

OPTIMASI PARAMETER PENGUKURAN SPEKTROMETER EDXRF MINIPAL 4 UNTUK ANALISIS UNSUR MAKRO PADA BAHAN PANGAN

Woro Yatu Niken Syahfitri, Endah Damastuti, Syukria Kurniawati dan
Diah Dwiana Lestiani

Pusat Sains dan Teknologi Nuklir Terapan–Badan Tenaga Nuklir Nasional
Jl. Tamansari No. 71, Bandung–40132

ABSTRAK

OPTIMASI PARAMETER PENGUKURAN SPEKTROMETER EDXRF MINIPAL 4 UNTUK ANALISIS UNSUR MAKRO PADA BAHAN PANGAN. Kandungan unsur dalam bahan pangan dapat menunjukkan kualitas dan keamanan pangan, sehingga analisis unsur pada bahan pangan menjadi tahapan penting yang sering dijadikan dasar suatu pengambilan keputusan. Data hasil analisis unsur dalam bahan pangan harus valid melalui implementasi pengendalian mutu yang efektif. Serangkaian kegiatan yang dilakukan, meliputi optimasi parameter pengukuran, validasi metode, penentuan grafik kendali replikasi pengujian menggunakan bahan acuan dan komparasi metode. Selain untuk menjamin kualitas data analisis unsur yang dihasilkan, kegiatan ini juga bertujuan untuk mengoptimalkan penggunaan spektrometer EDXRF Minipal 4 sebagai metode analisis komplemen teknik analisis nuklir serta substitusi metode instrumental konvensional untuk analisis unsur makro dalam bahan pangan. Optimasi kondisi pengukuran untuk penentuan unsur makro (Mg, K, Ca, P dan S) dalam bahan pangan menggunakan EDXRF Minipal 4 dilakukan pada tegangan 14 kV dan arus 220 μ A dengan linearitas kurva standar secara berturut-turut adalah 0,9282; 0,9948; 0,9952; 0,9999; dan 0,9971. Validasi metode menunjukkan hasil yang baik dengan akurasi sebesar 85-107%. Hasil replikasi analisis menunjukkan keberulangan yang cukup baik dari ketiga bahan acuan, dimana sebaran data pada beberapa titik kadar unsur berada diantara garis UWL (upper warning limit) dan LWL (lower warning limit)/ 2σ . Hal ini selaras dengan hasil komparasi metode EDXRF dengan metode AAS yang memberikan kesesuaian hasil analisis, sehingga menunjukkan bahwa metode analisis menggunakan EDXRF Minipal 4 mampu menghasilkan data analisis unsur yang valid pada matriks cuplikan pangan dan memiliki kualitas yang baik untuk dapat diaplikasikan dalam kegiatan penelitian terkait bahan pangan.

Katakunci: optimasi, EDXRF Minipal 4, pangan, unsur makro

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF EDXRF SPECTROMETER MINIPAL 4 MEASUREMENT PARAMETERS FOR ANALYSIS OF MACRO ELEMENTS IN FOODSTUFFS. The content of elements in foodstuffs indicate the quality and safety of food, thus the determination of elements in foodstuff become an important step which is often used as a basis for a decision. Data from the analysis of elements in foodstuffs should be valid, through the implementation of effective quality control. A series of activities were carried out, including the measurement parameter optimization, validation methods, control charts replicate tests using reference materials and methods comparison. Besides to guarantee the quality of data produced by the elemental analysis, this activity also aims to optimize the use of EDXRF spectrometers MiniPal 4, as a sample analysis method of nuclear analytical techniques as well as the substitution of conventional instrumental methods for the analysis of macro elements in foodstuffs. Optimization of measurement conditions for determination of macro elements (Mg, K, Ca, P and S) in foodstuffs using EDXRF MiniPal 4, was carried out on voltage of 14 kV and current of 220 μ A with standard curve linearity is 0.9282; 0.9948; 0.9952; 0.9999; and 0.9971, respectively. Validation method showed good results with accuracy of 85-107%. Results of the analysis showed good replication from the three reference materials, where the distribution of the elemental data at some point levels are lies between UWL (upper warning limit) and LWL (lower warning

limit)/2 σ lines. This is consistent with the method comparison results of EDXRF and AAS gives the suitability between two methods, so that EDXRF MiniPal 4 method is capable to generate the valid data analysis of elements foods in the food matrix and have good quality to be applied in research activities related.

Keywords: optimization, EDXRFMiniPal4, food, macro elements

1. PENDAHULUAN

Pangan adalah salah satu kebutuhan dasar manusia. Manusia tidak dapat mempertahankan hidupnya tanpa adanya pangan. Pangan yang tersedia haruslah pangan yang aman untuk dikonsumsi bermutu dan bergizi [1].

Pangan terdiri dari makro nutrisi dan mikro nutrisi. Mikro nutrisi memegang peranan penting dalam metabolisme dan pemeliharaan jaringan [2]. Mikro nutrisi mengandung vitamin dan mineral. Mineral pada makanan terdiri atas unsur makro dan unsur mikro [3]. Unsur makro meliputi kalium (K), magnesium (Mg), kalsium (Ca), fosfor (P) dan sulfur (S). Unsur-unsur tersebut diperlukan oleh tubuh dalam jumlah lebih dari 100 mg/hari. Unsur mikro meliputi besi, tembaga, seng, mangan, selenium dan kromium. Unsur-unsur tersebut diperlukan oleh tubuh dalam jumlah kurang dari 100 mg/hari. Selain bersifat esensial, unsur-unsur mikro dan makro bersifat toksik dan dapat membahayakan kesehatan manusia bila dikonsumsi dalam jumlah yang berlebih [4,5].

Oleh karena itu, besarnya kandungan unsur dalam bahan pangan dapat menunjukkan kualitas dan keamanan pangan. Perlunya data komposisi atau kandungan unsur dalam bahan pangan untuk asesmen suatu bahan pangan tentang kesesuaiannya terhadap persyaratan ataupun peraturan yang telah ditetapkan, maka kegiatan analisis unsur pada bahan pangan menjadi tahapan penting yang sering dijadikan dasar suatu pengambilan keputusan [6]. Selain itu hasil pengukuran dengan kualitas yang baik sangat penting untuk kontrol dan mempertahankan suatu produk pangan serta untuk menjamin kualitas ke pengguna akhir/konsumen [7].

Kegiatan analisis unsur, membutuhkan teknologi analisis yang *advance*. Spectrometer *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence* (EDXRF) merupakan salah satu teknik analisis nuklir yang mampu menganalisis unsur secara simultan, memiliki selektivitas tinggi, batas deteksi yang rendah, cepat, akurat, non destruktif dan biasanya minimum preparasi. Keunggulan tersebut menjadikan teknik analisis ini sesuai untuk keperluan tersebut, mengingat teknik analisis ini mampu menganalisis unsur-unsur dalam berbagai cuplikan pangan dan lingkungan [8,9].

Data hasil analisis unsur dalam bahan pangan harus merupakan data yang dapat dijamin validitasnya, melalui implementasi pengendalian jaminan mutu yang efektif di laboratorium.

Pengendalian mutu merupakan aktivitas teknik dan manajemen untuk mengukur kualitas dari output dan memberikan hasil yang sesuai dengan spesifikasi yang dikehendaki, serta untuk mengambil tindakan perbaikan yang tepat apabila ditemukan perbedaan antara *performance actual* dan standar [6].

Pengendalian mutu yang dilakukan dalam suatu pengujian dilakukan mulai pada tahap proses preparasi, pengukuran hingga analisis data. Penggunaan metode yang tepat, valid dan kondisi pengukuran yang tepat dan optimum juga merupakan hal yang sangat penting dalam memperoleh hasil yang akurat dan dapat dipercaya.

Optimasi parameter pengukuran menggunakan EDXRF sangat diperlukan, mengingat pengaruh matriks sangat besar sehingga diperlukan kesesuaian yang tinggi antara matriks cuplikan dengan standar. Optimasi dilakukan terhadap parameter tegangan dan arus sebagai sumber energi pengeksitasi, media saat pengukuran, filter yang digunakan, waktu pengukuran dan *deconvolution*.

Dalam kegiatan ini dilakukan optimasi parameter pengukuran dan pengendalian mutu yang mencakup validasi metode menggunakan bahan acuan, penentuan grafik kendali replika pengujian menggunakan bahan acuan sebagai *quality control* (QC) dan komparasi dengan metode yang berbeda yaitu *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS).

2. TATAKERJA

2.1 Bahan dan peralatan

Bahan yang diperlukan adalah bahan acuan bersertifikat SRM NIST 1548a *Typical Diet*, CRM NIESNo. 27 *Typical Japanese Diet*, dan kontrol cuplikan replikat makanan.

Peralatan yang digunakan adalah EDXRF Minipal 4, *cup sample polyethylene* dan *pressing tool*.

2.2 Preparasi standar dan cuplikan

Standard Reference Material dan kontrol cuplikan pangan ditimbang $\pm 1,0$ gram didalam wadah polietilen (PE) yang beralaskan plastik milar, kemudian cuplikan dipress hingga permukaannya rata dengan ketebalan ± 1 mm, cuplikan siap digunakan untuk membuat aplikasi standar.

2.3 Membuat aplikasi dan optimasi parameter

Pada *software* dilakukan pembuatan aplikasi kondisi pengukuran dengan melakukan *setting* mulai dari penentuan target unsur, unit, waktu pengukuran, input konsentrasi standar, tegangan, arus, filter dan media pengukuran. Kemudian dilakukan optimasi parameter dengan memvariasikan besarnya tegangan, arus, filter dan media pengukuran, untuk mendapatkan total laju cacah mendekati 50000 cacah per detik (cps).

2.4 Pengukuran cuplikan menggunakan EDXRF Minipal 4

Standar/SRM ditempatkan pada *sample holder* alat XRF dan pengukuran dilakukan pada kondisi optimum. Spektrometer XRF yang digunakan adalah EDXRF MiniPal 4, dilengkapi dengan tabung Rh sebagai Generator sinar-X (9 W X-ray tube, Max 30 kV, maks 1 mA), 5 filter tabung, detektor silicon dan *sample tray* 12-posisi dengan cuplikan *spinner*. Sistem *spinner* cuplikan menyediakan rotasi konstan selama pengukuran untuk mengurangi kesalahan karena ketidakhomogenan dalam persiapan cuplikan. Untuk mendapatkan kinerja terbaik dari spektrometer, parameter instrumen berikut dapat disesuaikan pada setiap set elemen, meliputi tabung-arus, tegangan, waktu pengukuran dan jalur X-Ray antara cuplikan dan detektor (udara, helium).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Optimasi parameter pengukuran untuk spektrometer EDXRF Minipal 4 dilakukan dengan memvariasikan tegangan dan arus seperti yang dirangkum pada Tabel 1.

Tabel 1. Optimasi dengan memvariasikan parameter tegangan dan arus menggunakan EDXRF Minipal 4.

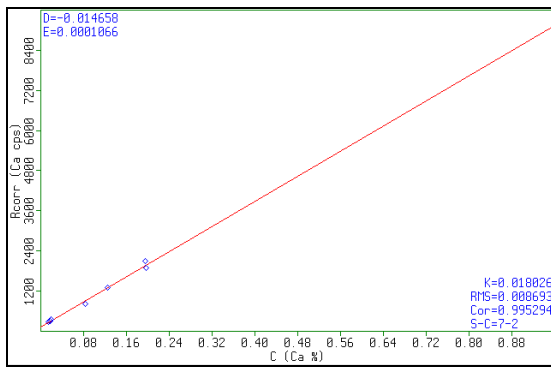
Tegangan	Arus	Laju Cacah
(kV)	(μ A)	(cps)
14	185	42761,10
14	210	47309,90
14	220	49131,15
14	250	54231,85

Optimasi tegangan dan arus dilakukan untuk mendapatkan total laju cacah mendekati 50000 cps. Kondisi ini merupakan kondisi yang dipersyaratkan pada EDXRF Minipal 4 yang merupakan kondisi laju cacah proporsional. Seperti yang tertera pada Tabel 1. Diperoleh hasil optimasi parameter pengukuran dengan tegangan 14 kV dan arus 220 μ A. Pada kondisi parameter ini diperoleh total laju cacah sebesar 49131,15cps. Dengan meningkatkan arus maka eksitasi lebih baik untuk unsur-unsur dengan bobot atom ringan, akan tetapi jika laju cacah > 50000 cps maka akan terjadi *loss to count*. Dengan demikian didapatkan kondisi optimum untuk pengukuran unsur-unsur makro seperti Mg, K, Ca, P dan S yang tertera dalam Tabel2.

Tabel 2. Parameter pengukuran unsur makro dalam bahan pangan menggunakan EDXRF Minipal 4.

Parameter	Keterangan
Tegangan (kV)	14
Arus (μ A)	220
Media	Udara
Filter	-
Waktu Pengukuran (detik)	300

Kondisi pengukuran tersebut memberikan korelasi yang baik antara intensitas dan terhadap konsentrasi yang ditunjukkan melalui linieritas kurva kalibrasi mendekati satu. Pada kondisi tersebut diperoleh linieritas kurva kalibrasi untuk unsur K, Ca, P dan S secara berturut-turut adalah 0,9948; 0,9952; 0,9999; dan 0,9971. Salah satu kurva kalibrasi ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Kurva standar untuk unsur Ca pada parameter pengukuran dengan tegangan 14 kV dan arus 220 μ A.

Linieritas yang diperoleh pada unsur Ca, K, P dan S menunjukkan kesesuaian yang baik dengan standar, yakni R^2 pada metode spektrometri berkisar pada nilai 95% (0,9500) dan untuk unsur Mg diperoleh linieritas pada 0,9282. Hasil yang diperoleh masih berada dalam kisaran 90%. Apabila R^2 lebih kecil dari 90% (0,9000), maka ketepatan antara persamaan dan data ukur kurang baik [10]. Setelah diperoleh kurva kalibrasi tersebut, maka dilakukan pengukuran terhadap cuplikan bahan acuan yang dilakukan pada kondisi yang sama dengan kondisi analisis pada saat kalibrasi standar.

Untuk menjamin mutu hasil analisis, perlu dilakukan validasi metode menggunakan bahan acuan. Analisis menggunakan bahan acuan juga dapat digunakan sebagai bentuk pemantauan terhadap keakuratan data hasil analisis. Bahan acuan yang baik dipilih berdasarkan kedekatannya dengan matriks dan konsentrasi unsur-unsur dalam cuplikan/bahan yang hendak dianalisis [6].

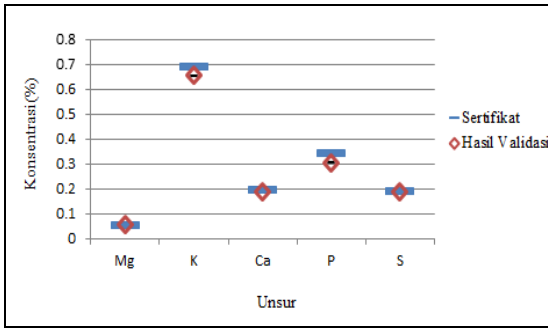
Bahan acuan yang digunakan merupakan bahan acuan dengan matriks pangan yang cukup kompleks, yang meliputi SRM NIST 1648a *Typical Diet*, CRM NIES No. 27 *Typical Japanese Diet* dan kontrol cuplikan replikat makanan.

Tabel 3. Hasil validasi/verifikasi metode

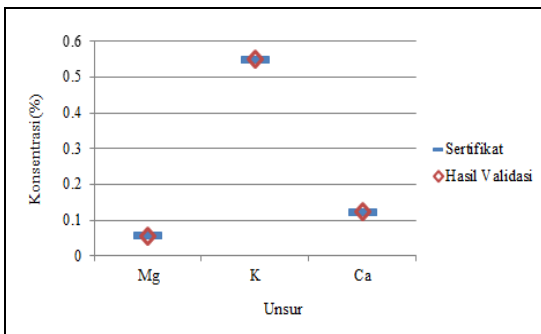
Unsur	Sertifikat	Hasil	Rec, (%)
	(%)	(%)	
SRM NIST 1648a Typical Diet			
Mg	0,058 \pm 0,00267	0,059 \pm 0,001	102
K	0,697 \pm 0,0125	0,6573 \pm 0,032	94
Ca	0,197 \pm 0,0113	0,188 \pm 0,001	95
P	0,349 \pm 0,0245	0,3055 \pm 0,0021	87
S	0,193 \pm 0,015	0,186 \pm 0,0014	96
CRM NIES N0, 27 Japanese Typical Diet			
Mg	0,0576 \pm 0,0012	0,0556 \pm 0,0012	97
K	0,550 \pm 0,015	0,550 \pm 0,001	100
Ca	0,125 \pm 0,004	0,1246 \pm 0,001	100
Kontrol Cuplikan Replikat Makanan			
Mg	0,0882 \pm 0,0036	0,075 \pm 0,0089	85
K	0,4512 \pm 0,0468	0,4216 \pm 0,0012	93
Ca	0,1956 \pm 0,0473	0,2093 \pm 0,0006	107

Hasil validasi metode menggunakan SRM NIST 1648a *Typical Diet*, CRM NIES No. 27 *Typical Japanese Diet* dan kontrol cuplikan replikat makanan tersebut ditampilkan pada Tabel 3. Hasil verifikasi menunjukkan bahwa analisis unsur Mg, K, Ca, P dan S menggunakan metode EDXRF memiliki nilai akurasi, yang dinyatakan dengan % *recovery*, berada pada rentang 85–107%, dan sesuai dengan kriteria keberterimaan akurasi dari AOAC (*The Association of Official Analytical Chemists*) dengan batas keberterimaan AOAC, untuk kadar 0,01%; 0,10% dan 1% masing-masing sebesar 85-110%; 90-108% dan 92-103% [11]. % *recovery* unsur P sebesar 87%. Nilai tersebut sedikit dibawah nilai keberterimaan akurasi yang dipersyaratkan AOAC untuk kadar 0,1% sebesar 90-108%. Hal itu disebabkan karena pada spektrometri XRF unsur P terdapat interferensi dari unsur lain, yaitu Zr di energi 2,04 keV [12].

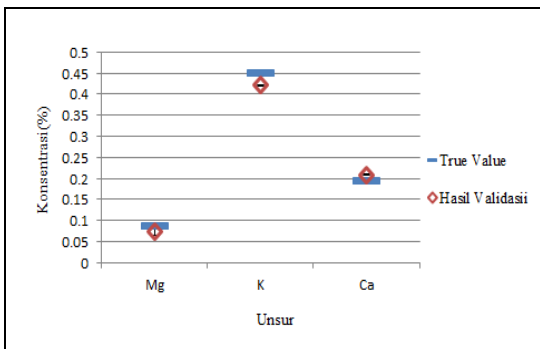
Hasil dari validasi metode menggunakan berbagai bahan acuan matriks pangan yang meliputi parameter akurasi dan presisi ditampilkan dalam diagram kendali pada Gambar 2, 3 dan 4.



Gambar 2. Hasil validasi menggunakan SRM NIST 1648a Typical Diet



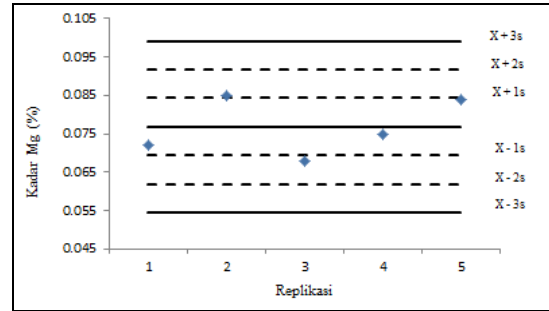
Gambar 3. Hasil validasi menggunakan CRM NIES No. 27 Typical Japanese Diet



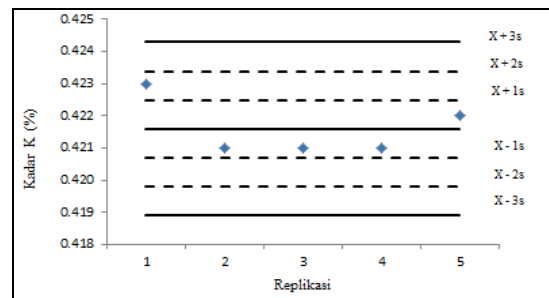
Gambar 4. Hasil validasi menggunakan kontrol cuplikan replikat makanan

Hasil validasi pada Gambar 2, 3 dan 4 dapat dilihat sebaran data untuk hasil analisis memiliki akurasi yang baik karena kadar unsur berada disekitar *true value* dan memiliki presisi cukup baik, yang dinyatakan dengan *relative standar deviasi* (RSD) menggunakan SRM NIST 1548a *Typical Diet*, CRM NIES No.27 *Typical Japanese Diet* dan kontrol cuplikan replikat makanan masing-masing sebesar 0,3-1,7; 0,2-2,1 dan 0,3-11,9% .

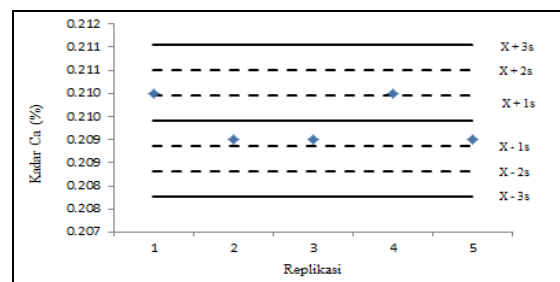
Pengujian reproduisibilitas dilakukan melalui replikasi analisis, dengan cara mengukur cuplikan yang sama selama beberapa periode. Parameter yang dihitung adalah simpangan baku pada setiap konsentrasi dan dilakukan pembuatan grafik kendali antar pengulangan untuk unsur-unsur dengan batas statistik didasarkan pada distribusi kemungkinan dari nilai yang diperoleh melalui data pengukuran seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5, 6, 7, 8 dan 9.



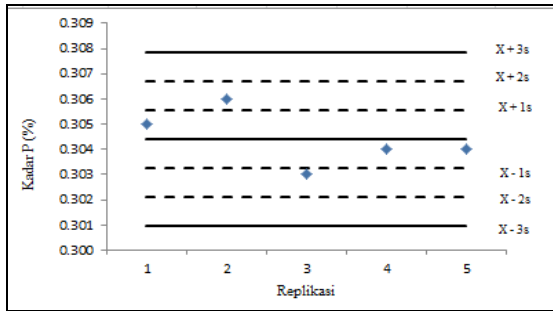
Gambar 5. Grafik kendali replikasi analisis unsur Mg pada kontrol cuplikan replikat makanan



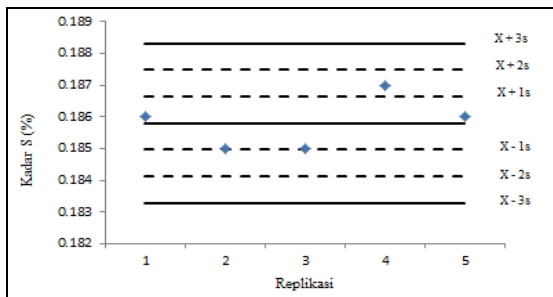
Gambar 6. Grafik kendali replikasi analisis unsur K pada kontrol cuplikan replikat makanan



Gambar 7. Grafik kendali replikasi analisis unsur Ca pada kontrol cuplikan replikat makanan



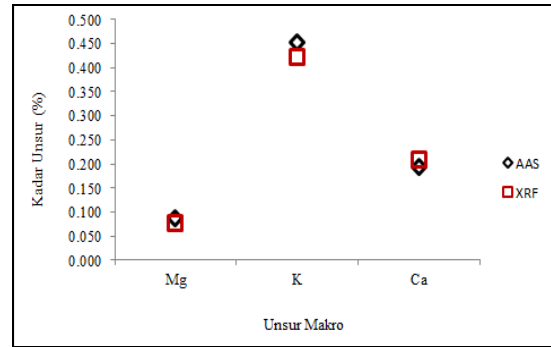
Gambar 8. Grafik kendali replikasi analisis unsur P pada SRM NIST Typical Diet



Gambar 9. Grafik kendali replikasi analisis unsur S pada SRM NIST Typical Diet

Hasil replikasi analisis yang dilakukan dengan pengukuran berulang pada bahan acuan/cuplikan dalam beberapa periode, menunjukkan keberulangan yang baik, di mana sebaran data pada beberapa titik kadar unsur terdistribusi secara acak dan berada di antara garis UWL (*upper warning limit*) dan LWL (*lower warning limit*) ($\text{mean}-2s < x < \text{mean}+2s$) dengan RSD untuk unsur Mg, K, Ca, P dan S masing-masing sebesar 4,62-9,74; 0,17-0,52; 0,26-0,60; 0,37 dan 0,45%. Nilai RSD yang diperoleh masih memenuhi kriteria keberterimaan, berada dibawah 10% yang dipersyaratkan bahwa alat XRF sangat baik dan kadang-kadang diatas 10% untuk batasan unsur-unsur dengan konsentrasi tertentu [13].

Replikasi analisis terhadap cuplikan pangan juga dilakukan dengan menggunakan metode yang berbeda. Hasil analisis EDXRF Minipal 4 kontrol cuplikan replikat makanan dibandingkan dengan teknik terkait lainnya, yakni *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS) untuk diketahui kesesuaiannya. AAS merupakan metode analisis yang sudah *establish* dan memiliki akurasi yang cukup tinggi sehingga dalam perbandingan ini, metode AAS berlaku sebagai metode acuan yang ditunjukkan pada Gambar 10.



Gambar 10. Grafik kendali replikasi analisis unsur Mg, K dan Ca pada kontrol cuplikan replikat makanan

Pada Gambar10, terlihat bahwa kandungan kadar Mg, K dan Ca dari kedua metode menunjukkan kesesuaian yang baik. Hal ini ditunjukkan dengan kadar unsur dari kedua metode tersebut berada di kisarannya.

4. KESIMPULAN

Optimasi parameter pengukuran untuk penentuan unsur makro (Mg, K, Ca, P dan S) dalam bahan pangan menggunakan spektrometer EDXRF Minipal 4, menunjukkan hasil optimum pada voltase 14 kV dan arus 220 μA dengan linearitas kurva standar secara berturut-turut adalah 0,9282; 0,9948; 0,9952; 0,9999; dan 0,9971. Validasi metode dan replikasi analisis menunjukkan hasil yang baik dengan akurasi sebesar 85-107% dan sebaran data berada diantara garis UWL dan LWL. Hal ini selaras dengan hasil komparasi metode EDXRF dengan metode AAS yang memberikan kesesuaian hasil analisis, sehingga menunjukkan bahwa metode analisis EDXRF Minipal 4 menghasilkan data analisis unsur yang valid dan memiliki kualitas yang baik pada matriks cuplikan pangan.

5. UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih diberikan kepada rekan-rekan di kelompok TAR atas bantuan dan kerjasamanya dalam kegiatan ini.

6. DAFTAR PUSTAKA

1. HARIYADI PURWIYATNO, Riset dan teknologi pendukung peningkatan kedaulatan pangan, J. Diplomasi, Pusdiklat Kementerian Luar Negeri, Jakarta (2011) 3.

2. SHENKIN ALAN, The key role of micronutrients, *J. Clinica Nutrition* (25) (2006) 1-13.
3. DAMASTUTI E., WD. ARIYANI, M. SANTOSO, S. KURNIAWATI AND WYN. SYAHFITRI, Micronutrient daily intake of elementary school children in Bandung as determined by using NAA and AAS methods, *J. Atom Indonesia* 37 (2)(2011) 62-70.
4. AKPANYUNG, EO., Major and trace element levels in powdered milk, *Pakistan Journal of Nutrition*, 5(3)(2006)198-202.
5. ARIFIN ZAENAL, Beberapa unsur esensial mikro dalam sistem biologi dan metode, *J. LitbangPertanian* 27 (3) (2008)99-105.
6. DAMASTUTI ENDAH, ADVENTINI N, LESTIANI DD, Pengendalian mutu analisis unsur dalam bahan pangan menggunakan analisis aktivasi neutron (Proc. Seminar Nasional Sains dan Teknologi Nuklir (2011) 167-177.
7. KIRA CARMEN S., VERA AKIKO M., Determination of major and minor elements in dairy products through inductively coupled plasma optical emission spectrometry after wet partial digestion and neutron activation analysis, *J. Food Chemistry*, 100 (2007)390-395.
8. SANTOSO M., SUTISNA, TAFTAZANI A., DARSONO, DKK, Peran teknik analisis nuklir dalam kesehatan dan lingkungan. Seminar Nasional Keselamatan dan Lingkungan VI(2010)31-59.
9. BROUWER PIETER, Theory Of XRF. Panalytical, Netherland (2006).
10. GONZALEZ, A. G. AND HERRADOR, M. A., A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles, *Trends in Analytical Chemistry*.26(3)(2007)227-238
11. SYAHFITRI WYN., SYUKRIA K., NATALIA A., DIAH DL., Evaluasi penerapan energi dispersive X-Ray fluorescence (Ed-Xrf) untuk analisis coal fly ash, (Proc. Seminar Nasional Saintek, Bandung 4 Juli 2013), PTNBR-BATAN Bandung (2013) 272-277.
12. FERET R FRANK, HAFIDA HAMOUCHE AND YVES BOISSONNEAULT, Spectral interference in x-ray fluorescence analysis of common materials, International Centre for Diffraction Data, *Advances in X-ray Analysis* 46 (2003)381-387.
13. MUNIARSIH S. DAN SOEKIRNO, Validasi metode spektrometri pendar sinar-X (Proc. PPI-PDIPTN, 2010), PTAPB, BATAN (2010) 90-96.