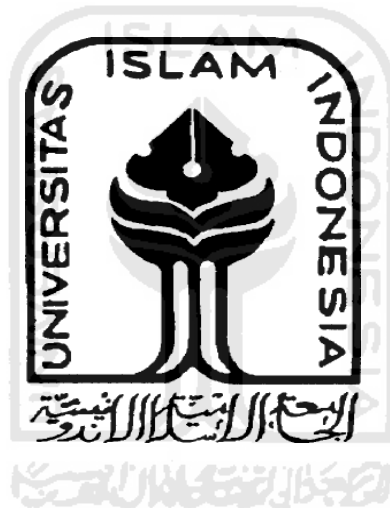


LAPORAN TUGAS AKHIR

**PENJAMINAN MUTU PENENTUAN LOGAM TIMBAL DAN
KADMIUM DALAM KAKAO BUBUK SECARA
INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS
SPECTROPHOTOMETRY (ICP-MS) DI PT. SARASWANTI
INDO GENETECH**

**Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh derajat Ahli
Madya (A.Md.Si) Analis Kimia Program Studi DIII Analisis Kimia**



Disusun oleh:

Nanda Dhella Maharani

NIM: 17231054

**PROGRAM STUDI DIII ANALISIS KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA
YOGYAKARTA
2020**

LAPORAN TUGAS AKHIR
PENJAMINAN MUTU PENENTUAN LOGAM TIMBAL DAN
KADMIUM DALAM KAKAO BUBUK SECARA
INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS
SPECTROPHOTOMETRY (ICP-MS) DI PT. SARASWANTI
INDO GENETECH
QUALITY ASSURANCE OF LEAD AND CADMIUM
ANALYSIS IN COCOA POWDER BY INDUCTIVELY
COUPLED PLASMA-MASS SPECTROPHOTOMETRY (ICP-
MS) AT PT. SARASWANTI INDO GENETECH



Disusun oleh:

Nanda Dhella Maharani

NIM: 17231054

PROGRAM STUDI DIII ANALISIS KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA
YOGYAKARTA

2020

LEMBAR PENGESAHAN

LAPORAN TUGAS AKHIR

PENJAMINAN MUTU PENENTUAN LOGAM TIMBAL DAN
KADMIUM DALAM KAKAO BUBUK SECARA
INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS
SPECTROPHOTOMETRY (ICP-MS) DI PT. SARASWANTI

INDO GENETECH

Dipersiapkan dan disusun oleh:

Nanda Dhella Maharani

NIM: 17231054

Telah disetujui oleh Dosen Pembimbing Praktik Kerja Lapangan
Program Studi D-III Analisis Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia
pada tanggal 17 Agustus 2020

Menyetujui

Ketua Program Studi DIII Analisis
Kimia

Dosen Pembimbing



Tri Esti Purhaningtiyas, S.Si., M.Si.
NIK. 132311102



Bayu Wivantoko, S.Si., M.Sc.
NIK. 132311101

HALAMAN PENGESAHAN

LAPORAN TUGAS AKHIR


**PENJAMINAN MUTU PENENTUAN LOGAM TIMBAL DAN KADMIUM
DALAM KAKAO BUBUK SECARA *INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-
MASS SPECTROPHOTOMETRY (ICP-MS)* DI PT. SARASWANTI INDO
GENETECH**

Dipersiapkan dan disusun oleh:
Nanda Dhella Maharani
NIM: 17231054


Telah dipertahankan di depan Tim Penguji pada tanggal 17 Agustus 2020

Susunan Tim Penguji

Pembimbing/Penguji


Bayu Wiyantoko, S.Si., M.Sc.
NIK. 132311101

Penguji I


Tri Esti Purbaningtias, S.Si., M.Si.
NIK. 132311102


Penguji II


Ganjar Fadillah, S.Si., M.Si.
NIK. 182310101

Mengetahui,

Dekan Fakultas MIPA UII




Prof. Riyanto, S.Pd., M.Si., Ph.D.
NIK. 006120101

PERNYATAAN

Saya menyatakan bahwa Laporan Tugas Akhir yang berjudul Penjaminan Mutu Penentuan Logam Pb dan Cd dalam Kakao Bubuk secara ICP-MS di PT. Saraswanti Indo Genetech ini adalah benar karya saya dengan arahan dari pembimbing instansi dan dosen pembimbing tugas akhir. Tidak terdapat bagian yang pernah digunakan untuk publikasi sebelumnya dan sepengetahuan saya tidak pernah ditulis dan diterbitkan oleh orang lain, kecuali secara tertulis diacu dalam naskah ini dan disebutkan dalam daftar pustaka. Saya memperbolehkan sebagian pengutipan karya ini sebagai materi praktikum setelah penerbitan karya ini

Bogor, 30 Februari 2020



Nanda Dhella Maharani

MOTTO

“Jangan berharap lebih orang lain dapat baik kepada kita, karena mata mereka menilai kita berbeda – beda, namun tetaplah belajar baik untuk semua orang”.



HALAMAN PERSEMBAHAN

Alhamdulillahirobbil'alamin

Berkat rahmat, taufik dan hidayah Allah SWT Yang maha pengasih lagi maha penyayang, terimakasih telah memberikan kesabaran, kekuatan, keikhlasan, kesehatan, kemudahan dalam menyusun Laporan Tugas Akhir ini, kemudahan dalam memahami materi dan keberkahan ilmu yang sangat luar biasa.

Untuk Mama, Ayah, dan Adik-adik yang Tercinta

Saya persembahkan karya ilmiah yang sederhana ini sebagai bukti cinta, kasih sayang, hormat, dan terimakasih. Rasa cinta dan sayang yang tak terhingga ini kepada Mama, Ayah, dan adik-adik yang telah memberikan segalanya baik semangat, nasihat, material dan bimbingan moral yang sangat berharga ini. Doa terbaik yang selalu dipanjatkan agar saya menjadi orang yang mandiri, berbakti, cerdas, berguna bagi orang lain, dan sukses mendorong saya untuk tetap semangat dalam menjalani setiap langkah yang saya lewati. Semoga dengan ini, menjadikan langkah awal yang baik bagi saya untuk membanggakan Mama, Ayah, dan Adik-adik yang tercinta.

Dosen Analisis Kimia, Staff, dan Almamater yang saya sayangi dan banggakan

Terimakasih banyak atas ilmu dan pengalaman selama 3 tahun ini yang telah diberikan. Jasa luar biasa yang telah diberikan baik itu ilmu ataupun nasihat. Ilmu yang akan berguna untuk didunia dan InsyaAllah di akhirat nanti. Terimakasih telah menuntun dalam meraih cita-cita sehingga saya menjadi orang yang berilmu dan mempunyai pandangan luas untuk menuju langkah selanjutnya. Pengalaman yang saya dapatkan di masa perjuangan 3 tahun ini tidak akan pernah terlupakan.

Teman-teman Seperjuangan

Terimakasih telah memberi banyak warna selama 3 tahun ini baik suka, duka, canda, tawa, sedih dan tangis selama di Analisis Kimia UII. Semangat yang selalu datang bergantian mampu menghilangkan rasa malas dalam proses membuat laporan tugas akhir ini. Semua teman-temanku, tetap semangat karena perjuangan masih panjang, semoga Allah SWT memudahkan jalan kita untuk kedepannya. Amiin

“ANALISIS KIMIA JAYA, MUDA BERBAHAYA”

Teman–teman PKL

Terimakasih teman -teman dari SMAKBO, AKA, SMK Nusa Bangsa, IPB, UB, team rutin laboratorium proksimat dan logam memberi banyak sekali pelajaran yang belum saya ketahui sebelumnya. Terimakasih telah membantu saya dalam menyelesaikan penelitian dan penulisan laporan ini, serta sudah berkenan saling bertukar pikiran selama ditempat PKL.

Prada Rangga Adi Wijaya

Terimakasih untuk lelaki spesial yang saya cintai tidak pernah berhenti memberikan semangat dan motivasinya. Lelaki luar biasa yang mendampingi saya dan tidak henti memberikan saran, kritik serta nasihat selalu untuk mendorong saya menjadi wanita hebat, kuat, mandiri dan lebih baik kedepannya.

Sahabatku

Terimakasih Nanda ucapkan untuk Dek Nendi, Ferent, Cathrien, Tesa, Shinta, Royan, Devi, Lilis, Nindya, Nia, Rio, Iqbal, dan Mas Bagus sudah menjadi sahabat yang tidak pernah berhenti mendorong saya selalu bersemangat. Orang-orang hebat yang selalu menjadi tempat saya mengadu segala hal yang saya lewati selama ini. Sukses untuk kalian semua semoga Allah SWT memudahkan setiap apa yang kita lalui. Amiin

KATA PENGANTAR

Assalamu 'alaikum Warohmatullahi Wabarokatuh

Puji syukur kehadirat Tuhan Yang Maha Esa atas segala kuasa-Nya penulis dapat menyelesaikan Laporan Tugas Akhir yang berjudul Penjaminan Mutu Penentuan Logam Timbal dan Kadmium dalam Kakao Bubuk secara *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrophotometry (ICP-MS)* di PT. Saraswanti Indo Genetech. Shalawat dan salam semoga Allah limpahkan kepada junjungan Nabi Besar kita, Nabi Muhammad SAW yang telah menuntun umatnya menuju jalan yang benar.

Praktik Kerja Lapangan (PKL) merupakan mata kuliah wajib bagi mahasiswa DIII Analisis Kimia semester VI Universitas Islam Indonesia. Mata kuliah ini dibagi menjadi tiga tipe, yaitu praktik kerja lapangan dilakukan selama enam bulan di satu instansi atau industri, enam bulan dilakukan di dua instansi yang berbeda (masing-masing instansi tiga bulan), dan penelitian di laboratorium terpadu Universitas Islam Indonesia selama tiga bulan lalu tiga bulan berikutnya dilakukan praktik kerja lapangan disuatu instansi atau industri.

Laporan ini merupakan hasil Praktik Kerja Lapangan pada 2 Januari 2020 hingga 20 Maret 2020 di PT. Saraswanti Indo Genetech dibuat sebagai syarat memperoleh derajat Ahli Madya Sains (A.Md.Si). Laporan ini tidak akan terselesaikan tanpa adanya bantuan dari berbagai pihak, oleh sebab itu penulis ingin memberikan ucapan terimakasih kepada:

1. Prof. Riyanto, S.Pd., M.Si., Ph.D., selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia.
2. Tri Esti Purbaningtias, S.Si., M.Si., selaku Ketua Program Studi Analisis Kimia Universitas Islam Indonesia.
3. Bayu Wiyantoko, S.Si., M.Sc., selaku Dosen Pembimbing Praktik Kerja Lapangan sekaligus Tugas Akhir.
4. Puji Kurniawati, S.Pd.Si., M.Sc., selaku Dosen Pembimbing Akademik.
5. Dwi Yulianto Laksono, S.Si., selaku Dosen Pembimbing Instansi.
6. Mochammad Fajar, S. Si., selaku supervisor Laboratorium Pengujian Rutin Logam.

7. Ririen Agustyna, S.Pd., dan Joko Priyanto, selaku kedua orang tua saya yang telah memberi dukungan kepada saya, serta Arjuna Qory Ananta dan Merta Iku Gendhis Anjani selaku adik-adik yang saya cintai.
8. Teman-teman Analisis Kimia UII Angkatan 2017 yang tak henti-hentinya memberikan semangat dan dorongan.
9. Prada Rangga Adi Wijaya dan sahabat-sahabat yang selalu sabar mendengarkan keluh kesah dan selalu memberikan semangat.

Penulis menyadari bahwa laporan ini masih jauh dari kata sempurna. Oleh karena itu, penulis mengharapkan arahan, bimbingan, kritik, dan saran yang dapat membangun demi laporan yang lebih baik kedepannya. Semoga laporan ini dapat bermanfaat bagi penulis maupun semua pihak yang terkait

Wassalamu 'alaikum Warohmatullahi Wabarokatuh



DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	iii
HALAMAN PENGESAHAN	iv
PERNYATAAN	v
MOTTO	vi
HALAMAN PERSEMBAHAN	vii
KATA PENGANTAR	ix
DAFTAR ISI	xi
DAFTAR GAMBAR	xiv
DAFTAR TABEL	xv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvi
INTISARI.....	xvii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan.....	3
1.4 Manfaat.....	3
BAB II DASAR TEORI	4
2.1 Profil Instansi	4
2.2 Kakao.....	5
2.3 Timbal.....	8
2.4 Kadmium	9
2.5 <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrophotometer</i>	9
2.6 Destruksi.....	11
2.7 Penjaminan Mutu	11
2.7.1 Konsentrasi.....	11
2.7.2 <i>Limit of Detection (LOD)</i> dan <i>Limit of Quantitation (LOQ)</i>	12
2.7.3 Linieritas	12
2.7.4 Presisi.....	12
2.7.5 Akurasi.....	12
BAB III PENELITIAN	14

3.1 Bahan.....	14
3.2 Alat.....	14
3.3 Cara Kerja.....	14
3.3.1 Preparasi Sampel Kakao Bubuk	14
3.3.2 Preparasi Spike Sampel Kakao Bubuk	15
3.3.3 Preparasi Blangko Sampel	15
3.3.4 Pembuatan Larutan Internal Standar 10 mg/L	16
3.3.5 Pembuatan Larutan Standar Pb 1000 µg/L	16
3.3.6 Pembuatan Larutan Standar Cd 1000 µg/L.....	16
3.3.7 Pembautan Larutan HNO ₃ 14%.....	16
3.3.8 Pembuatan Blangko Standar	16
3.3.9 Pembuatan Larutan Deret Standar Pb 1 µg/L; 2 µg/L; 3 µg/L; 4 µg/L; 5 µg/L; 6 µg/L; 7 µg/L; 8 µg/L; 9 µg/L; 10 µg/L.....	16
3.3.10 Pembuatan Larutan Deret Standar Pb 1 µg/L; 2 µg/L; 3 µg/L; 4 µg/L; 5 µg/L; 6 µg/L; 7 µg/L; 8 µg/L; 9 µg/L; 10 µg/L.....	16
3.3.11 Pengujian Logam Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd) Kakao Bubuk Menggunakan <i>Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer</i> (<i>ICP-MS</i>).....	17
3.3.12 Penentuan Kadar Logam Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd).....	18
3.3.13 Penentuan Linieritas (Kurva Kalibrasi)	18
3.3.14 Penentuan LOD dan LOQ	18
3.3.15 Penentuan Presisi (%RSD).....	18
3.3.16 Penentuan Akurasi	19
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	20
4.1 Penentuan Konsentrasi dan Kadar	20
4.1.1 Destruksi	20
4.1.2 Penentuan Logam Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd) Secara <i>Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrophotometry (ICP-MS)</i> ..	21
4.1.3 Konsentrasi Logam Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd) pada Sampel Kakao Bubuk	23
4.2 Penjaminan Mutu	24
4.2.1 Penentuan Linieritas (Kurva Kalibrasi)	24

4.2.2 Penentuan <i>Limit of Detection</i> (LOD) dan <i>Limit of Quantitation</i> (LOQ)	27
4.2.3 Penentuan Presisi (%RSD).....	27
4.2.4 Penentuan Akurasi.....	29
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	31
5.1 Kesimpulan.....	31
5.2 Saran.....	31
DAFTAR PUSTAKA	32



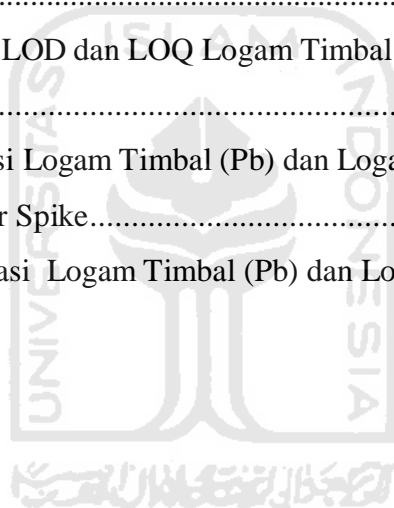
DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Skema Proses pada ICP-MS (Irzon dan Ronaldo, 2010).....	10
Gambar 4.1 Hubungan Konsentrasi dengan Ratio Terkoreksi Logam Timbal (Pb)	26
Gambar 4.2 Hubungan Konsentrasi dengan Ratio Terkoreksi Logam Kadmium (Cd)	26



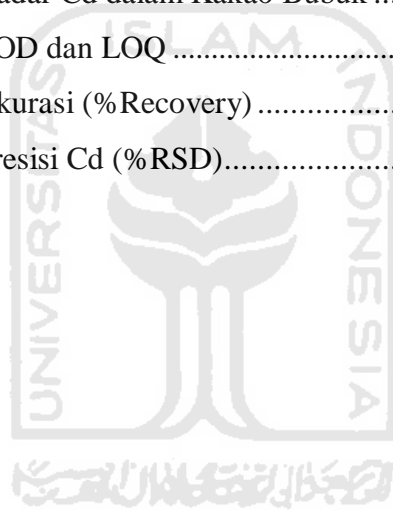
DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Syarat Mutu Kakao Bubuk (SNI 3747:2009)	7
Tabel 2.2 Syarat Keberterimaan %RSD	12
Tabel 2.3 Syarat Keberterimaan %Recovery	13
Tabel 3.1 <i>Setting</i> Alat <i>Microwave Digestion Anton Paar</i>	14
Tabel 3.2 Data <i>Microwave Digestion Anton Paar</i>	15
Tabel 3.3 Optimasi Alat ICP-MS	17
Tabel 4.1 Penentuan Konsentrasi Logam Timbal (Pb) dan Logam Kadmium (Cd)	23
Tabel 4.2 Penentuan Kadar Logam Timbal (Pb) dan Logam Kadmium (Cd)	24
Tabel 4.3 Kurva Kalibrasi Standar Logam Timbal (Pb) dan Logam Kadmium (Cd)	25
Tabel 4.4 Penentuan Nilai LOD dan LOQ Logam Timbal (Pb) dan Logam Kadmium (Cd).....	27
Tabel 4.5 Penentuan Presisi Logam Timbal (Pb) dan Logam Kadmium (Cd)	28
Tabel 4.6 Penentuan Kadar Spike.....	29
Tabel 4.7 Penentuan Akurasi Logam Timbal (Pb) dan Logam Kadmium (Cd)...	29



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 Data Pengujian Uji Standar Logam Timbal (Pb).....	34
Lampiran 2 Data Linearitas Pb (Kurva Kalibrasi).....	35
Lampiran 3 Penentuan Konsentrasi Pb dalam Sampel Kakao Bubuk	36
Lampiran 4 Penentuan Kadar Pb dalam Kakao Bubuk.....	39
Lampiran 5 Penentuan LOD dan LOQ	42
Lampiran 6 Penentuan Akurasi (%Recovery)	48
Lampiran 7 Penentuan Presisi Pb (%RSD)	48
Lampiran 8 Data Pengujian Uji Standar Logam Kadmium (Cd)	49
Lampiran 9 Data Linieritas Cd (Kurva Kalibrasi).....	50
Lampiran 10 Penentuan Konsentrasi Cd dalam Sampel Kakao Bubuk.....	52
Lampiran 11 Penentuan Kadar Cd dalam Kakao Bubuk	54
Lampiran 12 Penentuan LOD dan LOQ	57
Lampiran 13 Penentuan Akurasi (%Recovery)	63
Lampiran 14 Penentuan Presisi Cd (%RSD).....	63



**PENJAMINAN MUTU PENENTUAN LOGAM TIMBAL DAN
KADMIUM DALAM KAKAO BUBUK SECARA
*INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS
SPECTROPHOTOMETRY (ICP-MS) DI PT. SARASWANTI
INDO GENETECH***

Nanda Dhella Maharani
Program Studi DIII Analisis Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
E-mail: 17231054@students.uui.ac.id

INTISARI

Telah dilaksanakan penjaminan mutu pengujian logam timbal (Pb) dan kadmium (Cd) secara *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrophotometry* (ICP-MS) pada sampel kakao bubuk dengan parameter konsentrasi, linieritas, LOD, LOQ, presisi dan akurasi. Pengujian ini dilakukan untuk mengetahui kesesuaian metode hasil uji dengan acuan mutu yang digunakan yaitu SNI 3747:2009. Uji linieritas dengan membuat deret standar Pb dan Cd untuk memperoleh persamaan regresi linier, koefisien determinasi, dan koefisien korelasi. Hasil yang didapatkan pada penelitian ini (r^2) sebesar 0,9570 untuk Pb dan (r^2) sebesar 0,9999 untuk Cd. Nilai LOD yang diperoleh pada logam timbal dan kadmium sebesar 2,2240 $\mu\text{g/L}$ dan 0,0896 $\mu\text{g/L}$, sedangkan LOQ-nya sebesar 7,4133 $\mu\text{g/L}$ dan 0,2987 $\mu\text{g/L}$. Hasil tersebut dikatakan baik karena nilai LOD < LOQ. Nilai presisi yang diperoleh dari logam Pb yaitu 3,0275% dan 1,0250% untuk logam Cd. Akurasi yang diperoleh pada penelitian ini sebesar 88,45% dan 91,24% untuk logam Pb, sedangkan 96,71% dan 96,30% untuk logam Cd. Akurasi yang didapatkan dikatakan baik karena mendekati dengan nilai sebenarnya yaitu 80 – 115% menurut AOAC *Determination of Heavy Metals in Food by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry : First Action* 2015.01.

Kata kunci: Penjaminan mutu, destruksi, timbal (Pb), kadmium (Cd), kakao bubuk

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia termasuk negara tropis yang memiliki dua musim, yaitu musim hujan dan musim kemarau. Perbedaan musim di setiap negara disebabkan oleh letak astronomi dan geografi. Indonesia terletak antara 95° Bujur Timur (BT) sampai dengan 141° Bujur Timur (BT) serta antara 6° Lintang Utara (LU) sampai dengan 11° Lintang Selatan (LS). Hal ini mengakibatkan Indonesia memiliki suhu udara rata-rata tinggi, curah hujan tinggi, dan kelembaban tinggi sehingga Indonesia memiliki keanekaragaman flora dan fauna (Pujiastuti dkk, 2007).

Cokelat merupakan hasil perkebunan yang memiliki nilai ekonomis tinggi di Indonesia. Daerah yang berada pada 10° LU dan 10° LS cocok untuk ditanami cokelat karena memiliki curah hujan rata-rata 1.100-3000 mm/tahun. Hal ini sangat penting untuk pertumbuhan tunas muda (*flushing*). Daerah yang memiliki curah hujan rendah akan menghasilkan kualitas cokelat yang rendah pula, begitu juga sebaliknya. Suhu yang baik untuk pertumbuhan tanaman cokelat maksimum 30-32°C dan minimum 18-21°C (Suwanto dkk, 2014).

Kualitas kakao bubuk di Indonesia sudah diatur pada SNI 3747:2009 dengan parameter uji fisika, kimia, dan biologi. Uji fisika meliputi uji organoleptik pada sampel kakao bubuk dengan memperhatikan bau, rasa, warna, dan kehalusan. Parameter uji kimia yang dilakukan yaitu kadar air, kadar lemak, Cemaran logam timbal (Pb), kadmium (Cd), timah (Sn), dan cemaran arsen (As). Uji biologi meliputi angka lempeng total, bakteri bentuk coli, *Escherichia coli*, salmonella, kapang dan khamir. Syarat mutu pada masing-masing parameter uji pada sampel kakao bubuk dapat dilihat pada Tabel 2.1. Cemaran logam pada tanaman dapat berasal dari lingkungan itu sendiri. Logam timbal (Pb) berasal dari pupuk yang diberikan dan bahan baku bermotor yang nantinya Pb dalam udara akan terbentuk partikel dan meresap pada tanaman, sedangkan cemaran logam kadmium (Cd) juga dapat berasal dari aktivitas pertanian seperti pupuk.

Logam dalam jumlah yang kecil memang diperlukan manusia, diantaranya Mn, Fe, Cu, Zn, sementara logam Hg, Cd, Pb, dan Ni tidak dibutuhkan oleh tubuh karena dapat meracuni tubuh. Logam timbal (Pb) dapat berdampak serius bagi kesehatan manusia seperti keguguran kandungan, darah tinggi, anemia, penyakit

saraf dan lain-lain sedangkan cadmium (Cd) menyebabkan gangguan pernapasan, ginjal dan hati (Ratnawulan, 2019).

Dokumen SNI 3747:2009 menyebutkan ada beberapa parameter logam berat yang harus diuji dalam kakao bubuk yaitu timbal (Pb), kadmium (Cd), timah (Sn), dan cemaran logam arsen (As). Syarat yang terdapat dalam SNI 3747:2009 untuk logam timbal (Pb) maksimal 2,0 mg/kg, kadmium (Cd) maksimal 1,0 mg/kg, timah (Sn) maksimal 4,0 mg/kg, dan cemaran logam arsen (As) maksimal 1,0 mg/kg. Penjaminan mutu uji logam pada sampel kakao bubuk ini perlu dilakukan untuk mengetahui mutu dari kakao bubuk layak untuk dipasarkan atau tidak sesuai dengan baku mutu yang terdapat dalam SNI, selain itu supaya hasil pengujian terjamin dan terpercaya presisi dan akurasinya. Parameter penjaminan mutu yaitu konsentrasi, LOD, LOQ, linieritas, presisi, dan akurasi (Riyanto, 2014).

Logam berat dalam sampel uji dapat dianalisis dengan instrumen seperti *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) dan *Inductively Coupled Plasma* (ICP) dimana kedua instrumen tersebut memiliki kelebihan dan kekurangan masing-masing. *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) hanya dapat menganalisis satu logam dalam satu waktu, seiring dengan perkembangan teknologi dikembangkan teknik terbaru dengan adanya *inductively coupled plasma* (ICP). Menurut Sumantri dan Arif (2017), sampel yang dianalisis dalam sistem ICP akan diatomisasi dalam nyala plasma pada suhu 6000-10.000°K serta dapat menganalisis lebih dari 60 logam sekaligus dalam satu waktu. Alat ini dapat beroperasi selama 24 jam tanpa pengawas. Kelebihan lain dari instrumen ini waktu analisis cepat sekali yaitu sekitar 5 detik per logam.

Pengujian logam timbal (Pb) dan kadmium (Cd) menggunakan *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrophotometry* (ICP-MS) telah dilakukan di Italia dengan mengumpulkan sampel kakao bubuk sebanyak empat puluh lima sampel dari berbagai merek ternama yang ada di pasar. Kadar maksimum yang didapatkan dalam pengujian ini untuk logam timbal (Pb) sebesar 1,228 mg/kg dan 0,303 mg/kg untuk logam kadmium (Cd). Kadar maksimum yang dapat ditoleransi untuk Pb dan Cd telah ditetapkan sebesar 1 mg/kg dan 0,3 mg/kg oleh Legislasi Eropa, jika dibandingkan dengan hasil analisis konsentrasi logam Pb dan Cd diatas dapat disimpulkan bahwa kakao bubuk akan memberikan dampak yang membahayakan jika dikonsumsi setiap hari (Dico dkk, 2017).

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, maka diperoleh rumusan masalah sebagai berikut:

1. Berapa konsentrasi logam timbal dan kadmium dalam kakao bubuk?
2. Bagaimana hasil penjaminan mutu pengujian logam Pb dan Cd pada kakao bubuk ditinjau dari parameter linieritas, *Limif of Detection* (LOD), *Limit of Quantitation* (LOQ), presisi, dan akurasi menggunakan ICP-MS?

1.3 Tujuan

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, maka diperoleh tujuan sebagai berikut:

1. Mengetahui konsentrasi logam timbal dan kadmium dalam kakao bubuk.
2. Mengetahui hasil penjaminan mutu pengujian logam Pb dan Cd pada kakao bubuk ditinjau dari parameter linieritas, *Limit of Detection* (LOD), dan *Limit of Quantitation* (LOQ), presisi, dan akurasi menggunakan ICP-MS?

1.4 Manfaat

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, maka diperoleh manfaat sebagai berikut:

1. Mengetahui proses preparasi sampel dan metode yang digunakan.
2. Mengetahui proses pengujian pengendalian mutu.
3. Mengetahui parameter yang dapat ditentukan untuk penjaminan mutu.
4. Mengetahui syarat-syarat keberterimaan sampel sesuai dengan SNI.

BAB II DASAR TEORI

2.1 Profil Instansi

PT. Saraswanti Indo Genetech Bogor merupakan hasil kolaborasi antara PT. Saraswanti Anugerah Makmur Surabaya dengan yayasan ICBB (*Indonesian Center for Biodiversity and Biotechnology*) Bogor. PT. Saraswanti Indo Genetech adalah salah satu dari 27 unit bisnis usaha di bawah naungan Saraswanti Group atau dikenal juga sebagai Kelompok Usaha Saraswanti yang berpusat di Surabaya. Kelompok Usaha Saraswanti saat ini telah mengembangkan bisnis di sektor perkebunan, laboratorium, properti, serta beberapa unit usaha lainnya yang terbagi dalam lima divisi usaha.

Perusahaan yang didirikan di Bogor pada tanggal 7 Juli 2001 ini merupakan laboratorium jasa deteksi uji produk hasil rekayasa genetik (*transgenic*) atau GMO (*Genetically Modified Organism*), dan jasa identifikasi bakteri menggunakan PCR. PT. Saraswanti Indo Genetech telah lolos uji profisiensi GMO analisis (*GEMMA Scheme Proficiency Test*) yang diadakan oleh *Central Science Laboratory, United Kingdom* dengan predikat “*Satisfactory Performance*” pada Maret 2003.

Laboratorium ini pada bulan Oktober 2001 telah menjadi laboratorium pertama yang diakreditasi oleh KAN (Komite Akreditasi Nasional) berdasarkan ISO/IEC 17025:2000 untuk ruang lingkup uji analisis produk rekayasa genetika. Bulan April 2004 PT. Saraswanti Indo Genetech telah lolos uji profisiensi yang diadakan oleh *Asia Pasific Laboratory Accreditation (APLAC)* dengan predikat “*Satisfactory Performance*”.

Perusahaan ini pada Agustus 2006 berpindah gedung baru yang lebih luas dan yaitu Graha SIG yang terletak di Jln. Rasamala No. 46 Taman Yasmin, Bogor. Perusahaan akan kembali melakukan proses akreditasi oleh KAN (Komite Akreditasi Nasional) berdasarkan ISO/IEC 17025:2005 dengan penambahan ruang lingkup uji analisis GMO, uji mikrobiologi, uji vitamin, uji asam lemak, uji logam berat, dan lain-lain pada Februari 2007. Adapun proses re-akreditasi untuk laboratorium uji oleh KAN (Komite Akreditasi Nasional) ini dilaksanakan rutin

setiap empat tahun sekali. PT. Saraswanti Indo Genetech adalah perusahaan yang bergerak di bidang jasa layanan uji dan analisis laboratorium. Uji analisis yang dilakukan diperusahaan ini adalah dengan mendeteksi produk *transgenic* atau GMO. Ruang lingkup uji yang tersedia di perusahaan ini antara lain uji mikrobiologi, uji vitamin, uji asam lemak, uji logam berat, uji residu pestisida, uji proksimat, uji tambahan pangan, uji asam amino, uji *nutrition facts*, kosmetik, obat, dan lain-lain. Perusahaan ini tidak hanya mendapat akreditasi berdasarkan ISO/IEC 17025:2005 oleh KAN (Komite Akreditasi Nasional), namun juga mendapat pengakuan internasional karena telah berhasil mengikuti uji profisiensi yang dikelola oleh FAPAS CSL (*Central Science Laboratory*), United Kingdom dan APLAC juga dengan predikat *Satisfactory Performance*.

Laboratorium PT. Saraswanti Indo Genetech sebagai “*One Stop Food Laboratory*” yang menjadi laboratorium uji analisis yang memiliki kompetensi handal dalam menghasilkan pengujian yang akurat dan presisi tinggi, berorientasi pada pemenuhan kebutuhan pangan, menerapkan dan mengembangkan *Good Professional Practice*, dan menerapkan prinsip kerja “benar sejak awal” sesuai sistem manajemen mutu ISO/IEC 17025:2005 dan meningkatkan efektivitas sistem manajemen secara berkelanjutan.

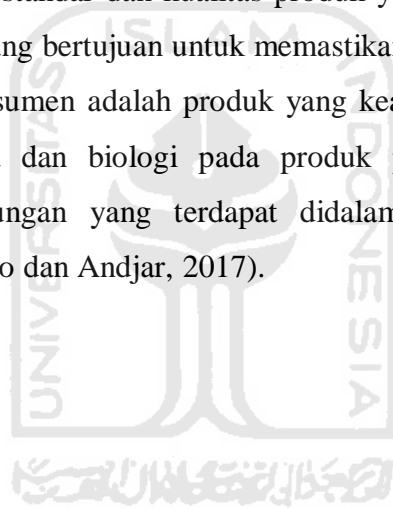
2.2 Kakao

Asal mula tanaman kakao dari hutan tropis Amerika Tengah dan di bagian utara Amerika Selatan. Pembudidaya pertama tanaman ini adalah Suku Maya dan Suku Astek. Seiring dengan penaklukan Suku Maya oleh Suku Astek, tanaman kakao dikuasai oleh Suku Astek dan mereka mulai mempelajari bagaimana cara menanam dan mengolah kakao menjadi produk yang dapat dikonsumsi. Tahun 1591 Bangsa Spanyol datang dan Suku Asteklah yang dikenal sebagai pembudidaya tanaman kakao. Bangsa Spanyol kembali dengan membawa olahan kakao untuk rajanya yang bernama Charles V dan mengenalkan kakao kepada orang-orang Eropa. Spanyol juga memperkenalkan kakao ke Indonesia tepatnya di Cilebes (sekarang menjadi Sulawesi, Minahasa) pada tahun 1560. Ekspor diduga menurun karena adanya serangan hama dan ekspor terhenti pada tahun 1926 (Wahyudi dkk, 2008).

Penanaman kakao di Jawa dimulai tahun 1880. Belanda menguasai perkebunan kopi jenis Arabika di Jawa Tengah, namun pada saat itu tanaman ini

mengalami penurunan kualitas dan akhirnya menjadi rusak karena serangan penyakit karat daun, oleh karena itu di Jawa Timur memulai percobaan penanaman kakao. Henri D. MacGilavry adalah orang yang mengenal mutu dan sifat baik dari tanaman kakao mendatangkan puluhan semaian kakao jenis baru dari Venezuela. Penanaman berlangsung sampai berbuah, tetapi hanya satu pohon yang bertahan hidup dan buah yang dihasilkan kecil, berbiji gepeng, dan kotiledonnya ungu. Biji-biji yang dihasilkan tersebut ditanam kembali dan tidak disangka menghasilkan buah yang sehat dan besar. Tanaman ini dijadikan induk tanaman untuk dikembangkan secara kronal. Perkebunan ini terletak di Djati Runggo dekat Salatiga, Jawa Tengah. Berawal dari sinilah kakao dapat bertahan dan berkembang di Jawa Timur dan Sumatera (Wahyudi dkk, 2008).

Tujuan penjaminan mutu adalah mewujudkan standar kualitas produk yang diproduksi sesuai dengan standar dan kualitas produk yang sesuai dengan pasar. Adanya kontrol pangan yang bertujuan untuk memastikan produk yang dihasilkan dan dikonsumsi oleh konsumen adalah produk yang keamanannya terjamin baik dari bahan kimia, fisika dan biologi pada produk pangan tersebut dengan dilakukan analisis kandungan yang terdapat didalamnya apakah memenuhi standar atau tidak (Prasetyo dan Andjar, 2017).



Tabel 2.1 Syarat Mutu Kakao Bubuk (SNI 3747:2009)

Parameter Uji	Satuan	Syarat Mutu
Keadaan		
a. Bau	-	khas kakao, bebas dari bau asing
b. Rasa	-	khas kakao, bebas dari bau asing
c. Warna	-	cokelat atau warna lain akibat alkalisasi
Kehalusan (lolos ayakan mesh 200) (b/b)	%	min. 99,5
Kulit (shell) dihitung dari alkali <i>free nib</i> (b/b)	%	maks. 1,75
Kadar Air (b/b)	%	maks. 5,0
Kadar Lemak (b/b)	%	min. 10,0
Cemaran Logam:		
a. Timbal (Pb)	mg/kg	maks. 2,0
b. Kadmium (Cd)	mg/kg	maks. 1,0
c. Timah (Sn)	mg/kg	maks. 4,0
Cemaran Arsen (As)	mg/kg	maks. 1,0
Cemaran Mikroba:		
a. Angka Lempeng Total	koloni/g	maks. 5×10^3
b. Bakteri bentuk coli	APM/g	<3
c. <i>Escherichia coli</i>	per g	Negatif
d. Salmonella	per 25 g	Negatif
e. Kapang	koloni/g	maks. 50
f. Khamir	koloni/g	maks. 50

Parameter uji pada penelitian ini adalah cemaran logam timbal (Pb) dan kadmium (Cd) yang terdapat dalam sampel kakao bubuk. Logam timbal (Pb) dan kadmium (Cd) merupakan logam beracun yang dapat merusak sistem pada tubuh manusia dan menyebabkan berbagai gangguan penyakit pada tubuh manusia apabila logam tersebut terakumulasi didalamnya. Cemaran logam pada tanaman dapat disebabkan oleh penggunaan pupuk, pestisida, limbah tambang dan proses industri, dan sumber dari udara. Penggunaan pupuk pada tanaman memang diperlukan untuk menyelesaikan siklus hidup dari tanaman dengan menambahkan senyawa yang diperuntukkan memasok unsur-unsur tersebut, dimana umumnya mengandung logam berat timbal (Pb) dan kadmium (Cd) dalam jumlah kecil. Apabila pupuk ditambahkan secara terus-menerus konsentrasi Pb dan Cd dalam tanah akan meningkat dan terakumulasi ke dalam tanaman, begitu juga dengan penggunaan pestisida yang mengandung logam berat seperti Pb dan Cd. Limbah tambang dan proses industri dapat meningkatkan konsentrasi cemaran logam

dalam tanah apabila langsung dibuang ke tanah oleh oknum yang tidak bertanggung jawab, seharusnya sebelum limbah dibuang harus ada perlakuan untuk memastikan limbah yang dibuang tidak memberikan dampak bagi lingkungan. Sumber cemaran logam dari udara berasal dari emisi udara, gas, atau aliran uap, dan emisi seperti debu dari tempat penyimpanan dan timbunan sampah. Logam dari sumber udara dilepas menjadi partikel halus dalam aliran gas yang dapat menguap pada suhu tinggi dan mengakibatkan oksidasi dan kondensasi (Handayanto dkk, 2017).

Dampak yang diberikan akibat cemaran logam harus mendapatkan repon khusus karena dapat membahayakan tubuh manusia. Dampak yang dapat terjadi apabila tubuh manusia tercemar logam timbal (Pb) mengakibatkan masalah pada anak-anak seperti gangguan perkembangan, mengurangi kecerdasan, kehilangan ingatan jangka pendek, kesusahan dalam belajar, dan gagal ginjal. Cemaran logam kadmium (Cd) menyebabkan gangguan regulasi kalsium dalam sistem biologis, gagal ginjal, dan anemia kronis (Handayanto dkk, 2017).

2.3 Timbal

Cemaran logam timbal (Pb) dapat terjadi di udara, air maupun tanah. Konsentrasi logam timbal pada tiap daerah berbeda tergantung pada kondisi tempat tersebut. Logam timbal sendiri memiliki berbagai macam karakteristik seperti titik lelehnya yang rendah sehingga mudah diolah saat berbentuk cair, tidak bereaksi dengan air, tidak larut dalam HCl pekat yang mengakibatkan permukaannya terbentuk $PbCl_2$ sebagai lapisan pelindung, larut dalam HCl encer membentuk $PbCl_2$ sedikit larut, larut dalam HNO_3 encer membentuk $Pb(NO_3)_2$ dan oksida nitrogen (Fitri dan Zarlaida, 2019).

Timbal merupakan logam dengan nomor atom 82, berat atom 207,2 g/mol, berat jenis 11,4 g/cm³, titik leleh 327,4°C, titik didih 1725°C, berwarna biru kelabu dan biasanya ditemukan sebagai mineral yang berkombinasi dengan unsur-unsur lain, seperti belerang (PbS , $PbSO_4$) atau oksigen ($PbCO_3$). Logam ini tidak mudah terakumulasi dalam sayuran ataupun buah, namun dapat dijumpai pada sayuran berdaun dan permukaan tanaman umbi memiliki konsentrasi Pb yang tinggi (Handayanto dkk, 2017).

Logam timbal banyak difungsikan untuk produksi baterai, pelapis kabel, pipa dan solder, bahan kimia, pewarna, dan sebagainya. Kandungan timbal pada solder

biasanya 50-95% dan sisanya merupakan timah, sedangkan alloy yang memiliki titik cair rendah digunakan sebagai alarm api dan pemadam kebakaran otomatis. Logam timbal yang bukan merupakan alloy digunakan pada produk yang harus tahan karat seperti pipa timbal. Pipa tersebut difungsikan untuk mengalirkan bahan-bahan yang bersifat korosif, timbal juga digunakan sebagai pelapis kabel listrik yang diletakkan didalam tanah atau dibawah permukaan air (Fardiaz dan Srikandi, 1992).

2.4 Kadmium

Kadmium dengan nomor atom 48, berat atom 112,4 g/mol, berat jenis 8,65 g/cm³, titik leleh 320,9 °C, dan titik didih 765 °C. Logam berat yang bersifat membahayakan karena dapat berisiko tinggi pada pembuluh darah. Uap kadmium juga sangat berbahaya bahkan berisiko mematikan karena saat melewati pernapasan dalam perkiraan 10 menit terpapar sampai dengan 190 mg/m³ setara dengan 8 mg/m³ dalam 240 menit. Tubuh manusia akan memberikan respon ketika terpapar logam kadmium seperti terasa sakit pada dada, sesak nafas, batuk-batuk dan tubuh terasa lemas. Logam ini dapat dikeluarkan dari tubuh manusia melalui urine (Sudarmadji dkk, 2006).

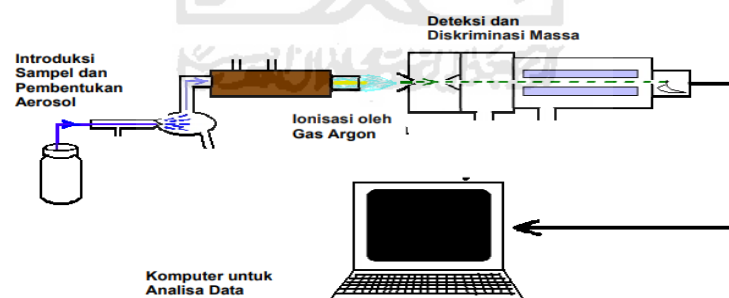
Ciri fisik logam kadmium berwarna kebiruan dan lunak serta beracun apabila masuk kedalam tubuh manusia. Logam ini memiliki waktu paruh 30 tahun sehingga dapat terakumulasi pada ginjal dan terjadilah disfungsi. Umumnya, pada tubuh manusia yang terpapar logam kadmium dapat berasal dari tembakau dan makanan karena kandungan kadmium dalam tanah secara alami sebesar 0,4 mg/kg tanah yang akan diserap oleh tanaman sekitar 1-5% dari larutan kadmium yang ditambahkan ke tanah. Hal ini menyebabkan meningkatnya konsentrasi kadmium pada tanaman yang sedang tumbuh (Widyaningrum dkk, 2007).

2.5 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrophotometer (ICP-MS)

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrophotometer (ICP-MS) merupakan Instrumen gabungan dari ICP dan spektroskopi massa yang digunakan untuk analisis unsur logam dalam konsentrasi kecil dan dengan waktu yang singkat. Instrumen ICP-MS saat ini sudah banyak digunakan dalam berbagai macam bidang analisis seperti industri, lingkungan dan kesehatan karena memiliki berbagai kelebihan sehingga menjadikan waktu analisis lebih efektif.

ICP-MS merupakan metode analisis komparatif yang membutuhkan standar sebagai pembanding, dimana uji kandungan dalam sampel digunakan larutan standar multi-unsur. Standarisasi yang dapat dilakukan dengan kalibrasi eksternal (*external calibration*), penambahan standar (*standar additions*) dan pengenceran isotop (*isotope dilution*). Salah satu cara yang digunakan untuk mengatasi penyimpangan karena alat atau karena gangguan matriks yang bisa memperkecil atau memperbesar sinyal maupun intensitas dapat dilakukan dengan menambahkan standar internal (*internal standard*) yang didalamnya tidak ada unsur yang terkandung dalam sampel (Rukihati, 2003).

Mass Analyzer dalam sistem ICP-MS berguna sebagai pemilah dan pencacah ion yang diekstrak dari plasma argon. Ion – ion yang sudah terpilih massanya akan masuk ke detektor. Detektor yang digunakan umumnya adalah detektor pelipatganda elektron (*electron multiplier*) dan pemilah massa menggunakan quadropol yang memiliki keunggulan dapat memisahkan massa dengan beda massa kurang dari 0,5 *amu* (*atomic massa unit*). Larutan sampel akan berubah menjadi kabut dalam sistem *pneumatic nebulizer* dan butiran kasar akan ditampung, sedangkan butiran halus akan menuju ke plasma. Jumlah pelarut yang masuk kedalam plasma akan dikurangi agar tidak terjadi penimbrungan oleh pelarut (Rukihati, 2003).



Gambar 2.1 Skema Proses pada ICP-MS (Irzon dan Ronaldo, 2010)

ICP-MS memiliki keunggulan yaitu memiliki tingkat sensitivitas yang tinggi sehingga mampu menganalisis unsur hingga konsentrasi $\mu\text{g/L}$ dan juga mampu menganalisis >60 jenis unsur logam dengan waktu yang singkat. Selain itu ICP-MS juga memiliki tingkat kestabilan yang baik, sehingga meminimalisir terjadinya kesalahan pada pembacaan atau pengukuran. Kekurangan dari alat ICP-MS yaitu unsur analit bisa saja hilang karena proses penguapan dengan suhu yang

tinggi oleh plasma, operator yang bertugas menjalankan perlu adanya pelatihan khusus untuk mengoperasikannya (Rukihati, 2003).

2.6 Destruksi

Destruksi ialah suatu metode yang bertujuan untuk memecah senyawa menjadi unsur untuk dianalisis. Terdapat dua macam destruksi yaitu destruksi basah dan destruksi kering. Hal yang membedakan penggunaan dari kedua metode tersebut adalah berdasarkan sifat zatnya. Perlakuan sampel dengan kedua destruksi itupun berbeda. Destruksi basah merupakan suatu proses perombakan senyawa organik menggunakan larutan asam. Asam nitrat merupakan salah satu pelarut yang dapat digunakan dalam metode ini. Proses ini dinyatakan sudah selesai apabila larutan yang diperoleh jernih, hal itu menandakan perombakan senyawa organiknya berlangsung dengan baik. Destruksi kering merupakan proses perombakan senyawa organik dengan melalui proses pengabuan menggunakan furnace pada suhu tertentu. Suhu yang digunakan dalam pengabuan berdasarkan sampel dan logam yang akan dianalisis. Umumnya, destruksi basah lebih sering digunakan karena pada destruksi kering menggunakan suhu yang tinggi, sehingga akan mengakibatkan hilangnya banyak bahan (Nasir, 2019).

2.7 Penjaminan Mutu

Penjaminan mutu pada suatu produk dilakukan untuk mengetahui mutu dari produk itu sendiri agar dapat dipasarkan dengan baik menurut aturan mutu yang ada. Mutu yang baik suatu produk akan menjadi kepuasan tersendiri bagi konsumen. Parameter penjaminan mutu meliputi konsentrasi, *Limit of Detection* (LOD), *Limit of Quantitation* (LOQ), linieritas, presisi dan akurasi (Riyanto, 2014).

2.7.1 Konsentrasi

Penentuan konsentrasi suatu unsur atau komponen dalam sampel dilakukan untuk mengetahui seberapa banyak unsur yang dimaksud yang terdapat didalamnya. Konsentrasi yang diperoleh akan dikonversi menjadi satuan kadar agar dapat dibandingkan sesuai dengan baku mutu yang menjadi acuannya.

2.7.2 *Limit of Detection* (LOD) dan *Limit of Quantitation* (LOQ)

Limit of Detection (LOD) merupakan batas terendah suatu analit yang dapat terukur pada suatu alat atau instrumen. *Limit of Quantitation* (LOQ) merupakan konsentrasi terendah suatu analit yang masih dapat ditentukan dan memenuhi

kriteria presisi dan akurasi. Keduanya memiliki hubungan yang sangat kuat dan dapat dikatakan tidak ada perbedaan yang signifikan. Perbedaan keduanya hanya pada sifat kuantitatif data yang diperoleh. LOD dan LOQ yang baik nilainya dibawah konsentrasi sampel (Riyanto, 2014).

2.7.3 Linieritas

Linieritas merupakan kemampuan metode analisis memberikan respon proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel. Linearitas biasanya dinyatakan dalam persamaan regresi linier yang dihitung berdasarkan persamaan matematik data yang diperoleh dari hasil uji analit dalam sampel dengan berbagai konsentrasi analit. Syarat keberterimaan koefisien determinasi sebesar $>0,997$ (Riyanto, 2014).

2.7.4 Presisi

Presisi menunjukkan kedekatan dari suatu seri pengukuran sampel yang homogen. Presisi diukur sebagai simpangan baku atau simpangan baku relatif (koefisien variasi). Presisi dibagi menjadi dua yaitu *repeatability* (keterulangan) atau *reproducibility* (ketertiruan). *Repeatability* merupakan metode yang dilakukan secara berulang kali oleh analis yang sama pada kondisi sama, sampel yang sama dalam waktu yang singkat, sedangkan *reproducibility* merupakan metode yang digunakan pada kondisi yang berbeda (Riyanto, 2014). Berikut ini merupakan syarat keberterimaan %RSD mengacu pada *AOAC Determination of Heavy Metals in Food by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry : First Action 2015.01*.

Tabel 2.2 Syarat Keberterimaan %RSD

Rentang Konsentrasi ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Repeatability (%)	Reproducibility (%)
LOQ-100	16	32
100 – 1000	11	16
>1000	7,3	8

2.7.5 Akurasi

Akurasi menunjukkan kedekatan hasil pengukuran dengan nilai sesungguhnya dengan melihat respon detektor yang diperoleh dari jumlah analit yang ditambahkan. Akurasi dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan. Penentuan akurasi metode biasanya terdapat kesalahan-kesalahan yang menyebabkan nilai akurasi yang diperoleh kecil atau

tidak tepat 100%. Kesalahan ini disebabkan karena adanya kesalahan personal seperti pemipetan dan kesalahan sistematis seperti peralatan atau pereaksi yang digunakan (Riyanto, 2014). Berikut ini merupakan syarat keberterimaan %Recovery mengacu pada AOAC *Determination of Heavy Metals in Food by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry : First Action* 2015.01

Tabel 2.3 Syarat Keberterimaan %Recovery

Concn range ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery (%)
-100	60 – 115
100 – 1000	80 – 115
>1000	80 – 115



BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu kakao bubuk, aquabidest, HNO₃ pekat 70% (*Merck*), larutan Internal Standar *Mix* (Ge, In, Bi, Rh) 100 µg/mL, larutan standar Pb 1000 mg/L, larutan standar Cd 1000 mg/L.

3.2 Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu *vessel, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS) Agilent Technologies Type 7900, Microwave Anton Paar (Microwave Digestion System : Multiwave GO Plus)*, rotor, labu ukur 50 mL (*Iwaki*), labu ukur 100 mL (*Duran*), mikropipet 1000 µL (*Eppendorf RESEARCH Plus*), neraca analitik (*Denver Instrument SI-234*), tips (*Watson*), tube, suntikan (*Sartorius Single Use Only One Med*) yang dilengkapi dengan filter RC/GHP 0,20 µm.

3.3 Cara Kerja

3.3.1 Preparasi Sampel Kakao Bubuk

Sampel kakao bubuk ditimbang sebanyak 0,45-0,55 gram ke dalam *vessel* yang telah dibilas dengan HNO₃ pekat : aquabidest (2:1) dan dikeringkan dalam oven pada suhu 105 °C (dilakukan sebanyak 10x), kemudian HNO₃ pekat ditambahkan ke dalam *vessel* sebanyak 10 mL. *Vessel* ditutup dan diletakkan pada rotor secara berurutan. Sampel didestruksi dengan menggunakan *Microwave Anton Paar* (kurang lebih 45 menit). Hasil destruksi dimasukkan kedalam labu ukur 50 mL, lalu ditambahkan internal standar (ISTD) 10 mg/L sebanyak 0,4 mL, kemudian ditera dengan aquabidest dan dihomogenkan. Larutan sampel disaring dengan suntikan yang dilengkapi dengan filter RC/GHP 0,20 µm, setelah itu larutan sampel dimasukkan kedalam *tube*. Larutan sampel yang telah disaring diukur dalam sistem *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS)*.

Tabel 3.1 Setting Alat Microwave Digestion Anton Paar

No	Ramp (mm:ss)	Temp (°C)	Hold (mm:ss)
1	10:00	150	15:00

Tabel 3.2 Data Microwave Digestion Anton Paar

<i>Application Type</i>	<i>Digestion</i>
<i>Vessel Mode</i>	<i>Multi Vessel</i>
<i>Temperature Control Mode</i>	<i>Maximum</i>
<i>Temperature Limit (°C)</i>	180

3.3.2 Preparasi Spike Sampel Kakao Bubuk

Sampel kakao bubuk ditimbang sebanyak 0,45-0,55 gram ke dalam *vessel* yang telah dibilas dengan HNO₃ pekat : aquabidest (2:1) dan dikeringkan dalam oven pada suhu 105 °C (dilakukan sebanyak 2x), kemudian HNO₃ pekat ditambahkan ke dalam *vessel* sebanyak 10 mL. *Vessel* ditutup dan diletakkan pada rotor, kemudian didestruksi menggunakan *Microwave Anton Paar* selama kurang lebih 45 menit. Hasil destruksi dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL, lalu ditambahkan internal standar (ISTD) 10 mg/L sebanyak 0,4 mL dan ditambahkan 0,2 mL larutan standar induk Pb dan Cd 1000 µg/L. Larutan ditera dengan aquabidest dan dihomogenkan. Larutan disaring dengan suntikan yang dilengkapi dengan filter RC/GHP 0,20 µm, setelah itu larutan dimasukkan kedalam tube dan diukur dalam sistem *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS)*.

3.3.3 Preparasi Blanko Sampel

Asam Nitrat pekat dimasukkan kedalam *vessel* yang telah dibilas dengan HNO₃ : aquabidest (2:1) dan dikeringkan pada oven dengan suhu 105 °C sebanyak 10 mL. *Vessel* ditutup dan diletakkan pada rotor, kemudian didestruksi dengan menggunakan *Microwave Anton Paar* (kurang lebih 45 menit). Hasil destruksi dimasukkan kedalam labu ukur 50 mL, lalu ditambahkan internal standar (ISTD) 10 mg/L sebanyak 0,4 mL. Larutan ditera dengan aquabidest dan dihomogenkan. Larutan disaring dengan suntikan yang dilengkapi dengan filter RC/GHP 0,20 µm, setelah itu larutan dimasukkan kedalam tube dan diukur dalam sistem *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS)*.

3.3.4 Pembuatan Larutan Internal Standar 10 mg/L

Internal standar *mix* 100 µg/mL dipipet sebanyak 25 mL dan dimasukkan ke dalam labu ukur 250 mL. Larutan HNO₃ 14% ditambahkan ke dalam labu ukur 250 mL untuk mengencerkan internal standar hingga tanda etsa, kemudian larutan dihomogenkan.

3.3.5 Pembuatan Larutan Standar Pb 1000 µg/L

Standar induk Pb 1000 mg/L dipipet sebanyak 0,1 mL dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL. Larutan HNO₃ 14% ditambahkan ke dalam labu ukur 100 mL untuk mengencerkan standar hingga tanda etsa, kemudian larutan dihomogenkan.

3.3.6 Pembuatan Larutan Standar Cd 1000 µg/L

Standar induk Cd 1000 mg/L dipipet sebanyak 0,1 mL dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL. Larutan HNO₃ 14% ditambahkan ke dalam labu ukur 100 mL untuk mengencerkan standar hingga tanda etsa, kemudian larutan dihomogenkan.

3.3.7 Pembuatan Larutan HNO₃ 14%

Asam nitrat pekat 70% dipipet sebanyak 20 mL dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL. Aquabidest dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL untuk mengencerkan HNO₃ pekat hingga tanda etsa, kemudian larutan dihomogenkan.

3.3.8 Pembuatan Blanko Standar

Larutan HNO₃ 14% dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL hingga tanda etsa. Larutan internal standar (ISTD) dimasukkan sebanyak 0,8 mL ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian larutan dihomogenkan.

3.3.9 Pembuatan Larutan Deret Standar Pb 1 µg/L-10 µg/L

Larutan standar antara Pb 1000 µg/L dipipet sebanyak 0,1 mL untuk konsentrasi 1 µg/L; 0,2 mL untuk konsentrasi 2 µg/L; 0,3 mL untuk konsentrasi 3 µg/L; 0,4 mL untuk konsentrasi 4 µg/L; 0,5 mL untuk konsentrasi 5 µg/L; 0,6 mL untuk konsentrasi 6 µg/L; 0,7 mL untuk konsentrasi 7 µg/L; 0,8 mL untuk konsentrasi 8 µg/L; 0,9 mL untuk konsentrasi 9 µg/L; 1 mL untuk konsentrasi 10 µg/L dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL. Larutan internal standar (ISTD) ditambahkan sebanyak 0,8 mL ke dalam labu 100 mL. Larutan ditera dengan HNO₃ 14%, kemudian dihomogenkan.

3.3.10 Pembuatan Larutan Deret Standar Cd 0,2 µg/L; 0,5 µg/L; 1 µg/L; 2 µg/L; 3 µg/L; 4 µg/L; 5 µg/L; 6 µg/L; 8 µg/L; 10 µg/L

Larutan standar antara Cd 1000 µg/L dipipet sebanyak 0,02 mL untuk konsentrasi 0,2 µg/L; 0,05 mL untuk konsentrasi 0,5 µg/L; 0,1 mL untuk konsentrasi 1 µg/L; 0,2 mL untuk konsentrasi 2 µg/L; 0,2 mL untuk konsentrasi 2 µg/L; 0,3 mL untuk konsentrasi 3 µg/L; 0,4 mL untuk konsentrasi 4 µg/L; 0,5 mL

untuk konsentrasi 5 µg/L; 0,6 mL untuk konsentrasi 6 µg/L; 0,8 mL untuk konsentrasi 8 µg/L; 1 mL untuk konsentrasi 10 µg/L dimasukkan kedalam labu ukur 100 mL. Larutan internal standar (ISTD) ditambahkan ke dalam labu 100 mL sebanyak 0,8 mL. Larutan ditera dengan HNO₃ 14%, kemudian dihomogenkan.

3.3.11 Pengujian Logam Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd) Kakao Bubuk Menggunakan *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS)*

Optimasi alat ICP-MS perlu dilakukan sebelum digunakan agar kinerja alat berjalan secara optimal. Berikut ini adalah optimasi alat ICP-MS yang perlu diatur didalam sistem.

Tabel 3.3 Optimasi Alat ICP-MS

Plasma		
RF Power	500 – 1600	W
RF Matching	0,20 – 3,00	V
Smpl Depth	3,0 – 28,0	Mm
Carrier Gas	0,00 – 2,00	L/min
Nebulizer Pump	0,00 – 0,50	Rps
S/C Temp	-5 – 20	°C
Makeup Gas	0,00 – 2,00	L/min
Lenses		
Extract 1	-200,0 – 10,0	V
Extract 2	-250,0 – 10,0	V
Omega Bias	-150 – 10	V
Omega Lens	-50,0 – 50,0	V
Cell Entrance	-150 – 10	V
Cell Exit	-150,0 – 10	V
Deflect	-150,0 – 20,0	V
Plate Bias	-150 – 10	V
Cell		
He Flow	0,0 – 12,0	mL/min
OctP Bias	-150,0 – 20,0	V
OctP RF	30 – 200	V
Energy Discrimination	-10,0 – 150,0	V

Optimasi alat dilakukan sebelum larutan deret standar dan larutan sampel diinjek kedalam sistem. Larutan sampel kakao bubuk dan deret standar disiapkan dahulu. Pengujian dilakukan dengan menggunakan *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS)*. Deret standar diinjek ke dalam sistem ICP-MS terlebih

dahulu. Data yang terekam dalam instrumen berupa CPS dan grafik kurva kalibrasi. Larutan sampel diukur setelah deret standar selesai diukur.

3.3.12 Penentuan Kadar Logam Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd)

Kadar dapat diperoleh setelah menghitung konsentrasi sampel, volume total, faktor pengenceran, dan bobot sampel. Kadar logam didapatkan dari seluruh replikasi sampel dan dapat dihitung kadarnya dengan menggunakan persamaan (1).

$$\text{Kadar} = \frac{C_s V_s F_p}{N} \quad (1)$$

Keterangan:

- C = Konsentrasi sampel ($\mu\text{g/L}$)
- V = Volume total (mL)
- Fp = Faktor pengenceran
- m = Bobot sampel (g)

3.3.13 Penentuan Linieritas (Kurva Kalibrasi)

Linieritas diperoleh dari deret standar yang telah dibuat untuk masing – masing logam. Data yang sudah diperoleh, kemudian diolah untuk mendapatkan persamaan $y = ax + b$, dimana (a) sebagai *slope* atau kemiringan, (b) intersep, dan (r) merupakan koefisien korelasi.

3.3.14 Penentuan LOD dan LOQ

Nilai LOD dan LOQ ditentukan dengan mengukur larutan deret standar pada sistem ICP-MS. Data diolah sehingga diperoleh nilai standar deviasi, slope dan intersepnya, kemudian dihitung menggunakan persamaan (2) dan (3).

$$\text{LOD} = \frac{3 s_{y/x}}{S_{\text{slope}}} \quad (2)$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 s_{y/x}}{S_{\text{slope}}} \quad (3)$$

Keterangan:

- LOD = Limit of Detection
- LOQ = Limit of Quantifikasi
- 3 dan 10 = Tetapan
- Slope = Kemiringan kurva linier
- $S_{y/x}$ = Standar deviasi

3.3.15 Penentuan Presisi (%RSD)

Presisi diperoleh setelah mendapatkan kadar logam dari masing – masing replikasi sampel dan di rata-rata hasilnya. %RSD dihitung dengan persamaan (4).

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\% \quad (4)$$

Keterangan:

SD = Standar deviasi
 \bar{x} = Rata-rata kadar (mg/kg)

3.3.16 Penentuan Akurasi

Akurasi ditentukan dengan membuat *spike* atau ditambahkan larutan standar kedalam kakao bubuk yang akan diuji. Nilai %R dihitung dengan persamaan (5).

$$\%R = \frac{A-B}{C} \times 100\% \quad (5)$$

Keterangan:

%R = Recovery (%)
A = Konsentrasi spike (mg/kg)
B = Konsentrasi standar (mg/kg)
C = Konsentrasi target (mg/kg)



BAB IV

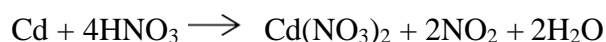
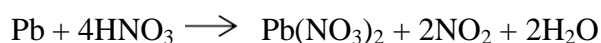
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Penentuan Konsentrasi dan Kadar

4.1.1 Destruksi

Destruksi ialah suatu metode yang bertujuan untuk memecah senyawa yang ada pada sampel menjadi unsur-unsur agar dapat dianalisis. Destruksi yang dilakukan dalam penelitian ini menggunakan destruksi basah dengan penambahan HNO₃ pekat yang bertujuan untuk memperoleh larutan yang tercampur sempurna dengan analit, dekomposisi yang sempurna dari padatan, menghindari kontaminasi analit. Umumnya destruksi dilakukan secara terbuka maupun tertutup. Destruksi terbuka dilakukan dengan cara penambahan larutan asam dan dilakukan destruksi diatas *hotplate*, sedangkan destruksi tertutup dilakukan didalam wadah yang tertutup (Maulana dkk, 2013).

Prosedur uji logam berat menurut SNI 3747:2009 menggunakan destruksi kering dengan pengabuan pada furnace (suhu 450⁰) dan dilanjutkan dengan pelarutan menggunakan larutan asam. Destruksi kering dapat mengakibatkan hilangnya unsur-unsur akibat pemanasan dengan suhu tinggi. Oleh karena itu, pada penelitian ini memilih untuk menggunakan destruksi basah untuk meminimalisir kesalahan proses analisis. Destruksi yang dilakukan dalam penelitian ini secara tertutup menggunakan *Microwave Digestion Anton Paar*. Larutan asam yang ditambahkan adalah HNO₃ pekat dengan reaksi yang terjadi sebagai berikut:



Prinsip kerja destruksi menggunakan *Microwave Digestion* yaitu dengan menggunakan gelombang mikro dalam proses destruksinya dan dilakukan dalam bejana kedap udara, sehingga proses destruksi cepat. Pada reaksi diatas, yang akan dianalisis sebagai Pb adalah Pb(NO₃)₂ dan Cd adalah Cd(NO₃)₂ yang telah bereaksi dengan HNO₃, 2NO₂ dan 2H₂O akan menguap mengeluarkan asap berwarna kuning, Hasil destruksi larutan berwarna jernih. Destruksi dengan *Microwave Digestion* dapat digantikan dengan destruksi secara konvensional dengan prosedur kerja preparasi sampel yang sama, hanya saja yang membedakan

pada saat proses destruksi menggunakan *hotplate*. Kedua cara tersebut pasti memiliki kekurangan dan kelebihan masing-masing. Destruksi dengan *hotplate* memungkinkan adanya kesalahan hasil analisis, karena kontaminasi dengan udara dan proses destruksi lama. Destruksi dengan *Microwave Digestion* dilakukan secara tertutup sehingga meminimalisir terjadinya kesalahan seperti tumpahnya analit, tidak ada unsur-unsur yang volatil dan proses destruksi singkat. Sistem tertutup dengan penambahan larutan asam mengakibatkan peningkatan suhu dan tekanan, sehingga proses dekomposisi cepat terjadi dan logam akan larut (Maulana dkk, 2013).

Destruksi yang digunakan dalam penentuan kadar logam timbal dan kadmium dalam penelitian ini ialah destruksi basah dengan adanya penambahan larutan HNO₃ pekat sebanyak 10 mL pada sampel yang telah ditimbang ±0,5 g kedalam *vessel*. Penambahan larutan HNO₃ pekat ini berfungsi untuk melarutkan komponen dalam sampel dan selanjutnya dilakukan destruksi dengan *Microwave Digestion Anton Paar* ±45 menit dengan tujuan memecah ikatan senyawa organik dengan logam. Destruksi menggunakan alat ini keamanannya lebih terjamin daripada destruksi secara manual dengan *hotplate*, karena alat ini tertutup rapat, sehingga asap yang dihasilkan saat proses destruksi langsung masuk kedalam vakum. Larutan hasil destruksi berwarna jernih menjadi tanda proses destruksi telah selesai, kemudian dimasukkan kedalam labu ukur 50 mL dan ditambahkan larutan internal standar (ISTD). Sampel dilarutkan dengan aquabidest hingga tanda batas dan dihomogenkan. Larutan sampel kemudian disaring dengan suntikan dilengkapi filter agar larutan yang didapatkan memiliki ukuran partikel yang kecil seperti yang diinginkan, sehingga tidak menyumbat selang yang menuju nebulizer saat proses analisis dengan *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS)*.

4.1.2 Penentuan Logam Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd) Secara *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrophotometry (ICP-MS)*

Analisis logam pada suatu sampel dapat menggunakan instrumentasi seperti *Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS)* dan *Inductively Coupled Plasma (ICP)*. Pada uji logam berat dalam kakao bubuk menurut SNI 3747:2009 menggunakan metode uji AAS dengan panjang gelombang maksimal untuk Pb 283nm dan 228,8 nm untuk Cd. Pengujian logam timbal (Pb) dan kadmium (Cd)

pada penelitian ini menggunakan instrumen ICP-MS, karena sampel kakao bubuk merupakan bahan baku untuk produk coklat, sehingga diperlukan analisis logam berat dengan tepat seperti menggunakan instrumen yang memiliki limit deteksi rendah dan sensitivitas yang tinggi. Limit deteksi pada AAS hingga konsentrasi mg/L sedangkan untuk ICP ppb hingga ppt. Instrumen AAS dapat digunakan untuk uji logam pada kakao bubuk, namun kurang efektif karena ditakutkan konsentrasi logam berat yang terkandung didalamnya memiliki konsentrasi yang kecil, sehingga lebih tepat menggunakan ICP dengan dilengkapi detektor MS.

Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrophotometry (ICP-MS) merupakan dua rangkaian alat yang terdiri dari ICP sebagai pusat ionisasi dan spektrometer massa sebagai pemilah dan pencacah ion. Alat ini digunakan untuk menentukan berbagai unsur dalam suatu sampel. Penentuan logam timbal (Pb) dan kadmium (Cd) dalam penelitian ini melalui proses destruksi basah terlebih dahulu sebelum masuk kedalam sistem ICP-MS dengan penambahan larutan HNO₃ pekat 10 mL yang berfungsi sebagai larutan pengoksidasi agar unsur terpecah dengan unsur-unsur atau komponen yang lainnya.

Larutan hasil destruksi akan dimasukkan dalam sistem ICP-MS dengan melalui berbagai tahapan dari masuknya sampel hingga berubah bentuk menjadi aerosol, ionisasi oleh gas argon, penentuan massa, dan sistem deteksi yang menentukan angka keluaran alat. Larutan sampel akan diintroduksi melalui *nebulizer* dan akan bereaksi dengan gas argon yang memiliki kecepatan tinggi sehingga membentuk kabut. Aerosol akan masuk *spray chamber* agar *droplets* yang terpisah dihisap oleh sistem pengeringan, sehingga *droplets* yang berukuran kecil akan diupkan dalam plasma *torch* (Jarvis dkk, 1992).

Droplets yang telah masuk kedalam *torch* akan berinteraksi dengan lebih banyak lagi gas argon. *Coupling coil* pada ICP-MS berfungsi untuk mentransmitasi gelombang radio ke argon yang sudah dipanaskan hingga membentuk plasma (*flame*) pada *torch*. Temperatur yang tinggi mengakibatkan pelarut sisa akan terpisah dan menyebabkan atomisasi sampel berlanjut ionisasi (Jarvis dkk, 1992).

Proses ionisasi terjadi pada tekanan atmosfer, sehingga spectromer massa harus dalam keadaan vakum imana ion yang ada didalamnya bebas bergerak dan tidak bertabrakan dengan molekul udara sekalipun. Ion akan melewati lubang

yang memiliki diameter 1 milimeter dari tekanan yang tinggi ke tekanan rendah masuk kedalam sistem vakum. *Mass Analyzer* akan memisahkan banyak isotop berdasarkan rasio massa terhadap arusnya (Irzon dan Ronaldo, 2010).

4.1.3 Konsentrasi Logam Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd) pada Sampel Kakao Bubuk

Analisis konsentrasi logam timbal (Pb) dan kadmium (Cd) dilakukan pada sampel kakao bubuk dengan replikasi sebanyak 10 kali. Data hasil pengukuran logam timbal (Pb) dan kadmium (Cd) dapat dilihat pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Penentuan Konsentrasi Logam Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd)

No. Sampel	Ratio Terkoreksi Pb	Konsentrasi Logam Pb ($\mu\text{g/L}$)	Ratio Terkoreksi Cd	Konsentrasi Logam Cd ($\mu\text{g/L}$)
Blanko	0,0000	0,0941	0,0000	0,0109
Replikasi 1	0,0216	2,1722	0,0070	5,5659
Replikasi 2	0,0217	2,1784	0,0070	5,5759
Replikasi 3	0,0210	2,1131	0,0069	5,5142
Replikasi 4	0,0211	2,1235	0,0071	5,6127
Replikasi 5	0,0203	2,0493	0,0070	5,5611
Replikasi 6	0,0203	2,0499	0,0070	5,5866
Replikasi 7	0,0224	2,2446	0,0071	5,6246
Replikasi 8	0,0222	2,2271	0,0072	5,7058
Replikasi 9	0,0212	2,1372	0,0072	5,6840
Replikasi 10	0,0215	2,2752	0,0070	5,5743

Konsentrasi rata-rata yang didapatkan pada analisis penentuan logam timbal (Pb) sebesar 2,1452 $\mu\text{g/L}$ dan kadmium (Cd) sebesar 5,6006 $\mu\text{g/L}$. Konsentrasi yang diperoleh akan dikonversi dalam bentuk kadar dengan satuan mg/kg yang nantinya akan ditarik kesimpulan dari hasil kadar yang didapatkan disesuaikan dengan acuan mutu SNI 3747:2009 untuk logam timbal (Pb) sebesar 2,0 mg/kg dan untuk logam kadmium (Cd) sebesar 1,0 mg/kg.

Pengujian kadar logam timbal (Pb) dan kadmium (Cd) yang terdapat pada sampel kakao bubuk dilakukan secara *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrophotometry (ICP-MS)* dengan tujuan untuk dibandingkan hasil kadar yang didapatkan dengan acuan mutu yang ada pada SNI 3747:2009, sehingga nantinya dapat disimpulkan sampel yang telah dianalisa dapat dipasarkan atau tidak. Kadar logam timbal (Pb) dan kadmium (Cd) dalam sampel dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Penentuan Kadar Logam Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd)

No. Sampel	Bobot (g)	V. Labu (mL)	Fp	Kadar Pb Sampel (mg/kg)	Kadar Cd Sampel (mg/kg)
Blanko	1	50	1	0,0047	0,0005
Replikasi 1	0,5000	50	1	0,2172	0,5566
Replikasi 2	0,5001	50	1	0,2178	0,5575
Replikasi 3	0,5004	50	1	0,2111	0,5510
Replikasi 4	0,5003	50	1	0,2122	0,5609
Replikasi 5	0,5003	50	1	0,2048	0,5558
Replikasi 6	0,5002	50	1	0,2049	0,5584
Replikasi 7	0,5008	50	1	0,2241	0,5616
Replikasi 8	0,5004	50	1	0,2225	0,5701
Replikasi 9	0,5005	50	1	0,2135	0,5678
Replikasi 10	0,5006	50	1	0,2154	0,5568

Kadar logam timbal (Pb) yang didapatkan dengan rata-rata sebesar 0,2144 mg/kg dan kadar logam kadmium (Cd) sebesar 0,5596 mg/kg. Kadar yang diperoleh dikatakan baik karena memenuhi syarat keberterimaan SNI 3747:2009 tentang uji logam pada kakao bubuk. Rentang kadar maksimal yang terdapat pada SNI 3747:2009 untuk logam timbal (Pb) sebesar 2,0 mg/kg dan untuk logam kadmium (Cd) sebesar 1,0 mg/kg, sehingga dapat disimpulkan bahwa sampel kakao bubuk yang telah dianalisa layak untuk dipasarkan karena sesuai dengan acuan mutu yang tertera pada SNI 3747:2009.

4.2 Penjaminan Mutu

4.2.1 Penentuan Linieritas (Kurva Kalibrasi)

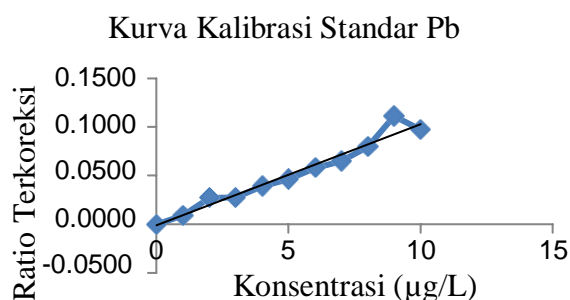
Linieritas merupakan kemampuan metode analisis memberikan respon proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel. Manfaat uji linieritas yaitu agar dapat dilihat kedua variabel (x) dan (y) memiliki hubungan yang linier atau tidak dengan cara membuat seri larutan yang memiliki konsentrasi berbeda. Hasil uji linieritas berupa slope, intersep, koefisien korelasi, dan koefisien determinasi yang nantinya dapat digunakan untuk menentukan metode yang digunakan baik atau tidak. Penentuan konsentrasi logam Timbal dan Kadmium dapat dianalisis secara *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS)*. Konsentrasi pada sampel dapat diperoleh dengan menggunakan kurva kalibrasi yang terdiri

dari beberapa deret standar. Konsentrasi deret standar untuk logam timbal sebesar 1 µg/L; 2 µg/L; 3 µg/L; 4 µg/L; 5 µg/L; 6 µg/L; 7 µg/L; 8 µg/L; 9 µg/L; dan 10 µg/L, sedangkan konsentrasi deret standar untuk logam kadmium sebesar 0,2 µg/L; 0,5 µg/L; 1 µg/L; 2 µg/L; 3 µg/L; 4 µg/L; 5 µg/L; 6 µg/L; 8 µg/L, dan 10 µg/L. Deret standar dari masing-masing logam diukur dalam sistem *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS)* yang nantinya didapatkan hasil pengukuran berupa *ratio*, sehingga didapatkan kurva kalibrasi hubungan antara konsentrasi (x) dan *ratio* (y). Masing-masing persamaan yang didapatkan akan digunakan untuk mengukur konsentrasi logam timbal dan kadmium pada sampel.

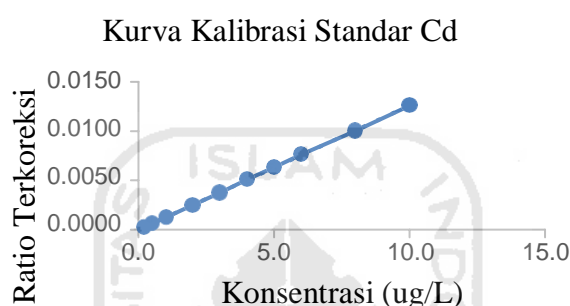
Tabel 4.3 Kurva Kalibrasi Standar Logam Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd)

Konsentrasi Deret Standar Pb (µg/L)	Ratio terkoreksi	Konsentrasi Deret Standar Cd (µg/L)	Ratio terkoreksi
0	0,0000	0,0	0,0000
1	0,0093	0,2	0,0002
2	0,0274	0,5	0,0006
3	0,0279	1,0	0,0012
4	0,0391	2,0	0,0025
5	0,0464	3,0	0,0037
6	0,0579	4,0	0,0050
7	0,0650	5,0	0,0063
8	0,0798	6,0	0,0076
9	0,1113	8,0	0,0100
10	0,0972	10,0	0,0126
Slope	0,0104	Slope	0,0013
Intersep	-0,0010	Intersep	0,0000
R	0,9782	R	1,0000
R ²	0,9570	R ²	0,9999

Tabel 4.3 merupakan data penentuan kurva kalibrasi logam timbal (Pb) dan logam kadmium (Cd), sehingga didapatkan hasil kurva kalibrasi meliputi persamaan regresi linier, koefisien korelasi, dan koefisien determinasi. Gambar 4.1 dan Gambar 4.2 adalah grafik yang menggambarkan hubungan antara konsentrasi dengan ratio logam timbal (Pb) dan kadmium (Cd).



Gambar 4.1 Hubungan Konsentrasi dengan Ratio Terkoreksi Logam Timbal (Pb)



Gambar 4.2 Hubungan Konsentrasi dengan Ratio Terkoreksi Logam Kadmium (Cd)

Gambar 4.1 merupakan kurva kalibrasi standar logam timbal (Pb) dan Gambar 4.2 merupakan kurva kalibrasi standar logam kadmium (Cd), dimana konsentrasi sebagai (x) dan (y) sebagai ratio terkoreksi menunjukkan hubungan berbanding lurus antara konsentrasi dengan ratio terkoreksi pada keduanya. Hal ini berarti semakin besar konsentrasi suatu deret standar semakin besar pula nilai rasionya. Persamaan regresi yang diperoleh untuk logam timbal (Pb) yaitu $y = 0,0104x - 0,0010$ dengan koefisien determinasi (r^2) sebesar 0,9570 dan untuk logam kadmium (Cd) $y = 0,0013x - 0,0000$ dengan koefisien determinasi (r^2) sebesar 0,9999. Kurva kalibrasi logam kadmium (Cd) memiliki garis linier yang lurus dan dapat diterima hasilnya karena (r^2) yang didapatkan lebih dari 0,997, sedangkan uji linieritas untuk logam timbal (Pb) $<0,997$ artinya tidak memenuhi syarat keberterimaan. Hal ini dapat disebabkan terjadinya kesalahan pemipetan larutan standar yang digunakan (Riyanto, 2014).

4.2.2 Penentuan *Limit of Detection* (LOD) dan *Limit of Quantitation* (LOQ)

Limit of Detection (LOD) yaitu konsentrasi terendah pada sampel dimana alat tersebut masih memberikan respon yang baik, sedangkan *Limit of Quantitation* (LOQ) yaitu konsentrasi analit terkecil yang masih terdeteksi dengan alat secara akurat dan presisi. Umumnya, batas deteksi dan batas kuantitasi ini dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan regresi linier dari kurva kalibrasi deret standar. Berikut merupakan nilai LOD dan LOQ logam timbal (Pb) pada Tabel 4.7 dan kadmium (Cd) pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Penentuan LOD dan LOQ

Logam Timbal (Pb)		Logam Kadmium (Cd)	
Slope	0,0104	Slope	0,0013
Sy/X	0,0077	Sy/X	3,7644E-05
LOD	2,2240 µg/L	LOD	0,0896 µg/L
LoQ	7,4133 µg/L	LoQ	0,2987 µg/L

Nilai LOD dan LOQ yang diperoleh dapat dikatakan baik dalam penelitian ini. Hal ini dapat dibuktikan bahwa nilai LOD lebih kecil daripada nilai LOQ yang artinya memenuhi syarat keberterimaan nilai LOD dan LOQ. Nilai LOD untuk logam timbal (Pb) sebesar 2,2240 µg/L dan LOQ sebesar 7,4133 µg/L. Nilai LOD untuk logam kadmium (Cd) sebesar 0,0896 µg/L dan LOQ sebesar 0,2987µg/L. Nilai LOQ logam timbal (Pb) melebihi konsentrasi Pb pada sampel sehingga memungkinkan pembacaan konsentrasi pada sampel berpengaruh dan tidak terjamin. Hal yang perlu dilakukan adalah membuat ulang deret standar atau membuat konsentrasi deret standar lebih besar maupun lebih kecil.

4.2.3 Penentuan Presisi (%RSD)

Presisi tergolong menjadi dua, yaitu *repeatability* dan *reproducibility*. *Repeatability* merupakan variasi yang diamati oleh analis yang sama dengan alat ukur yang sama, mengukur sampel yang sama dan dilakukan secara berulang dengan laboratorium yang sama. *Reproducibility* merupakan variasi yang diamati saat analis berbeda dengan alat ukur yang berbeda mengukur sampel yang sama dengan laboratorium berbeda. Penelitian ini tergolong pada presisi *repeatability*. Presisi *repeatability* memenuhi keberterimaan jika nilai %RSD < CV Horwitz, sedangkan untuk *reproducibility* jika nilai %RSD < 2/3 CV Horwitz. Pada Tabel

4.5 merupakan data dan hasil presisi yang didapatkan pada penentuan logam timbal (Pb) dan logam kadmium (Cd).

Tabel 4.5 Penentuan Presisi Logam Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd)

No. Sampel	Kadar Pb Sampel (mg/kg)	Kadar Cd Sampel (mg/kg)
Blanko	0,0047	0,0005
Replikasi 1	0,2172	0,5566
Replikasi 2	0,2178	0,5575
Replikasi 3	0,2111	0,5510
Replikasi 4	0,2122	0,5609
Replikasi 5	0,2048	0,5558
Replikasi 6	0,2049	0,5584
Replikasi 7	0,2241	0,5616
Replikasi 8	0,2225	0,5701
Replikasi 9	0,2135	0,5678
Replikasi 10	0,2154	0,5568
Rerata	0,2144	0,5596
SD	0,0065	0,0057
%RSD	3,0275	1,0250
CV Horwitz	20,1733	17,4607
2/3 CV Horwitz	13,4493	11,6405

Nilai %RSD yang didapatkan dalam uji logam timbal (Pb) sebesar 3,0275% dan untuk logam kadmium (Cd) sebesar 1,0250%. Dilihat pada Tabel 2.2 yang berisi syarat keberterimaan %RSD mengacu pada jurnal AOAC *Determination of Heavy Metals in Food by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry : First Action* 2015.01. Rentang konsentrasi yang digunakan dalam penelitian ini yaitu LOQ-100 µg/kg. %RSD maksimal sebesar 16%, karena penelitian ini menggunakan presisi *repeatability*s. Hasil %RSD yang didapatkan dari logam timbal (Pb) dan kadmium (Cd) masuk dalam rentang syarat keberterimaan yang berarti seorang analis yang melakukan pengujian terhadap penentuan logam timbal (Pb) dan kadmium (Cd) memiliki tingkat ketelitian yang baik. Hasil presisi yang diperoleh sebesar 3,0275% untuk logam timbal (Pb) dan 1,0250% untuk logam kadmium (Cd). Data tersebut menunjukkan bahwa penentuan presisi pada logam timbal (Pb) dan kadmium (Cd) dinyatakan diterima karena setelah dibandingkan dengan *CV Horwitz* nilai %RSD < *CV Horwitz*.

4.2.4 Penentuan Akurasi

Akurasi menunjukkan nilai seberapa dekat hasil yang didapatkan dalam suatu pengujian dengan nilai yang sebenarnya ditinjau dari kuantitas yang diperoleh dalam pengukuran. Penentuan akurasi pada penelitian ini menggunakan teknik *spiking* atau dengan adanya penambahan sejumlah larutan standar yang telah diketahui konsentrasinya. Berikut dapat dilihat pada Tabel 4.6 merupakan penentuan kadar spike dan Tabel 4.7 merupakan nilai %*Recovery* logam timbal (Pb) dan logam kadmium (Cd).

Tabel 4.6 Penentuan Kadar Spike

No. Sampel	Kawo	Konsentrasi Logam (µg/L)	Kadar Pb (mg/kg)	Ratio	Konsentrasi Logam (µg/L)	Kadar Cd (mg/kg)
spike 1	0,0581	5,6831	0,5674	0,0119	9,4688	0,9454
spike 2	0,0593	5,7949	0,5788	0,0119	9,4526	0,9441

Tabel 4.7 Penentuan Akurasi Logam Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd)

Perhitungan %R Pb dengan Spike 1 (%)	Perhitungan %R Pb dengan Spike 2 (%)	Perhitungan %R Cd dengan Spike 1 (%)	Perhitungan %R Cd dengan Spike 2 (%)
87,77	90,57	97,57	97,17
87,62	90,41	97,32	96,92
89,25	92,04	98,87	98,46
88,99	91,78	96,40	96,00
90,85	93,64	97,69	97,29
90,83	93,62	97,06	96,65
85,96	88,76	96,11	95,70
86,40	89,19	94,07	93,67
88,65	91,44	94,62	94,22
88,16	90,95	97,36	96,96
Rata = 88,45	Rata = 91,24	Rata = 96,71	Rata = 96,30

Penentuan %*Recovery* pada penelitian ini menggunakan teknik *spiking* dengan penambahan larutan induk logam timbal (Pb) dan kadmium (Cd) dengan konsentrasi 1000 µg/L pada sampel yang telah ditimbang kurang lebih 0,5 g dalam *vessel* dan ditambahkan dengan HNO₃ pekat sebanyak 10 mL sebelum didestruksi menggunakan *microwave*. Nilai %*Recovery* yang didapatkan dalam penelitian ini dapat dikatakan baik karena untuk logam timbal (Pb) rata-rata %*Recovery* yang diperoleh sebesar 88,45% dan 91,24%, sementara itu untuk

logam kadmium (Cd) sebesar 96,71% dan 96,30% yang artinya memenuhi syarat keberterimaan menurut AOAC *Determination of Heavy Metals in Food by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry : First Action 2015.01* yaitu 80 – 115% dapat dilihat pada Tabel 2.3. Kesimpulan yang dapat diambil dari nilai %*Recovery* yang diperoleh yaitu metode yang digunakan memiliki akurasi yang baik dan alat ICP-MS yang digunakan memberikan respon yang baik dan signifikan.



BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilaksanakan, sehingga diperoleh hasil dan dapat disimpulkan bahwa:

1. Hasil konsentrasi logam timbal (Pb) dan kadmium (Cd) pada sampel kakao bubuk sebesar 2,1452 $\mu\text{g/L}$ dan 5,6005 $\mu\text{g/L}$.
2. Hasil penjaminan mutu penentuan logam timbal (Pb) untuk parameter konsentrasi 2,1552 $\mu\text{g/L}$, kadar 0,2144 mg/kg, LOD 2,2240 μL , LOQ 7,4133 $\mu\text{g/L}$, %RSD 3,0275 %, %Recovery 88,4% dan 91,24% memenuhi syarat keberterimaan, namun parameter linieritas tidak memenuhi syarat keberterimaan karena $<0,997$, sedangkan untuk logam kadmium (Cd) semua paratameter uji memenuhi syarat kebeterimaan dengan hasil linieritas 0,9999, konsentrasi 5,6005 $\mu\text{g/L}$, kadar 0,5596 mg/kg, LOD 0,0896 $\mu\text{g/L}$, LOQ 0,2987 $\mu\text{g/L}$, %RSD 1,0250 %, %Recover 96,71% dan 96,30%.

5.2 Saran

Berdasarkan penelitian yang telah dilaksanakan, dapat diharapkan memperhatikan saran berikut:

1. Nilai *Limit of Detection* (LOD) dan *Limit of Quantitation* (LOQ) sangat mempengaruhi hasil konsentrasi sampel yang didapatkan pada saat pengukuran. Nilai LOQ pada analisis penentuan logam timbal (Pb) melebihi konsentrasi sampel, sehingga kedepannya perlu dilakukan evaluasi terhadap deret standar.
2. Hal yang harus dilakukan adalah membuat larutan standar baru dengan memperkecil atau memperbesar konsentrasi dari larutan deret standar tersebut.

DAFTAR PUSTAKA

- AOAC. 2015. *Determination of Heavy Metals in Food by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: First Action*. Vol. 98, No.4. *Journal of AOAC International*. 1113-1120.
- Badan Standarisasi Nasional. 2009. SNI 3747:2009. *Kakao Bubuk*. Jakarta: BSN
- Fardiaz dan Srikandi. 1992. *Polusi Air dan Udara*. Yogyakarta: Kanisius.
- Fitri dan Zarlinda. 2019. *Kimia Unsur Golongan Utama*. Banda Aceh: Syiah Kuala University Press.
- Gill, J. M. Harrington dan F. S. 1995. *Buku Saku Kesehatan Kerja Edisi 3*. Jakarta: Buku Kedokteran EGC.
- Handayanto, E., Nuraini, Y., Muddarisna, N., Syam, N., dan Fiqri, A. 2017. *Fitoremediasi dan Phytomining Logam Berat Pencemar Tanah*. Malang: UB Press.
- Maulana, H., Nurhasni, Masitoh, Siti., dan Rodiana, Y. 2013. Pengkajian Metode untuk Analisis Total Logam Berat dalam Sedimen Menggunakan Microwave Digestion. *Ecolab*, 71-80.
- Irzon dan Ronaldo. 2010. Pengujian Trace-Rare Earth Elements Terhadap SRM AGV2 dan GBW 07113 dengan ICP-MS. *Kumpulan Makalah Sarana Teknik Pusat Survei Geologi-Kemmen ESDM*, 53-58.
- Jarvis, K. E., Gray, A. L., Houk, dan R. S. 1992. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. New York: Chapman and Hall.
- Dico, Lo Maria, G., Galvano, F., Dugo, G., D'ascenzi, C., Macaluso, A., Giangrosso, G., Cammileri, G., dan Ferrantelli, V.. 2017. Toxic Metal Levels In Cocoa Powder and chocolate by ICP-MS Method After Microwave-Assisted Digestion. *Food Chemistry*, pp. 1-19
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.052>.

- Nasir, M. 2019. *Spektrometri Serapan Atom*. Banda Aceh: Syiah Kuala University Press.
- Prasetyo dan Andjar. 2017. *Analisis Good Manufacturing Practise Olahan Pangan*. Jakarta: Indocamp.
- Ratnawulan. 2019. *Bioluminisensi Kunang-Kunang*. Malang: CV. IRDH.
- Riyanto. 2014. *Validasi dan Verifikasi Metode Uji : Sesuai dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian dan Kalibrasi*. Yogyakarta: Deepublish.
- Rukihati. 2003. Perbandingan NAA dengan ICP-MS untuk Analisis Unsur Kelumit dalam Berbagai Jenis Bahan. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, Vol 4, No. 3. 39-45.
- Sudarmadji, J., Mukono, dan Corie I. P. 2006. Toksikologi Logam Berat B3 dan Dampaknya Terhadap Kesehatan. *Jurnal Kesehatan Lingkungan*, Vol. 2, No. 2. 129-142.
- Sumantri dan Arif. 2017. *Kesehatan Ligkungan Edisi Keempat*. Depok: Kencana.
- Suwarto, Octavianty, Y., dan Hermawati, S. 2014. *Top 15 Tanaman Perkebuan*. Jakarta: Penebar Swadaya.
- Wahyudi, T., Panggabean, dan Pujiyanto. 2008. *Panduan Lengkap Kakao Manajemen Agribisnis dari Hulu hingga Hilir*. Jakarta: Penebar Swadaya.
- Widaningrum, Miskiyah, dan Suismono. 2007. Bahaya Kontaminasi Logam Berat dalam Sayuran dan Alternatif Pencegahan Cemarannya. *Jurnal Buletin Teknologi Pascapanen Pertanian*, Vol. 3. 16-27.
- Pujiastuti, Sri Y. 2007. *IPS Terpadu 2A untuk SMP dan MTs Kelas VIII Semester 1*. Jakarta: Erlangga.

Lampiran 1 Data Pengujian Uji Standar Logam Timbal (Pb)

Data Pengujian Standar Logam Timbal (Pb)

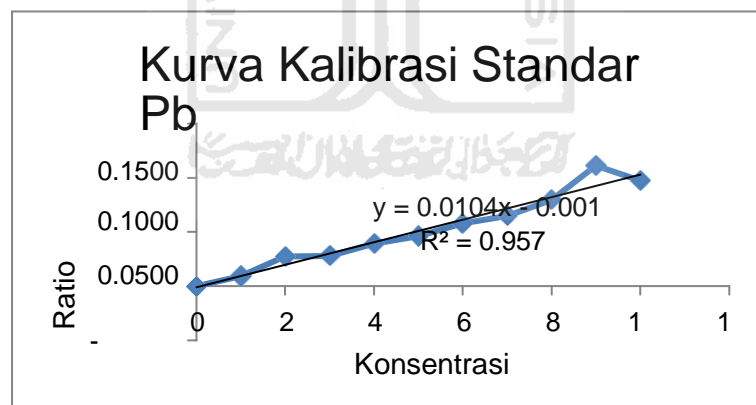
Konsentrasi Standar Induk Pb $\mu\text{g/L}$	Volume pemipetan Standar (mL)	Volume labu ukur (mL)	Konsentrasi Deret Standar ($\mu\text{g/L}$)	CPS 208 Pb [He]	CPS 209 Bi (ISTD) [He]	Ratio	Ratio terkoreksi
0	0	100	0	6853,9500	7754283,6700	0,0009	0,0000
1000	0,1	100	1	65513,8600	6417646,8300	0,0102	0,0093
1000	0,2	100	2	193250,0767	6829103,3333	0,0283	0,0274
1000	0,3	100	3	223944,0300	7790626,0000	0,0287	0,0279
1000	0,4	100	4	270165,5500	6758836,0000	0,0400	0,0391
1000	0,5	100	5	355538,8000	7522558,6700	0,0473	0,0464
1000	0,6	100	6	461060,5700	7842988,6700	0,0588	0,0579
1000	0,7	100	7	455341,9500	6910986,8300	0,0659	0,0650
1000	0,8	100	8	638746,7300	7918170,3300	0,0807	0,0798
1000	0,9	100	9	889294,1867	7928640,6667	0,1122	0,1113
1000	1	100	10	778304,2900	7935728,6700	0,0981	0,0972
Slope							0,0104
Intersep							-0,0010
R							0,9782
R ²							0,9570

Lampiran 2 Data Linearitas Pb (Kurva Kalibrasi)

1. Data Linieritas

Konsentrasi Standar Induk Pb µg/L	Ratio terkoreksi
0	0,0000
1000	0,0093
1000	0,0274
1000	0,0279
1000	0,0391
1000	0,0464
1000	0,0579
1000	0,0650
1000	0,0798
1000	0,1113
1000	0,0972

2. Grafik Linearitas Pb (Kurva Kalibrasi)



Lampira 3 Penentuan Konsentrasi Pb dalam Sampel Kakao Bubuk

No. Sampel	Ratio Terkoreksi	Konsentrasi Logam Pb ($\mu\text{g/L}$)
Blanko	0,0000	0,0941
Replikasi 1	0,0216	2,1722
Replikasi 2	0,0217	2,1784
Replikasi 3	0,0210	2,1131
Replikasi 4	0,0211	2,1235
Replikasi 5	0,0203	2,0493
Replikasi 6	0,0203	2,0499
Replikasi 7	0,0224	2,2446
Replikasi 8	0,0222	2,2271
Replikasi 9	0,0212	2,1372
Replikasi 10	0,0215	2,1569

Rumus : $y = ax + b$

Replikasi 1 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y - (-0,0010)}{0,0104} \\ &= \frac{0,0216 - (-0,0010)}{0,0104} \\ &= 2,1722 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Replikasi 2 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y - (-0,0010)}{0,0104} \\ &= \frac{0,0217 - (-0,0010)}{0,0104} \\ &= 2,1784 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Replikasi 3 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y - (-0,0010)}{0,0104} \\ &= \frac{0,0210 - (-0,0010)}{0,0104} \\ &= 2,1131 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Replikasi 4 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-(0,0010)}{0,0104} \\ &= \frac{0,0211-(-0,0010)}{0,0104} \\ &= 2,1235 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Replikasi 5 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-(0,0010)}{0,0104} \\ &= \frac{0,0203-(-0,0010)}{0,0104} \\ &= 2,0493 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Replikasi 6 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-(0,0010)}{0,0104} \\ &= \frac{0,0203-(-0,0010)}{0,0104} \\ &= 2,0499 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Replikasi 7 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-(0,0010)}{0,0104} \\ &= \frac{0,0224-(-0,0010)}{0,0104} \\ &= 2,2446 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Replikasi 8 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-(0,0010)}{0,0104} \\ &= \frac{0,0222-(-0,0010)}{0,0104} \\ &= 2,2271 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$



Replikasi 9 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-(0,0010)}{0,0104} \\ &= \frac{0,0212-(-0,0010)}{0,0104} \\ &= 2,1372 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Replikasi 10 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-(0,0010)}{0,0104} \\ &= \frac{0,0215-(-0,0010)}{0,0104} \\ &= 2,1569 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

No. Sampel	Ratio	Konsentrasi Logam Pb ($\mu\text{g/L}$)
spike 1	0,0581	5,6831
spike 2	0,0593	5,7949

Spike 1 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-(0,0010)}{0,0104} \\ &= \frac{0,0581-(-0,0010)}{0,0104} \\ &= 5,5831 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Spike 2 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-(0,0010)}{0,0104} \\ &= \frac{0,0593-(-0,0010)}{0,0104} \\ &= 5,7949 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Lampiran 4 Penentuan Kadar Pb dalam Kakao Bubuk

No. Sampel	Bobot (g)	V. Labu (mL)	Fp	Kadar Pb Sampel (mg/kg)
Blanko	1	50	1	0,0047
Replikasi 1	0,5000	50	1	0,2172
Replikasi 2	0,5001	50	1	0,2178
Replikasi 3	0,5004	50	1	0,2111
Replikasi 4	0,5003	50	1	0,2122
Replikasi 5	0,5003	50	1	0,2048
Replikasi 6	0,5002	50	1	0,2049
Replikasi 7	0,5008	50	1	0,2241
Replikasi 8	0,5004	50	1	0,2225
Replikasi 9	0,5005	50	1	0,2135
Replikasi 10	0,5006	50	1	0,2154

Rumus : Kadar = $\frac{c \cdot v \cdot s \cdot Fp}{N}$

Replikasi 1 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot v \cdot s \cdot Fp}{N} \\ &= \frac{2,1722 \mu\text{L}^{-1} \cdot 50 \text{ mL} \cdot 1}{0,5000} \\ &= 0,2172 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Replikasi 2 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot v \cdot s \cdot Fp}{N} \\ &= \frac{2,1784 \mu\text{L}^{-1} \cdot 50 \text{ mL} \cdot 1}{0,5001} \\ &= 0,2178 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Replikasi 3 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot v \cdot s \cdot Fp}{N} \\ &= \frac{2,1131 \mu\text{L}^{\text{g}} \cdot 50 \text{NL} \cdot s \cdot 1}{0,5004} \\ &= 0,2111 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Replikasi 4 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot v \cdot s \cdot Fp}{N} \\ &= \frac{2,1235 \mu\text{L}^{\text{g}} \cdot 50 \text{NL} \cdot s \cdot 1}{0,5003} \\ &= 0,2122 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Replikasi 5 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot v \cdot s \cdot Fp}{N} \\ &= \frac{2,0493 \mu\text{L}^{\text{g}} \cdot 50 \text{NL} \cdot s \cdot 1}{0,5003} \\ &= 0,2048 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Replikasi 6 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot v \cdot s \cdot Fp}{N} \\ &= \frac{2,0499 \mu\text{L}^{\text{g}} \cdot 50 \text{NL} \cdot s \cdot 1}{0,5002} \\ &= 0,2049 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Replikasi 7 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot v \cdot s \cdot Fp}{N} \\ &= \frac{2,0224 \mu\text{L}^{\text{g}} \cdot 50 \text{NL} \cdot s \cdot 1}{0,5008} \\ &= 0,2241 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$



Replikasi 8 :

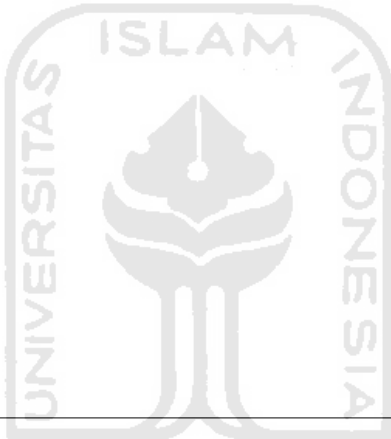
$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \ s \ v \ s \ F_p}{N} \\ &= \frac{2,2271 \ \mu\text{L}^g \ 50 \ \text{NL} \ s \ 1}{0,5004} \\ &= 0,2225 \ \text{mg/kg} \end{aligned}$$

Replikasi 9 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \ s \ v \ s \ F_p}{N} \\ &= \frac{2,1372 \ \mu\text{L}^g \ 50 \ \text{NL} \ s \ 1}{0,5005} \\ &= 0,2135 \ \text{mg/kg} \end{aligned}$$

Replikasi 10 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \ s \ v \ s \ F_p}{N} \\ &= \frac{2,1569 \ \mu\text{L}^g \ 50 \ \text{NL} \ s \ 1}{0,5006} \\ &= 0,2154 \ \text{mg/kg} \end{aligned}$$



No. Sampel	Bobot (g)	V. Labu (mL)	Fp	Kadar Pb Sampel (mg/kg)
spike 1	0,5008	50	1	0,5674
spike 2	0,5006	50	1	0,5788

Spike 1 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \ s \ v \ s \ F_p}{N} \\ &= \frac{5,6831 \ \mu\text{L}^g \ 50 \ \text{NL} \ s \ 1}{0,5008} \\ &= 0,5674 \ \text{mg/kg} \end{aligned}$$

Spike 2 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot s \cdot v \cdot s \cdot F_p}{N} \\ &= \frac{5,7949 \mu\text{g} \cdot 50 \text{NL} \cdot s \cdot 1}{0,5006} \\ &= 0,5788 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Lampiran 5 Penentuan LOD dan LOQ

Konsentrasi Deret Standar ($\mu\text{g/L}$)	Y_i	Y_c	$Y_i - Y_c$	$(Y_i - Y_c)^2$
0	0,0000	0,0010	0,0010	9,57604E-07
1	0,0093	0,0094	0,0001	9,36677E-09
2	0,0274	0,0198	0,0076	5,76534E-05
3	0,0279	0,0302	0,0024	5,56755E-06
4	0,0391	0,0406	0,0015	2,34868E-06
5	0,0464	0,0510	0,0046	2,15443E-05
6	0,0579	0,0614	0,0035	1,23771E-05
7	0,0650	0,0718	0,0068	4,64801E-05
8	0,0798	0,0822	0,0024	5,93256E-06
9	0,1113	0,0926	0,0187	0,00034813
10	0,0972	0,1030	0,0058	3,39644E-05
			$\Sigma(Y_i - Y_c)^2$	0,000534965

$$\begin{aligned} S_{y/x} &= \sqrt{\frac{\Sigma(Y_i - Y_c)^2}{n-2}} \\ &= \sqrt{\frac{0,000534965}{9-2}} \\ &= 0,0077 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Penentuan LOD

$$\begin{aligned} \text{LOD} &= \frac{3 \times S_{y/x}}{\text{slope}} \\ &= \frac{3 \times 0,0077 \mu\text{g/L}}{0,0104} \end{aligned}$$

$$= 2,2240 \mu\text{g/L}$$

Penentuan LOQ

$$\begin{aligned} \text{LOQ} &= \frac{10 \times \text{Sy/x}}{\text{slope}} \\ &= \frac{10 \times 0,0077 \mu\text{g/L}}{0,0104} \\ &= 7,4133 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Lampiran 6 Penentuan Akurasi (%Recovery)

1. Menggunakan Perhitungan Spike 1

Volume Standar Pb (mL)	C. Standar Pb ($\mu\text{g/L}$)	V. Total (mL)	C.Spike ($\mu\text{g/L}$)	C. Sampel ($\mu\text{g/L}$)
0,2	1000	50	5,6831	2,1722
0,2	1000	50	5,6831	2,1784
0,2	1000	50	5,6831	2,1131
0,2	1000	50	5,6831	2,1235
0,2	1000	50	5,6831	2,0493
0,2	1000	50	5,6831	2,0499
0,2	1000	50	5,6831	2,2446
0,2	1000	50	5,6831	2,2271
0,2	1000	50	5,6831	2,1372
0,2	1000	50	5,6831	2,1569

$$\begin{aligned} \text{C target} &= \frac{V \text{ ctd s C ctd}}{V \text{ total}} \\ &= \frac{0,2 \text{ NL s } 1000 \mu\text{g/L}}{50 \text{ NL}} \\ &= 4 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Replikasi 1 :

$$\begin{aligned} \%R &= \frac{A-B}{C} \square 100\% \\ &= \frac{5,6831 \mu\text{L}^g - 2,1722 \mu\text{L}^g}{4 \mu\text{L}^g} \square 100\% \\ &= 88,77\% \end{aligned}$$

Replikasi 2 :

$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{5,6831 \mu_L^g - 2,1784 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 87,62\%\end{aligned}$$

Replikasi 3 :

$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{5,6831 \mu_L^g - 2,1131 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 89,25\%\end{aligned}$$

Replikasi 4 :

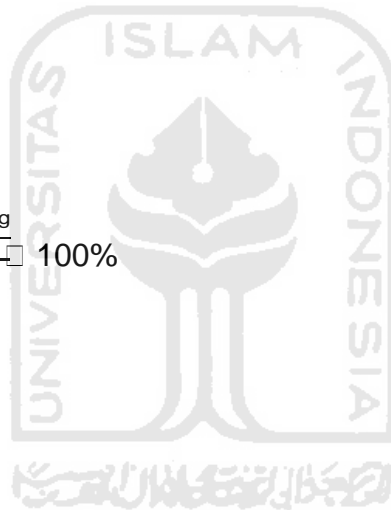
$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{5,6831 \mu_L^g - 2,1235 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 88,99\%\end{aligned}$$

Replikasi 5 :

$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{5,6831 \mu_L^g - 2,0493 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 90,85\%\end{aligned}$$

Replikasi 6 :

$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{5,6831 \mu_L^g - 2,0499 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 90,83\%\end{aligned}$$



Replikasi 7 :

$$\begin{aligned} \%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{5,6831 \mu_L^g - 2,2446 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 85,96\% \end{aligned}$$

Replikasi 8 :

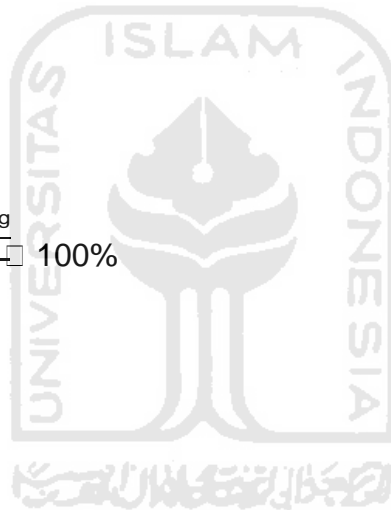
$$\begin{aligned} \%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{5,6831 \mu_L^g - 2,2271 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 86,40\% \end{aligned}$$

Replikasi 9 :

$$\begin{aligned} \%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{5,6831 \mu_L^g - 2,1372 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 88,65\% \end{aligned}$$

Replikasi 10 :

$$\begin{aligned} \%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{5,6831 \mu_L^g - 2,1569 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 88,16\% \end{aligned}$$



2. Menggunakan Perhitungan Spike 2

Volume Standar Pb (mL)	C. Standar Pb (µg/L)	V. Total (mL)	C.Spike (µg/L)	C. Sampel (µg/L)
0,2	1000	50	5,7949	2,1722
0,2	1000	50	5,7949	2,1784
0,2	1000	50	5,7949	2,1131
0,2	1000	50	5,7949	2,1235
0,2	1000	50	5,7949	2,0493
0,2	1000	50	5,7949	2,0499
0,2	1000	50	5,7949	2,2446
0,2	1000	50	5,7949	2,2271
0,2	1000	50	5,7949	2,1372
0,2	1000	50	5,7949	2,1569

$$\begin{aligned}
 C \text{ target} &= \frac{V \text{ ctd s } C \text{ ctd}}{V \text{ total}} \\
 &= \frac{0,2 \text{ NL s } 1000 \text{ } \mu\text{g/L}}{50 \text{ NL}} \\
 &= 4 \text{ } \mu\text{g/L}
 \end{aligned}$$

Replikasi 1 :

$$\begin{aligned}
 \%R &= \frac{A-B}{C} \square 100\% \\
 &= \frac{5,7949 \text{ } \mu\text{L}^g - 2,1722 \text{ } \mu\text{L}^g}{4 \text{ } \mu\text{L}^g} \square 100\% \\
 &= 90,57\%
 \end{aligned}$$

Replikasi 2 :

$$\begin{aligned}
 \%R &= \frac{A-B}{C} \square 100\% \\
 &= \frac{5,7949 \text{ } \mu\text{L}^g - 2,1784 \text{ } \mu\text{L}^g}{4 \text{ } \mu\text{L}^g} \square 100\% \\
 &= 90,41\%
 \end{aligned}$$

Replikasi 3 :

$$\begin{aligned}
 \%R &= \frac{A-B}{C} \square 100\% \\
 &= \frac{5,7949 \text{ } \mu\text{L}^g - 2,1131 \text{ } \mu\text{L}^g}{4 \text{ } \mu\text{L}^g} \square 100\% \\
 &= 92,04\%
 \end{aligned}$$

Replikasi 4 :

$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{5,7949 \mu_L^g - 2,1235 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 91,78\%\end{aligned}$$

Replikasi 5 :

$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{5,7949 \mu_L^g - 2,0493 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 93,64\%\end{aligned}$$

Replikasi 6 :

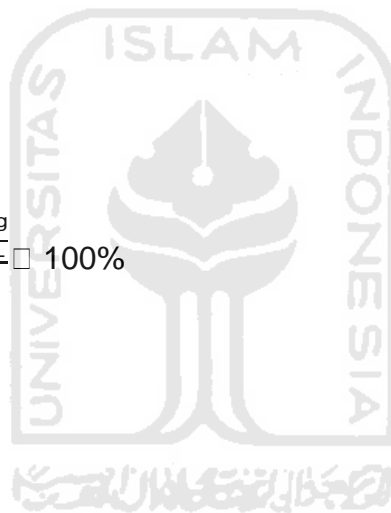
$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{5,7949 \mu_L^g - 2,0499 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 93,62\%\end{aligned}$$

Replikasi 7 :

$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{5,7949 \mu_L^g - 2,2446 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 88,76\%\end{aligned}$$

Replikasi 8 :

$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{5,7949 \mu_L^g - 2,2271 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 89,19\%\end{aligned}$$



Replikasi 9 :

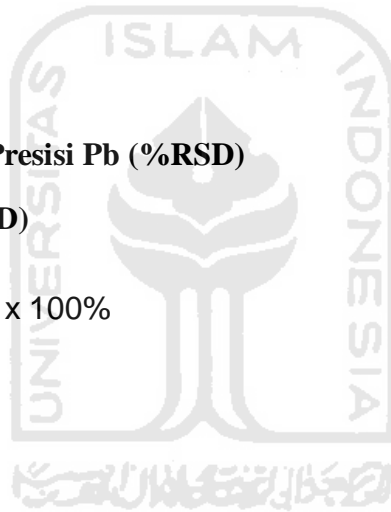
$$\begin{aligned} \%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{5,7949 \mu\text{L}^g - 2,1372 \mu\text{L}^g}{4 \mu\text{L}^g} \times 100\% \\ &= 91,44\% \end{aligned}$$

Replikasi 10 :

$$\begin{aligned} \%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{5,7949 \mu\text{L}^g - 2,1569 \mu\text{L}^g}{4 \mu\text{L}^g} \times 100\% \\ &= 90,95\% \end{aligned}$$

Lampiran 7 Penentuan Presisi Pb (%RSD)**Penentuan Presisi (%RSD)**

$$\begin{aligned} \%RSD &= \frac{SD}{\text{Rata-rata } \epsilon\text{sampel}} \times 100\% \\ &= \frac{0,0065}{0,2144} \times 100\% \\ &= 3,0275\% \end{aligned}$$

**Penentuan CV Horwitz**

$$\begin{aligned} \text{CV Horwitz} &= 2^{(1 - 0,5 \log C)} \\ &= 2^{(1 - (-3,3344))} \\ &= 20,1739 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2/3 \text{ CV Horwitz} &= 2/3 \text{ CV Horwitz} \\ &= 13,4493 \end{aligned}$$

Lampiran 8 Data Pengujian Uji Standar Logam Kadmium (Cd)

1. Data Pengujian Standar Logam Kadmium (Cd)

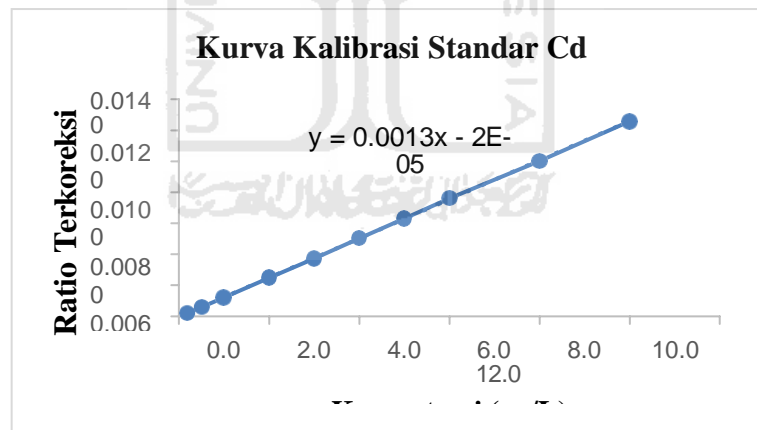
Konsentrasi Standar Induk Cd $\mu\text{g/L}$	Volume pipet Standar (mL)	Volume labu ukur (mL)	Konsentrasi Deret Standar ($\mu\text{g/L}$)	CPS 111 Cd [He]	CPS 115 In (ISTD) [He]	Ratio	Ratio terkoreksi
0,000	0,000	100	0,0	13,6667	4438770,0000	0,0000	0,0000
1000,000	0,020	100	0,2	1048,0467	4320975,6667	0,0002	0,0002
1000,000	0,050	100	0,5	2832,3200	4580846,6667	0,0006	0,0006
1000,000	0,100	100	1,0	4777,5700	3880529,8333	0,0012	0,0012
1000,000	0,200	100	2,0	9681,6733	3898600,4167	0,0025	0,0025
1000,000	0,300	100	3,0	17200,1600	4608541,8333	0,0037	0,0037
1000,000	0,400	100	4,0	22873,2433	4529027,0000	0,0051	0,0050
1000,000	0,500	100	5,0	29059,9567	4590979,1667	0,0063	0,0063
1000,000	0,600	100	6,0	34658,0267	4544065,5000	0,0076	0,0076
1000,000	0,800	100	8,0	46351,2500	4623722,5000	0,0100	0,0100
1000,000	1,000	100	10,0	59088,3400	4697391,6667	0,0126	0,0126
Slope							0,0013
intersep							0,0000
R							1,0000
R ²							0,9999

Lampiran 9 Data Linieritas Cd (Kurva Kalibrasi)

1. Data Linieritas

Konsentrasi Deret Standar Cd ($\mu\text{g/L}$)	Ratio terkoreksi
0,0	0,0000
0,2	0,0002
0,5	0,0006
1,0	0,0012
2,0	0,0025
3,0	0,0037
4,0	0,0050
5,0	0,0063
6,0	0,0076
8,0	0,0100
10,0	0,0126

2. Grafik Linearitas Cd (Kurva Kalibrasi)



Lampira 10 Penentuan Konsentrasi Cd dalam Sampel Kakao Bubuk

No. Sampel	Ratio Terkoreksi	Konsentrasi Logam Cd ($\mu\text{g/L}$)
Blanko	0,0000	0,0109
Replikasi 1	0,0070	5,5659
Replikasi 2	0,0070	5,5759
Replikasi 3	0,0069	5,5142
Replikasi 4	0,0071	5,6127
Replikasi 5	0,0070	5,5611
Replikasi 6	0,0070	5,5866
Replikasi 7	0,0071	5,6246
Replikasi 8	0,0072	5,7058
Replikasi 9	0,0072	5,6840
Replikasi 10	0,0070	5,5743

Rumus : $y = ax + b$

Replikasi 1 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-0,0000}{0,0013} \\ &= \frac{0,0070-0,0000}{0,0013} \\ &= 5,5659 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Replikasi 2 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-0,0000}{0,0013} \\ &= \frac{0,0070-0,0000}{0,0013} \\ &= 5,5759 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Replikasi 3 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-0,0000}{0,0013} \\ &= \frac{0,0069-0,0000}{0,0013} \\ &= 5,5142 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Replikasi 4 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-0,0000}{0,0013} \\ &= \frac{0,0071-0,0000}{0,0013} \\ &= 5,6127 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Replikasi 5 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-0,0000}{0,0013} \\ &= \frac{0,0070-0,0000}{0,0013} \\ &= 5,5611 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Replikasi 6 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-0,0000}{0,0013} \\ &= \frac{0,0070-0,0000}{0,0013} \\ &= 5,5866 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Replikasi 7 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-0,0000}{0,0013} \\ &= \frac{0,0071-0,0000}{0,0013} \\ &= 5,6246 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Replikasi 8 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-0,0000}{0,0013} \\ &= \frac{0,0072-0,0000}{0,0013} \\ &= 5,7058 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$



Replikasi 9 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-0,0000}{0,0013} \\ &= \frac{0,0072-0,0000}{0,0013} \\ &= 5,6840 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Replikasi 10 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-0,0000}{0,0013} \\ &= \frac{0,0070-0,0000}{0,0013} \\ &= 5,5743 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

No. Sampel	Ratio	Konsentrasi Logam Cd ($\mu\text{g/L}$)
spike 1	0,0119	9,4688
spike 2	0,0119	9,4526

Spike 1 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-0,0000}{0,0013} \\ &= \frac{0,0119-0,0000}{0,0013} \\ &= 9,4688 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Spike 2 :

$$\begin{aligned} X &= \frac{y-0,0000}{0,0013} \\ &= \frac{0,0119-0,0000}{0,0013} \\ &= 9,4526 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Lampiran 11 Penentuan Kadar Cd dalam Kakao Bubuk

No. Sampel	Bobot (g)	V. Labu (mL)	Fp	Kadar Cd Sampel (mg/kg)
Blanko	1	50	1	0,0005
Replikasi 1	0,5000	50	1	0,5566
Replikasi 2	0,5001	50	1	0,5575
Replikasi 3	0,5004	50	1	0,5510
Replikasi 4	0,5003	50	1	0,5609
Replikasi 5	0,5003	50	1	0,5558
Replikasi 6	0,5002	50	1	0,5584
Replikasi 7	0,5008	50	1	0,5616
Replikasi 8	0,5004	50	1	0,5701
Replikasi 9	0,5005	50	1	0,5678
Replikasi 10	0,5006	50	1	0,5568

$$\text{Rumus : Kadar} = \frac{\sum c \cdot v \cdot s \cdot F_p}{N}$$

Replikasi 1 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot v \cdot s \cdot F_p}{N} \\ &= \frac{5,5659 \mu\text{L}^{-1} \cdot 50 \text{ mL} \cdot 1}{0,5000} \\ &= 0,5566 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Replikasi 2 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot v \cdot s \cdot F_p}{N} \\ &= \frac{5,5759 \mu\text{L}^{-1} \cdot 50 \text{ mL} \cdot 1}{0,5001} \\ &= 0,5575 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Replikasi 3 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot v \cdot s \cdot Fp}{N} \\ &= \frac{5,5142 \mu\text{L}^g \cdot 50 \text{NL} \cdot s \cdot 1}{0,5004} \\ &= 0,5510 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Replikasi 4 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot v \cdot s \cdot Fp}{N} \\ &= \frac{5,6127 \mu\text{L}^g \cdot 50 \text{NL} \cdot s \cdot 1}{0,5003} \\ &= 0,5609 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Replikasi 5 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot v \cdot s \cdot Fp}{N} \\ &= \frac{5,5611 \mu\text{L}^g \cdot 50 \text{NL} \cdot s \cdot 1}{0,5003} \\ &= 0,5558 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Replikasi 6 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot v \cdot s \cdot Fp}{N} \\ &= \frac{5,5866 \mu\text{L}^g \cdot 50 \text{NL} \cdot s \cdot 1}{0,5002} \\ &= 0,5584 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Replikasi 7 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot v \cdot s \cdot Fp}{N} \\ &= \frac{5,6246 \mu\text{L}^g \cdot 50 \text{NL} \cdot s \cdot 1}{0,5008} \\ &= 0,5616 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$



Replikasi 8 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot s \cdot v \cdot s \cdot F_p}{N} \\ &= \frac{5,7058 \mu\text{L}^g \cdot 50 \text{ NL s } 1}{0,5004} \\ &= 0,5701 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Replikasi 9 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot s \cdot v \cdot s \cdot F_p}{N} \\ &= \frac{5,6840 \mu\text{L}^g \cdot 50 \text{ NL s } 1}{0,5005} \\ &= 0,5678 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Replikasi 10 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot s \cdot v \cdot s \cdot F_p}{N} \\ &= \frac{5,5743 \mu\text{L}^g \cdot 50 \text{ NL s } 1}{0,5006} \\ &= 0,5568 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

No. Sampel	Bobot (g)	V. Labu (mL)	Fp	Kadar Cd Sampel (mg/kg)
spike 1	0,5008	50	1	0,9454
spike 2	0,5006	50	1	0,9441

Spike 1 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot s \cdot v \cdot s \cdot F_p}{N} \\ &= \frac{9,4688 \mu\text{L}^g \cdot 50 \text{ NL s } 1}{0,5008} \\ &= 0,9454 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Spike 2 :

$$\begin{aligned} \text{Kadar} &= \frac{c \cdot v \cdot s \cdot F_p}{N} \\ &= \frac{9,4526 \mu\text{g} \cdot 50 \text{NL} \cdot s \cdot 1}{0,5006} \\ &= 0,9441 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Lampiran 12 Penentuan LOD dan LOQ

Konsentrasi Deret Standar Cd ($\mu\text{g/L}$)	Yi	Yc	Yi-Yc	(Yi-Yc) ²
0,0	0,0000	-1,3796E-05	1,3796E-05	1,9032E-10
0,2	0,0002	2,3829E-04	1,1774E-06	1,3864E-12
0,5	0,0006	6,1642E-04	-1,2070E-06	1,4568E-12
1,0	0,0012	1,2466E-03	-1,8559E-05	3,4443E-10
2,0	0,0025	2,5071E-03	-2,6792E-05	7,1779E-10
3,0	0,0037	3,7675E-03	-3,8368E-05	1,4721E-09
4,0	0,0050	5,0280E-03	1,9323E-05	3,7337E-10
5,0	0,0063	6,2884E-03	3,8312E-05	1,4678E-09
6,0	0,0076	7,5488E-03	7,5174E-05	5,6511E-09
8,0	0,0100	1,0070E-02	-4,8142E-05	2,3176E-09
10,0	0,0126	1,2591E-02	-1,4714E-05	2,1652E-10
		$\Sigma(Y_i - Y_c)^2$		1,2754E-08

$$\begin{aligned} S_{y/x} &= \sqrt{\frac{\Sigma(Y_i - Y_c)^2}{n-2}} \\ &= \sqrt{\frac{1,2754E-08}{11-2}} \\ &= 3,7644E-05 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Penentuan LOD

$$\begin{aligned} \text{LOD} &= \frac{3 \times S_{y/x}}{\text{slope}} \\ &= \frac{3 \times 3,7644\text{E}-05 \mu\text{g/L}}{0,0013} \\ &= 0,0896 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Penentuan LOQ

$$\begin{aligned} \text{LOQ} &= \frac{10 \times S_{y/x}}{\text{slope}} \\ &= \frac{10 \times 3,7644\text{E}-05 \mu\text{g/L}}{0,0013} \\ &= 0,2987 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Lampiran 13 Penentuan Akurasi (%Recovery)

1. Menggunakan Perhitungan Spike 1

Volume Standar Cd (mL)	C. Standar Cd ($\mu\text{g/L}$)	V. Total (mL)	C.Spike ($\mu\text{g/L}$)	C. Sampel ($\mu\text{g/L}$)
0,2	1000	50	9,4688	5,5659
0,2	1000	50	9,4688	5,5759
0,2	1000	50	9,4688	5,5142
0,2	1000	50	9,4688	5,6127
0,2	1000	50	9,4688	5,5611
0,2	1000	50	9,4688	5,5866
0,2	1000	50	9,4688	5,6246
0,2	1000	50	9,4688	5,7058
0,2	1000	50	9,4688	5,6840
0,2	1000	50	9,4688	5,5743

$$\begin{aligned} \text{C target} &= \frac{V \text{ ctd s } C \text{ ctd}}{V \text{ total}} \\ &= \frac{0,2 \text{ NL s } 1000 \mu\text{g/L}}{50 \text{ NL}} \\ &= 4 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Replikasi 1 :

$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{9,4648 \mu_L^g - 5,5659 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 97,57\%\end{aligned}$$

Replikasi 2 :

$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{9,4648 \mu_L^g - 5,5759 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 97,32\%\end{aligned}$$

Replikasi 3 :

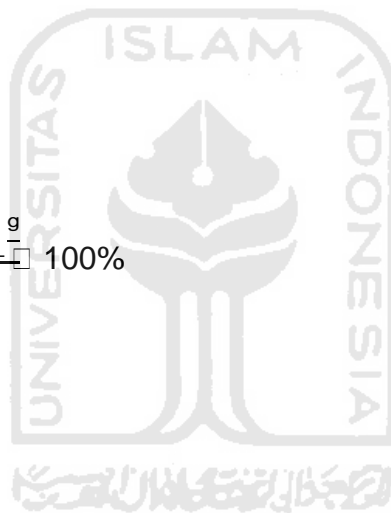
$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{9,4648 \mu_L^g - 5,5142 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 98,87\%\end{aligned}$$

Replikasi 4 :

$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{9,4648 \mu_L^g - 5,6127 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 96,40\%\end{aligned}$$

Replikasi 5 :

$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{9,4648 \mu_L^g - 5,5611 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 97,69\%\end{aligned}$$



Replikasi 6 :

$$\begin{aligned} \%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{9,4648 \mu_L^g - 5,5866 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 97,06\% \end{aligned}$$

Replikasi 7 :

$$\begin{aligned} \%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{9,4648 \mu_L^g - 5,6246 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 96,11\% \end{aligned}$$

Replikasi 8 :

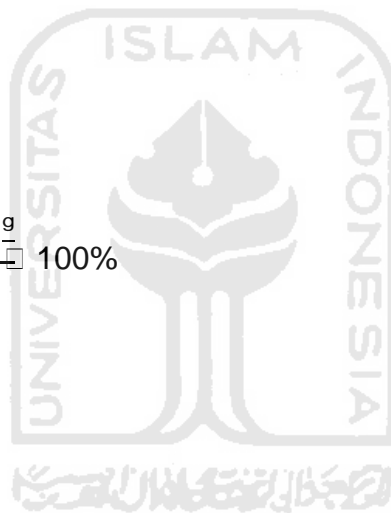
$$\begin{aligned} \%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{9,4648 \mu_L^g - 5,7058 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 94,07\% \end{aligned}$$

Replikasi 9 :

$$\begin{aligned} \%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{9,4648 \mu_L^g - 5,6840 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 94,62\% \end{aligned}$$

Replikasi 10 :

$$\begin{aligned} \%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{9,4648 \mu_L^g - 5,5743 \mu_L^g}{4 \mu_L^g} \times 100\% \\ &= 97,36\% \end{aligned}$$



2. Menggunakan Perhitungan Spike 2

Volume Standar Cd (mL)	C. Standar Cd (µg/L)	V. Total (mL)	C.Spike (µg/L)	C. Sampel (µg/L)
0,2	1000	50	9,4526	5,5659
0,2	1000	50	9,4526	5,5759
0,2	1000	50	9,4526	5,5142
0,2	1000	50	9,4526	5,6127
0,2	1000	50	9,4526	5,5611
0,2	1000	50	9,4526	5,5866
0,2	1000	50	9,4526	5,6246
0,2	1000	50	9,4526	5,7058
0,2	1000	50	9,4526	5,6840
0,2	1000	50	9,4526	5,5743

$$\begin{aligned}
 \text{C target} &= \frac{V \text{ ctd s } C \text{ ctd}}{V \text{ total}} \\
 &= \frac{0,2 \text{ NL s } 1000 \text{ } \mu\text{g/L}}{50 \text{ NL}} \\
 &= 4 \text{ } \mu\text{g/L}
 \end{aligned}$$

Replikasi 1 :

$$\begin{aligned}
 \%R &= \frac{A-B}{C} \square 100\% \\
 &= \frac{9,4526 \text{ } \mu\text{L}^g - 5,5659 \text{ } \mu\text{L}^g}{4 \text{ } \mu\text{L}^g} \square 100\% \\
 &= 97,17\%
 \end{aligned}$$

Replikasi 2 :

$$\begin{aligned}
 \%R &= \frac{A-B}{C} \square 100\% \\
 &= \frac{9,4526 \text{ } \mu\text{L}^g - 5,5759 \text{ } \mu\text{L}^g}{4 \text{ } \mu\text{L}^g} \square 100\% \\
 &= 96,92\%
 \end{aligned}$$

Replikasi 3 :

$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{9,4526 \mu\text{L}^g - 5,5142 \mu\text{L}^g}{4 \mu\text{L}^g} \times 100\% \\ &= 98,46\%\end{aligned}$$

Replikasi 4 :

$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{9,4526 \mu\text{L}^g - 5,6127 \mu\text{L}^g}{4 \mu\text{L}^g} \times 100\% \\ &= 96,00\%\end{aligned}$$

Replikasi 5 :

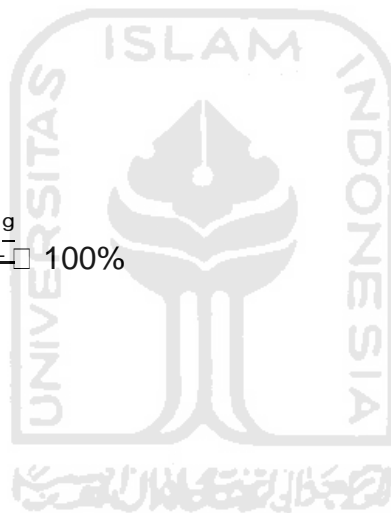
$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{9,4526 \mu\text{L}^g - 5,5611 \mu\text{L}^g}{4 \mu\text{L}^g} \times 100\% \\ &= 97,29\%\end{aligned}$$

Replikasi 6 :

$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{9,4526 \mu\text{L}^g - 5,5866 \mu\text{L}^g}{4 \mu\text{L}^g} \times 100\% \\ &= 96,65\%\end{aligned}$$

Replikasi 7 :

$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{9,4526 \mu\text{L}^g - 5,6246 \mu\text{L}^g}{4 \mu\text{L}^g} \times 100\% \\ &= 95,70\%\end{aligned}$$



Replikasi 8 :

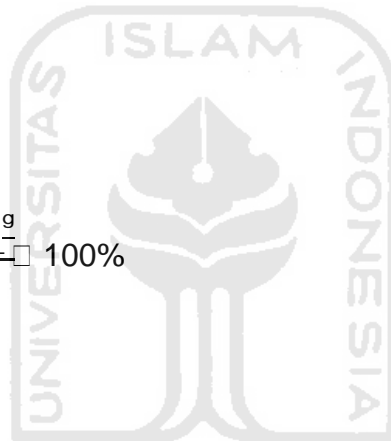
$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{9,4526 \mu\text{L}^g - 5,7058 \mu\text{L}^g}{4 \mu\text{L}^g} \times 100\% \\ &= 93,67\%\end{aligned}$$

Replikasi 9 :

$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{9,4526 \mu\text{L}^g - 5,6840 \mu\text{L}^g}{4 \mu\text{L}^g} \times 100\% \\ &= 94,22\%\end{aligned}$$

Replikasi 10 :

$$\begin{aligned}\%R &= \frac{A-B}{C} \times 100\% \\ &= \frac{9,4526 \mu\text{L}^g - 5,5743 \mu\text{L}^g}{4 \mu\text{L}^g} \times 100\% \\ &= 96,96\%\end{aligned}$$



Lampiran 14 Penentuan Presisi Cd (%RSD)

Penentuan Presisi (%RSD)

$$\begin{aligned}\%RSD &= \frac{SD}{\text{Rata-rata } \epsilon\text{sampel}} \times 100\% \\ &= \frac{0,0057}{0,5596} \times 100\% \\ &= 1,0205 \%\end{aligned}$$

Penentuan CV Horwitz

$$\text{CV Horwitz} = 2^{(1 - 0,5 \log C)}$$

$$= 2^{(1 - (-3,1260))}$$

$$= 17,4607$$

$$2/3 \text{ CV Horwitz} = 2/3 \text{ CV Horwitz}$$

$$= 11,6405$$

