

Validasi Metode Penentuan Residu Pestisida Deltametrin pada Daun Teh

Surani^a, Cahyo Puji Asmoro^b

^aProgram Studi Kimia, Universitas Pendidikan Indonesia Jl. Dr. Setiabudhi No. 229 Bandung 40154

^bProgram Studi Fisika Universitas Pendidikan Indonesia Jl. Dr. Setiabudhi No. 229 Bandung 40154

Corresponding Author : suranihendra@upi.edu

Received: 28th May 2025; Revised: 05th June 2025; Accepted: 12th June 2025;

Available online: 15th June 2025; Published regularly: July 2025

Abstract

The Instrument Chemistry Laboratory is a testing laboratory for lecturers, students, and the public who will apply for ISO 17025 accreditation. In accordance with ISO 17025 requirements, the tests carried out must use a validated analytical method. For this reason, this research aims to validate the analytical methods that will be used for measurements. In this study, a validation method was employed to determine deltamethrin pesticide residues in tea leaves (*Camellia sinensis*) using GC-FID. The validation parameters that were evaluated were precision, accuracy, linearity, LOD, and LOQ tests. The resulting value of the linearity test was $r^2 = 0.9988$, precision test percent RSD = 3.08%, and accuracy test percent recovery = 98.84%. Based on the results of the data analysis, all the test parameters met the acceptance standard requirements. Therefore, the method validation carried out was valid. As for the tea leaf sample, the resulting concentration was 30.98 ppm with a %RSD value of 3.97%.

Key Words : method validation, tea leaves (*Camellia sinensis*), pesticides, deltamethrin, GC – FID

Abstrak

Laboratorium Kimia Instrumen merupakan laboratorium pengujian untuk dosen, mahasiswa dan masyarakat umum yang akan mengajukan akreditasi ISO 17025. Sesuai persyaratan ISO 17025, pengujian yang dilakukan harus menggunakan metode analisa yang sudah tervalidasi, untuk itu penelitian ini bertujuan untuk memvalidasi metode analisa yang akan digunakan untuk pengukuran. Pada penelitian ini telah dilakukan validasi metode untuk penentuan residu pestida deltametrin pada daun teh (*Camellia sinensis*) menggunakan GC-FID. Parameter validasi yang sudah di lakukan yaitu uji presisi, akurasi, linieritas, Lod dan Loq. Untuk uji linieritas dihasilkan nilai $r^2 = 0.9988$, uji presisi % RSD = 3.08%, uji akurasi % recovery = 98.84 %. Dari hasil data analisa tersebut semua parameter uji memenuhi syarat standar keberterimaan sehingga dapat disimpulkan bahwa validasi metode yang dilakukan valid. Untuk sampel daun teh dihasilkan konsentrasi 30.98 ppm dengan nilai %RSD 3.97%.

Kata Kunci : validasi metode, daun teh (*Camellia sinensis*), pestisida, deltametrin, GC – FID

PENDAHULUAN

Laboratorium Kimia Instrumen merupakan laboratorium pengujian yang melayani dosen, mahasiswa dan masyarakat umum yang akan mengajukan akreditasisi ISO 17025. Salah satu pesyaratan ISO 17025 sebagai laboratorium pengujian, analisa yang dilakukan harus menggunakan metode, prosedur dan peralatan yang telah tervalidasi untuk menjamin kesesuaian dan tujuan pengujian. Untuk mendapatkan metode yang telah teruji, salah satunya dengan melakukan validasi metode.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk memvalidasi metode analisa penentuan pestisida deltametrin pada daun teh secara kuantitatif menggunakan instrumen GC-FID, sehingga dihasilkan satu metode yang dapat digunakan pada analisa sampel pestisida deltametrin.

Validasi metode analisis adalah suatu tindakan parameter tertentu, berdasarkan percobaan laboratorium untuk membuktikan bahwa parameter yang digunakan tersebut memenuhi persyaratan dalam penggunaannya (Harmita, H. 2004). Validasi metode adalah proses untuk memastikan prosedur yang digunakan memenuhi standar reliabilitas, akurasi, presisi sesuai tujuan yang diharapkan (Ahuja, S., & Dong, M. (Eds.). 2005). Validasi metode dilakukan untuk menjamin bahwa metode analisis akurat, spesifik, reproduktibel dan tahan pada kisaran analit yang akan dianalisis (Gandjar, I. G., & Rohman, A. (2012).

Metode pengujian yang akan divalidasi pada penelitian ini adalah metode untuk penentuan residu pestisida deltametrin pada daun teh (*Camellia sinensis*) menggunakan instrumen GC-FID. Selama ini pengujian sampel pestisida yang dilakukan menggunakan metode yang dikembangkan oleh laboratorium sendiri akan tetapi belum pernah dilakukan validasi metode. Parameter uji validasi yang akan dilakukan pada penelitian ini adalah presisi, akurasi, linieritas, LOD dan LOQ. Pemilihan parameter yang akan diuji tergantung dari jenis dan metode pengujian yang akan divalidasi (Chan, C. C., Lam, H., Lee, Y. C., & Zhang, X. M. 2004).

Metode kromatografi gas dapat digunakan pada penentuan pestisida secara kuantitatif, Untuk validasi metode ini akan menggunakan GC-FID (Gas Chromatography-Flame Ionized Detector). Beberapa penelitian penentuan residu pestisida delta metrin telah dilakukan akan tetapi menggunakan instrumen GC - ECD. Perbedaan instrumen GC -ECD dan GC- FID terletak pada penggunaan detektornya, untuk GC-ECD detektor yang digunakan *Electron Capture Detector* (ECD) adalah detektor berbasis konsentrasi yang menggunakan radio isotop sebagai sumber radioaktif untuk membombardir gas pembawa untuk menghasilkan ion positif dan elektron bebas. Untuk GC –FID menggunakan detektor *Flame Ionization Detector* (FID) adalah detektor tipe massa destruktif. Prinsip kerja detektor ini menggunakan ionisasi kimia bahan organik dengan adanya nyala hidrogen untuk membentuk aliran ion, yang dideteksi dengan mengukur intensitas aliran ion.

Beberapa penelitian yang telah dilakukan untuk penentuan residu pestisida menggunakan GC anatara lain : Penentuan Residu Pestisida Deltametrin dan Sihlotrin Pada Lada, Menggunakan Metode Quechers dan instrumen GC-ECD (Bayu Refindra Fitriadi dan Ayutia Ciptaningtyas Putri, 2016). Kemudian artikel Penentuan Kandungan Residu Pestisida Dalam Teh Komersial di Indonesia Menggunakan Kromatografi Gas Dengan Detektor Penangkap Elektron (GC-ECD) ditulis oleh Retno Yusiasih, Andreas, Dyah Setyarini dan Susanto Ridwan, 2014. Artikel selanjutnya berjudul “Deteksi Pestisida Deltamethrin pada daun teh dengan variasi semprot (3x dan 6x) menggunakan spektroskopi raman” (Saputra, A.B, Kurniah, Risma, A. N. Hidayah, 2020).

Pada Penelitian ini yang membedakan dengan penelitian sebelumnya adalah detektor yang digunakan pada instrumen GC. Penelitian sebelumnya menggunakan GC -ECD sedangkan pada penelitian ini menggunakan GC-FID. Sehingga tujuan dari penelitian ini untuk memvalidasi metode penentuan residu pestisida deltametrin pada daun teh menggunakan instrumen GC-FID.

Teh dengan nama ilmiah *Camellia sinensis* berasal dari dua kata yaitu *Camellia* diambil dari nama Rev. Georg Kamel SJ (1661-1706), seorang imam Yesuit kelahiran Republik Cekoyang menjadi seorang botanis terkenal dan seorang misionaris di Filipina. Meskipun Kamel tidak menemukan atau memberi nama tanaman ini tetapi Carl von Linnaeus, pencipta sistem taksonomi memilih nama Kamel untuk genus tanaman ini sebagai penghormatan terhadap kontribusinya dalam ilmu pengetahuan. Sedangkan, *sinensis* berarti “dari Cina atau Chinese” dalam bahasa Latin, mengacu pada asal dari tanaman ini yaitu dari Asia Timur wilayah perbatasan utara Burma dan barat daya Cina, Sub benua India, dan Asia Tenggara (Yamamoto, T.,1997). Tetapi saat ini tanaman teh banyak dibudidayakan di seluruh dunia khususnya di daerah tropis dan subtropis yang mempunyai paparan sinar matahari yang cukup dan curah hujan sepanjang tahun (Siswoputranto, P. S. 1978)

Parameter uji validasi yang akan dilakukan pada penelitian ini adalah :

1. Uji presisi

Presisi diukur sebagai koefisien variasi atau deviasi standar relative dari hasil analisis standar (Riyanto, P. D. 2014). Ketertiruan mempresentasikan presisi hasil yang dapat dilakukan pada tempat percobaan yang lain dengan tujuan untuk memverifikasi bahwa metode akan menghasilkan hasil yang sama pada fasilitas tempat yang berbeda (Yuwono, M., & Indrayanto, G. (2005). Penentuan presisi dilakukan dengan cara analisis secara berulang pada kondisi optimum dengan ditunjukkan nilai SDR (%) yang dapat diterima apabila mempunyai nilai lebih kecil dari Koefisien Variansi yang diformulasikan oleh Horwitz (CV_{Horwitz}).

Presisi dapat diukur sebagai simpangan baku atau simpangan baku relatif (Gandjar, I. G., & Rohman, A. (2012). Nilai standar deviasi (SD) dapat ditentukan berdasarkan rumus:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (xi - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

keterangan:

SD : Standar deviasi
 xi : Nilai tengah
 $\bar{x}$: Nilai rata-rata
 N : Banyak data

Dari nilai standar deviasi, dapat ditentukan nilai koefisien variasi (KV) atau standar deviasi relatif (RSD) dengan rumus:

$$CV = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\%$$

keterangan:

RSD: Standar deviasi relatif

SD : Standar deviasi

$\bar{x}$: Nilai rata-rata

Nilai %RSD atau %CV menunjukkan tingkat presisi atau sebaran data suatu analisis namun tidak menjamin akurasi karena meskipun suatu data memiliki nilai presisi kurang baik tetapi akurasinya baik, maka hasilnya masih dapat diterima (Handayani dkk., 2018a). Parameter presisi yang baik dan dapat diterima ialah nilai $RSD \leq 20\%$ (SANTE/11312/2021).

2. Uji akurasi

Uji akurasi adalah ukuran yang menunjukan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya. Akurasi dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan. Nilai *recovery* dapat dinyatakan sebagai rasio antara hasil yang diperoleh dengan hasil yang sebenarnya dengan batasan nilai *recovery* tidak boleh lebih dari 5%. Dalam penentuan nilai akurasi (Trisnawati, N. N., Ayu, G., Sri, K., Dewi, dkk 2021). dapat digunakan rumus sebagai berikut :

$$\% \text{ Perolehan kembali (recovery)} = \frac{\text{kadar terukur}}{\text{kadar sebenarnya}} \times 100\%$$

Suatu metode dikatakan valid jika nilai % *recovery* dari suatu analit berada pada rentang 70-120% (SANTE/11312/2021).

3. Uji linieritas

Uji linieritas adalah kemampuan suatu metode analisis untuk memperoleh hasil pengujian yang sesuai dengan konsentrasi analit yang terdapat pada sampel pada kisaran konsentrasi tertentu. Kurva kalibrasi dihasilkan dari larutan standart yang telah diketahui konsentrasinya (Ermer, J., & Nethercote, P. W. 2014). . Linearitas dapat dilihat melalui kurva kalibrasi yang menunjukkan hubungan antara respon dengan konsentrasi analit pada beberapa seri larutan standar.

Dari kurva kalibrasi akan ditemukan regresi linearnya yang berupa persamaan $y=bx+a$, dimana x adalah konsentrasi, y adalah respon, a adalah intersep, dan b adalah *slope*. Tujuan dari pembuatan regresi linear adalah untuk menentukan estimasi terbaik untuk *slope* dan intersep y sehingga akan mengurangi residual error, yaitu perbedaan nilai hasil percobaan dengan nilai yang diprediksi melalui persamaan regresi linear. Sebagai parameter adanya hubungan linear digunakan koefisien korelasi pada analisis regresi linear. Hubungan linear yang ideal dicapai jika nilai b adalah 0 dan koefisien korelasi berada pada rentang $0,995 \leq r \leq 1$. Jika nilai koefisien korelasi masuk ke dalam rentang tersebut, dapat dinyatakan bahwa uji linearitas menghasilkan korelasi yang linear (Harmita, H. 2004).

4. Lod dan Loq

Limit deteksi (LOD) didefinisikan sebagai konsentrasi analit terendah yang masih dapat dideteksi meskipun tidak selalu dapat dikuantifikasi. Sedangkan batas kuantifikasi didefinisikan sebagai konsentrasi analit terendah dalam sampel yang dapat ditentukan dengan presisi dan akurasi pada kondisi analisis yang digunakan. Limit kuantitas merupakan parameter pengujian kuantitatif untuk konsentrasi analit yang rendah dalam matriks yang kompleks dan digunakan untuk menentukan adanya pengotor atau degradasi produk. Limit deteksi dan limit kuantitasi dihitung dari rerata kemiringan garis dan simpangan baku intersep kurva standar yang diperoleh ICH, I. (2005, November). *Limit of Detection* (LOD) menunjukkan jumlah terendah analit dalam sampel yang dapat dideteksi, namun tidak perlu diukur sesuai dengan nilai sebenarnya. LOD menggambarkan konsentrasi analit terkecil dalam sampel yang masih dapat diukur. Sementara *Limit of Quantitation* (LOQ) merupakan jumlah analit terkecil dalam sampel yang dapat ditentukan secara kuantitatif pada tingkat ketelitian dan ketepatan yang baik. Penentuan nilai LoD dan LoQ dapat menggunakan rumus:

$$\frac{3,3 \times S_{y_x}}{b} \times 100\%$$

$$LoQ = \frac{10 \times S_{y_x}}{b} \times 100\%$$

keterangan:

LoD : *Limit of Detection* (batas deteksi)

LoQ : *Limit of Quantitation* (batas kuantifikasi)

S_{y_x} : Standar error estimasi

b : *Slope*

Kriteria penerimaan nilai LOD dan LOQ masing-masing rasio S/N >3 atau 2:1 dan 10:1 tetapi tidak spesifik ditentukan (Bhardwaj dkk., 2020). Menurut SANTE/11312/2021, nilai LOQ harus lebih besar dari batas maksimum residu (BMR) untuk memastikan kadar pestisida sipermetrin dalam sampel terkuantifikasi dengan baik.

BAHAN DAN METODE

Penelitian ini dilakukan selama kurang lebih enam bulan, dimulai dari bulan Juni hingga Agustus 2024 dan dilaksanakan di prodi kimia FPMIPA UPI, tepatnya dilaboratorium Riset Kimia Makanan untuk melakukan tahapan penyiapan larutan standar kalibrasi, dan ekstraksi dan dilaboratorium Kimia Instrumen untuk melakukan analisa kualitatif menggunakan instrument GCMS 2010 Ultra Shimadzu, kolom kapiler DB-5 MS dan gas helium sedangkan untuk analisa kuantitatif menggunakan GC-FID 2010 dari Shimadzu dengan sistem injeksi auto sampler AOC-201, kolom kapiler DB-5 dan gas yang digunakan ada tiga jenis yaitu hidrogen yang berfungsi sebagai gas pembawa, sedangkan nitrogen dan oksigen berfungsi sebagai bahan bakar sample.

Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu alat-alat gelas, mikropipet (100-1000 μ L (Eppendorf); 1000-5000 μ L (Dragon Lab)), neraca analitik (Metler Toledo ME204), *chopper*, sentrifus (Kokusan Japan H-103n), *vortex* (Scilogex MX-S). Sementara instrumentasi yang digunakan untuk analisis kualitatif menggunakan instrument GCMS 2010 Ultra dari Shimadzu sedangkan untuk analisa kuantitatif residu pestisida deltametrin pada ekstrak seduhan teh menggunakan kromatografi gas dengan detektor *flame ionization* (GC-FID Shimadzu 2010) dengan *autoinjector* AOC-20i.

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi sampel daun teh yang diperoleh dari Pusat Penelitian Teh dan Kina Gambung, larutan standar pestisida deltametrin dalam pelarut aseton pro analisis 1320 ppm (kemurnian 98,9% = 1305,48 ppm) yang diperoleh dari Laboratorium Kimia Agro UPTD Balai Perlindungan Tanaman Pangan dan Hortikultura Provinsi Jawa Barat, aseton pro analisis.

Tahapan Pengujian

Pembuatan Kurva Kalibrasi

Larutan standar dibuat dengan mengencerkan larutan stok pestisida deltametrin 1320 ppm dalam pelarut aseton pro analisis menjadi 200 ppm. Larutan standar disimpan dalam botol reagen kaca, dalam keadaan gelap atau terlindung dari paparan sinar dan dalam kondisi pendinginan atau pembekuan untuk menghindari penguapan pelarut. Kurva standar dibuat dengan menginjeksi deret larutan standar pestisida. Deret larutan standar dibuat dengan mengencerkan larutan stok pestisida deltametrin 200 ppm dalam pelarut aseton pro analisis menjadi 10, 30, 60, 90, dan 120 ppm. Larutan standar disimpan dalam botol vial 1,5 ml, dalam keadaan gelap atau terlindung dari paparan sinar dan dalam kondisi suhu lemari pembekuan untuk menghindari penguapan pelarut sebelum diinjeksikan untuk analisis kurva standar menggunakan GC-FID.

Preparasi Sampel Seduhan Teh

Penyiapan sampel seduhan teh dilakukan melalui beberapa tahapan. Preparasi dimulai dari menghaluskan sejumlah kecil masing-masing sampel daun teh dengan *chopper*. Setelah dihaluskan, daun teh diayak dengan saringan 80 mesh. Daun teh halus yang telah kembali bersuhu ruangan kemudian ditimbang masing-masing sebanyak 0,5 gram untuk selanjutnya diseduh dengan 150 mL air panas (92°C). Seduhan teh didiamkan hingga suhu ruang, kemudian disaring dengan kertas saring Whatman No. 42. Filtrat seduhan teh kemudian disentrifugasi selama 10 menit pada kecepatan 4000 rpm untuk memastikan tidak ada lagi residu ampas daun teh yang tersisa dalam larutan sampel.

Analisis Kualitatif dengan Kromatografi Gas Detektor Mass Spectrometer (GC-MS)

Analisa kualitatif menggunakan instrument GCMS sangat diperlukan untuk memastikan bahwa standar yang digunakan sesuai dengan yang diperlukan. Dari analisa kualitatif ini akan dihasilkan data analisa dalam bentuk kromatogram yang berisikan data waktu retensi, luas area, tinggi area dan data kemiripan senyawa yang dibandingkan dengan library yang ada di GCMS. Dari data library ini akan dihasilkan nama dan berat molekul senyawa yang ada dalam larutan standar. Untuk analisa kualitatif ini hanya dilakukan satu kali pengukuran dengan menyuntikan larutan standar ke instrument GCMS.

Uji parameter untuk validasi metode secara Kuantitatif dengan Kromatografi Gas Detektor Ionisasi Nyala (GC-FID))

Ekstrak residu pestisida deltametrin dalam sampel dianalisis secara kuantitatif untuk mengetahui kadarnya menggunakan instrumentasi kromatografi gas (Shimadzu 2010) yang dikombinasikan dengan detektor FID. Uji validasi dilakukan dengan cara membuat 6 buah larutan standar deltametrin dengan konsentrasi 0,10,30,60,90 dan 120 ppm, kemudian Uji dengan GC-FID menggunakan kondisi optimum

dengan cara injeksikan larutan standar tersebut sebanyak 1 mikro ke gerbang injector, tunggu hingga analisa selesai dan dihasilkan kromatogram. Ulangi langkah ini sebanyak tiga kali atau triplo. Lakukan hal yang sama untuk pengujian sampel.

HASIL DAN PEMBAHASAN

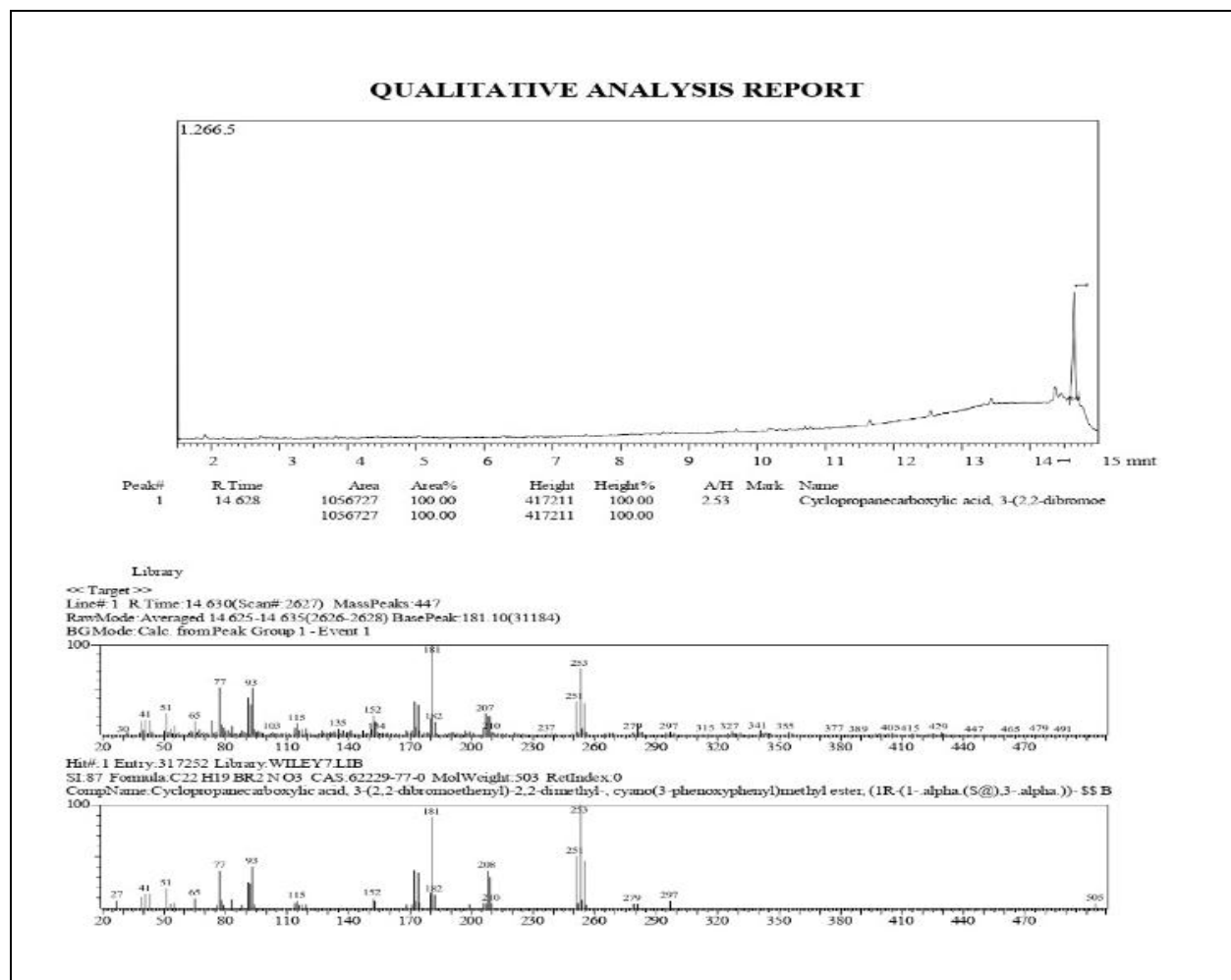
Optimasi Kondisi menggunakan Instrumen GCMS

Untuk optimasi metode, digunakan metode analisa yang sudah ada kemudian dimodifikasi berdasarkan jurnal yang lain. Setelah dilakukan modifikasi dengan mengatur suhu oven, suhu inlet, kecepatan aliran gas dan mode injeksi dihasilkan metode optimum sebagai berikut:

Tabel 1. Parameter metode analisa GCMS

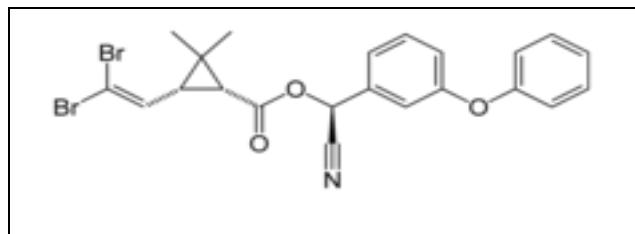
Injektor	
Mode Injeksi	Split
Suhu Injeksi	280°C
Gas Pembawa	Helium
Aliran Total	21.5 mL/menit
Aliran Kolom	1.77 mL/menit
Kecepatan Linier	50.9 cm/detik
Aliran Pembersihan	2.0 mL/menit
Rasio Split	10
Kolom	
Suhu Inisiasi	170°C
Total Waktu Retensi	15.73 menit
Suhu terprogram	170°C <i>hold</i> 0 menit; 310°C (11°C/menit, <i>hold</i> 2 menit)
Ketebalan Film	0,25 µm
Panjang Kolom	30.0 m
Diameter Dalam	0.25 mm ID
Suhu Maksimal Kolom	325°C
Detektor	
Suhu detector	310°C
Ion source	230°C
Solvent Cut	1.5 menit
Detector Gain	0.80 kV
Star m/z	30.00
End m/z	500.00

Setelah dilakukan analisa dihasilkan data kromatogram seperti yang terlihat pada gambar dibawah ini.



Gambar 1. Hasil analisa standar deltametrin

Dari gambar hasil analisa tersebut dapat dilihat pada kromatogramnya, dihasilkan satu puncak dengan nilai SI (Similarity Index) sebesar 87% . Similarity Index adalah nilai yang digunakan untuk membandingkan senyawa yang ada pada sampel dengan senyawa yang ada pada data base instrumen GC-MS. Semakin tinggi nilai SI, maka senyawa tersebut makin mirip dengan senyawa yang ada pada sampel. Kemudian data lain yang dihasilkan dari analisa tersebut adalah waktu retensi pada 14,628 menit, luas area sebesar 1.056.727, berat molekul dari senyawa tersebut sebesar 503 dan nama senyawanya adalah Cyclopropanecarboxylic acid, 3-(2,2 dibromoethenyl) 2,2 dimethyl) atau lebih dikenal dengan nama dagangnya yaitu deltametrin. Rumus kimia dari deltametrin adalah C₂₂H₁₉ Br₂NO₃.



Gambar 2. Deltametrin

Optimasi Kondisi menggunakan Instrumen GCFID

Setelah dipastikan larutan standar yang digunakan adalah deltametrin, maka langkah selanjutnya adalah analisa kuantitatif menggunakan GC-FID. Sebelum analisa dilakukan harus dipastikan metode yang digunakan sudah optimum. Untuk itu dilakukan optimasi metode dengan menggunakan metode yang biasa digunakan, tetapi hasilnya tidak sesuai dengan yang diharapkan sehingga dilakukan modifikasi dari jurnal yang ada. Setelah dilakukan modifikasi dan optimasi dihasilkan metode dengan parameter seperti terlihat pada tabel. 3

Tabel 2. Parameter metode analisa GC-FID

Injektor	
Mode Injeksi	Split
Suhu Injeksi	280°C
Gas Pembawa	N ₂
Aliran Total	11.0 mL/menit
Aliran Kolom	1.50 mL/menit
Kecepatan Linier	40.3 cm/detik
Aliran Pembersihan	2.0 mL/menit
Rasio Split	5.0
Kolom	
Suhu Inisiasi	170°C
Total Waktu Retensi	15.73 menit
Suhu	170°C <i>hold</i> 0 menit; 310°C (11°C/menit, <i>hold</i> 3 menit)
Nama Kolom	DB-5
Ketebalan Film	0,25 µm
Panjang Kolom	30.0 m
Diameter Dalam	0.25 mm ID
Suhu Maksimal Kolom	325°C
Detektor	
Suhu	310°C
Penerimaan Sinyal	Yes
Kecepatan Sampling	40 m/detik
Waktu Berhenti	15.73 min
Gas <i>Makeup</i>	N ₂
Aliran <i>Makeup</i>	30.0 mL/min
Aliran H ₂	40.0 mL/min
Aliran Udara	400.0 mL/min

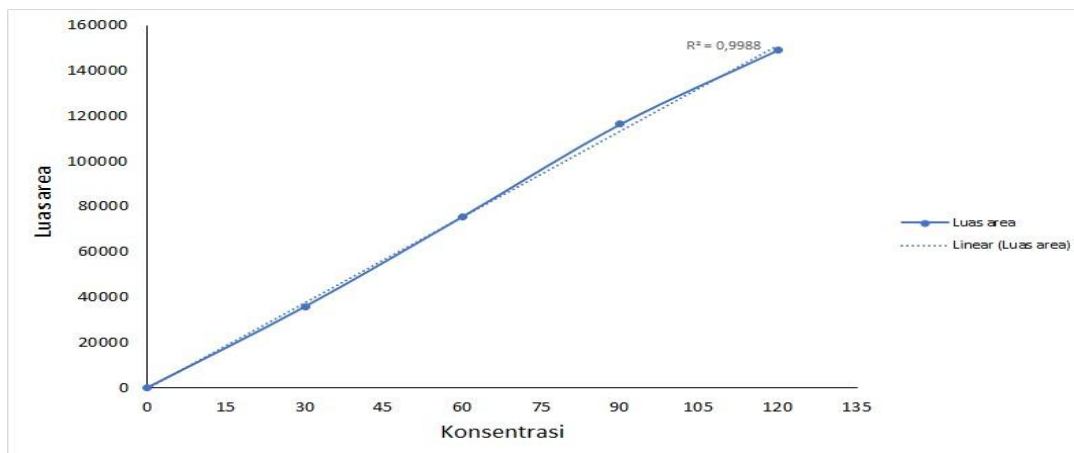
Pada optimasi metode ini, ada beberapa hal yang harus diperhatikan antara lain pemilihan mode injeksi split atau splitless. Perbedaan antara split dan splitless adalah jika, menggunakan mode split maka tidak semua sample masuk ke dalam kolom, jadi tergantung pada perbandingan ratio splitnya jika perbandingan split ratio nya 1: 10 ini artinya sampel yang masuk kedalam kolom sebesar 0,1 sedangkan jika perbandingan 1: 100 maka sampel yang masuk kedalam kolom 0.01. Semakin sedikit sample masuk kedalam kolom semakin baik dan semakin awet kolom yang digunakan. Selain mode injeksi hal yang harus diperhatikan juga adalah pengaturan penggunaan gas, untuk GC-FID ini gas yang digunakan ada 3 jenis Nitrogen, Oksigen dan Hidrogen. Setiap jenis gas mempunyai fungsi yang berbeda-beda. Hidrogen dan Oksigen berfungsi untuk membantu proses terjadinya pembakaran sampel dengan perbandingan H₂ dan O₂ yang optimum adalah 1: 10, sedangkan gas nitrogen berfungsi sebagai gas pembawa dimana gas nitrogen akan membawa sampel mengalir menuju kolom.

Uji Linieritas

Linieritas dapat dilihat melalui kurva kalibrasi yang menunjukkan hubungan antara luas area dengan konsentrasi. Dari kurva kalibrasi ini kemudian akan ditemukan regresi linearnya yang berupa persamaan $y=bx+a$, dimana x adalah konsentrasi, y adalah luas area, a adalah intersep y yang sebenarnya dan b adalah slope yang sebenarnya. Tujuan dari dibuatnya regresi ini adalah untuk menentukan estimasi terbaik untuk slope dan intersep y sehingga akan mengurangi *residual error*, yaitu perbedaan nilai hasil percobaan dengan nilai yang diprediksi melalui persamaan regresi linear Harvey, D 2000.

Tabel 3. Data Kurva Kalibrasi

Konsentrasi	Luas area
0	0
30	35.798,5
60	75.577,0
90	116.378,5
120	149.105,5



Gambar 3. Kurva kalibrasi standar Deltametrin

Dari kurva kalibrasi ini kemudian akan ditemukan regresi linearnya yang berupa persamaan $y=bx+a$, dimana x adalah konsentrasi, y adalah luas area, a adalah intersep y yang sebenarnya dan b adalah slope yang sebenarnya. Tujuan dari dibuatnya regresi ini adalah untuk menentukan estimasi terbaik untuk slope dan intersep y sehingga akan mengurangi *residual error*, yaitu perbedaan nilai hasil percobaan dengan nilai yang diprediksi melalui persamaan regresi linear. Sebagai parameter adanya hubungan linear digunakan koefisien korelasi r pada analisis regresi linear. Hubungan linear yang ideal dicapai jika nilai b adalah 0 dan r adalah +1 atau -1 tergantung arah garis (Harvey, D 2000). .

Pada penelitian ini dihasilkan persamaan regresi linier $y=1262.6x - 386,2$ dan nilai koefisien korelasi (r^2) = 0,9988 (Gambar 4). Menurut ICH (*International Conference of Harmonisation*) telah ditetapkan nilai r^2 yang memenuhi syarat yaitu 0,9970,

Uji Presisi

Uji presisi pada penelitian ini termasuk kategori keterulangan karena pengujiannya dilakukan pada laboratorium yang sama oleh satu orang serta menggunakan peralatan dan dilakukan pada hari yang sama. Uji presisi ditentukan dengan menginjektikan 1,0 μ L larutan standar sebanyak tiga kali atau triplo. Pada

uji presisi ini luas area yang dihasilkan pada setiap konsentrasi akan dihitung konsentrasi yang sebenarnya dengan cara memasukkan nilai luas area ke persamaan regresi linier $y=1262.6x - 386,2$, kemudian nilai konsentrasi yang dihasilkan dihitung konsentrasi rata ratanya, karena setiap konsentrasi dilakukan triplo.

Tabel 4. Data analisa uji presisi

Konsentrasi	Sample	Luas Area	Konsentrasi	Rata-Rata Konsentrasi	% Rsd
30	1	36502	29,23003	29,13917063	3,36
	2	35095	28,11513		
	3	37565	30,07235		
60	1	80909	64,41783	62,74244585	2,74
	2	78905	62,82987		
	3	76570	60,97964		
90	1	119587	95,06601	92,04117802	2,90
	2	113170	89,98122		
	3	114552	91,07631		
120	1	158735	126,0866	121,4273376	3,33
	2	149476	118,7498		
	3	150354	119,4456		
				Rerata % Rsd	30.8
Sample	1	38144	30.53114	30.98069202	3.9739
	2	40469	32.37345		
	3	45215	30.03748		

Parameter presisi yang baik dan dapat diterima ialah nilai $RSD \leq 20\%$ (SANTE/11312/2021). Pada penelitian ini dihasilkan nilai % RSD = 3.08 % yang artinya uji presisi yang telah dilakukan memenuhi syarat keberterimaan

Uji Akurasi

Akurasi diukur sebagai banyaknya analit yang diperoleh kembali pada suatu pengukuran, % recovery dapat dihitung dengan rumus :

$$\% recovery = \frac{C_A}{C_T} \times 100\%$$

Dimana C_A menunjukkan konsentrasi sampel mula-mula dan C_T menunjukkan konsentrasi analit yang terdeteksi di alat.

Tabel 5 . Data analisa uji akurasi

Konsentrasi	Sample	Luas Area	Konsentrasi	Rata-Rata Konsentrasi	% Recovery
30	1	36502	29,23003	29,13917063	102,63
	2	35095	28,11513		106,70
	3	37565	30,07235		99,759
60	1	80909	64,41783	62,74244585	93,14

	2	78905	62,82987		95,49
	3	76570	60,97964		98,39
90	1	119587	95,06601	92,04117802	94,67
	2	113170	89,98122		100,02
	3	114552	91,07631		98,81
120	1	158735	126,0866	121,4273376	95,17
	2	149476	118,7498		101,05
	3	150354	119,4456		100,46
				Rerata	98.84 %

Suatu metode dikatakan valid jika nilai % *recovery* dari suatu analit berada pada rentang 70-120% (SANTE/11312/2021). Pada penelitian ini dihasilkan % *recovery* sebesar 98,84% yang artinya % *recovery* yang dihasilkan memenuhi syarat keberterimaan

LoD dan LoQ

Tabel. 6 Data LoD dan LoQ

Konsentrasi (x)	Luas Area (y)	y'	y-y'	(y-y') ²
0	0	5316,4	-5316,4	28264108,96
30	103519	98916,4	4602,6	21183926,76
60	195338	192516,4	2821,6	7961426,56
90	287934	286116,4	1817,6	3303669,76
120	375794	379716,4	-3922,4	15385221,76
Total				76098353,8
Jumlah Data (n)	5			
n-2	3			
SD	5036,478724			
LOD	4,842768003			
LOQ	16,14256001			

Validasi berikutnya adalah penentuan *limit of detection* (LoD) dan *limit of quantitation* (LoQ). LoD merupakan jumlah terendah analit dalam sampel yang dapat dideteksi, sedangkan LoQ merupakan jumlah terkecil analit dalam sampel yang masih dapat diukur secara kuantitatif dengan presisi dan akurasi yang sesuai. Nilai LoD didapatkan sebesar 4,84 sedangkan Loq 16,14. Kriteria keberterimaan nilai LoD dan LoQ menurut SANTE/11312/2021 nilai LoD harus lebih besar dari batas maksimum residu.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa hasil validasi metode analisis pada penentuan residu pestisida pada daun teh menggunakan instrumen GC-FID memenuhi persyaratan parameter validasi SANTE/11312/2021. Parameter uji validasi meliputi uji linearitas dengan nilai $r^2 = 0.9988$, uji presisi dengan nilai % RSD = 3,08 %, uji akurasi dengan nilai % *recovery* = 98.84 %

, untuk nilai LoD = 4.84 dan nilai LoQ = 16,14 sehingga metode ini dianggap valid dan dapat digunakan dalam penentuan kadar pestisida deltametrin pada seduhan teh. Untuk pengukuran sampel daun teh dihasilkan konsentrasi sebesar 30.98 ppm

UCAPAN TERIMA KASIH

Pada penulisan artikel ini saya ingin mengucapkan terimakasih kepada Rektor Universitas Pendidikan Indonesia yang telah memberikan kepercayaan berupa hibah dana penelitian pada anggaran tahunan penugasan Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Pendidikan Indonesia tahun anggaran 2024 dengan nomor kontrak 5562/UN40.A4/PT.01.03/2024.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahuja, S., & Dong, M. (Eds.). (2005). *Handbook of pharmaceutical analysis by HPLC*. Elsevier
- Bhardwaj, H., Kumar Goyal, R., Agarwal, D., K, G. R., & Gandhi, M. (2020). Method Development and Validation for Simultaneous Estimation of Pharmaceutical Dosage Form by HPLC. *Asian Journal of Pharmaceutical Research and Development*, 8(4), 0–00. <http://ajprd.com>
- Chan, C. C., Lam, H., Lee, Y. C., & Zhang, X. M. (Eds.). (2004). *Analytical method validation and instrument performance verification* (Vol. 18). Hoboken: John Wiley & Sons.
- Ermer, J., & Nethercote, P. W. (Eds.). (2014). *Method validation in pharmaceutical analysis: A guide to best practice*. John Wiley & Sons.
- Fitriadi, Bayu Refindra., dan Putri, Ayutia Ciptaningtyas. (2016). Metode-metode Pengurangan Residu Pestisida Pada Hasil Pertanian. *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*, Vol. 11, No. 2 : 61-71. ISSN : 2356-1661.
- Gandjar, I. G., & Rohman, A. (2012). Kimia Farmasi Analisis, Pustaka Pelajar. *Yogyakarta*, hal, 252-256.
- Harmita, H. (2004). Petunjuk pelaksanaan validasi metode dan Cara Perhitungannya. *Majalah Ilmu Kefarmasian*, 1(3), 1.
- Harvey, D. (2000). *Modern analytical chemistry*. McGraw Hill.
- ICH, I. (2005, November). Q2 (R1): Validation of analytical procedures: text and methodology. In *International conference on harmonization*, Geneva (Vol. 2005).
- Vani, E. P., Darmawati, A., & Moechtar, J. (2012). *Validasi Metode Penetapan Kadar Deltametrin dalam Kubis (Brassica oleracea var. capitata) Menggunakan Kromatografi Gas dengan Detektor Ionisasi Nyala* (Doctoral dissertation, Universitas Airlangga).
- Riyanto, P. D. (2014). Validasi & Verifikasi Metode Uji Sesuai dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian dan Kalibrasi.
- Retno Yusiasih, Andreas, Dyah Styarini dan Y. Susanto Ridwan (2014) Penentuan Kandungan Residu Pestisida dalam Teh Komersial di Indonesia Menggunakan Kromatografi Gas. *Jurnal Standarisasi BSN*, ISSN: 1411-0822 E-ISSN 2337-5833
- Saputra, A.B, Kurniah, Risma, A. N. Hidayah, (2020). Deteksi Pestisida Deltamethrin pada daun teh dengan variasi semprot (3x dan 6x) menggunakan spektroskopi raman Saputra. *Jurnal kultivasi* ISSN 1412-4718: eISSN 2581-138X
- Siswoputranto, P. S. (1978). Perkembangan teh, kopi, coklat internasional; perkembangan produksi, perdagangan internasional, peraturan eksporimpor dan prospeknya.
- Trisnawati, N. N., Ayu, G., Sri, K., Dewi, P., Primantari, P., Suari, V., ... & Krismayanti, A. (2021). Validasi Metode Uji Merkuri Menggunakan Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry (ICPE) 9000. *Cakra Kimia (Indonesian E-Journal of Applied Chemistry)*. 9 (1): 24-28.
- Wisudyaningsih, B. (2015). Studi preformulasi: validasi metode spektrofotometri ofloksasin dalam larutan dapar fosfat. *Stomatognatic-Jurnal Kedokteran Gigi*, 9(2), 77-81
- Yamamoto, T. (1997). *Chemistry and applications of green tea*. CRC Press, Florida, USA.