



KOVALEN: Jurnal Riset Kimia

<https://bestjournal.untad.ac.id/index.php/kovalen>



Validasi Metode Penetapan Kadar Logam Kadmium (Cd) dalam Sampel Tanah Menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)-Nyala

[Validation of the Method Determination of Cadmium Metal (Cd) Using Flame Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS)]

Tita Rosita^{1✉}, Dewi Arfina Prasetyo Ningrum¹, Yuli Yanti², Zaekhan³

¹Program Studi Analisis Kimia, Politeknik AKA Bogor, Jl. Pangeran Sogiri No. 283, Tanah Baru, Bogor Utara Kota Bogor, Jawa Barat 16154

²Laboratorium Agriculture and Biology, PT Anugrah Analisis Sempurna, Jl. Raya Jakarta-Bogor No. KM 37, Sukamaju, Cilodong, Depok, Jawa Barat.

³Departemen Standardisasi dan Sertifikasi, Balai Besar Standardisasi dan Pelayanan Jasa Industri Agro, Jl. Ir. H. Juanda No. 11 Bogor, Jawa Barat.

Abstract. Soil has an important role in life on earth because it supports plant life by providing nutrients and water as well as supporting roots. One of the chemical elements that cause pollution is cadmium. The standard method for analyzing the content of cadmium metal in the soil is using a Flame Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) referring to SNI 8910:2021. This method changes the weight content from one gram to five grams of sample to obtain cadmium metal levels that can be detected by the instrument. Therefore, this method needs to be validated before being used for routine analysis in the laboratory. The validation parameters are linearity, precision, accuracy, method detection limit, and robustness. The Validation results were obtained for the linearity parameter correlation coefficient value of $r = 0.999$, %RSD repeatability precision parameter of 1.51%, and the intermediate precision was obtained by %RSD analyst 1 : 1.51% and analyst 2 : 0.82%, accuracy parameter obtained the %recovery results were (88.73-97.01)%, the LDM parameter was obtained at 2.03 mg/kg, the robustness parameter was obtained by F-count of 1.25 and F-table of 3.40 which shows the average assay of metals Cd weighing 1, 3, 5, and 8 grams that were not significantly different. Overall, the results of the validation show that the method of assaying cadmium metal using Flame-AAS complies with the acceptance requirements, therefore it can be used for routine analysis in the laboratory.

Keywords: cadmium, soil, atomic absorption spectrometer, method validation

Abstrak. Tanah memiliki peranan penting bagi kehidupan di bumi karena mendukung kehidupan tumbuhan dengan menyediakan unsur hara dan air sekaligus sebagai penopang akar. Salah satu unsur kimia yang menyebabkan pencemaran yaitu kadmium. Metode standar untuk analisis kadar logam kadmium dalam tanah menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)-Nyala mengacu pada SNI 8910:2021. Metode ini dilakukan perubahan bobot penimbangan dari satu gram ke lima gram sampel untuk mendapatkan kadar logam kadmium yang dapat dideteksi instrumen. Oleh karena itu, metode ini perlu dilakukan validasi sebelum digunakan untuk analisis rutin di laboratorium. Parameter validasi yang dilakukan yaitu linieritas, presisi, akurasi, limit deteksi metode, dan *robustness*. Hasil validasi diperoleh untuk parameter linieritas nilai koefisien korelasi sebesar $r=0,999$, parameter presisi repeatability %RSD sebesar 1,51%, presisi antara diperoleh %RSD analisis 1 : 1,51% dan analisis 2 : 0,82%, parameter akurasi diperoleh hasil %recovery yaitu (88,73-97,01)%, parameter LDM diperoleh sebesar 2,03 mg/kg, parameter *robustness* diperoleh F-hitung sebesar 1,25 dan F-tabel sebesar 3,40 yang menunjukkan rata-rata penetapan kadar logam Cd dengan bobot penimbangan 1, 3, 5, dan 8 gram berbeda tidak nyata secara signifikan. Secara keseluruhan hasil validasi menunjukkan bahwa metode penetapan kadar logam kadmium menggunakan SSA-Nyala sesuai dengan syarat keberterimaan sehingga dapat digunakan untuk analisis rutin di laboratorium.

Kata kunci: kadmium, tanah, spektrometer serapan atom, validasi metode

Diterima: 16 September 2022, Disetujui: 21 Desember 2022

Sitasi: Rosita, T., Ningrum, D.A.P., Yanti, Y., dan Zaekhan. (2022). Validasi Metode Penetapan Kadar Logam Kadmium (Cd) dalam Sampel Tanah Menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)-Nyala. *KOVALEN: Jurnal Riset Kimia*, 8(3): 326-335.

✉ Corresponding author

E-mail: tita.rosita.bz@gmail.com

<https://doi.org/10.22487/kovalen.2022.v8.i3.16028>



2477-5398/© 2022 Rosita, et al.
This is an open-access article under the CC BY-SA license.

LATAR BELAKANG

Validasi metode analisis merupakan serangkaian kegiatan untuk memastikan bahwa metode yang dipilih dan digunakan telah sesuai dengan kriteria kesesuaian metode pengujian secara kimia di laboratorium. Laboratorium harus memvalidasi metode non standar, metode yang dikembangkan oleh laboratorium dan metode standar yang digunakan di luar ruang lingkup yang dimaksudkan atau dimodifikasi (BSN, 2017).

Lapisan permukaan tanah merupakan penerima berbagai macam polutan terutama logam berat dan dapat digunakan sebagai indikator untuk mengetahui kualitas lingkungan hidup (Lu et al., 2010). Pencemaran lingkungan dapat menurunkan kesehatan tanah, mempengaruhi kehidupan petani dan merusak ekosistem lokal. Jika tanah ditanami, maka dalam tanaman akan menumpuk bahan kimia berbahaya sehingga dapat berdampak negatif bagi kesehatan manusia dan hewan yang membutuhkan tanaman tersebut (Khasanah et al., 2021).

Kadmium (Cd) merupakan logam berat *toxic* dalam tanah sebagai akibat proses pembentukan tanah dari mineral yang mengandung Cd. Logam Cd berisiko tinggi terhadap kesehatan hati dan ginjal apabila dikonsumsi oleh makhluk hidup. Oleh karena itu, untuk mengantisipasi keracunan logam berat Cd di lingkungan masyarakat maka perlu dilakukan pengawasan yang ketat terhadap tanah terkait logam berat Cd, karena kadar logam berat Cd yang berlebihan atau di atas batas normal dapat menimbulkan masalah terhadap lingkungan (Sondakh, 2013). Baku mutu Cd dalam tanah berdasarkan Peraturan Pemerintah nomor 101 tahun 2014 adalah 3 mg/kg (Pemerintah Republik Indonesia, 2014).

Beberapa penelitian mengenai validasi metode penetapan kadmium sudah banyak dilakukan, namun dengan menggunakan sampel yang berbeda. Diantara penelitian yang sudah dilakukan sebelumnya adalah validasi metode analisis cemaran logam berat : timbal (Pb) dan kadmium (Cd) dengan variasi oksidator secara spektrofotometri serapan atom dalam sediaan obat herbal (Endah & Ali, 2019), validasi metode analisis dan penetapan kadar kadmium (Cd) dalam air sungai gajah wong yogyakarta dengan metode spektrofotometri serapan atom (Wea, 2018), serta validasi metode uji kadmium dalam air sumur secara spektrofotometri serapan atom (Mulyati & Sutanto, 2016).

Pada penelitian ini, dilakukan penetapan kadar logam Cd dalam sampel tanah dengan metode destruksi basah menggunakan SSA. Metode analisis logam Cd dalam penelitian ini merupakan pengembangan perubahan bobot penimbangan dari metode standar SNI 8910:2021 tentang cara uji kadar logam dalam sampel limbah padat, sedimen, dan tanah dengan metode destruksi asam menggunakan SSA-Nyala atau *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric* (ICP-OES) (BSN, 2021).

Metode SSA dipilih dikarenakan memiliki beberapa kelebihan diantaranya mudah digunakan, sangat cepat, biaya rendah, relatif sedikit gangguan, instrumen yang ringkas dan kinerja yang baik (Mutu, 2020). Destruksi basah digunakan karena proses preparasinya lebih cepat dan juga suhu yang digunakan lebih rendah sehingga mengurangi potensi bahaya.

Pada metode SNI 8910:2021, penimbangan satu gram sampel tidak terdeteksi oleh alat. Oleh karena itu, dilakukan penimbangan bobot sampel menjadi lima gram

untuk mendapatkan kadar logam Cd yang dapat terdeteksi oleh alat. Metode pengembangan ini perlu dilakukan proses validasi sesuai dengan peraturan ISO/IEC 17025:2017 yang menyebutkan bahwa salah satu metode yang harus divalidasi adalah metode standar yang sedang dikembangkan. Untuk parameter yang dilakukan adalah linearitas, presisi, akurasi, limit deteksi metode, dan *robustness*.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Peralatan

Bahan yang digunakan yaitu sampel tanah perkebunan sekitar perumahan, asam nitrat (HNO_3) 1:1, HNO_3 pekat, hidrogen peroksida (H_2O_2) 30%, air bebas mineral, asam klorida (HCl) pekat, kertas saring dengan ukuran pori 20 μm , dan standar induk Cd 1.000 mg/L. Bahan kimia yang digunakan berasal dari Merck-Germany. Alat yang digunakan yaitu: SSA-Nyala Shimadzu AA-7000, neraca analitik, pipet mikro dan *hot plate*.

Prosedur Penelitian

Tahap persiapan

1. Pembuatan larutan HNO_3 1:1

Larutan HNO_3 pekat sebanyak 500 mL lalu dimasukkan ke labu ukur 1.000 mL dengan menggunakan gelas ukur 1.000 mL dan dilarutkan dengan air bebas mineral hingga batas tera.

2. Pembuatan deret standar Cd

Larutan standar Cd 1.000 mg/L dipipet sebanyak (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, dan 35) μL , kemudian masing-masing dimasukkan ke labu ukur 50 mL lalu ditambahkan air bebas mineral hingga tanda tera dan dihomogenkan. Konsentrasi larutan deret

standar Cd diperoleh sebesar 0; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; dan 0,70 mg/L.

3. Persiapan sampel

Persiapan sampel dilakukan dengan cara destruksi basah. Sampel tanah ditimbang sebanyak 5 gram lalu ditambahkan 10 mL HNO_3 1:1 dan campuran dihomogenkan. Sampel tanah dipanaskan pada suhu (95 ± 5) $^\circ\text{C}$ selama (10 – 15) menit, tanpa mendidih, kemudian didinginkan. Lalu ditambahkan 5 mL HNO_3 pekat dan dipanaskan lagi pada suhu (95 ± 5) $^\circ\text{C}$ selama 30 menit. Jika asap berwarna coklat dan larutan masih keruh, ditambahkan kembali 5 mL HNO_3 pekat dan dilakukan pemanasan kembali hingga larutan jernih dan/atau asap berwarna coklat hilang. Larutan sampel dibiarkan menguap hingga volume 5 mL tanpa mendidih atau dipanaskan sampel pada suhu 95 ± 5 $^\circ\text{C}$ tanpa mendidih selama 2 jam kemudian didinginkan.

Larutan uji ditambahkan 2 mL air bebas mineral dan 3 mL H_2O_2 30 % kemudian dilakukan pemanasan sampai volume sampel ± 5 mL atau dipanaskan sampel pada suhu 95 ± 5 $^\circ\text{C}$ tanpa mendidih selama 2 jam. Ditambahkan 10 mL HCl pekat ke dalam larutan sampel dan lanjutkan pemanasan hingga volume larutan sampel mencapai 5 mL atau dipanaskan sampel pada suhu 95 ± 5 $^\circ\text{C}$ tanpa mendidih selama 15 menit, kemudian didinginkan. Larutan sampel dimasukkan ke labu ukur 100 mL dan dilarutkan dengan air bebas mineral hingga batas tera. Terakhir, larutan sampel disaring dan filtratnya ditampung di botol kaca. Kemudian larutan uji diukur menggunakan SSA-Nyala pada panjang gelombang 228,8 nm.

Tahap pengujian

1. Uji linieritas

Deret standar Cd dibuat dengan konsentrasi 0; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; dan 0,70 mg/L. Larutan uji yang telah disiapkan diukur absorbansinya menggunakan SSA-nyala.

2. Uji presisi

1. *Repeatability*

Uji presisi keberulangan dilakukan dengan menyiapkan tujuh larutan blangko contoh dan tujuh larutan contoh dengan penambahan matriks standar Cd dengan konsentrasi 7,00 mg/kg ke sampel. Kadar rerata contoh, simpangan baku, dan persen simpangan baku relatif dihitung nilainya.

2. Presisi Antara

Uji presisi antara dilakukan dengan menyiapkan tujuh larutan yang ditambahkan standar Cd dengan konsentrasi 7,00 mg/kg ke sampel. Uji presisi antara dilakukan oleh analisis yang berbeda dengan waktu yang berbeda.

3. Uji Akurasi

Uji akurasi dilakukan dengan menyiapkan tujuh larutan blangko sampel dan tujuh larutan yang sebelumnya sudah ditambahkan larutan standar Cd dengan 5 tingkatan konsentrasi *spiking*, yaitu 50, 75, 100, 125, 150% dari konsentrasi standar tengah deret standar. Larutan standar Cd 1000 mg/L dipipet sebanyak 17,50; 26,20; 35,00; 43,80; dan 52,50 μ L dengan konsentrasi *spike* (3,50; 5,25; 7,00; 8,75; 10,50) mg/kg ke sampel. Pengulangan dilakukan tujuh kali masing-masing konsentrasi. Hasil pengukuran dihitung persentase perolehan kembali (*%recovery*).

4. Uji limit deteksi metode

Uji LDM dilakukan dengan menyiapkan tujuh larutan contoh yang sebelumnya *dispike* dengan larutan standar Cd dengan konsentrasi 3,00 mg/kg. Preparasi sampel untuk analisis LDM dilakukan minimal pada 3 *batch* dan 3 hari yang berbeda.

5. Uji *robustness*

Pada uji *robustness* dilakukan dengan cara menganalisis kadar logam Cd pada sampel dengan cara penimbangan bobot sampel yang berbeda. Bobot sampel yang digunakan yaitu 1, 3, 5, dan 8 gram yang sudah *dispike* dengan larutan Cd dengan konsentrasi 7,00 mg/kg dan dipreparasi sebanyak tujuh kali pengulangan menggunakan SSA. Kemudian diuji lebih lanjut dengan perhitungan statistika yaitu uji ANOVA. Syarat keberterimaan *robustness* yaitu nilai F-hitung < F-tabel.

Tahap pengolahan data

1. Uji linearitas

Berdasarkan data absorbansi yang diperoleh ditentukan nilai koefisien korelasi (*r*), *slope* (*b*), dan *intercept* (*a*) untuk persamaan regresi $y = a + bx$

2. Uji presisi

Berdasarkan data kadar larutan yang diperoleh dihitung nilai rata-rata, simpangan baku, % RSD, dan *CV Horwitz*.

3. Uji akurasi

Konsentrasi yang diperoleh dari hasil pengujian dibandingkan dengan larutan *spike* yang telah diketahui konsentrasinya sehingga data diperoleh *%recovery*. Konsentrasi hasil pengujian dan nilai akurasi dapat dihitung dengan Persamaan 1 (Eurachem, 2014).

$$\% \text{Recovery} = \frac{(C_3 - C_1)}{C_2} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

Keterangan :

C1 = Kadar sampel sebelum *dispike* (mg/kg)

C2 = Konsentrasi *spike* (mg/kg)

C3 = Kadar sampel sesudah *dispike* (mg/kg)

4. Uji limit deteksi metode

Dari data hasil pengujian, dihitung LDM.

Hasil pengujian dapat dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$S/N = \frac{\bar{x}}{SD} \dots\dots\dots(2)$$

$$MDL = t_{(n-1, 1-\alpha=0,99)}SD \dots\dots\dots(3)$$

$$\%Recovery = \frac{(C3-C1)}{C2} \times 100 \dots\dots\dots(4)$$

Keterangan:

x = kadar logam Cd (mg/kg)

SD = simpangan baku (mg/kg)

S/N = *The signal to noise ratio*

MDL_s = limit deteksi metode dari sampel yang *dispike* (mg/kg)

$t_{(n-1, \alpha=0,01)}$ = nilai t-tabel $\alpha=0.01$ dan derajat bebas n-1

C1 = Kadar sampel sebelum *dispike* (mg/kg)

C2 = Konsentrasi *spike* (mg/kg)

C3 = Kadar sampel sesudah *dispike* (mg/kg) (EPA, 2016)

5. Uji *robustness*

Data *robustness* diperoleh dengan membandingkan konsentrasi yang terbaca di alat dengan penimbang bobot sampel, kemudian dihitung menggunakan uji ANOVA

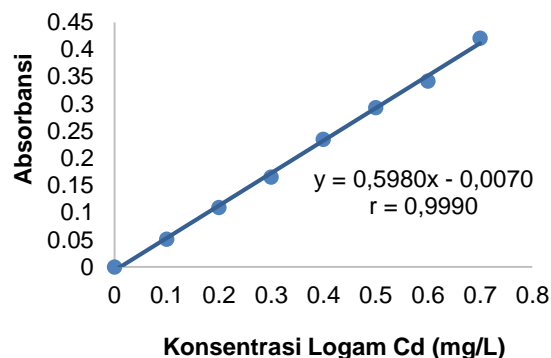
HASIL DAN PEMBAHASAN

Logam Cd merupakan salah satu logam berat dalam tanah yang berbahaya bagi manusia karena dalam jangka waktu Panjang karena bisa terakumulasi pada tubuh. Pada penelitian ini sampel tanah dipreparasi menggunakan metode destruksi basah kemudian dianalisis dengan menggunakan SSA-Nyala.

Linieritas

Kurva linieritas merupakan parameter untuk menentukan hubungan linier antara

konsentrasi analit dengan absorbansi. Kurva linieritas dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Kurva linieritas deret standar logam Cd

Berdasarkan Gambar 1, diperoleh nilai koefisien korelasi (r) 0,999 dan persamaan regresi $y = 0,598x - 0,007$. Nilai $r = 0,999$ menunjukkan bahwa konsentrasi Cd mempunyai hubungan yang linear dan searah. Semakin tinggi konsentrasi Cd, maka nilai absorbansi juga semakin tinggi, dan begitu juga sebaliknya. Berdasarkan persamaan regresi tersebut diperoleh nilai intersep (a) sebesar $-0,007$, nilai tersebut menunjukkan bahwa ketika konsentrasi standar Cd 0,00 mg/L maka absorbansinya sebesar $-0,007$. Nilai *slope* (b) sebesar 0,598 menjelaskan bahwa konsentrasi berpengaruh positif terhadap nilai absorbansi yang diperoleh dan setiap konsentrasi Cd naik satu mg/L, maka absorbansi akan naik sebesar 0,598 kali konsentrasi.

Presisi

Repeatability

Konsep *repeatability* adalah kedekatan hasil pengujian individu dalam rangkaian pengukuran dalam sampel homogen serta waktu yang berdekatan dan kondisi yang sama. Persen RSD menyatakan tingkat ketelitian analisis, semakin kecil %RSD yang dihasilkan maka semakin tinggi tingkat ketelitiannya (Riyanto, 2014). Berdasarkan Tabel 1, hasil uji

repeatability diperoleh rata-rata kadar logam Cd sebesar 6,42 mg/kg dengan nilai %RSD sebesar 1,51%. Hasil tersebut memenuhi syarat keberterimaan yaitu kurang dari nilai $1/2 CV Horwitz$ sebesar 6,05%. Hal ini menunjukkan bahwa hasil penelitian ini memiliki ketelitian tinggi yang ditunjukkan dengan nilai $\%RSD \leq 1/2 CV Horwitz$.

Tabel 1. Data hasil uji *repeatability*

Ulangan	Absorbansi	Kadar Logam Cd (mg/kg)
1	0,1913	6,3010
2	0,1909	6,2875
3	0,1968	6,4874
4	0,1945	6,4093
5	0,1977	6,5177
6	0,1959	6,4568
7	0,1977	6,5174
rata-rata		6,42
SD		0,10
%RSD		1,51
$1/2 CV Horwitz$		6,05

Adanya perbedaan hasil yang diperoleh dari pengulangan pada pengujian sampel menunjukkan adanya kesalahan acak yang kemungkinan disebabkan oleh adanya ketidakstabilan suhu pada saat destruksi sampel. Kesalahan acak tersebut dapat diminimalisir dengan memperbanyak pengulangan pengukuran agar tidak terjadi perbedaan yang signifikan.

Presisi antara

Konsep dari presisi antara (*intermediate precision*) adalah untuk melihat ada atau tidaknya pengaruh perubahan faktor tertentu metode analisis seperti hari, peralatan, dan analis (Pramudita, 2015). Hasil analisis dihitung rata-rata kadar, SD, %RSD, dan kadar terukur antara analis pertama dan analis kedua. Hasil uji presisi antara dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Data hasil uji presisi antara

Ulangan	Kadar Logam Cd (mg/kg)	
	Analisis 1	Analisis 2
1	6,3010	5,6541
2	6,2875	5,7588
3	6,4874	5,6101
4	6,4093	5,6986
5	6,5177	5,7103
6	6,4568	5,6660
7	6,5174	5,6819
Rata-rata	6,42	5,68
SD	0,10	0,05
%RSD	1,51	0,82
$1/2 CV Horwitz$	6,05	6,16

Berdasarkan Tabel 2, pada analisis 1 diperoleh nilai %RSD sebesar 1,51% dengan nilai $1/2 CV Horwitz$ sebesar 6,05%, hasil tersebut memenuhi syarat keberterimaan yaitu $\%RSD \leq 1/2 CV Horwitz$. Pada analisis 2 diperoleh nilai %RSD sebesar 0,82% dengan nilai $1/2 CV Horwitz$ sebesar 6,16%, hasil tersebut memenuhi syarat keberterimaan yaitu $\%RSD \leq 1/2 CV Horwitz$. Hasil penelitian pada analisis 1 dan analisis 2 memiliki ketelitian yang tinggi dan keterulangan yang baik.

Akurasi

Tingkat kedekatan hasil dari pengujian dengan nilai kadar analit yang sebenarnya menunjukkan akurasi dari suatu pengujian. Akurasi dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*%recovery*) analit yang ditambahkan (Riyanto, 2014). Nilai *%recovery* yang mendekati 100% menunjukkan bahwa metode tersebut memiliki ketepatan yang baik.

Metode akurasi yang digunakan pada pengujian parameter akurasi yaitu menggunakan metode *spiking*. Uji akurasi dilakukan sebanyak lima tingkatan konsentrasi, yaitu 50;75;100;125;150 % dari standar tengah kurva kalibrasi dengan masing-masing

dilakukan sebanyak tujuh kali pengulangan. Hasil uji akurasi dapat dilihat pada Tabel 3.

Berdasarkan Tabel 3, hasil pengujian akurasi didapatkan rentang %*recovery*, yaitu 88,73-97,01%. Rentang %*recovery* yang diperoleh tetap memenuhi syarat keberterimaan yaitu %*recovery* untuk

konsentrasi *spike* 3,50 - 8,75 mg/kg berada pada rentang 80-110% dan untuk konsentrasi *spike* 10,50 mg/kg berada pada rentang 90-107%. Dengan demikian, pengujian ini dapat disimpulkan hasil pengukuran memiliki kesesuaian dengan nilai yang sebenarnya.

Tabel 3. Data hasil uji akurasi

Ulangan	% <i>Recovery</i> 50% (%)	% <i>Recovery</i> 75% (%)	% <i>Recovery</i> 100% (%)	% <i>Recovery</i> 125% (%)	% <i>Recovery</i> 150% (%)
1	96,29	96,04	90,01	92,35	92,66
2	92,71	97,01	89,81	94,60	91,85
3	94,65	92,10	92,67	91,03	94,17
4	90,48	96,75	91,55	89,71	92,88
5	88,73	96,49	93,10	90,29	93,23
6	93,48	92,88	92,23	89,63	92,33
7	92,13	94,81	93,10	94,13	90,61
Rentang % <i>Recovery</i>	88,73-96,29	92,10-97,01	89,81-93,10	89,63-94,60	90,61-94,17

Hal yang memengaruhi % *recovery* yaitu kesalahan sistematis seperti ketidakstabilan alat instrumen yang digunakan. Kesalahan sistematis ini dapat diminimalisir dengan memastikan alat instrumen yang digunakan terkalibrasi secara berkala.

Limit Deteksi Metode

Batas deteksi metode merupakan konsentrasi analit yang ditentukan sesuai tahapan metode pengujian secara menyeluruh sehingga menghasilkan *signal* dengan probabilitas 99% bahwa *signal* tersebut berbeda dengan blangko (Hadi, 2010). Hasil uji LDM dapat dilihat pada Tabel 4.

Berdasarkan Tabel 4, hasil pengujian LDM diperoleh sebesar 2,03 mg/kg. Hasil LDM dapat diterima bila data hasil pengukuran memenuhi syarat keberterimaan sebagai berikut:

1. $10 \times \text{LDM} > \text{konsentrasi spike}$. Pada pengujian ini $10 \times \text{LDM}$ yaitu 20,28 mg/kg

hasil tersebut lebih besar daripada konsentrasi *spike* yaitu 3,00 mg/kg sehingga memenuhi syarat keberterimaannya.

2. $\text{LDM} < \text{konsentrasi spike}$. Pada pengujian ini nilai LDM yaitu 2,03 mg/kg hasil tersebut lebih kecil daripada konsentrasi *spike* yaitu 3,00 mg/kg, sehingga memenuhi syarat keberterimaan.
3. $\text{LDM} < \text{requirement}$, dimana baku mutu untuk logam Cd yang tertera pada PP RI No. 22 Tahun 2021 tentang Penyelenggaraan Perlindungan dan Pengelolaan Lingkungan Hidup yaitu 3,00 mg/kg. Nilai LDM yang dihasil sebesar 2,03 mg/kg lebih kecil daripada baku mutu logam Cd sehingga memenuhi syarat keberterimaan $\text{LDM} < \text{requirement}$.
4. *The Signal to Noise ratio* (S/N) bernilai antara 2,5 – 10.
5. %*Recovery* berada pada rentang nilai 80-110%. Penentuan LDM dilakukan pada

konsentrasi yang sangat kecil sehingga tidak akan selalu menghasilkan %*recovery* yang dapat diterima. Namun, selama konsentrasi *spike* memenuhi persyaratan poin 1 dan 2, maka penentuan LDM tidak perlu diulang dengan konsentrasi yang lebih besar. Jika %*recovery* terlalu kecil atau terlalu besar maka LDM yang didapatkan memiliki *low bias* atau *high bias* pada konsentrasi rendah.

Tabel 4. Data hasil uji limit deteksi

Ulangan	Konsentrasi Cd Spike (mg/kg)	Kadar Sampel yang dispike (mg/kg)	% <i>Recovery</i> (%)
1	3,00	1,82	60,62
2	3,00	1,74	58,08
3	3,00	2,12	70,69
4	3,00	2,49	83,09
5	3,00	2,90	96,57
6	3,00	3,28	109,29
7	3,00	3,24	108,14
Rata-rata		2,51	
SD		0,65	
S/N		3,89	
Nilai t-tabel		3,14	
LDM		2,03	

Nilai LDM setelah dibandingkan didapatkan bahwa nilai tersebut memenuhi batas keberterimaan dimana $10 \times \text{LDM} > \text{spike}$ ($20,28 > 3,00$) mg/kg, $\text{LDM} < \text{spike}$ ($2,03 < 3,00$) mg/kg, dan $\text{LDM} < \text{requirement}$ ($2,03 < 3,00$) mg/kg yang menunjukkan bahwa dari data di atas memenuhi syarat keberterimaan.

Robustness

Pengukuran kapabilitas dari suatu metode untuk tetap tidak terpengaruhi oleh adanya variasi parameter metode yang kecil merupakan konsep dari *robustness* (Yuwono & Indrayanto, 2005). Ketahanan dievaluasi dengan melakukan evaluasi parameter – parameter metode seperti bobot penimbangan sampel yang bervariasi.

Pada pengujian ini metode penetapan kadar Cd dalam sampel tanah diuji ketahanannya terhadap perubahan bobot penimbangan sampel yaitu 1 gram menjadi 3, 5, dan 8 gram. Nilai kadar Cd pada bobot 1, 3, 5, dan 8 gram dibandingkan dengan uji beda nyata. Hasil uji *robustness* dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Data uji *robustness*

Ulangan	Kadar Bobot 1 gram (mg/kg)	Kadar Bobot 3 gram (mg/kg)	Kadar Bobot 5 gram (mg/kg)	Kadar Bobot 8 gram (mg/kg)
1	5,7907	5,8886	5,8248	5,9990
2	5,9292	5,9403	5,7897	5,9489
3	5,7913	5,9112	5,7655	5,7998
4	5,8940	5,8241	6,0292	6,0509
5	5,9620	5,8943	6,0430	6,0033
6	5,8594	5,9289	6,0116	5,8971
7	5,7561	5,9636	5,9491	5,8818
Jumlah	40,98	41,35	41,41	41,58
n	7	7	7	7
		F-hitung		1,25
		F-tabel		3,40

Berdasarkan Tabel 5, hasil uji ketahanan metode diperoleh nilai F-hitung sebesar 1,25 dan F-tabel sebesar 3,40. Hal ini menunjukkan bahwa hasil tersebut memenuhi syarat keberterimaan yaitu $F\text{-hitung} < F\text{-tabel}$. Artinya, rataan penetapan kadar logam Cd dengan bobot penimbangan 1, 3, 5, dan 8 gram tidak berbeda secara signifikan.

KESIMPULAN

Hasil validasi metode penetapan kadar logam Cd dalam sampel tanah sebagai total konsentrasi menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)-Nyala dengan modifikasi bobot penimbangan sampel pada parameter linearitas, presisi, akurasi, LDM, dan *robustness* memenuhi syarat keberterimaan yang telah ditetapkan.

DAFTAR PUSTAKA

- BSN. (2021). *SNI 8910:2021 Cara Uji Kadar Logam dalam Contoh Uji Limbah Padat, Sedimen, dan Tanah dengan Metode Destruksi Asam Menggunakan Spektrometer Serapan Atom (SSA)-Nyala atau Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric (ICP-OES)*. Badan Standarisasi Nasional. Jakarta.
- BSN. (2017). *SNI ISO/IEC 17025 "Persyaratan Umum Kompetensi Laboratorium Pengujian dan Laboratorium Kalibrasi"*. Badan Standarisasi Nasional. Jakarta.
- Endah, S.R.N. dan Ali N. (2019). Validasi Metode Analisis Cemar logam Berat : Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd) dengan Variasi Oksidator secara Spektrofotometri Serapan Atom dalam Sediaan Obat Herbal. *Journal of Pharmacopolium*, 2(3),137-142.
- EPA. (2016). *EPA 821-R-16-006 Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit*. Edisi 2. United States Environmental Protection Agency, Washington.
- Eurachem. (2014). *The Fitness for Purpose of Analytical Methods*. Edisi ke-2. Eurachem Method Validation Working Group, Europe.
- Hadi, A. (2010). Penentuan Batas Deteksi Metode (Method Detection Level) dan Batas Kuantifikasi (Limit of Quantitation) Pengujian Sulfida dalam Air dan Air Limbah Dengan Biru Metilen Secara Spektrofotometri. *Ecolab*. 4, 55-96.
- Mutu, I. (2020). Perbedaan AAS dan ICP untuk Analisis Logam. <https://www.labmutu.com/2020/08/perbedaan-aas-dan-icp.html>, diakses 15 Desember 2022.
- Khasanah, S., W. Midari., dan P. Suryaminarsih. (2021). Kajian Pencemaran Logam Berat pada Lahan Sawah di Kawasan Industri Kabupaten Sidoarjo. *Jurnal Teknik Kimia*. 15, 74-81.
- Lu, S., H. Wang., dan J. Guo. (2010). Magnetic Response of Heavy Metals Pollution in Urban Soil: Magnetic Proxy Parameters as an Indicator of Heavy Metals Pollution. *Geophysics Journal International*. 171, 32-35.
- Mulyati, A.H., dan Sutanto. (2016). Validasi Metode Uji Kadmium dalam Air Sumur Secara Spektrofotometri Serapan Atom. *Jurnal Ilmiah Ekologia*, 16(1), 31-37.
- Pemerintah Republik Indonesia. 2014. *Peraturan Pemerintah Republik Indonesia No. 101 Tahun 2014 tentang Pengelolaan Limbah Bahan Berbahaya dan Beracun*. Kementerian Sekretariat Negara Republik Indonesia. Jakarta.
- Pemerintah Republik Indonesia. (2021). *Peraturan Pemerintah Republik Indonesia No. 22 Tahun 2021 tentang Penyelenggaraan Perlindungan dan Pengelolaan Lingkungan Hidup*. Kementerian Sekretariat Negara Republik Indonesia. Jakarta.
- Pramudita, A.W. (2016). Validasi Metode Analisis Erdosteine Secara KCKT yang Digunakan Pada Validasi Pembersihan Peralatan Produksi Dengan Cara Usap. [Skripsi]. Jurusan Kimia Farmasi Fakultas Farmasi UNAIR, Surabaya.

- Riyanto. (2014). *Validasi & Verifikasi Metode Uji Sesuai dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian & Kalibrasi*. Edisi 1. Deepublish, Yogyakarta.
- Sondakh, S. (2013). Validasi Metode Analisis Logam Berat Pb, Cu, dan Zn Dalam Saus Tomat X dari Pasar Tradisional L di Kota Blitar dengan ICPS. *Calyptra*. 2(2), 1-16.
- Wea, S.A. (2018). Validasi Metode Analisis dan Penetapan Kadar kadmium (Cd) dalam Air Sungai Gajah Wong Yogyakarta dengan Metode Spektrofotometri Serapan Atom. [Skripsi]. Program Studi Farmasi Fakultas Farmasi Universitas Sanata Dharma. Yogyakarta.
- Yuwono, M., and G. Indrayanto. (2005). Validation of Chromatographic Method of Analysis. *Profiles of Drug Substances, Excipients, and Related Methodology*. 32, 243-259. [https://doi.org/10.1016/S0099-5428\(05\)32009-0](https://doi.org/10.1016/S0099-5428(05)32009-0)