



MODUL KIMIA DASAR ANORGANIK
NUT 252 (KJ101)

Materi Pertemuan 13
Pengelolaan Data Analisis Kimia Pangan

Disusun Oleh:
Reza Fadhillah, S.TP., M.Si

UNIVERSITAS ESA UNGGUL
2019

A. PENDAHULUAN

Analisis pangan adalah salah satu subbidang ilmu pangan yang berhubungan dengan cara-cara atau metode analitis dalam mendeteksi dan menetapkan komponen-komponen yang terdapat dalam bahan pangan baik segar maupun olahan. Pengetahuan ini sangat dibutuhkan oleh ahli ilmu dan teknologi pangan, terutama untuk menentukan apakah suatu bahan atau produk pangan mengandung komponen-komponen yang berbahaya atau tidak. Pengetahuan tentang analisis pangan menjadi lebih penting dengan adanya perkembangan yang pesat dalam teknologi pangan. Dengan teknologi pangan, bahan pangan dapat diproses, dimodifikasi, diperbaiki, dimanipulasi menjadi suatu produk yang sering sifat-sifatnya sudah berubah sama sekali dari aslinya. Dengan analisis pangan diharapkan setiap perkembangan ini dapat diikuti sehingga produk-produk yang dihasilkan tersebut tetap dapat dipantau segi keamanannya bagi konsumen di samping segi mutu yang sangat mempengaruhi perdagangannya.

Analisis pangan menghasilkan data-data yang sangat dibutuhkan untuk mendukung suatu keputusan dalam menentukan mutu pangan ataupun tingkat keamanannya. Oleh karena itu, analisis harus dilakukan dengan baik agar data yang diperoleh mempunyai ketepatan dan ketelitian yang tinggi serta dapat dipertanggungjawabkan kebenarannya. Selain itu data-data yang diperoleh harus dilaporkan sesuai dengan kaidah yang ada agar tidak menimbulkan kesalahan dalam menginterpretasikannya.

Good Laboratory Practices (GLP)

Good Laboratory Practices (GLP) adalah aturan-aturan, prosedur-prosedur, dan praktek-praktek di laboratorium yang cukup untuk menjamin mutu dan integritas data analitis yang dikeluarkan oleh laboratorium tersebut. Peraturan-peraturan yang menyangkut GLP ini dikeluarkan pada bulan Desember 1978 oleh U.S. Food and Drug Administration (US-FDA) yang pada prinsipnya meliputi hal-hal sebagai berikut.

1. Organisasi dan personalia (personil, manajemen fasilitas pengujian, dan unit jaminan mutu).
2. Fasilitas (umum, fasilitas pemeliharaan hewan percobaan, fasilitas suplai hewan, fasilitas untuk menangani bahan-bahan pengujian dan pengontrol, laboratorium, fasilitas penyimpanan spesimen dan data, fasilitas administratif dan personil).
3. Peralatan (disain peralatan, perawatan dan kalibrasi).
4. Pengoperasian fasilitas pengujian (prosedur pengoperasian yang baku, larutan-larutan dan pereaksi, pemeliharaan hewan percobaan).
5. Bahan-bahan pengujian dan pengontrol (karakterisasi bahan pengujian dan pengontrol, penanganan bahan pengujian dan pengontrol).
6. Manual pengoperasian laboratorium.
7. Pencatatan data dan pelaporan (pelaporan, penyimpanan dan penarikan kembali catatan dan data).

Pengalaman telah menunjukkan bahwa kekurangan-kekurangan serius yang terjadi dalam pengoperasian suatu laboratorium di antaranya adalah karena perhatian terhadap kerja yang bermutu sering terlupakan. Mengontrol dan menjamin mutu data laboratorium bukan merupakan pekerjaan yang sederhana. Di sini dibutuhkan pengelolaan yang baik yang didukung oleh seluruh personil yang bergabung di dalam kegiatan laboratorium tersebut. Tanggung jawab khusus perlu diberikan pada setiap personil laboratorium sehingga masing-masing tahu apa yang menjadi tugas dan tanggung jawabnya. Pelatihan-pelatihan singkat maupun pelatihan-pelatihan jangka panjang perlu diberikan agar kompetensi personilnya meningkat.

Laboratorium analitis membutuhkan fasilitas yang cukup untuk melakukan kegiatan analitis serta bisnisnya. Salah satu hal yang penting dalam hubungannya dengan fasilitas adalah keselamatan laboratorium. Beberapa hal yang perlu mendapat perhatian sesuai dengan keselamatan laboratorium adalah sistem alarm kalau ada bahaya kebakaran, tempat penyimpanan pelarut yang mudah terbakar, tangki-tangki gas bertekanan, bahan kimia yang korosif, senyawa beracun, bahan kimia karsinogen dan sebagainya. Manajemen peralatan sangat diperlukan dalam GLP karena tanpa ini program jaminan mutu laboratorium tidak akan pernah ada. Salah satu kegiatan yang penting sehubungan dengan manajemen peralatan ini adalah suatu kegiatan yang disebut perawatan pencegahan (preventive maintenance).

Perawatan pencegahan pada hakikatnya adalah suatu tindakan positif untuk mencegah gagalnya kerja suatu peralatan, dan sejauh mungkin menjamin bahwa peralatan tersebut bekerja dengan baik dan data yang dihasilkannya dapat dipertanggungjawabkan. Tindakan-tindakan yang termasuk dalam perawatan pencegahan ini adalah pengecekan spesifikasi instrumen sesuai dengan data yang diberikan perusahaan peralatan tersebut, kalibrasi, pembersihan, pelumasan, rekondisioning, penyetelan dan pengujian. Program perawatan pencegahan sebetulnya lebih dari hanya sekedar perawatan yang pada umumnya bekerja untuk memperbaiki hal-hal yang sudah rusak. Lebih dari itu, program ini bertujuan justru mencegah terjadinya mal-fungsi di samping melakukan reparasi kecil-kecil dan penyetelannya pada waktu dan kesempatan yang baik. Menurut salah satu manual U.S.

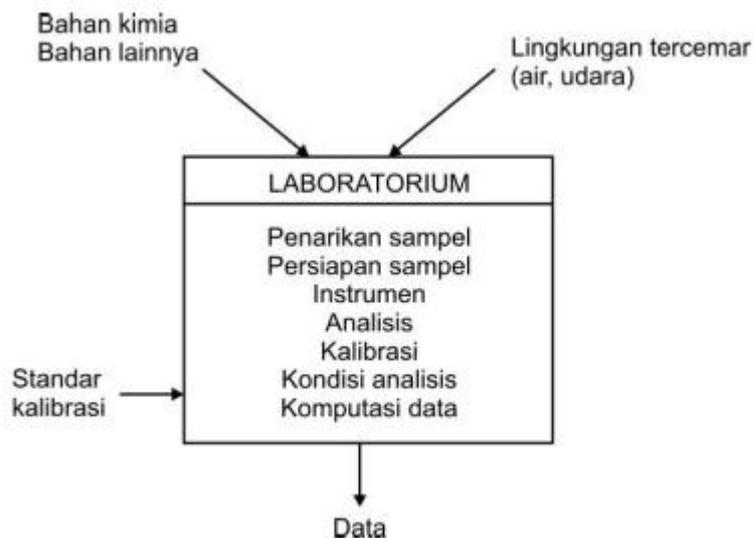
Environment Protection Agency (1976) pengaruh yang paling penting dari program perawatan pencegahan adalah meningkatkan sistem pengukuran, reliabilitas dan karenanya akan meningkatkan kelengkapan data. Sebaliknya, program perawatan pencegahan yang sangat jelek akan meningkatkan biaya-biaya perawatan serta menurunkan kelengkapan data. Dengan menerapkan program perawatan pencegahan beberapa kelebihan dapat dicatat sebagai berikut: keselamatan lebih besar, keragaman data hasil pengujian dapat dikurangi, waktu senggang karyawan menjadi berkurang, biaya perbaikan lebih rendah, pergantian suku cadang atau alat yang terlalu awal dapat dikurangi, peralatan yang tidak bekerja menjadi berkurang, serta kepercayaan terhadap hasil analisis lebih tinggi.

Pencatatan dan pelaporan merupakan bagian yang tidak terpisahkan dalam GLP. Catatan dan laporan memberikan bukti nyata yang terdokumentasi yang menunjukkan bahwa program pengujian berjalan. Di samping itu dokumen seperti ini penting sebagai bahan evaluasi performance dan audit jaminan mutu.

A. FAKTOR-FAKTOR YANG MEMPENGARUHI DATA ANALITIK

LABORATORIUM

Berbagai faktor dapat mempengaruhi ketelitian data akhir pengujian yang dilakukan di laboratorium. Diagram pada Gambar 1.1. menunjukkan faktor-faktor tersebut dan bagaimana mereka saling berhubungan. Terlihat bahwa penarikan sampel, persiapan sampel, instrumen yang digunakan, analisis yang melakukan pengujian, kalibrasi, kondisi analisis dan komputasi data merupakan faktor-faktor yang berasal dari laboratorium di mana analisis dilakukan. Sedangkan faktor-faktor seperti bahan kimia dan bahan habis lainnya, standar untuk kalibrasi dan lingkungan yang tercemar baik udara maupun air mungkin berasal dari luar laboratorium yang terbawa ke laboratorium sehingga dapat mempengaruhi data analitis akhir yang dipersiapkan.



Gambar 1.1.

Gambar 1.1. Faktor-faktor dapat mempengaruhi ketelitian data akhir pengujian yang dilakukan di laboratorium

Oleh karena faktor-faktor tersebut merupakan titik kritis (critical control points) yang sangat menentukan data akhir pengujian maka seorang analis sebelum masuk ke laboratorium harus menyadari dan sedapat mungkin menghindari kesalahan-kesalahan yang dapat ditimbulkannya. Seorang analis harus selalu menyiapkan segala sesuatu yang berhubungan dengan kegiatan analisisnya secara sistematis dan tercatat sehingga jika terjadi kesalahankesalahan yang tidak diinginkan dapat segera memperbaikinya.

Kebenaran dalam menyimpulkan suatu data yang diperoleh di laboratorium sangat ditentukan di antaranya oleh metode penarikan dan persiapan sampel yang dilakukan sebelum sampel tersebut dianalisis. Pada

kenyataannya, penarikan sampel merupakan sumber kesalahan utama yang sering dilakukan dalam pengujian mutu di laboratorium. Suatu sampel yang ideal seharusnya identik dalam hal-hal sifat-sifatnya dengan seluruh bahan di mana sampel tersebut diambil. Meskipun demikian, dalam prakteknya sampel dianggap mewakili jika sifat-sifat yang diuji sesuai dengan bahan asalnya dalam batas-batas yang ditentukan oleh sifat-sifat analisis yang dilakukan.

Instrumen jelas berpengaruh terhadap data yang dikumpulkan selama pengujian, mengingat instrumen mempunyai karakteristik dan kepekaan sendiri. Meskipun kecanggihan suatu instrumen sering dihubungkan dengan ketelitian data yang didapat, namun ini tidak berarti bahwa semakin canggih suatu instrumen data yang diberikannya semakin benar, oleh karena bagaimanapun juga data yang diberikan sangat tergantung pada keahlian seorang analis dalam menggunakan instrumen tersebut yang sekaligus menginterpretasikan dalam bentuk data analitis. Di samping itu, kalibrasi yang seharusnya dilakukan secara rutin terhadap instrumen sangat menentukan kebenaran data yang diberikannya. Metode komputasi yang dilakukan oleh setiap analis sering merupakan sumber kesalahan dalam menyiapkan data yang benar.

Kondisi analisis yang dapat mempengaruhi performan peralatan/instrumen maupun kenyamanan analis dalam melakukan pekerjaan merupakan faktor-faktor lainnya yang tidak langsung berpengaruh terhadap data yang dikumpulkan di laboratorium. Lingkungan tercemar baik air maupun udara sering mengganggu data yang didapat di laboratorium. Lebih-lebih lagi jika pengujian itu berhubungan dengan pengujian mutu mikrobiologi yang selayaknya dilakukan di dalam lingkungan yang bersih. Demikian pula, kemurnian bahan kimia serta bahan lainnya serta standar kalibrasi sering berpengaruh terhadap data laboratorium.

Evaluasi Data Hasil Analisis

Seorang analis di laboratorium seharusnya selalu berusaha untuk mendapatkan data hasil analisis yang benar. Meskipun demikian, tidak ada satu pun metode analisis di laboratorium yang bebas dari kesalahan mengingat banyaknya faktor yang mempengaruhi data yang diperoleh dari suatu analisis. Oleh karena itu setiap hasil analisis selalu saja terdapat di dalamnya suatu derajat ketidaktentuan. Meskipun demikian, hal ini tidak berarti bahwa analis yang bersangkutan melakukan suatu kesalahan dalam pekerjaannya karena kesalahan atau ketidaktentuan itu dapat berasal dari dua sumber, yaitu kesalahan acak dan kesalahan sistematis yang mungkin tidak dapat dihindarkan atau tidak disadari oleh analis yang bersangkutan.

Data hasil analisis perlu dievaluasi untuk mengetahui sejauh mana tingkat ketepatan (precision) dan ketelitian (accuracy) sebagai akibat dari adanya kesalahan selama melakukan analisis. Evaluasi ini dapat dilakukan dengan metode tertentu seperti dengan menggunakan pembandingan atau menggunakan rumus matematika tertentu.

A. PERHITUNGAN NILAI RATA-RATA

Dalam suatu analisis, biasanya satu sampel dianalisis beberapa kali (minimal 3 kali ulangan atau lebih) untuk meningkatkan dan mengevaluasi ketepatan dan ketelitian analisis tersebut. Dari beberapa ulangan yang dilakukan akan dihasilkan sekumpulan data yang belum dapat diketahui data yang paling mendekati nilai sebenarnya. Oleh karena itu biasanya dilakukan perhitungan nilai rata-rata (mean/average) dari keseluruhan data yang diperoleh dan rata-rata inilah yang dilaporkan sebagai data hasil analisis. Rata-rata dari sekumpulan data diberi simbol \bar{x} dan nilainya dapat dihitung dengan persamaan berikut ini.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n}$$

di mana:

\bar{x} = rata-rata

x_1, x_2, \dots, x_n = nilai masing-masing data yang terukur

n = jumlah pengukuran (ulangan)

Sebagai contoh, dari analisis kadar air tepung terigu yang dilakukan sebanyak tiga kali ulangan didapat data sebagai berikut: 12.65%, 13.10% dan 12.99%. Rata-rata kadar air dari pengukuran tersebut adalah:

$$\bar{x} = \frac{12.65\% + 13.10\% + 12.99\%}{3} = 12.91\%$$

Data yang akan dilaporkan dari pengukuran kadar air tepung terigu tersebut adalah rata-rata pengukuran, yaitu 12.91%. Walaupun tingkat ketepatan dan kebenaran data tersebut sulit ditentukan namun pengambilan nilai rata-rata merupakan jalan terbaik untuk mengambil data dari suatu analisis.

Di samping dari nilai rata-rata, hasil suatu analisis dapat ditentukan dari median yang merupakan nilai tengah dari sekumpulan data. Pada dasarnya setengah dari data akan mempunyai nilai di bawah median dan setengahnya lagi di atas median. Namun demikian penggunaan median sebagai hasil suatu analisis jarang digunakan karena nilai rata-rata dianggap lebih mewakili keseluruhan data yang didapatkan.

B. REABILITAS ANALISIS

Dari contoh hasil analisis di atas dapat dilihat bahwa analisis kadar air terhadap tepung terigu yang sama akan memberikan hasil yang berbeda. Dari data-data maupun nilai rata-rata yang diperoleh belum bisa ditentukan keterulangan (repeatability) analisis yang dilakukan serta kedekatan data dengan nilai sebenarnya. Untuk menentukan hal tersebut harus dilakukan evaluasi reabilitas dari analisis yang dilakukan. Reabilitas metode-metode analisis tergantung pada beberapa hal sebagai berikut: (i) ketelitian (accuracy) dan ketepatan (precision), (ii) kekhasan (specificity), dan (iii) kepekaan (sensitivity). Pada bagian berikut akan dijelaskan cara yang relatif sederhana untuk mengukur reabilitas dari suatu analisis.

1. Ketelitian (Accuracy) dan Ketepatan (Precision)

Ketelitian dalam suatu metode analitis adalah suatu derajat seberapa jauh rata-rata suatu analisis mendekati angka yang sebenarnya. Pada dasarnya ketelitian dari suatu metode dapat ditentukan dengan cara menghitung penyimpangan data yang diperoleh dari data yang seharusnya didapat. Penyimpangan ini mungkin disebabkan karena metode yang tidak teliti karena pengaruh senyawa lain daripada yang sedang dianalisis dalam bahan pangan, dan karena perubahan-perubahan dalam senyawa yang sedang dianalisis.

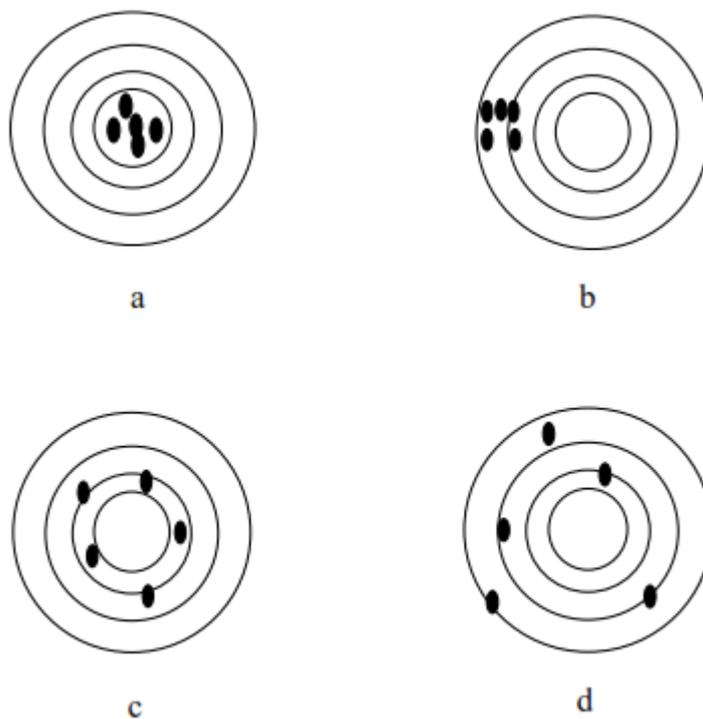
Ketelitian dari suatu analisis dapat ditentukan dalam dua cara. Pertama adalah yang disebut metode absolut, yaitu membandingkan suatu data hasil analisis dengan standar komposisi sampel yang diketahui komposisinya sebelumnya. Kedua adalah metode komparatif atau perbandingan, yaitu data hasil suatu analisis dibandingkan dengan data yang diperoleh dengan metode-metode lainnya. Jika dilihat, metode absolut sering sukar untuk dilaksanakan dan bahkan secara praktek sering tidak memungkinkan, khususnya jika sampel yang dianalisis adalah bahan pangan alami. Dalam beberapa hal, sering cara ini dimodifikasi, yaitu dengan cara menyiapkan makanan dari campuran komponen-komponen murni makanan. Jika campuran ini dapat dibandingkan komposisinya secara nyata dengan makanan alami maka informasi yang sangat berharga dapat diperoleh.

Beberapa cara tidak langsung dapat dilakukan untuk menentukan ketelitian suatu analisis. Jika suatu analisis komposisi yang lengkap dilakukan untuk suatu sampel dan setiap komponen tersebut dianalisis secara langsung dan jika jumlah seluruh komponen tersebut mendekati 100% maka diperoleh di sini suatu derajat ketelitian tertentu. Dalam metode perhitungan rekoveri, sejumlah senyawa murni yang diketahui banyaknya ditambahkan pada suatu deretan sampel dari komponen yang akan dianalisis, dan kemudian sampel-sampel tersebut dianalisis. Dari data yang diperoleh, perhitungan rekoveri dapat dilakukan. Hasil rekoveri yang memuaskan sangat penting untuk menunjukkan tidak adanya kesalahan negatif.

Ketepatan atau precision dari suatu metode analitis adalah derajat seberapa jauh pengulangan analisis memberikan data yang sama. Jika hasil analisis dari beberapa ulangan memberikan hasil yang mirip maka dikatakan analisis memiliki ketepatan yang baik. Dari sisi statistik ketepatan biasanya

disebut dengan penyimpangan (error) apabila terdapat variasi (variation). hasil analisis. Sehingga istilah precision, error dan variation mempunyai arti yang mirip.

Penggunaan istilah ketelitian (accuracy) dan ketepatan (precision) sebagai parameter evaluasi data hasil analisis kadang-kadang membingungkan karena istilah ini mempunyai konsep yang mirip. Untuk membedakannya dapat digunakan ilustrasi berupa sebaran data yang diperoleh dari suatu analisis yang dilakukan secara berulang seperti yang terdapat pada Gambar 1.2.



Gambar 1.2. Perbandingan antara ketelitian (accuracy) dan ketepatan (precision) pada hasil analisis

Pada Gambar 1.2. dapat dilihat beberapa hasil analisis yang menghasilkan sebaran data yang beragam. Gambar 1.2.a. menunjukkan data yang dihasilkan mendekati nilai sebenarnya sehingga dikatakan mempunyai ketelitian yang baik dan data yang satu dengan data lainnya saling berdekatan sehingga dikatakan mempunyai ketepatan yang baik. Gambar 1.2.b. menunjukkan data yang dihasilkan jauh dari nilai sebenarnya sehingga dikatakan mempunyai ketelitian yang jelek, namun data yang satu dengan data lainnya saling berdekatan sehingga dikatakan mempunyai ketepatan yang baik. Gambar 1.2.c. menunjukkan hasil analisis yang mempunyai ketelitian yang baik namun ketepatannya jelek. Gambar 1.2.d. menunjukkan hasil analisis yang mempunyai ketelitian dan ketepatan yang jelek karena data jauh dari nilai sebenarnya serta menyimpang satu sama lain.

Jika dibandingkan dengan ketelitian, ketepatan dari suatu hasil analisis lebih mudah ditentukan, yaitu dengan menggunakan perhitungan statistik. Cara yang paling baik dan umum digunakan dalam menentukan ketepatan dari suatu data analisis adalah dengan menggunakan simpangan baku (standar deviasi). Standar deviasi menunjukkan sebaran data hasil analisis dan memberikan indikasi yang baik mengenai seberapa dekat data yang satu dengan data lainnya. Standar deviasi biasanya dilambangkan dengan SD atau σ dan dapat dihitung dengan rumus berikut:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

di mana:

- SD = Standar deviasi (simpangan baku)
- \bar{x} = nilai rata-rata
- x_i = nilai terukur dari masing-masing ulangan
- n = jumlah analisis (ulangan)

Sebagai contoh, simpangan baku dari analisis kadar air tepung terigu yang dilakukan sebanyak 3 kali ulangan dengan rata-rata 12,91 % terdapat pada Tabel 1.1. Dari perhitungan diperoleh simpangan baku untuk analisis kadar air adalah 0,24.

Tabel 1. 1
Data hasil analisis kadar air tepung terigu

Ulangan	Kadar air (%)	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	12,65	-0,26	0,07
2	13,10	0,19	0,03
3	12,99	0,08	0,01
	$\sum x_i = 38,74$		$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 0,11$
	$\bar{x} = 12,91$		

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{\sum 0,11}{3 - 1}} = 0,24$$

Simpangan baku yang diperoleh dapat dibuat persentase terhadap rata-ratanya sehingga akan lebih memudahkan dalam menginterpretasikannya. Persentase simpangan baku terhadap rata-rata dinyatakan dengan koefisien variasi (CV), yang dapat dihitung dengan rumus sebagai berikut.

$$CV = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\%$$

Contoh analisis kadar air di atas mempunyai koefisien variasi sebesar 1.86%. Dari hasil tersebut dapat dikatakan analisis yang dilakukan memiliki ketepatan yang tinggi atau reproducibility yang baik. Biasanya koefisien variasi dapat diterima bila nilainya lebih kecil dari 5%, namun demikian hal ini juga tergantung pada analisis yang dilakukan atau selang kepercayaan yang diinginkan. Bila selang kepercayaan yang digunakan 95% maka data analisis dapat diterima bila mempunyai koefisien variasi < 5%. Sedangkan bila selang kepercayaan yang digunakan 99% maka data analisis dapat diterima bila mempunyai koefisien variasi < 1%.

Selain dapat dihitung secara manual dengan menggunakan rumus seperti di atas, simpangan baku dan koefisien variasi dapat dihitung dengan menggunakan program komputer atau kalkulator scientific. Dengan menggunakan alat ini perhitungan dapat dilakukan dengan cepat, namun demikian perhitungan harus dilakukan dengan hati-hati dan harus memperhatikan tipe alat yang digunakan.

2. Kekhasan (Specificity)

Kekhasan atau lebih dikenal dengan istilah specificity dari suatu metode analisis adalah kemampuan metode tersebut untuk hanya mendeteksi komponen yang diinginkan. Kekhasan suatu metode analisis dipengaruhi terutama oleh adanya senyawa-senyawa pengganggu yang menghasilkan pengukuran sejenis seperti pada sampel yang dianalisis. Dalam banyak hal pengaruh dari senyawa-senyawa pengganggu ini dapat diatasi. Makin khas suatu metode analisis, makin baik metode tersebut karena makin berkurang gangguan dari senyawa-senyawa lain yang mungkin dapat mengacaukan data.

3. Kepekaan atau Sensitivity

Kepekaan atau sensitivity dari suatu metode yang digunakan untuk menetapkan suatu senyawa tertentu adalah rasio antara besaran respons instrumental dengan jumlah dari senyawa tersebut. Kepekaan diukur dan dinyatakan sebagai perbedaan komposisi terukur yang paling kecil di antara dua sampel. Perbedaan ini akan menjadi berarti jika nilainya melebihi keragaman suatu metode. Dalam analisis instrumen misalnya, rasio antara sinyal dengan noise-nya seharusnya paling kecil 2 : 1. Kepekaan dapat ditingkatkan dalam dua cara, yaitu (1) dengan meningkatkan respons per satuan senyawa yang dianalisis, misalnya dalam metode kolorimetri dengan

menggunakan pereaksi warna yang mempunyai serapan spesifik tinggi, atau dalam gravimetri dengan menggunakan pereaksi organik yang mempunyai berat molekul tinggi, dan (2) dengan memperbaiki kemampuan deteksi instrumen atau operatornya, misalnya dalam gravimetri dengan menggunakan neraca mikro, atau dalam spektrofotometri dengan menggunakan detektor yang berkemampuan tinggi.

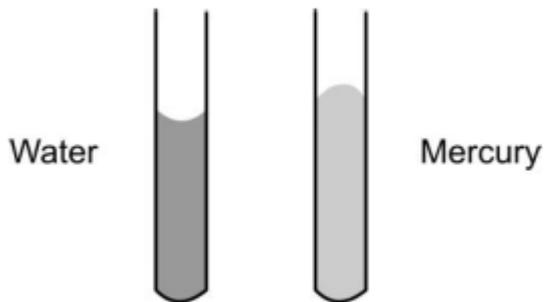
C KESALAHAN DALAM ANALISIS

Penyimpangan data yang dihasilkan dari suatu analisis dapat diakibatkan oleh kesalahan yang terjadi selama analisis dilakukan. Kesalahan ini dapat bersumber dari kesalahan acak (random sampling) dan kesalahan sistematis (systematic error).

1. Kesalahan Acak (Random Sampling)

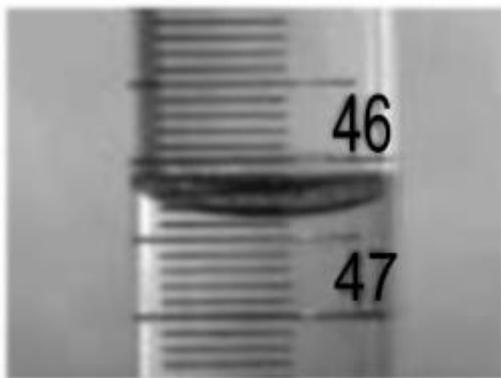
Kesalahan acak (random sampling) mengakibatkan analisis yang dilakukan berulang-ulang pada satu sampel yang sama menghasilkan data yang menyimpang satu sama lain dan tersebar di sekitar rata-rata. Kesalahan acak ini akan menghasilkan data dengan ketepatan (precision) yang rendah seperti yang diilustrasikan pada Gambar 1.2.c. Pada dasarnya kesalahan acak tidak dapat dihindari, dan usaha untuk menguranginya adalah dengan mengulang analisis beberapa kali sehingga ketidaktentuan tersebut diturunkan sampai taraf yang dapat diterima. Suatu contoh yang dapat diberikan tentang kesalahan acak adalah variasi kecil yang terjadi pada pengaturan meniscus pipet atau pada alat pengukur lainnya yang menimbulkan fluktuasi.

Pengaturan dan pembacaan meniscus pipet, buret dan alat pengukur volume lain merupakan kesalahan yang sering dilakukan pada suatu analisis. Beberapa hal yang perlu diperhatikan dalam pembacaan alat pengukur volume antara lain: (1) meniscus larutan dan (2) ketelitian alat. Meniscus larutan yang tidak berwarna dibaca pada posisi di bagian bawah cekungan yang terbentuk sedangkan meniscus larutan berwarna dibaca pada posisi yang terlihat (dapat berupa lapisan cembung, cekung atau garis lurus). Gambar 1.3. menunjukkan meniscus berbentuk cekung dari air yang tidak berwarna dan meniscus berbentuk cembung dari merkuri yang berwarna perak.



Gambar 1.3.
Pembentukan meniskus air dan merkuri

Setiap alat mempunyai skala pengukuran terkecil yang berbeda tergantung pada ketelitian alat tersebut. Contoh buret pada Gambar 1.4. mempunyai nilai skala pengukuran terkecil 0.1 ml. Pada pembacaan meniskusnya akan didapatkan angka pengukuran pasti yang mempunyai 1 angka di belakang tanda desimal. Posisi meniskus larutan berada di antara 46.3 dan 46.4 sehingga pada pembacanya ditambah dengan angka taksiran, yaitu 1 digit di belakang skala terkecil. Jadi meniskus larutan pada Gambar 1.4 adalah 46.35 ml.



Gambar 1.4.
Skala pengukuran buret

2. Kesalahan Sistemik (Systematic Error)

Kesalahan sistemik (systematic error) menyebabkan data menyimpang dari nilai yang sebenarnya pada suatu arah tertentu. Kesalahan sistemik akan menghasilkan data dengan ketelitian (accuracy) yang jelek seperti yang diilustrasikan pada Gambar 1.2.b. Penyebab kesalahan sistemik sukar untuk dideteksi, bahkan seorang analis mungkin saja melakukan kesalahan ini selama menjalankan tugas pekerjaannya tanpa

disadarinya. Salah satu contoh kesalahan sistematik yang umum dilakukan adalah kesalahan kalibrasi dari instrumen atau alat pengukur seperti timbangan, pH-meter, spektrofotometer, dan sebagainya. Di samping itu, kesalahan seperti ini dapat pula disebabkan karena kesalahan dalam menggunakan bahan kimia standar, misalnya saja bahan standar tersebut tidak cukup kering waktu digunakan untuk menyiapkan kurva kalibrasi.

D. PROSEDUR UNTUK MENINGKATKAN KUALITAS DATA

HASIL ANALISIS

Beberapa langkah dan pencegahan dapat diambil untuk menghindari kesalahan analisis dan untuk meningkatkan reabilitas data yang dihasilkan. Langkah-langkah tersebut akan dijelaskan pada bagian berikut ini.

1. Pemilihan Peralatan Gelas

Alat gelas yang digunakan untuk analisis seperti pipet, buret, pipet volumetrik, kuvet dan peralatan lainnya harus mempunyai kualitas yang sesuai dengan tingkat ketepatan yang diinginkan. Pemilihan alat gelas dengan ketepatan yang tinggi terutama ditujukan untuk alat gelas yang gunanya berhubungan dengan pengukuran volume.

2. Kalibrasi

Untuk mendapatkan data analitis yang bermutu tinggi, baik terhadap bahan kimia maupun peralatan atau instrumen perlu dilakukan pengecekan rutin. Khusus untuk peralatan dan instrumen perlu dibedakan antara peralatan yang digunakan rutin dengan instrumen yang hanya dipegang oleh seorang ahli. Pengecekan terhadap peralatan tersebut perlu dilakukan seperti disarankan pada beberapa instrumen di bawah ini.

a. Neraca analitik

Kepekaan Alat (dua bulan sekali). Cek kepekaan neraca dengan menggunakan tiga beban standar, yaitu 10 g, 1 g dan 100 mg. Kalibrasi. Lakukan kalibrasi setiap tahun, sekaligus untuk pelaksanaan pemeliharaan tahunan. Gunakan beban standar.

b. Spektrofotometer (Ultra violet dan visible)

Ketelitian panjang gelombang (dua bulan sekali). Cek seluruh kisaran panjang gelombang UV-VIS dengan menggunakan filter-filter Holmium dan Didymium. Filter-filter ini dapat diperoleh di perusahaan pembuat instrumen. Dapatkan dua spektra sebagai pembandingan. Hasil yang didapat seharusnya tidak berbeda dari nilai-nilai yang tercatat pada spesifikasi filter tersebut lebih dari 1,0 pada setiap panjang gelombang. Ketelitian fotometrik (dua bulan sekali). Siapkan suatu larutan kalium dikromat $60 \pm 0,25$ mg dalam 1 liter asam sulfat 0,01 N. Larutan ini cukup stabil dan dapat disimpan lama. Catat

absorbans (scanning) larutan ini pada panjang gelombang 210-450 nm. Absorbans berikut ini ($\pm 1\%$ skala penuh) seharusnya tercatat pada setiap panjang gelombang yang ditentukan.

Panjang Gelombang (λ)	Absorbans
235	0,747
257	0,869
313	0,293
350	0,644

Sebagai alternatif dapat digunakan filter gelas standar berkode SRM 930 yang mempunyai standar panjang gelombang dan absorbans seperti di atas.

c. Spektrofotometer IR

Ketelitian panjang gelombang (tiga bulan sekali). Cek dengan film polystyrene standar untuk mendapatkan penyerapan panjang gelombang di bawah ini. Bandingkan jumlah gelombang (wave number) yang didapat dengan ketelitian berikut ini.

Jumlah gelombang (cm^{-1})	Ketelitian
2.851	± 6
1.601	± 6
1.028	± 2
9.07	± 3

d. Spektrofotometer penyerapan atom

Garis dasar/baseline (setiap hari jika digunakan). Dengan menggunakan api saja, baseline pun dari rekorder seharusnya tidak bervariasi lebih dari ± 0.005 satuan absorbans dalam periode lima menit. Absorbans (setiap hari jika digunakan). Tiga kali pengujian absorbans secara berturut-turut pada suatu larutan yang sama seharusnya tidak bervariasi lebih dari ± 0.005 satuan absorbans. Limit deteksi (setiap bulan). Siapkan suatu larutan standar metal yang diencerkan secukupnya sehingga memberikan respons dua kali absorbansi dari baseline pada kondisi ideal. Hasilnya menjadi limit deteksi standar. Buat empat ulangan untuk mengecek reproduksibilitasnya.

e. Kromatografi gas

Oven Kolom (enam bulan sekali). Cek suhu oven kolom dengan pyrometer yang sudah di kalibrasi). Kecepatan aliran gas (setiap bulan). Cek

kecepatan aliran gas baik dari carrier gas maupun detektor dengan menggunakan meteran gelembung atau alat lainnya

Respons detector (setiap hari jika digunakan). Bandingkan respons detector pada saat dipakai dengan respons yang didapat pada saat instrumen masih baru atau pada saat instrumen dibersihkan dan dikalibrasikan terakhir kalinya. Jika terjadi penurunan respon, detektor harus dibersihkan.

f. High performance liquid chromatografi

Resolusi kolom (setiap hari jika digunakan). Siapkan suatu larutan campuran dua atau lebih bahan yang dapat terpisahkan dengan baik pada kondisi analitik yang normal. Gunakan larutan ini untuk mengecek kolom yang digunakan setiap saat. Respon detektor (setiap hari jika digunakan). Cek respons detector menggunakan standar yang sudah diketahui konsentrasinya, kemudian bandingkan dengan respon sebelumnya pada kondisi analitis yang ideal.

Pengujian-pengujian performansi instrumen yang diutarakan di atas merupakan saran. Pendekatan yang paling baik adalah dengan membaca manual operasi dari setiap instrumen kemudian memilih parameter atau spesifikasi mana yang seharusnya diuji sesuai dengan kebutuhan dengan melakukan pengujian-pengujian seperti di atas diharapkan kesalahan sistematis karena instrumen dapat dihindari.

3. Penanganan dan Pembersihan Peralatan

Peralatan yang digunakan untuk analisis harus ditangani dengan baik dan dibersihkan dengan prosedur yang benar. Selama proses pembersihan peralatan harus dilakukan dengan hati-hati agar alat yang digunakan tetap dapat memberikan data yang berarti. Peralatan untuk analisis sebaiknya dicuci dengan reagen pembersih asam kromat atau campuran konsentrat asam sulfat dan asam nitrit yang diikuti dengan pembilasan menggunakan air dan air destilata. Pada pencucian ini sebaiknya menghindari penggunaan detergen secara berlebihan karena akan mengkontaminasi peralatan.

a. Penggunaan blangko

Penggunaan blangko pada suatu analisis digunakan untuk meyakinkan bahwa pada pereaksi yang digunakan tidak terdapat senyawa pengganggu yang dapat mempengaruhi analisis. Blangko harus terdiri dari seluruh pelarut yang digunakan kecuali sampel yang akan dianalisis. Nilai yang dihasilkan dari analisis blangko harus ikut digunakan dalam perhitungan data analisis sampel.

b. Pengulangan

Analisis sampel yang sama harus dilakukan secara berulang untuk menghindari kesalahan acak yang akan menimbulkan ketidaktepatan data yang dihasilkan. Semakin banyak ulangan yang digunakan akan

menghasilkan data dengan ketepatan yang tinggi. Umumnya satu sampel dianalisis minimum sebanyak 3 kali ulangan.

c. Perhitungan recovery analisis

Pada beberapa analisis pangan, seperti analisis senyawa bahan tambahan pangan kadang-kadang penambahan senyawa yang akan dianalisis dengan jumlah tertentu pada sampel perlu dilakukan. Hal ini dibutuhkan untuk mengetahui recovery hasil analisis sampel tersebut.

d. Penggunaan sampel referensi

Validitas dari suatu prosedur analisis pangan dapat di estimasi dengan menganalisis standar bahan pangan yang telah diketahui komposisinya. Standar bahan tersebut sudah tersedia secara komersial.

e. Pengujian secara kolaborasi

Dengan melakukan pengujian bersama antar beberapa laboratorium, data hasil analisis dengan metode yang sama dari laboratorium satu dapat dibandingkan dengan laboratorium lainnya. Perbandingan ini sangat berguna untuk mendeteksi adanya kesalahan sistematis dari satu laboratorium, yaitu jika data yang dihasilkan selalu berbeda dengan laboratorium lainnya.

f. Konfirmasi analisis

Hasil yang diperoleh dari suatu metode analisis yang digunakan sebaiknya dibandingkan dengan hasil yang diperoleh dari metode referensi yang dipilih dari metode yang dikenal secara internasional dan diterbitkan oleh suatu badan seperti ISO, AOAC dan BSI. Hal ini akan meningkatkan validitas metode analisis dan metode tersebut dapat digunakan untuk tujuan analisis rutin.