

Analisis Timbal Pada Pensil Alis dan Perona Mata Lokal Yang Beredar di Toko Online Menggunakan Metode Spektrofotometri Visible

Sofia Fatmawati¹, Almawati Situmorang¹, Anisa Nur Pitria², Nur Sabila Rosyidah²

¹Laboratorium Kimia Farmasi, Fakultas Farmasi dan Sains, Universitas Muhammadiyah Prof Dr Hamka, Jakarta

² Fakultas Farmasi dan Sains, Universitas Muhammadiyah Prof Dr Hamka, Jakarta

*Penulis korespondensi: sofia.fatmawati@uhamka.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.24198/cna.v9.n2.34158>

Abstrak: Timbal merupakan logam berat yang bersifat beracun dan berbahaya jika masuk ke dalam tubuh manusia. Sifat timbal yang mudah larut dalam minyak dan lemak, bisa diserap melalui selaput atau lapisan kulit jika logam timbal tersebut berada di dalam produk kosmetik atau produk lain yang bersentuhan langsung dengan kulit. Oleh karena itu dilakukan analisis timbal pada kosmetik lokal yaitu pensil alis dan perona mata yang berada di toko online. Analisis timbal pada sampel dilakukan dengan menggunakan metode spektrofotometri *visible* dengan penambahan reagen alizarin sulfonat pada sampel yang sebelumnya telah melalui proses destruksi. Verifikasi metode analisis timbal pada pensil alis dan perona mata dinyatakan memenuhi syarat, dari beberapa parameter diantaranya adalah uji linieritas dengan nilai koefisien korelasi sebesar 0,9990, uji akurasi dengan nilai %recovery rata-rata sebesar 96,24% untuk pensil alis dan 96,38% untuk perona mata serta uji presisi diperoleh nilai standar deviasi kurang dari 2% pada semua konsentrasi. Hasil analisis dari sampel pensil alis di toko *online* menunjukkan ada satu dari tiga sampel pensil alis yang memiliki kadar timbal melebihi persyaratan BPOM yaitu < 20 mg/kg. Tiga sampel perona mata yang diambil di toko online semuanya memenuhi syarat BPOM.

Kata kunci: Timbal, Kosmetik, Pensil Alis, Perona Mata

Abstract: Lead is a toxic heavy metal when it enters the human body. The nature of lead which is easily soluble in oils and fats, can be absorbed through the membrane or layers of the skin if it is present in cosmetics or other products that come into direct contact with the skin. Therefore, a lead analysis was carried out on local cosmetics, such as eyebrow pencils and eyeshadow in online stores. Lead analysis in samples was carried out using visible spectrophotometric method with the addition of alizarin sulfonate reagent to samples that had digested. The verification of the lead analysis method on pencil eyebrow pencil and eye shadow is declared to meet the requirements, from several parameters including the linearity test with a correlation coefficient value of 0.9990, the accuracy test with an average % recovery value of 96.24% for eyebrow pencils and 96.38% for eye shadow and precision test obtained a standard deviation value of less than 2% at all concentrations. The results of the analysis of the eyebrow pencil samples in the online store showed that one of the three eyebrow pencil samples had lead levels exceeding the BPOM requirements, namely < 20 mg/kg. The three eyeshadow samples taken at the online shop all meet the BPOM requirements

Keywords: Lead,, Cosmetic, Eyebrow Pencil, Eyeshadow

PENDAHULUAN

Pada zaman modern ini penggunaan kosmetik untuk menambah estetika semakin hari semakin meningkat, terutama di kalangan wanita (Mamoto & Citraningtyas 2013). Menurut permenkes No. 220 tahun 1976, kosmetik adalah bahan atau campuran bahan untuk digosok, diletakan, dituangkan, dipercikan atau disemprotkan pada badan atau bagian badan manusia dengan maksud untuk membersihkan, memelihara, menambah daya tarik atau mengubah rupa, dan tidak termasuk golongan obat. Definisi

tersebut jelas menunjukkan bahwa kosmetik bukan suatu obat yang dipakai untuk diagnosis, pengobatan maupun pencegahan penyakit (Wasitaatmmadja 1997).

Kosmetik tidak hanya digunakan untuk fungsi estetika, akan tetapi berperan dalam penyembuhan dan perawatan kulit. Meski bukan kebutuhan primer namun kosmetik merupakan salah satu produk yang digunakan secara rutin dan terus-menerus oleh manusia (Erasiska dkk. 2015). Kosmetik menjadi sesuatu yang cukup penting khususnya bagi wanita.

Perona mata dan pensil alis adalah salah satu kosmetik yang banyak digemari para wanita. Perona mata digunakan sebagai perona mata untuk membuat riasan wajah menjadi lebih menarik dan pensil alis digunakan sebagai alat untuk memperbaiki garis atau bentuk alis. Penggunaan perona mata adalah di kelopak mata dan di bawah alis. Kosmetik ini digunakan dengan tujuan untuk membuat tampilan mata menjadi lebih menarik. Sediaan kosmetik ini sangat umum berisi pigmen warna. Pada proses manufaktur kosmetik, logam seperti timbal (Pb), arsen (Ar), kadmium (Cd), krom (Cr), nikel (Ni) seringkali ditemukan sebagai bahan campuran pigmen, pengawet dan tabir surya (Li *et al.* 2015; Arshad *et al.* 2020).

Timbal merupakan unsur kimia yang memiliki lambang Pb dan nomor atom 82. Timbal dapat ditemukan di sekitar kita. Industri memproduksi sekitar 2,5 juta ton timbal per tahunnya. Sebagian besar timbal berasal dari aktivitas manusia seperti pertambangan, manufaktur dan pembakaran bahan bakar fosil (Tchounwou *et al.* 2012). Menurut Jaya dkk. (2013) penggunaan timbal pada kosmetik biasanya ditambahkan untuk sediaan warna. Kandungan logam berat pada kosmetik memiliki efek samping jika digunakan dalam kadar yang berlebih karena logam berat akan berpenetrasi lalu terabsorpsi pada kulit. Logam berat akan masuk ke dalam aliran darah sehingga mengakibatkan gangguan pada kesehatan.

Menurut Peraturan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia Nomor 17 tahun 2014 tentang persyaratan cemaran mikroba dan logam berat dalam kosmetika bahwa batas aman cemaran untuk logam berat timbal adalah tidak lebih dari 20 mg/kg atau 20 mg/L (20 bpj). Masyarakat perlu dilindungi dari peredaran kosmetika yang tidak memenuhi persyaratan keamanan, kemanfaatan dan mutu karena kosmetika yang mengandung logam berat melebihi persyaratan dapat merugikan dan/atau membahayakan kesehatan masyarakat itu sendiri.

Pada penelitian sebelumnya mengenai cemaran logam yang telah dilakukan oleh Fatmawati (2019) penentuan kadar Pb pada sediaan perona mata dengan destruksi kering, diperoleh data kadar timbal sampel perona mata yang tidak teregisterasi yaitu 127,356; 16,194 dan 6,864 ppm. Sedangkan kadar sampel perona mata yang teregisterasi yaitu 3,801; 7,605 dan 2,331 ppm. Dari semua sampel terdapat 1 sampel yang tidak aman untuk digunakan. Sedangkan pada penelitian Amalullia (2016) penentuan kadar Pb pada sediaan perona mata dengan destruksi basah, diperoleh data kadar timbal sampel perona mata warna hitam nonBPOM 26,56 ppm, BPOM 34,23 ppm, sedangkan warna hijau nonBPOM 45,3 ppm, BPOM 45,9 ppm. Dinyatakan bahwa semua sampel mengandung kadar timbal yang melebihi batas aman.

Penelitian yang dilakukan oleh Arifiyana & Ferry (2018) untuk menentukan kandungan logam berat

timbal dalam produk kosmetik yaitu pensil alis teregistrasi dan tidak teregistrasi BPOM yang diambil dari sejumlah pasar di Surabaya dengan menggunakan destruksi basah. Kisaran kandungan logam timbal yang di temukan pada produk kosmetik pensil alis yang teregistrasi dan tidak teregistrasi BPOM adalah 1,092-5,834 mg/kg. Pada penelitian yang dilakukan Dhiendy *et al.* (2015) dengan menggunakan metode destruksi kering pada Eye-Liner diperoleh hasil penelitian lima sampel positif mengandung logam Pb dengan kadar 4,0157, 1,5480, 0,9136, 1,0739, dan 0,9961 $\mu\text{g/g}$ (ppm). Berdasarkan hasil kandungan logam timbal pada kedua penelitian tersebut, dari beberapa sampel dinyatakan masih dalam batas aman yang sudah ditetapkan BPOM RI, yaitu pada rentang ≤ 20 mg/kg untuk logam timbal (Pb) dalam kosmetika.

Spektrofotometri serapan atom digunakan untuk penentuan konsentrasi suatu unsur logam yang terkandung dalam larutan dengan konsentrasi sangat kecil. Metode SSA digunakan karena ketelitian yang cukup tinggi, cepat dan relatif mudah (Gandjar & Rohman 2009). Meskipun metode ini telah tervalidasi, namun ketersediaan instrumennya masih terbatas. Metode lain yang dapat digunakan untuk mengukur kadar timbal adalah dengan menggunakan spektrofotometri Visibel.

Pengukuran kadar timbal dengan spektrofotometri UV-Vis dilakukan dengan menggunakan reagen pengompleks Alizarin Red S (ARS) sehingga dihasilkan senyawa kompleks timbal yang dapat mengabsorpsi radiasi pada panjang gelombang UV-Vis (Alsamarrai 2011; Rajni & Usha 2005). Aldinomera dkk. (2014) telah berhasil menetapkan kadar timbal dengan metode spektrofotometri UV-Vis pada sampel sederhana yaitu air sungai. Metode ini dilakukan dengan penambahan Alizarin sulfonat yang bisa membentuk senyawa kompleks dengan timbal.

Sampel dalam matriks yang kompleks seperti kosmetik harus dilakukan preparasi terlebih dahulu sebelum analisis, bertujuan untuk mengubah analit menjadi bentuk yang dapat diukur tanpa dipengaruhi senyawa lain. Preparasi sampel dilakukan menggunakan metode destruksi, dimana jenis destruksi yang digunakan yaitu destruksi kering. Metode destruksi kering yang di gunakan di ambil dari penelitian sebelumnya oleh Dhiendy *et al.* (2015). Metode analisis yang digunakan perlu terlebih dahulu dilakukan validasi metode sehingga nantinya data yang diperoleh dapat dipercaya. Suatu metode dinyatakan valid apabila telah memenuhi syarat akurasi, presisi, linieritas serta spesifisitas yang baik (Riyanto 2014).

Saat ini, ada kecenderungan kuat di media sosial untuk mempromosikan kosmetik mahal dan bergengsi seperti perona mata. Keunggulan dari bisnis online ini adalah selain mudah dalam melakukan promosi, juga sangat efisien. Di samping itu kemudahan dalam mencari informasi tentang

produk, harga, pemilihan atau ketersediaan produk merupakan alasan konsumen memilih belanja online (Arwiedya 2011). Banyak kelompok sosial yang situasi keuangannya tidak memungkinkan pembelian produk asli yang mahal. Alternatif yang semakin populer saat ini adalah membeli kosmetik dari pengecer online. Produk kosmetik yang dijual secara online terlihat seperti produk asli, tetapi dapat diperoleh untuk harga yang jauh lebih rendah karena persaingan harga online (Jamaludin 2015).

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan sampel yang digunakan untuk penelitian adalah produk kosmetik perona mata dan pensil alis lokal teregistrasi BPOM yang dibeli di toko online. Bahan lain yang digunakan yaitu Kalium Kromat (K_2CrO_4), Kalium Sianida (KCN), asam nitrat (HNO_3 pa), asam klorida (HCl pa), aquadest, aquabidest, larutan induk Pb, larutan induk Alizarin, larutan buffer pH 3, pH 4, pH 5, pH 6, pH 7, pH 8.

Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah spektrofotometer UV-Visible (Shimadzu UV-1900), kuvet, hot plate, desikator, oven, tanur, krus porselen, pH meter, timbangan analitik, corong, kertas saring Whatman no. 42, pipet tetes, batang pengaduk, gelas ukur, beaker glass, labu ukur, mikro pipet, pipet tetes, tabung reaksi, rak tabung reaksi, spatula, ayakan mesh no. 60.

Pembuatan Sampel Simulasi

Sampel simulasi perona mata sesuai Formularium Kosmetik Indonesia 1985 hal. 300. Seng oksida yang sudah diayak menggunakan ayakan no mesh 60 sebanyak 4 g dimasukkan kedalam lumpang, gerus hingga homogen, tambahkan 7 g Veegum sedikit demi sedikit sampai tercampur, kemudian tambahkan kaolin 10 g, tambahkan seng stearat 11 g, tambahkan zat warna merah sebanyak 18 g aduk hingga homogen, lalu tambahkan nital – 400 sebanyak 50 g, gerus hingga semua bahan homogen. Sampel simulasi pensil alis sesuai Formularium Kosmetik Indonesia 1985 hal. 323 dengan komposisi parafin, vaselin kuning, ozokerit, hychol, pigmen dan pengawet. Bahan yang bersifat lemak dan minyak dilelehkan, kemudian tambahkan zat warna dan pengawet, setelah itu diaduk hingga homogen, langkah terakhir dituangkan selagi panas ke dalam cetakan, lalu didinginkan sampai berbentuk semi solid.

Pengambilan Sampel Pasaran

Sampel yang digunakan pada penelitian ini adalah 3 sampel perona mata dan pensil alis merek A, B dan C yang diperoleh dari beberapa toko online (Shopee). Teknik pengambilan sampel yang digunakan pada penelitian ini yaitu purposive sampling.

Kriteria inklusi untuk pengambilan sampel adalah perona mata warna merah dan pensil alis warna hitam, harga murah (tidak lebih dari Rp. 20.000,00 untuk perona mata dan tidak lebih dari Rp. 20.000,00 untuk pensil alis), produk terlaris, produk lokal, teregistrasi BPOM.

Preparasi Sampel dengan Destruksi Kering

Sampel perona mata dikeluarkan dari wadahnya. Ditimbang sampel sebanyak $\pm 2,00$ g, lalu dimasukkan ke dalam krusibel dan ditambahkan 40 μ L larutan $Pb(NO)_2$ 1000 ppm. Dikeringkan di atas hotplate sampai tidak terdapat asap lagi, kemudian diabukan dalam tanur pada suhu $500^\circ C$ selama 3 jam. Setelah didinginkan, hasil tanur ditambahkan 25 mL larutan HCl 6 M kemudian disaring menggunakan kertas whatmann no.42 ke dalam labu ukur 50 mL dan diencerkan dengan aquabidest sampai tanda batas. Larutan ini siap untuk dianalisis dengan spektrofotometri visibel.

Sampel pensil alis ditimbang sebanyak 2 gram, dimasukkan ke dalam krusibel setelah di spike logam Pb sebanyak 40 μ L. Dikeringkan di atas hotplate sampai tidak terdapat asap lagi, kemudian diabukan dalam tanur pada suhu $500^\circ C$ selama 3 jam. Setelah didinginkan, hasil tanur ditambahkan 25 mL larutan HCl 6 M lalu disaring menggunakan kertas saring whatman no.42 ke dalam labu ukur 50 mL dan diencerkan dengan aquabidest sampai tanda batas. Larutan ini sudah siap untuk dianalisis dengan spektrofotometri visibel.

Uji Kualitatif Timbal (Alsamarrai 2011)

Sebanyak 1 mL larutan sampel dimasukkan ke dalam tabung reaksi, ditambahkan KCN sebanyak 0,5 mL. Jika terbentuk endapan putih, maka positif mengandung logam Pb.

Sebanyak 1 mL larutan sampel dimasukkan ke dalam tabung reaksi, ditambahkan K_2CrO_4 sebanyak 0,5 mL. Jika terbentuk endapan kuning, maka positif mengandung logam Pb.

Pembuatan Pereaksi Alizarin Sulfonat

Sebanyak 100 mg alizarin sulfonat dilarutkan dengan aqua DM dalam beaker glass, kemudian larutan dipindahkan ke dalam labu ukur 100 mL, tambahkan aqua DM sampai tanda batas 100 mL sehingga diperoleh konsentrasi 1000 ppm.

Pembuatan Larutan Standar Timbal(II) Nitrat

Sebanyak 1,599 g timbal nitrat dilarutkan dengan aqua DM dalam beaker glass, kemudian larutan dipindahkan ke dalam labu ukur 1000 mL, tambahkan aqua DM sampai tanda batas 1000 mL sehingga diperoleh konsentrasi 1000 ppm.

Penentuan Stabilitas pH dan Operating Time

Disiapkan 3 labu ukur 10 mL, pada masing-masing labu ukur dimasukkan larutan standar timbal sebanyak 500 μ L, masing masing ditambahkan buffer

asetat pH 3,4, dan 5 sebanyak 2 mL, ditambah alizarin sulfonat 1 mL sehingga menghasilkan kompleks alizarin berwarna orange. Kemudian dibaca absorbansinya pada masing-masing panjang gelombang maksimum pada menit ke 0 – 30 setiap rentan waktu 5 menit dan ditentukan pH yang stabil beserta operating time dari masing-masing pH.

Penentuan Panjang Gelombang Maksimum

Disiapkan 3 labu ukur 10 mL, pada masing-masing labu ukur dimasukkan larutan standar timbal sebanyak 500 μ L, ditambahkan buffer asetat dengan pH stabilitasnya sebanyak 2 mL, ditambah alizarin sulfonat 1 mL dan ditentukan panjang gelombang maksimum dari masing-masing pH.

Penentuan Kurva Kalibrasi

Hasil ekstraksi sampel spiked larutan standar $Pb(NO)_2$ 2; 6; 12; 18; 24; dan 30 ppm yang telah ditambahkan dengan buffer pH 5 dengan alizarin sulfonat, diukur absorbansi pada panjang gelombang 546 nm.

Validasi Metode

Linieritas (Sukorini et al. 2010)

Sampel simulasi yang telah di destruksi di ambil 500 μ L, ditambahkan larutan standar timbal konsentrasi 2, 6, 12, 18, 24, 30 ppm sebanyak 500 μ L, kemudian ditambahkan buffer asetat pH stabilitasnya sebanyak 2 mL dan alizarin sulfonat 1 mL, diamkan selama operating time nya dan dibaca absorbansinya pada panjang gelombang maksimum sehingga diperoleh persamaan, koefisien korelasi (r), dan koefisien variasi regresi fungsi ($V \times 0$).

Akurasi

Sampel simulasi yang telah dispiked 20 ppm diambil sebanyak 500 μ L, kemudian ditambahkan buffer asetat pH 5 sebanyak 2 mL dan alizarin sulfonat 1 mL, diamkan selama operating timenya. Dibuat pengulangan sebanyak tiga kali. Absorbansi masing-masing konsentrasi dibaca pada panjang gelombang maksimum dan dihitung persen perolehan kembali (% recovery).

Presisi

Sampel simulasi yang telah dispiked 20 ppm diambil sebanyak 500 μ L, kemudian ditambahkan buffer asetat dengan pH stabilitasnya sebanyak 2 mL dan alizarin sulfonat 1 mL, diamkan selama operating time nya. Keterulangan metode analisis dinyatakan sebagai Standar Deviasi (SD) dan Koefisien Variasi (KV).

Pengukuran Kadar Pb(II) pada Sampel Perona Mata

Sampel yang digunakan merupakan perona mata lokal teregistrasi BPOM yang beredar di toko online. Metode yang digunakan adalah metode yang telah divalidasi. Masing-masing konsentrasi diambil

sebanyak 500 μ L, kemudian ditambahkan buffer asetat dengan pH stabilitasnya sebanyak 2 mL dan alizarin sulfonat 1 mL, diamkan selama operating timenya. Absorban sampel diukur dengan spektrofotometer visible pada panjang gelombang maksimal. Kemudian dibuat kurva hubungan antara konsentrasi terhadap absorbansi. Dilakukan perhitungan terhadap kadar timbal pada perona mata.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam pembuatan sampel simulasi Perona mata dan pensil alis dibuat berdasarkan formularium kosmetika Indonesia disesuaikan berdasarkan produk lokal yang dipakai untuk pengujian yaitu sampel kosmetik dengan merek lokal yang sudah teregistrasi BPOM yang beredar di toko online. Pada proses pembuatan sampel simulasi menggunakan bahan-bahan yang umum dipakai dalam pembuatan kosmetik lokal sehingga dapat digunakan sebagai sampel simulasi pada validasi sebelum dilakukan pengujian terhadap sampel pasaran yang beredar di toko online.

Pemisahan analit (timbal) dari senyawa-senyawa organik dalam sampel spiked perona mata dengan cara destruksi kering. Proses destruksi merupakan tahapan preparasi sampel untuk mendapatkan logam timbal yang terkandung didalam sampel dengan memutus ikatan unsur logam dengan komponen lain yang terdapat didalam sampel sehingga logam tersebut berada pada keadaan bebas. Destruksi dilakukan pemanasan dengan suhu tinggi sehingga terjadi perombakan logam timbal yang tidak mudah menguap menjadi bentuk oksidasinya untuk selanjutnya dilarutkan dalam pelarut asam untuk mengikat logam timbal tersebut.

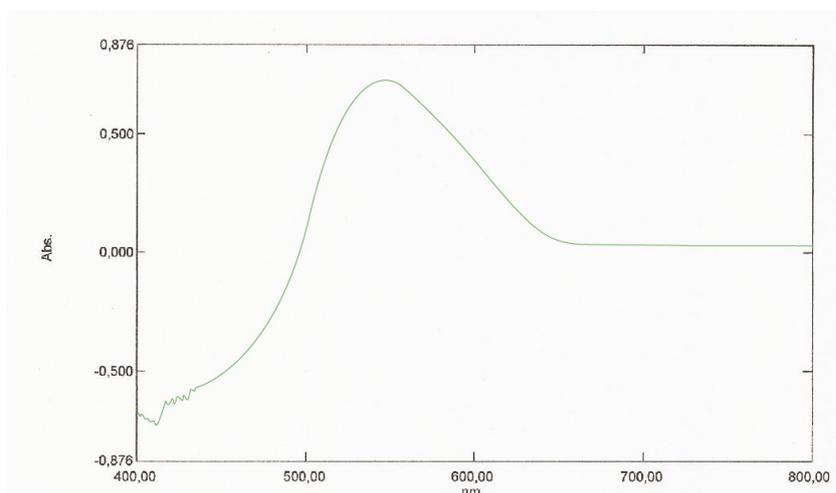
Sebelum pemeriksaan Pb sebagai analit dilakukan uji kualitatif untuk mengetahui ion logam Pb yang terdapat dalam sampel yang bisa bereaksi dengan alizarin sulfonat (Tabel 1). Pada uji pendahuluan dilakukan uji kualitatif terhadap ion Pb, menurut penelitian Aldinomera dkk. (2014) alizarin sulfonat bisa bereaksi dengan Pb. Uji kualitatif ion timbal menggunakan KCN serta K_2CrO_4 dan menggunakan larutan Pb asetat. Hasilnya yaitu pada larutan Pb asetat terbentuk endapan putih sianida dan terbentuk endapan kuning timbal kromat, sampel terbentuk endapan putih dan endapan kuning.

Penentuan panjang gelombang maksimum dari larutan timbal (Pb) pada sampel simulasi yang diderivatisasi dengan alizarin sulfonat pada suasana asam pH 5 menghasilkan larutan warna jingga. Panjang gelombang maksimum yang dihasilkan yaitu 546 nm (Gambar 1). Penentuan panjang gelombang maksimum merupakan dasar untuk analisis kualitatif dan kuantitatif dalam metode spektrofotometri visible.

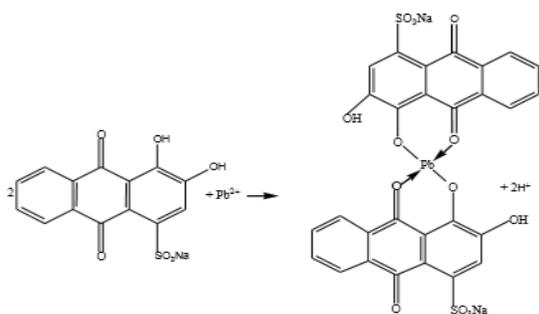
Kompleks Pb-Alizarin sulfonat (Gambar 2) terjadi karena alizarin sulfonat memiliki pasangan elektron bebas pada atom O yang mendonorkan

Tabel 1. Tabel Hasil Uji Kualitatif Sampel

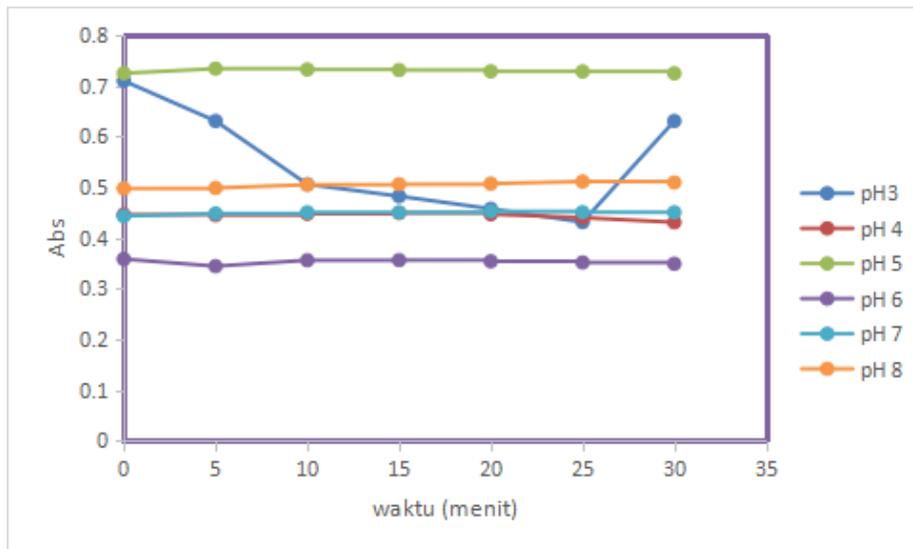
Sampel	Reaksi	Hasil
Sampel	$Pb^{2+}(aq) + 2CN^{-}(aq) \rightarrow Pb(CN)_2(s)$	Endapan putih
Simulasi	$Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbCrO_4(s)$	Endapan kuning
Sampel A (perona mata)	$Pb^{2+}(aq) + 2CN^{-}(aq) \rightarrow Pb(CN)_2(s)$ $Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbCrO_4(s)$	Endapan putih Endapan kuning
Sampel B (perona mata)	$Pb^{2+}(aq) + 2CN^{-}(aq) \rightarrow Pb(CN)_2(s)$ $Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbCrO_4(s)$	Endapan putih Endapan kuning
Sampel C (perona mata)	$Pb^{2+}(aq) + 2CN^{-}(aq) \rightarrow Pb(CN)_2(s)$ $Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbCrO_4(s)$	Endapan putih Endapan kuning
Sampel A (pensil alis)	$Pb^{2+}(aq) + 2CN^{-}(aq) \rightarrow Pb(CN)_2(s)$ $Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbCrO_4(s)$	Endapan putih Endapan kuning
Sampel B (pensil alis)	$Pb^{2+}(aq) + 2CN^{-}(aq) \rightarrow Pb(CN)_2(s)$ $Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbCrO_4(s)$	Endapan putih Endapan kuning
Sampel C (pensil alis)	$Pb^{2+}(aq) + 2CN^{-}(aq) \rightarrow Pb(CN)_2(s)$ $Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbCrO_4(s)$	Endapan putih Endapan kuning

**Gambar 1.** Spektrum Visible Kompleks Pb-Alizarin Sulfonat

pasangan elektronnya sehingga akan berikatan secara kovalen koordinasi dengan logam Pb. Kompleks ini memiliki gugus kromofor (gugus yang memiliki ikatan rangkap terkonjugasi), dan gugus ausokrom sehingga kompleks ini bisa dianalisis menggunakan metode spektrofotometri Visible.

**Gambar 2.** Komplek Pb Alizarin Sulfonat (Alsamarrai 2011)

Stabilitas pH ini dilakukan untuk menentukan operating time. Stabilitas pH dilihat dari kurva hubungan antara absorbansi terhadap waktu pada berbagai kondisi pH yaitu 3, 4, dan 5. Digunakan kondisi pH 3, 4, dan 5 karena kompleks Pb-alizarin sulfonat stabil pada pH asam dan pada pH > 7 akan terbentuk endapan merah $Pb(OH)_4^{-}$ (Pohling 2015). Pengukuran dilakukan setiap 5 menit, berdasarkan kurva hubungan absorbansi terhadap waktu diperoleh kondisi yang stabil yaitu pH 5 pada menit ke 19 sampai 24 (Gambar 3). pH optimum ini berbeda dengan penelitian sebelumnya yang menggunakan pH 4 sebagai kondisi untuk analisis kosmetik lip-tint (Wardani dkk. 2020). Alizarin sulfonat mampu membentuk kompleks dengan ion Pb^{2+} pada pH stabilitas yang berbeda-beda. Penentuan stabilitas pH dan operating time ini bertujuan untuk mengetahui kondisi pH kompleks yang stabil dan mengetahui



Gambar 3. Grafik Stabilitas Kompleks dalam Berbagai pH

waktu pengukuran yang stabil dimana dihasilkan absorbansi yang stabil dalam rentang waktu tertentu.

Kurva kalibrasi dibuat dengan cara pengukuran serapan dengan rentang konsentrasi 2; 6; 12; 18; 24; dan 30 ppm. Metode spiked dipilih karena kadar analit dalam sampel sangat kecil, sehingga dapat meningkatkan sensitivitas dalam pengukuran dengan adanya penambahan konsentrasi larutan standar. Linearitas suatu metode analisis diperoleh dengan membuat lima konsentrasi yang berbeda dari standar timbal sehingga dapat menggambarkan hubungan antara konsentrasi terhadap absorbansinya. Meningkatnya konsentrasi larutan standar akan menghasilkan absorbansi yang semakin besar pula (Dewi 2012). Linieritas dilakukan dengan membuat sampel simulasi metode spiked dari larutan standar timbal (Pb). Uji linieritas dilakukan untuk membuktikan adanya hubungan linier antara konsentrasi analit dengan respon instrument yang akan memberikan respon berupa absorbansi yang berbeda sesuai dengan konsentrasi larutan analit yang ditambahkan. Respon analit ini akan berbanding lurus dengan konsentrasi. Berdasarkan hasil pengujian linieritas pada sampel Perona mata diperoleh persamaan garis regresi $y = bx \pm a$ dengan koefisien korelasi (R^2) yaitu 0,9987. Nilai koefisien korelasi yang dihasilkan dari persamaan tersebut mendekati angka 1 menunjukkan linieritas yang baik (Harmita, 2004).

Hasil variasi konsentrasi pada uji linieritas pada sampel pensil alis, menghasilkan persamaan regresi linier $y = 0,0163x + 0,1836$ dengan nilai koefisien korelasi (R^2) yaitu 0,9989. Sedangkan untuk sampel perona mata adalah $y = 0,0079x + 0,285$ dengan $R^2 = 0,9987$. Metode analisis ini memenuhi syarat linieritas, yang mana dapat diterima karena lebih besar dari 0,9950 (Feldsine *et al.* 2002). Hal ini menunjukkan bahwa metode analisis ini

menghasilkan garis linier yang baik. Limit Deteksi (LOD) untuk pensil alis adalah 1,09 ppm sedangkan untuk perona mata adalah 1,16 ppm. Limit Kuantifikasi (LOQ) untuk pensil alis adalah 3,65 ppm sedangkan untuk perona mata yaitu 3,87 ppm.

Tabel 2. Tabel data akurasi sampel perona mata

C Spike (ppm)	Abs	C Terukur	% Recovery
10	0,2947	9,4041	94,041%
10	0,2942	9,3504	93,504%
10	0,2938	9,3077	93,077%
20	0,3918	19,4588	97,294%
20	0,3942	19,7085	98,5425%
20	0,3976	20,0593	100,2965%
30	0,4868	29,3017	97,6723%
30	0,4845	29,0583	96,861%
30	0,4826	28,8655	96,2183%

Tabel 3. Tabel data akurasi sampel pensil alis

C Spike (ppm)	Abs	C Terukur	% Recovery
10	0,2963	9,5685	95,685%
10	0,2974	9,6388	96,388%
10	0,2957	9,5116	95,116%
20	0,3908	19,3545	96,7725%
20	0,3915	19,4272	97,136%
20	0,3944	19,7306	98,653%
30	0,4778	28,3645	94,5483%
30	0,4805	28,6427	95,4756%
30	0,4826	28,8687	96,229%

Data akurasi (Tabel 2 dan Tabel 3) menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya. Akurasi dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (% recovery). Akurasi dilakukan dengan tiga konsentrasi berbeda yaitu 10, 20 dan 30 ppm. Hasil perolehan kembali (% recovery) dengan konsentrasi tersebut memenuhi syarat. Syarat persen perolehan kembali yang diperbolehkan yaitu 80%-110% (Harmita 2004).

Tabel 4. Tabel data presisi sampel perona mata

C Spike (ppm)	Abs	RSD
10	0,2947	
10	0,2942	0,5
10	0,2938	
20	0,3918	
20	0,3942	1,5
20	0,3976	
30	0,4868	
30	0,4845	0,7
30	0,4826	

Tabel 5. Tabel data presisi sampel pensil alis

C Spike (ppm)	Abs	RSD
10	0,2963	
10	0,2974	0,9
10	0,2957	
20	0,3908	
20	0,3915	1,02
20	0,3944	
30	0,4778	
30	0,4805	0,8
30	0,4826	

Data presisi (Tabel 4 dan Tabel 5) menunjukkan ukuran derajat kesesuaian antara individual dari rata-rata jika prosedur digunakan secara berulang pada sampel yang diambil dari campuran yang homogen. Presisi diukur sebagai standar deviasi (SD) dan koefisien variasi (KV). Dalam penelitian ini menetapkan keterulangan metode sebagai parameter presisinya. Keterulangan merupakan keseksamaan metode jika dilakukan berulang kali oleh analis yang sama pada kondisi yang sama dan interval waktu yang pendek (Harmita 2004) Hasil koefisien variasi yang diperoleh yaitu tidak lebih dari 2%, sehingga nilai presisi telah memenuhi syarat parameter validasi. Dimana nilai presisi yang didapat memenuhi kriteria batas penerimaan KV Horwitz yaitu $\leq 16\%$. Semakin kecil nilai KV (%) semakin teliti metode tersebut dan sebaliknya (Sukorini et al. 2010).

Tabel 6. Data hasil pengukuran sampel perona mata

Sampel	Abs	% Kadar	C Sampel (ppm)	C rata-rata (ppm)
A	0,3566	0,0398%	3,98	4,00
	0,3571	0,0399%	3,99	
	0,3588	0,0403%	4,03	
B	0,2114	0,0019%	0,19	0,22
	0,2142	0,0026%	0,26	
	0,2120	0,0021%	0,21	
C	0,3707	0,0434%	4,34	4,31
	0,3717	0,0437%	4,37	
	0,3665	0,0423%	4,23	

Tabel 7. Data hasil pengukuran sampel pensil alis

Sampel	Abs	% Kadar	C Sampel (ppm)	C rata-rata (ppm)
A	0,4048	0,05198%	20,92	20,8
	0,4035	0,05197%	20,79	
	0,4025	0,0393%	20,68	
B	0,2935	0,02332%	9,33	8,92
	0,2880	0,02189%	8,76	
	0,2873	0,0217%	8,68	
C	0,2198	0,00414%	1,65	1,63
	0,2199	0,00416%	1,67	
	0,2190	0,00393%	1,57	

Penetapan kadar timbal dilakukan terhadap sampel kosmetik lokal terregistrasi BPOM. Metode yang digunakan adalah metode yang telah divalidasi dimana dilakukan spiked dengan konsentrasi 2 ppm, 6 ppm, 12 ppm, 18 ppm, 24 ppm, 30 ppm dan selanjutnya diperlakukan sama persis dengan sampel simulasi. Hasilnya didapat kurva hubungan antara konsentrasi terhadap absorbansi dan persamaan regresi linier yang digunakan dalam perhitungan kadar timbal (Pb) dalam kosmetik perona mata dan pensil alis.

Pengukuran kadar timbal (Pb) sampel yaitu diperoleh persamaan $y = bx \pm a$. Hasil analisis sampel ditunjukkan pada Tabel 6 dan Tabel 7. Kadar timbal (Pb) pada sampel perona mata yaitu Sampel A 4,00 ppm, Sampel B 0,22 ppm dan Sampel C 4,31 ppm. Pada sampel pensil alis sebesar pada Sampel A 20,8 ppm, Sampel B 8,92 ppm, dan Sampel C 1,63 ppm. Menurut Peraturan Kepala Badan POM Nomor 17 Tahun 2014 Tentang Perubahan Atas Peraturan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan Nomor HK.03.1.23.07.11.6662 Tahun 2011 Tentang Persyaratan Cemarannya Mikroba dan Logam Berat dalam Kosmetika. Peraturan tersebut dijelaskan bahwa persyaratan cemaran logam berat dalam kosmetika untuk Timah Hitam (Pb), tidak boleh lebih dari 20 mg/kg atau 20 mg/L (20 ppm), maka beberapa sampel memiliki kadar timbal sesuai nilai batas maksimal cemaran timbal.

Kadar logam timbal yang besar merupakan timbal yang terkandung dalam sampel kosmetik, baik dari cemaran kemasan, ataupun kandungan pigmen yang

terkandung. Dari hasil pengukuran tersebut kadar sampel yang berada di atas batas kuantitasi, sehingga metode Spektrofotometri Visibel ini dapat digunakan untuk menganalisis kadar timbal dalam perona mata serta pensil alis.

KESIMPULAN

Metode analisis kadar timbal (Pb) dalam pensil alis dan perona mata menggunakan metode spektrofotometri visibel, berdasarkan pembentukan kompleks Pb-alizarin sulfonat pada pH 5 dapat digunakan sebagai metode alternatif untuk analisis Pb dalam kosmetik.

Hasil penetapan kadar pada sampel perona mata yang diperbolehkan yaitu semuanya memenuhi syarat BPOM. Pada hasil penetapan dengan sampel pensil alis diperoleh 1 dari 3 sampel mengandung logam timbal melebihi persyaratan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada LemLitbang UHAMKA atas dana hibah untuk penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- Aldinomera, R., Destiarti, L. & Ardiningsih, P. (2014). Penetapan kadar timbal (II) pada air sungai Kapuas secara spektrofotometri ultra violet-visibel. *Jurnal Kimia Khatulistiwa*. **3(1)**: 1–6.
- Alsamarrai, K.F. (2011). Spectrophotometric assay of lead in human hair samples by using alizarin red (S) in Samarra area, *Journal of University of Anbar for Pure Science*. **5(3)**: 3–10.
- Arifiyana, D. & Ferry, H. (2018). Analisis kualitatif dan kuantitatif cemaran logam berat timbal (Pb) dan kadmium (Cd) pada produk kosmetik pensil alis menggunakan spektrofotometer serapan atom (SSA). *Journal of Research and Technology*. **4(1)**: 55–62.
- Arshad, H., Mehmood, M.Z., Shah, M.H. & Abbasi, A.M. (2020). Evaluation of heavy metals in cosmetic products and their health risk assessment. *Saudi Pharmaceutical Journal*. **28(7)**: 779–790.
- Arwiedya, M.R. (2011). Analisis pengaruh harga, jenis media promosi, resiko kinerja, dan keragaman produk terhadap keputusan pembelian via internet pada toko online. Skripsi. Fakultas Ekonomi. Universitas Diponegoro. Semarang.
- Dewi, D.C. (2012). Determinasi kadar logam timbal (Pb) dalam makanan kaleng menggunakan destruksi basah dan destruksi kering. *Alchemy*. **2(1)**: 12–25.
- Novebry, U.D.T., Apridamayanti, P. & Desnita, R. (2015). Analisis logam timbal dalam eye-liner pencil yang beredar di kota Pontianak. *Jurnal Cerebellum*. **1(1)**: pp. 47–59.
- Amalullia, D. (2016). Analisis kadar timbal (Pb) pada eyeshadow dengan variasi zat pengoksidasi dan metode destruksi basah menggunakan spektroskopi serapan atom (SSA). Skripsi. Fakultas Sains dan Teknologi. Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim. Malang.
- Erasiska, Bali, S. & Hanifah, T.A. (2015). Analisis kandungan logam timbal, kadmium dan merkuri dalam produk krim pemutih wajah. *JOM FMIPA*. **2(1)**: 123–129.
- Fatmawati, F. (2019). Meningkatkan pemahaman masyarakat dalam sosialisasi bahaya cemaran logam berat pada kosmetik. *DIMAS*. **19(1)**: 73–84.
- Feldsine, P., Abeyta, C. & Andrews, W.H. (2002). AOAC International methods committee guidelines for validation of qualitative and quantitative food microbiological official methods of analysis. *Journal of AOAC International*. **85(5)**: 1187–1200.
- Gandjar, I.G & Rohman, A. (2009) *Kimia Farmasi Analisis*. Pustaka Pelajar. Yogyakarta.
- Harmita, H. (2004). Petunjuk pelaksanaan validasi metode dan cara perhitungannya. *Majalah Ilmu Kefarmasian*. **1(3)**: 117–135.
- Jaya, F., Guntarti, A. & Kamal, Z. (2013). Penetapan kadar Pb pada shampoo berbagai merk dengan metode spektrofotometri serapan atom. *Pharmaciana*, **3(2)**: 9–13.
- Li, G., Schoneker, D., Ulman, K.L., Sturm, J.J., Thackery, L.M. & Kauffman, J.F. (2015). Elemental impurities in pharmaceutical excipients. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. **104(12)**: 4197–4206.
- Mamoto, L.V. & Citraningtyas, F.G. (2013). Analisis rhodamin b pada lipstik yang beredar di pasar kota Manado. *Jurnal Ilmiah Farmasi*. **2(2)**: 61–67.
- Pohling, R. (2015). *Chemische Reaktionen in der Wasseranalyse*. Springer-Verlag. Berlin.
- Rajni, R. & Usha, G. (2012). Mean centering of ratio spectra as a new spectrophotometric method for the analysis of binary mixtures of vanadium and lead in water samples and alloys. *Research Journal of Chemical Sciences*. **2(9)**: 22–29.
- Riyanto (2014). *Validasi dan Verifikasi Metode Uji*. Deepublish. Yogyakarta.
- Sukorini, U., Nugroho, D.K., Rizki, M. & Hendrawan, P.J.B. (2010). *Pemantapan Mutu Internal Laboratorium Klinik*. Kanamedika dan Alfamedia. Yogyakarta.
- Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K. & Sutton, D.J. (2012). Molecular, clinical and environmental toxicology volume 3: environmental toxicology. *Mol Clin Environ Toxicol* 101: 133–164.
- Wardani, G.A., Abiya, S.L. & Setiawan, F. (2020). Analysis of the lead on lip tint cosmetics on the market using UV-Vis spectrophotometry method. *EduChemia (Jurnal Kimia dan Pendidikan)*. **5(1)**: 87–100.
- Wasitaatmmadja, S.M. (1997). *Penuntun Ilmu Kosmetik Medik*. UI Press. Jakarta.