



PROSIDING

SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA III

"Teori dan Aplikasi Sains dalam Isu Globalisasi Lingkungan, Profesionalisasi Pembelajaran dan Kewirausahaan"

Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS

Surakarta, 7 Mei 2011



MAKALAH PENDAMPING

KIMIA ANALITIK
(Kode : B-07)

ISBN : 978-979-1533-85-0

DESAIN PERANGKAT *ELECTRONIC NOSE* SEBAGAI ALAT PENDETEKSI FORMALIN DALAM BAHAN MAKANAN

B. Laely Herawaty^{1,*}, M. Rivai², Suprpto¹, Fredy Kurniawan¹

¹ Jurusan Kimia, FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Kampus ITS, Surabaya – 60111

² Jurusan Teknik Elektro, FTI, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Kampus ITS, Surabaya – 60111

* Keperluan korespondensi, tel/fax : 081913860903 email: suprpto@chem.its.ac.id

Abstrak

Telah dilakukan uji formalin menggunakan gugusan sensor gas yang dilengkapi perangkat lunak pengenalan pola (*electronic nose*). Sensor gas yang digunakan pada penelitian ini terdiri dari lima sensor gas model TGS 2600, TGS 2602, TGS 2610, TGS 2611, dan TGS 2620. Konsentrasi formalin yang diukur mulai dari 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 8%, 10%, 13% (v/v). Dalam pengukuran stabilitas sensor dievaluasi dan dibandingkan. Data yang diperoleh kemudian di analisis menggunakan *Principal Component Analysis (PCA)*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa urutan sensitifitas sensor terhadap formalin adalah TGS 2620, TGS 2602, TGS 2600, TGS 2611 dan TGS 2610. Pengukuran juga dilakukan pada sampel cumi-cumi (*chepalopoda*) yang berformalin, cumi-cumi tanpa formalin, cumi-cumi segar dan cumi-cumi busuk. Hasil analisis *Principal Component Analysis (PCA)* menunjukkan bahwa gugusan sensor gas (*electronic nose*) dapat digunakan untuk membedakan antara cumi-cumi yang berformalin, cumi-cumi tanpa formalin, cumi-cumi segar dan cumi-cumi busuk.

Kata Kunci: *Formalin, Eelectronic nose, Principal Component Analysis*

PENDAHULUAN

Electronic nose telah banyak diterapkan dalam berbagai aplikasi [1,2,3] terutama dalam pengendalian kualitas industri makanan [4,5,6] dan deteksi keamanan makanan [7,8]. Berbagai teknik digunakan untuk analisa produk makanan seiring kesadaran konsumen terhadap pentingnya keamanan pangan. Teknologi *electronic nose* merupakan salah satu sarana analisis yang cepat, mudah digunakan dan terbukti berhasil dalam analisis berbagai produk makanan [9]. Kualitas keamanan makanan laut menjadi perhatian masyarakat pada beberapa tahun terakhir karena relevansinya dengan industri makanan. Sifat

makanan laut yang mudah rusak atau tidak tahan lama menyebabkan produsen menggunakan bahan pengawet makanan. Salah satunya menggunakan formalin sebagai bahan pengawet pada makanan laut [10]. Formalin termasuk kelompok disinfektan kuat yang sering dipakai sebagai pengawet untuk contoh-contoh biologi. Formaldehid yang tercerna dapat mengakibatkan panas pada mulut, kerongkongan, isophagus dan lambung. Formaldehid juga menyebabkan diare, tidak dapat kencing, kerusakan hati, korosi pada saluran pencernaan dan pernapasan [11].

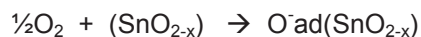
Pendeteksian dini terhadap bahan makanan yang berformalin di pasaran menjadi penting untuk

dilakukan karena sifat formalin yang beracun dan berbahaya bagi kesehatan. Salah satu metode kimia yang umum digunakan untuk menganalisis formalin adalah metode KG-SM. Metode ini memiliki akurasi pengukuran tinggi, namun peralatan dan operasionalnya cukup mahal serta memerlukan perlakuan sampel (sampel pretreatment) yang relatif rumit.

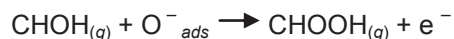
Pada penelitian ini suatu metode analisis yang lebih sederhana dan murah menggunakan gugusan sensor gas yang berbahan detektor oksida logam SnO₂ telah digunakan untuk membedakan cumi-cumi yang berformalin, cumi-cumi tanpa formalin, cumi-cumi yang segar dan cumi-cumi busuk. Gugusan sensor gas dihubungkan dengan rangkaian pengkondisi yang dilengkapi modul dan PC menjadi satu kesatuan sistem aplikasi penciuman elektronik. Sistem ini dikenal dengan *electronic nose*. Penelitian berbasis instrumen gugusan sensor gas atau *electronic nose* telah dilakukan yaitu menggunakan enam sensor gas yaitu TGS 813, TGS 2600, TGS 2602, TGS 2610, TGS 2611, dan TGS 2620 memiliki keakurasian 93% untuk mendeteksi formaldehida dalam makanan laut [12]. Gugusan sensor TGS 823, TGS 825, TGS 826, TGS 831, TGS 832 dan TGS 882 memberikan tingkat keberhasilan pengukuran 93,75% dalam klasifikasi kesegaran ikan sarden maroko [13].

Pencium utama pada rangkaian pendeteksi gas ini adalah gugusan sensor gas. Masing-masing sensor gas dalam gugusan sensor ini secara umum mempunyai tahanan sensor yang nilainya bergantung pada keberadaan oksigen. Permukaan sensor dilapisi dengan timah dioxide (SnO₂) yang tahan terhadap panas. Saat molekul gas menyentuh permukaan sensor maka satuan resistansinya akan mengecil sesuai dengan konsentrasi gas. Sebaliknya, jika konsentrasi gas menurun akan diikuti dengan semakin tingginya resistansi, dan menurunnya tegangan keluaran. Perubahan

konsentrasi gas dapat mengubah nilai resistansi sensor dan juga akan mempengaruhi tegangan keluarannya. Saat kristal oksida logam (SnO₂) dihangatkan pada temperatur tertentu maka oksigen akan diserap pada permukaan kristal dan oksigen akan bermuatan negatif, proses penyerapan oksigen oleh sensor dapat dilihat dari persamaan kimia berikut ini.



Hal ini disebabkan karena permukaan kristal mendonorkan elektron pada oksigen yang terdapat pada lapisan luar, sehingga oksigen akan bermuatan negatif dan muatan positif akan terbentuk pada permukaan luar kristal. Tegangan permukaan yang terbentuk akan menghambat laju aliran elektron. Dalam sensor arus listrik mengalir melewati *grain boundary* dari kristal SnO₂. Pada daerah *grain boundary* penyerapan oksigen mencegah muatan untuk bergerak bebas. Jika konsentrasi gas menurun maka proses deoksidasi akan terjadi, rapat permukaan dari muatan negatif oksigen akan berkurang. Saat gas formalin CHOH bereaksi dengan SnO₂ akan terjadi satu atau kedua dari dua reaksi berikut:



Ada dua kemungkinan produk yang dihasilkan asam format (CHOOH) atau air dan CO₂. Kedua reaksi menghasilkan elektron. Dalam lingkungan adanya gas pereduksi, kerapatan oksigen teradsorpsi pada permukaan semikonduktor sensor menjadi berkurang, sehingga menyebabkan resistansi sensor menurun. Ilustrasi cara kerja sensor ditunjukkan pada Gambar 1. Perbedaan inilah yang dijadikan acuan untuk mendeteksi formalin pada cumi-cumi (*chepalopoda*).

Tujuan penelitian ini adalah menggunakan rancang bangun suatu sistem uji insitu dengan gugusan sensor TGS 2600, TGS 2602, TGS 2610, TGS 2611 dan TGS 2620 untuk membedakan antara cumi-cumi yang berformalin, cumi-cumi

tanpa formalin, cumi-cumi segar dan cumi-cumi busuk. Data yang diperoleh adalah pola respon sinyal dari TGS kemudian dianalisis menggunakan metode statistik multivariat, yaitu *Principal Component Analysis* (PCA) [14].

PROSEDUR PERCOBAAN

2.1 *Electronic Nose*

Gugusan sensor yang digunakan dalam *electronic nose* terdiri dari lima sensor gas (TGS 2600, TGS 2602, TGS 2610, TGS 2611 dan TGS 2620). Sensor-sensor dirangkai dalam wadah bervolume 100 mL yang memiliki *inlet* dan *outlet* dalam sistemnya. Rangkaian gugusan sensor tersebut terhubung dengan rangkaian pengkondisi yang dilengkapi dengan Modul akuisi data (*hardware* dan *software*) dan PC hingga menjadi satu kesatuan sistem aplikasi *electronic nose*. Selanjutnya menyiapkan wadah sampel dan wadah udara bebas yang juga memiliki *inlet* dan *outlet*. *Inlet* dihubungkan ke pompa. On atau off pompa itu dikendalikan secara manual dengan menggunakan *valve*. Sampel gas dipompa ke dalam wadah sensor. Sensor segera menanggapi sampel gas. ketika sinyal dari sensor menunjukkan sedikit perubahan dalam waktu singkat pompa ditutup dengan menggunakan *valve* sehingga tidak ada aliran dalam wadah sampel. Ketika waktu respon dari sensor sudah cukup, pompa dibuka untuk membersihkan wadah sampel dan mengembalikan sensor gas dalam keadaan ambien. Sistem perangkat keras dalam penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 2.

2.2 Pengukuran Pada Larutan Standar Formalin

Electronic nose yang telah dibuat selanjutnya diujikan pada larutan standar formalin pada berbagai variasi konsentrasi mulai dari 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 8%, 10% dan 13% v/v. Pengenalan formalin pada gugusan sensor gas dilakukan dengan menginjeksikan 1 mL formalin ke dalam wadah sampel yang tertutup. Sampel didiamkan selama ± 15 menit untuk menunggu terjadinya

kesetimbangan antara formalin dengan udara *head space*. Setelah kesetimbangan terjadi udara pada *head space* didorong untuk dikenakan pada gugusan sensor gas. Pengukuran dilakukan selama 6 menit dengan 5 kali pengulangan. 20 detik pertama dilakukan pengukuran udara bebas (ambien) sebagai *baseline* dan 2 menit terakhir digunakan untuk mengembalikan sensor gas dalam ambien lagi. Pengukuran dilakukan untuk menentukan perbedaan intensitas respon sinyal dari gugusan sensor dan sensitivitas. Data pola respon sinyal dari TGS selanjutnya diolah menggunakan metode statistik multivariat, yaitu *Principal Component Analysis* (PCA).

2.3 Pengukuran Pada Sampel Cumi-cumi (*Chepalopoda*)

Cumi-cumi (*Chepalopoda*) segar dibeli langsung dari nelayan lokal. Setiap ekor cumi-cumi direndam selama 24 jam dalam formalin 20 mL dengan konsentrasi formalin yang berbeda-beda. Konsentrasi formalin mulai dari 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 8%, 10%, dan 13% (v/v). setelah 24 jam perendaman sampel cumi-cumi dicuci dengan aquademin dan di simpan dalam wadah bersih, didiamkan selama ± 1 jam kemudian diukur dengan *electronic nose* masing-masing 5 kali pengukuran. Pengukuran dilakukan pada hari 1, 2, 3 dan ke 4. Pengukuran yang sama juga dilakukan untuk cumi-cumi segar dan cumi-cumi busuk.

HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Respon Sensor

Percobaan diawali dengan pengukuran udara bebas dalam wadah pengujian sampai nilai tegangan keluaran sensor stabil, selanjutnya sampel formalin diinjeksikan ke dalam wadah pengujian. Respon sensor terhadap waktu untuk tiap sensor ditunjukkan pada Gambar 3. Gambar 3 menunjukkan bahwa intensitas tegangan kelima sensor gas yang digunakan meningkat sesaat setelah sensor menanggapi uap formalin yang

diinjeksikan. Terlihat perbedaan respon gugusan sensor gas pada aquademin (Gambar 4). Hal ini menunjukkan bahwa masing-masing sensor gas memberikan respon yang baik terhadap uap formalin. Untuk pola perubahan respon gugusan sensor gas pada konsentrasi formalin yang berbeda-beda ditunjukkan pada Gambar 5. Pada Gambar 5 dapat diketahui bahwa intensitas tegangan dari 5 sensor gas meningkat sesuai dengan meningkatnya konsentrasi formalin. Nilai sensitifitas sensor yang diperoleh dari hasil pengujian ditunjukkan pada Gambar 5. Pada saat dikenai uap formalin sensor TGS yang memiliki sensitifitas terbesar ditunjukkan oleh TGS 2620 kemudian TGS 2602, TGS 2600, TGS 2611 dan TGS 2610. Perbedaan besarnya respon yang ditimbulkan sensor gas dipengaruhi oleh kecepatan partikel senyawa uji yang berinteraksi dengan sensor gas. Pada Gambar 6 dapat diketahui bahwa tanggapan sensitifitas sensor cenderung linier pada range konsentrasi 3%-13% (v/v).

Percobaan yang sama juga dilakukan pada sampel cumi-cumi dengan mengukur cumi-cumi segar terlebih dahulu sebagai blanko. Hasil pengukuran terhadap cumi-cumi yang mengandung formalin pada konsentrasi yang berbeda didapatkan pola respon sensor yang ditunjukkan pada Gambar 6. Pada Gambar 6. terlihat bahwa masing-masing TGS memberikan pola respon yang baik pada saat mendeteksi keberadaan formalin pada cumi-cumi. Intensitas tegangan sensor mengalami peningkatan pada pengukuran cumi-cumi yang mengandung formalin dengan konsentrasi yang berbeda-beda. Hal ini ditunjukkan pada persamaan linier pada Gambar 6.

Untuk mengetahui sensitifitas sensor pada waktu yang berbeda dilakukan pengukuran pada sampel cumi-cumi yang sama pada hari 1, 2, 3, dan 4. Pengukuran dilakukan pada cumi-cumi yang mengandung formalin 2%, 4%, 6%, 8%, 10% dan 13% (v/v.). Hasil pengukuran diperlihatkan pada

Gambar 7. Pada Gambar 7 diketahui tegangan dari 5 sensor gas yang digunakan mengalami penurunan intensitas setelah diukur pada hari pertama sampai keempat. Hal ini disebabkan berkurangnya senyawa volatil yang terdapat pada cumi-cumi selama masa pengukuran dan penyimpanan cumi-cumi. Untuk mengetahui perbedaan pola respon sensor antara cum-cumi segar, cumi-cumi berformalin dan cumi-cumi busuk maka dilakukan pengukuran terhadap cumi-cumi segar yang mengalami kebusukan setelah masa penyimpanan 4 hari. Pola respon masing-masing sensor gas pada pengukuran cumi-cumi segar, busuk dan cumi-cumi berformalin ditunjukkan pada Gambar 8. Terlihat perbedaan pada sensor TGS 2602. Pada sampel cumi-cumi sensor TGS 2602 cenderung memperlihatkan respon yang paling rendah pada cumi-cumi segar dan cumi-cumi berformalin dan cenderung mengalami peningkatan intensitas tegangan pada cumi-cumi busuk. Hal ini sesuai dengan aplikasi sensor gas TGS 2602 sebagai sensor gas yang sensitif terhadap VOC (*Volatile Organic Compound*) dan bau busuk pada konsentrasi 1 - 30 ppm.

3.2. Analisis PCA

Hasil normalisasi data digunakan sebagai nilai masukan PCA. Acuan dalam menentukan banyaknya PC yaitu dengan melihat *Score plot* yang ditunjukkan pada Gambar 9. *Score plot* menggambarkan besarnya eigenvalue untuk menentukan jumlah PC yang sesuai. Pada Gambar 9 penurunan terjadi antara *principal component* satu sampai tiga sedangkan setelah *principal component* keempat tidak ada perubahan nilai yang berarti. Sehingga tiga buah *principal component* yang utama dapat mewakili variasi dari keseluruhan data. Untuk mengetahui pemetaan dua dimensi semua sampel yang diujikan maka digunakan dua *principal component* yang utama, ditunjukkan pada Gambar 10. Pada Gambar 10. terlihat bahwa masing-masing kelompok sampel menempati lokasi yang berbeda sehingga dapat dikatakan bahwa deret sensor pada

electronic nose ini dapat membedakan jenis sampel yang dideteksinya.

KESIMPULAN

Aplikasi sistem *electronic nose* dengan 5 gugusan sensor TGS 2600, TGS 2602, TGS 2610, TGS 2611 dan TGS 2602 dapat digunakan untuk mendeteksi formalin baik terhadap pengaruh perubahan konsentrasi dan pengaruh waktu pengukuran. *Electronic nose* juga dapat mendeteksi keberadaan formalin pada sampel cumi-cumi (*Chepalopoda*) menggunakan analisis multivariat PCA. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sistem ini dapat membedakan cumi-cumi (*Chepalopoda*) berformalin, cumi-cumi (*Chepalopoda*) tanpa formalin, cumi-cumi segar dan cumi-cumi busuk.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Agama RI yang telah mendukung penelitian ini. Laboratorium Kimia Analitik, Laboratorium PHKI dan Laboratorium Teknik Elektro ITS atas sarana dan prasarana yang menunjang penelitian ini. Tim Chemo-Biosensor Kimia Analitik, teman-teman jurusan teknik Kimia dan teman-teman jurusan Elektro ITS atas kerjasama yang baik dan semua pihak yang telah membantu.

DAFTAR RUJUKAN

- [1] Ampuero, S., & Bosset, J. (2003). *The electronic nose applied to dairy products: A review*. Sensors and Actuators B, 94, 1–12.
- [2] Zhang, Q., Xie, C., Zhang, S., Wang, A., Zhu, B., Wang, L., et al. (2005). *Identification and pattern recognition analysis of Chinese liquors by doped nano ZnO gas sensor array*. Sensors and Actuators B, 110, 370–376.
- [3] Zhang, Q., Zhang, S., Xie, C., Zeng, D., Fan, C., Li, D., et al. (2006). *Characterization of Chinese vinegars by electronic nose*. Sensors and Actuators B, 119, 538–546.

- [4] Haugen, J., Chanie, E., Westad, F., Jonsdottir, R., Bazzo, S., Labreche, S., et al. (2006). *Rapid control of smoked Atlantic salmon quality by electronic nose: Correlation with classical evaluation methods*. Sensors and Actuators B, 116, 72–77.
- [5] Marilley, L., & Casey, M. (2004). *Flavours of cheese products: metabolic pathways, analytical tools and identification of producing strains*. International Journal of Food Microbiology, 90, 139–159.
- [6] Marti, M., Boque, R., Busto, O., & Guasch, J. (2005). *Electronic noses in the quality control of alcoholic beverages*. Trends in Analytical Chemistry, 24, 57–66.
- [7] Magan, N., & Evans, P. (2000). *Volatiles as an indicator of fungal activity and differentiation between species, and the potential use of electronic nose technology for early detection of grain spoilage*. Journal of Stored Products Research, 36, 319–340.
- [8] Rajamaki, T., Alakomi, H., Ritvanen, T., & Skytta, E. (2006). *Application of an electronic nose for quality assessment of modified atmosphere packaged poultry meat*. Food Control, 17, 5–13.
- [9] Reid, L., Donnell, C., & Downey, G. (2006). *Recent technological advances for the determination of food authenticity*. Trends in Food Science & Technology, 17, 344–353.
- [10] Saparinto, C., Hayati, D., 2006. *Bahan Tambahan Pangan*, penerbit Kanisius (anggota IKAPI) Yogyakarta
- [11] Othmer, K., (1981), *Encyclopedia of Chemical Technology, volume 11 : Fluorine Compounds, Organic to Gold & Gold Compounds*, 3rd ed, Penerbit John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [12] Zhang, S., Xie, C., Hui, M., Li, H., Bai, Z., & Zeng, D. (2008). *Spoiling and formaldehyde-containing detections in octopus with an E-nose*. Food Chemistry 113 1346–1350
- [13] El Barbri, N., et al., 2009. *An electronic nose system based on a micro-machined sensor gas array to assess the*

freshness of sardines. Sensors and Actuators B 141 538–543.

- [14] Rivai, M., (2007). *Pengaruh Principal Component Analysis Terhadap Tingkat Identifikasi Neural Network pada system Sensor Gas.* Jurusan Teknik Elektro, ITS. Surabaya

Nama Penanya : Vivy

Nama Pemakalah : B. Laily Herawaty

Pertanyaan :

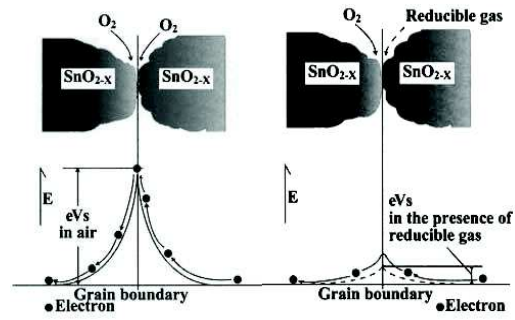
Apakah design yang dirancang untuk kondisi tertentu?

Jawaban :

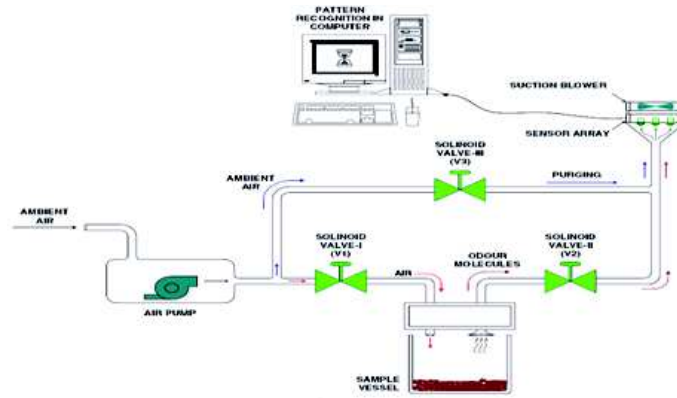
Kondisi pengukuran dilakukan pada suhu ruang berkisar 25 C-30 C

TANYA JAWAB

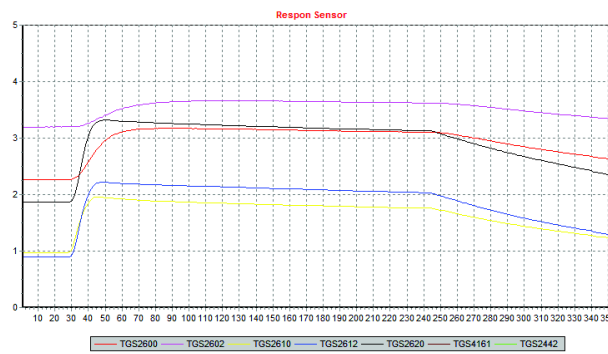
LAMPIRAN



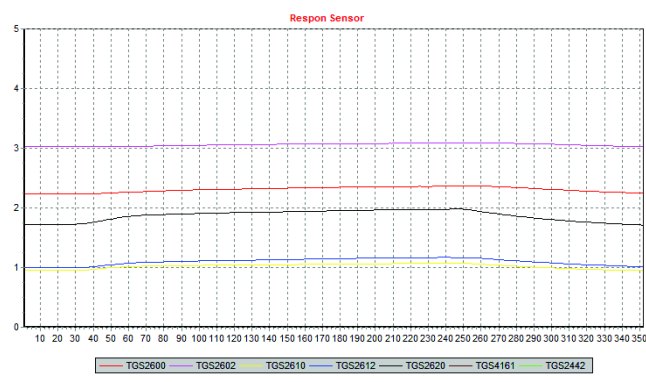
Gambar 1. Ilustrasi penyerapan oksigen oleh sensor dan ilustrasi ketika terdeteksi adanya gas



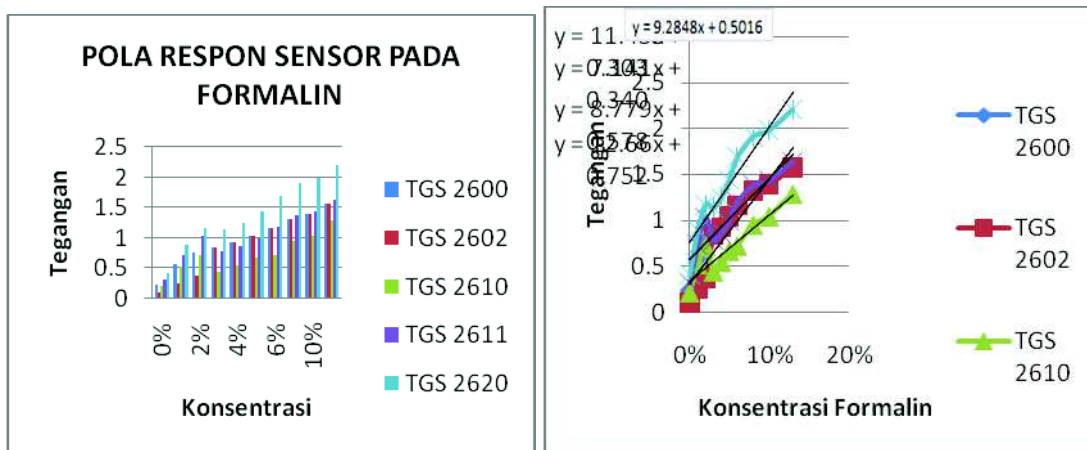
Gambar 2. Desain perangkat keras eksperimental



Gambar 3. respon sensor pada formalin 3%



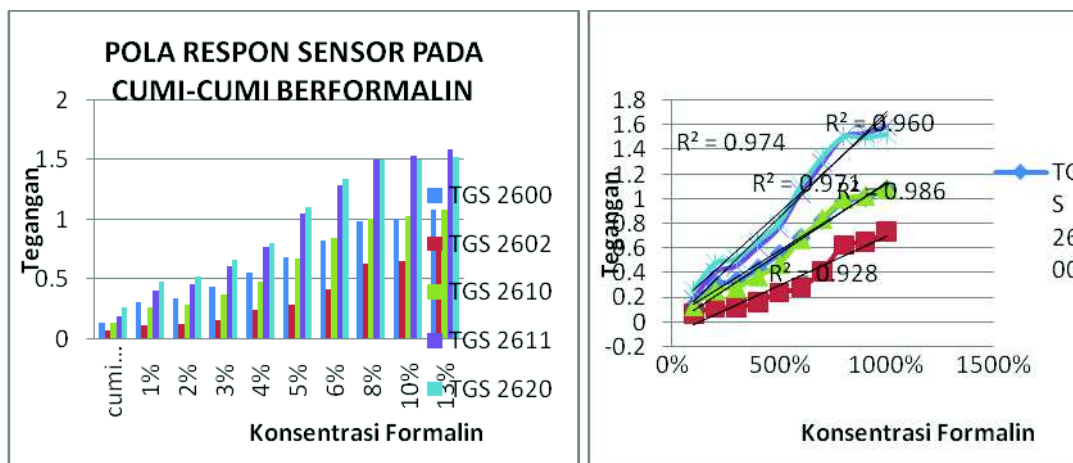
Gambar 4. respon sensor pada air destilat



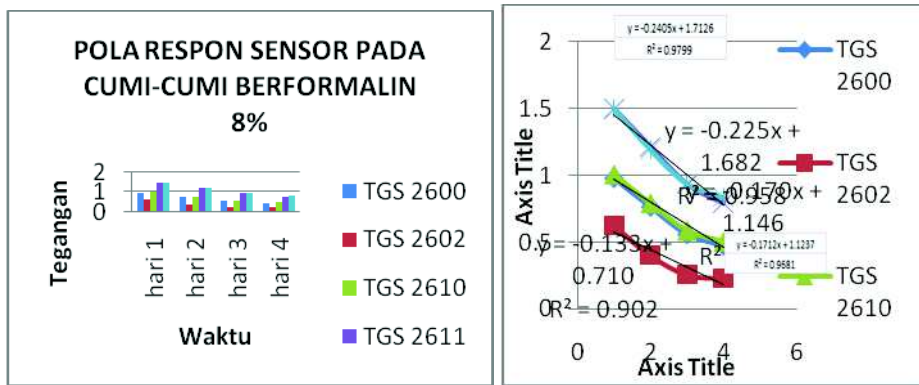
Gambar 5. Pola respon sensor terhadap formalin 0%-13% (v/v) dan sensitifitas masin-masing sensor gas TGS

Tabel 1. Persamaan linier gugusan sensor gas terhadap uap formalin

Jenis sensor gas	Persamaan linier (R ²)
TGS 2620	0.9319
TGS 2602	0.9702
TGS 2600	0.9702
TGS 2611	0.9445
TGS 2610	0.9886



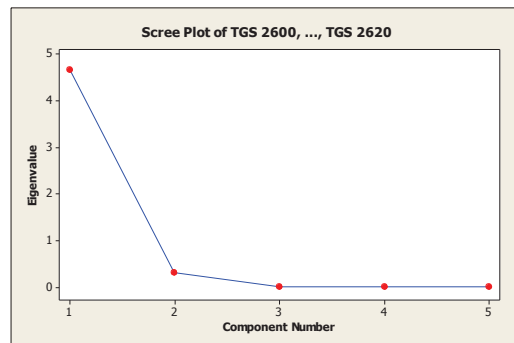
Gambar 6. Pola respon sensor pada cumi-cumi berformalin dari konsentrasi 1%-13% (v/v) dan persamaan linierannya



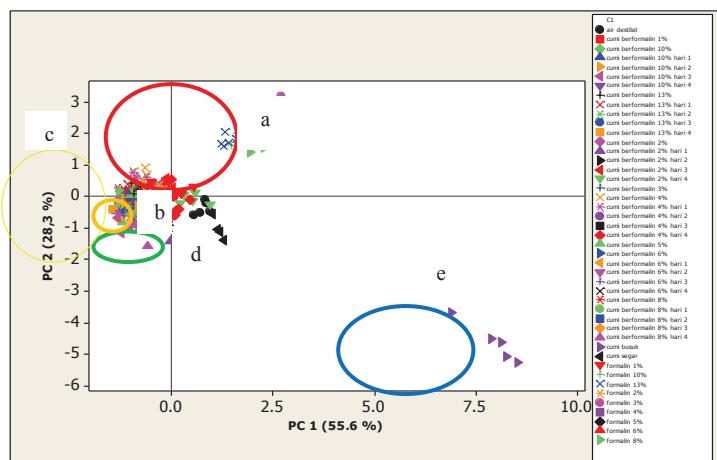
Gambar 7. Pola respon sensor pada cumi-cumi berformalin 8% pada hari 1-4 dan persamaan kelinierannya



Gambar 8. Pola respon sensor pada cumi-cumi segar, cumi-cumi busuk dan cumi-cumi berformalin



Gambar 9. Eigenvalue scree test dari kelima jenis sensor gas TGS



Gambar 10. Pemetaan sampel dengan PCA (a) formalin (b) air destilat (c) cumi berformalin (d) cumi segar (e) cumi busuk