavelength* 253,652 nm, *stabilization time* 15 detik, *Uptake time* 10 detik, dan *introduction system* secara manual diperoleh kondisi *nebulizer pressure* optimum 160 kPa, *viewing position* optimum pada posisi 0, *pump rate* optimum 40 rpm, konsentrasi NaBH₄ optimum 1,5%, larutan uji stabil setidaknya 7 jam.

Validitas metode ini memenuhi syarat dengan hasil uji presisi dengan simpangan baku relatif 2,67%, Akurasi metode ini berdasarkan nilai *recovery test* adalah 92,78%, linearitas dengan koefisien korelasi 0,993. Nilai LoD (*limit of detection*) alat sebesar 0,59 ppb dan LoQ (*limit of quantitation*) sebesar 1,98 ppb. Sedangkan LoD metode analisis sebesar 15,01 ppb dengan LoQ sebesar 50,02 ppb.

2. Optimasi dan Validasi Metode Analisis Arsen

Hasil pengembangan metode analisis arsen dalam krim pemutih kulit secara MP-AES dengan kondisi pengukuran menggunakan *reaction chamber* MSIS (*multimode sample introduction system*), *wavelength* 193,695 nm, *stabilization time* 15 detik, *uptake time* 10 detik, dan *introduction system* secara manual diperoleh kondisi *nebulizer pressure* optimum 140 kPa, *viewing position* optimum pada posisi -20, *pump rate* optimum 40 rpm, volume KI 20% optimum 100 μ L dan volume HCl 18,5% 500 μ L, konsentrasi NaBH₄ optimum 1,5%, dan larutan uji stabil setidaknya dalam 7 jam.

Validasi metode uji arsen menunjukkan metode ini presisi dengan nilai RSD 2,42% dan uji akurasi menunjukkan nilai recovery 94,75%, linearitas dengan koefisien korelasi 0,999. LoD (*limit of detection*) metode analisis arsen ini adalah sebesar 25,24 ppb dan LoQ (*limit of quantitation*) sebesar 84,14 ppb. Sedangkan, sensitifitas alat ditunjukkan dengan LoD 24,59 ppb dan LoQ 81,96 ppb.

3. Hasil Analisis Merkuri dan Arsen pada Sampel

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa dari 16 sampel kosmetik pemutih sediaan krim yang diuji terdapat 8 sampel tidak terdeteksi adanya merkuri dan 8 sampel mengandung merkuri pada rentang kadar 422,61 – 44.960,79 ppm. Sedangkan hasil uji arsen terhadap 16 sampel tersebut menunjukkan tidak terdeteksi adanya arsen.

B. Saran

Penelitian selanjutnya disarankan menggunakan *matrix modifier* untuk mengurangi efek matriks organik yang cukup mengganggu pada saat pengukuran dengan MP-AES. Selain itu perlu dilakukan pengukuran akurasi menggunakan CRM (*certified reference material*) dan SRM (*standard reference material*), serta perbandingan dengan teknik analisis lain yang lebih dulu diakui sebagai metode resmi secara nasional dan internasional yaitu secara MVU-AAS, HG-AAS, dan ICP-MS.

DAFTAR PUSTAKA

- Agilent. 2014. <http://www.chem.agilent.com/en-US/products-services/Instruments-Systems/AtomicSpectroscopy/4200-MP-AES/Pages/default.aspx>. Diakses pada tanggal 26 Agustus 2015 pukul 15:51.
- Al-Saleh, I. and I. Al-Doush. 1997. Mercury Content in Skin Lightening Creams and Potential Health Hazards to the Health of Saudi Women. *J. Toxicol. Environ. Health*. 51:123-130.
- AOAC. 2012. Guidelines for Standard Method Performance Requirements Appendix F. 1-17.
- Bahar, S.N., A. Daud dan Indar. 2012. Risiko Paparan Arsen pada Masyarakat Sekitar Sungai Pangkajene Kecamatan Bungoro Kabupaten Pangkep. *Jurnal Kesehatan Lingkungan*. 4 (2):44-51.
- Baroni, A., E.Buommino, V.D. Gregorio, E. Ruocco, V. Ruocco, and R. Wolf. 2012. Structure and Fuction of the Epidermis Related to Barrier Properties. *Clinics in Dermatology*. 30: 257-262.
- Berghof. Theory of Sample Preparation Using Acid Digestion, Pressure Digestion and Microwave Digestion (*Microwave Decomposition*). Application Note. Zundel Holding Enterprise.
- Biro Hukum dan Hubungan Masyarakat BPOM. 2016. Waspada Kosmetika mengandung Bahan Berbahaya“ Pilih Kosmetika Aman untuk Tampil Cantik”. Siaran Pers. <http://www.pom.go.id/new/index.php/view/pers/310/WASPADA-KOSMETIKA-MENGANDUNG-BAHAN-BERBAHAYA-----Pilih-Kosmetika-Aman-untuk-Tampil-Cantik----.html>. Diakses pada tanggal 02 Juli 2016 pukul 06.15.

- BPOM. 2011. Peraturan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan tentang Persyaratan Cemarkan Mikroba dan Logam Berat dalam Kosmetika. No HK 03.1.23.07.11.6662.
- BPOM. (2016). <http://ceknie.pom.go.id/index.php/home/sarana/4729b6c27fc622b83bfa44be241afc28/12> dan <http://ceknie.pom.go.id/index.php/home/produk/4729b6c27fc622b83bfa44be241afc28/12>, diakses tanggal 2 Juli 2016 pukul 05.52.
- Clarkson, T. 2006. The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds. *Critical Reviews in Toxicology*. Vol 36:609–662.
- Engler, D.E. 2005. Mercury “Bleaching” Creams. *J. Am. Acad. Dermatol.* 52:1113–1114.
- Erasiska, S. Bali, T.A. Hanifah. 2015. Analisis Kandungan Logam Timbal, Kadmium dan Merkuri dalam Produk Krim Pemutih Wajah. *JOM FMIPA*. 2 (1) : 123-129.
- Dewi, D.C. 2012. Determinasi Kadar Logam Timbal (Pb) dalam Makanan Kaleng Menggunakan Destruksi Basah dan Destruksi Kering. *Alchemy* 2(1):12-15.
- FAO and WHO Expert Committee on Food Additives. 1978. Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. Twenty-second Report. *World Health Organ. Tech. Rep. Ser.* 631: 1-39.
- Harmita. 2004. Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya. *Majalah Ilmu Kefarmasian*. 1: 119-122.
- Harrison, N. 2001. *Inorganic Contaminants in Food, In: Food Chemical Safety Contaminants*, Watson, D.H. (Ed.), p. 148-168, First Edition, Woodhead Publishing. ISBN 1-85573-462-1, Cambridge. International Agency for Research on Cancer (IARC).
- Jarup, L. 2003. Hazards of Heavy Metal Contamination. *Braz. Med. Bul.* 68:167-182.
- Kamala, C.T., V. Balaram, V. Dharmendra, M. Satyanarayanan, K.S.V. Subramanyam, and A. Krishnaiah. 2014. Application of Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometry (MP-AES) for Environmental Monitoring of Industrially Contaminated Sites in Hyderabad city. *Pub. Med.* 186 (11): 7097-7113.
- Karlsson, S., V. Sjoberg, A. Ogar. 2015. Comparison of MP-AES and ICP-MS for Analysis of Principal and Selected Trace Elements in Nitric Acid Digests of Sunflower (*Helianthus annuus*). *E.Pub.* 135:124-132.

- Kathleen, A. H. 2006. Peripheral Neuropathy: Pathogenic Mechanisms and Alternative Therapies. *Technical Advisor, Thorne Research, Inc.. Editor-In-Chief*. 11 (4):294-321.
- Kebbekus, B.B. 2003. Preparation of Samples for Metals Analysis. John Wiley and Sons, Inc. 227-240.
- Lateef, A.M.A., R.A. Mohamed, and H.M. Mahmoud. (2013). Determination of Arsenic (III) and (V) Species in Some Environmental Samples by Atomic Absorption Spectrometry. *Advances in Chemical Science*. 2:110-113.
- Lin, J.W., H.M. Chiang, Y.C. Lin and K.C. Wen. 2008. Natural Products with Skin-Whitening Effects. *J. of Food and Drug Analysis*. 16 (2):1-10.
- Luthfillah. 2011. Kasus Newmont (Pencemaran di Teluk Buyat). *Jurnal Kybernan*. 2(1):1-29.
- Miller, J.N. dan J.C. Miller. 1991. *Statistika untuk Kimia Analitik*. Diterjemahkan Suroso. ITB. Bandung.
- Moreno, F.N., C. Anderson, R. Stewart, and B. Robinson. 2009. Analysis of Mercury-Rich Plants and Mine Tailings Using the Hydride-Generation AAS Method. *Braz. Arch. Biol. Tech*. 52(4): 953-960,
- Niedzielski, P., M. Siepak, J. Siepak and J. Przybylek. 2012. Determination of Different Forms of Arsenic, Antimony and Selenium in Water Samples Using Hydride Generation. *J. of Environmental Studies*. 11(3): 219-224.
- Paregrino, CP., M.V. Moreno, S.V. Miranda, A.D. Rubio and L.O Leal. 2011. Mercury Levels in Locally Manufactured Mexican Skin-Lightening Creams. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 8:2516-2523.
- Penzer, R. and S.J. Ersser. *Principles of Skin Care*. 2007. A John Wiley & Sons. p. 1-30.
- Research Triangle Institute.1999. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological Profile for Mercury*. Atlanta: US Department of Health and Human Services.
- Sawyer, C.N., P.L. McCarty and G.F. Parkin, 2003. *Chemistry for Environmental and Engineering and Science*. Fifth Ed., Mc Graw Hill, ISBN 0-07-248066-1, NY.
- Tang, H.L., K.H. Chu, Y.F Mak, W. Lee, A. Cheuk, and K.F. Yim. 2006. Minimal Change Disease Following Exposure to Mercury-Containing Skin Lightening Cream. *Hongkong Med. J*. 12(4):316-318.

- Thermo Fisher Scientific. 2007. Analysis of Hydride Forming elements with iCAP 6500 Duo and the Integrated Hydride Generation Accessory from Thermo Fisher Scientific. *Technical Note*: 40875.
- United Nations. 2008. Mercury in Product and Wastes. Available at: http://www.chem.unep.ch/mercury/awareness_raising_package/C_01_24_BD.pdf. Diakses pada tanggal 25 Agustus 2015 pukul 22.10.
- UNICEF. 2010. Arsenic Mitigation in Bangladesh. [http://www.unicef.org/bangladesh/Arsenic Mitigation_in_Bangladesh](http://www.unicef.org/bangladesh/Arsenic_Mitigation_in_Bangladesh). Diakses pada tanggal 20 September pukul 22:30.
- Weldon, M.M., M.S. Smolinski, A. Maroufi, B.W. Hasty, D.L. Gilliss, and L.L. Boulanger. 2000. Mercury Poisoning Associated with a Mexican Beauty Cream. *West J. Med.* 173 (1):15–18.
- Wu, C., Y. Chen, K. Ouyang, Z. Zhang, and C. Taylor. 2012. Application Note. Agilent technologies.
- Xi, Y., P. J. Chuan, L.Y. Qian, Z.Q. Li, and G. Peng-Ran. 2015. Simultaneous Determination of Multiple Elements in Characteristic South China Herbal Medicine by Microwave Plasma- Atomic Emission Spectroscopy. *J. Intsr. Anal.* 34(2): 227-231.
- Zhao, Y., Z. Li, A. Ross, Z. Huang, W. Chang, K. Ou-yang, Y. Chen, and C. Wu. 2014. Determination of Heavy Metals in Leather and Fur by Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometry. *J. Environ. Monit. and Assess.* 186:7097-7113.