

PENGEMBANGAN SATU TEKNIK PEMEKATAN FASA PEPEJAL BAGI ANALISIS LOGAM BERAT DALAM AIR MINUM

Md. Pauzi Abdullah, Rizana Yusof dan M.B. Zakaria*

Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan, Fakulti Sains dan Teknologi, 43600 UKM
Bangi, Selangor Darul Ehsan.

*Tel.: 03-89215447; Faks.: 03-89215410; E-mail: mpauzi@pkrisc.cc.ukm.my

Abstrak. Satu teknik pemekatan berasaskan pengekstrakan fasa pepejal dan pengesanan akhir dengan spektrometri pancaran plasma gandingan aruhan (ICP-OES) telah dikembangkan bagi penentuan logam plumbum, kadmium, kuprum, nikel dan mangan dalam air minum. Tiga jenis penjerap yang berbeza telah dinilai dengan membandingkan keupayaan masing-masing dalam pemekatan. Penjerap yang dinilai termasuklah resin penukar ion komersial polistirena divinilbenzena dengan sepasang kumpulan berfungsi asid iminodiasetik (Chelex 100), ammonium pirolidin ditiokarbamat (APDC) yang dilapiskan pada penjerap polimer Amberlite XAD-4 dan 4-(2-piridilazo)-resorsinol (PAR) yang dikelatkan pada penjerap C₁₈-silika gel. Setiap kaedah pemekatan dioptimumkan dari segi pH sampel, isipadu pengelusi dan kadar alir pengelusan. Manakala parameter yang dikaji meliputi pemulihan semula, kecekapan pengekstrakan, kejituan, kepresisan, had pengesanan kaedah, had kuantitatif dan kebolegunaan semula penjerap. Hasil kajian mendapati bahawa kaedah pemekatan dengan Chelex 100 adalah paling baik untuk menganalisis semua ion logam yang dikaji berbanding dua sistem penjerap yang lain dengan pemulihan semula 85-118% pada julat kepekatan 10 hingga 400 µg/l. Penjerap C₁₈-silika gel didapati peka terhadap pH dan pada pH 7 mempunyai pemulihan semula sekitar 65-83%. Penjerap berasaskan Amberlite XAD-4 pula hanya dapat menjerap unsur Pb sahaja dengan kadar 83% tetapi gagal mengeluskannya keluar. Penjerap ini didapati tidak menjerap logam lain yang dikaji.

Abstract. A solid phase preconcentration technique with the final analysis using ICP-OES was developed for the analysis of lead, cadmium, copper, nickel and manganese in drinking water. Three different adsorbents namely commercial Chelex 100 (i.e. the polystyrene-divinylbenzene with imidodiacetic acid functional group), Amberlite XAD-4 resin coated with ammonium pyrolidine dithiocarbamate (APDC) and the C₁₈-silica gel chelated with 4-(2-pyridilazo)-resorcinol (PAR) were evaluated for this purpose. For each adsorbent, adsorption study was carried out at optimized conditions in terms of sample solution pH, volume of elution and the flow rate. The parameters investigated include recovery, extraction efficiency, accuracy, precision, method detection limit, limit of quantitation, adsorption capacity and the reuse potential of the adsorbent. Result shows that the Chelex 100, with the recovery ranged from 85-118%, is the best adsorbent for the analysis of Pb, Cd, Cu, Ni and Mn at the metals concentration ranges of 10 to 400 µg/l. In contrast, the C₁₈-silica gel is only found to be suitable at pH 7 but only with the recovery of 65 to 83%. The adsorbent based on XAD-4 seemed to selectively adsorbed Pb as much as 83% but not other metals studied.

Key words: Metals in drinking water, Chelex 100, C₁₈-Silica gel-APDC, XAD-4.

Pendahuluan

Kepekatan logam berat yang terlalu rendah dalam air minum memerlukan kaedah yang sangat sensitif seperti ICP-OES, ICP-MS dan NAA untuk membolehkan pengesanan. Walau bagaimanapun, teknik pemekatan biasanya perlu dilakukan terlebih dahulu sebelum pengesanan dilakukan bagi tujuan meningkatkan kepekatan logam dan menyingkirkan unsur pengganggu dalam sampel. Bagi tujuan ini pelbagai kaedah pemekatan boleh digunakan termasuklah penukaran ion, penjerapan, pemendakan dan pengekstrakan cecair-cecair [1]. Kaedah pemekatan cecair-cecair biasanya mengalami kontaminasi dengan reagen yang banyak [2], keselektifan rendah, memerlukan isipadu sampel yang besar, lambat mencapai keseimbangan serta membentuk emulsi [3]. Manakala pengewapan pula mengalami kontaminasi zarah dari udara [2]. Berbanding kaedah-kaedah yang lain, pemekatan berasaskan fasa pepejal mempunyai kelebihan dari segi keselektifan yang baik, mempunyai faktor pemekatan, tenaga pengikatan dan kestabilan mekanikal, mudah digunakan semula dan menghasilkan kebolehulangan yang baik dari segi penjerapan [3]. Antara penjerap yang pernah digunakan dalam pemekatan ini adalah resin pengkelat seperti Muromac A1

[4], Metpac CC-1 [5] dan Chelex 100 [6]. Bagi resin yang tiada pengkelat, biasanya ia akan dikelatkan terlebih dahulu dengan agen pengkelat seperti pengkelatan C_{18} pada APDC [7], C_{18} -silika gel dengan 8-kuinolinol [8], Amberlite XAD-4 dengan PAR [9] dan lain-lain. Sungguh pun teknik-teknik pemekatan ini mempunyai potensi tetapi tiada kajian validasi kaedah yang pernah dilaporkan.

Dalam kajian ini, keupayaan dan kebolegunaan teknik pemekatan logam berat berasaskan kepada tiga jenis penjerap yang berbeza iaitu resin pengkelat yang mempunyai kumpulan berfungsi asid iminodiasetik (IDA) dalam matriks stirena-divinilbenzena iaitu Chelex 100 [10], penjerap polimer Amberlite XAD-4 yang dikomplekskan dengan Ammonium pirolidin ditiokarbamat (APDC) dan penjerap C_{18} -silika gel yang dikelatkan dengan 4-(2-piridilazo)-resorsinol (PAR) dinilai bagi penentuan lima unsur logam berat Pb, Cd, Cu, Ni dan Mn dengan ICP-OES. Kaedah terbaik akan dipilih dan divalidasi bagi tujuan penentuan logam-logam surih dalam air minum.

Bahan Dan Kaedah

Instrumen

Penentuan logam dilakukan dengan menggunakan alatan ICP-OES Optima 4300V Perkin Elmer dengan menggunakan panjang gelombang optimum iaitu Pb 220.353, Cd 228.802, Cu 327.393, Ni 231.604 dan Mn 257.610nm.

Bahan dan reagen

Penjerap yang digunakan dalam kajian ini adalah Chelex 100, 50-100 mesh (Sigma), Amberlite XAD-4 (Merck) dan C_{18} -silika gel (Aldrich). Dua jenis agen pengkelat yang digunakan adalah 4-(2-piridilazo)-resorsinol (PAR) (Fluka AG) dan Ammonium pirolidin ditiokarbamat (APDC) (Merck). Reagen dan pelarut yang digunakan adalah asid nitrik 65% (Riedel-De-Haen), asid hidroklorik 37% (Merck), ammonia 25% (Merck), asid asetik glasial 100% (Merck), natrium hidroksida (Merck) dan metanol (J.T Baker). Larutan piawai logam 100 mg/l disediakan dengan membuat pencairan terhadap larutan piawai ICP (Merck, Germany)(1000 mg/l) dengan isipadu sesuai menggunakan air suling ternyahion.

Turus kaca berdiameter dalaman 1.0 cm dan tinggi 30.0 cm digunakan dalam semua kajian pemekatan. Turus kaca ini dilengkapi dengan kapas kaca dibahagian bawah turus untuk tujuan menahan resin yang diguna. Meter pH (Mettler Delta 320) digunakan bagi penentuan pH semua larutan.

Prosedur pemekatan Chelex 100

Sebanyak 0.5 g Chelex 100 (dalam bentuk Na^+) dimasukkan ke dalam turus kaca dan diikuti dengan air suling ternyahion dan 10 ml HNO_3 2M. Seterusnya 30 ml air suling ternyahion dimasukkan untuk menyingkirkan asid yang berlebihan. Kemudian sebanyak 10 ml ammonia akues 2M dimasukkan dan dibilas dengan 30 ml air suling ternyahion untuk menyingkirkan ammonia akues yang berlebihan. Akhir sekali, sebanyak 10 ml larutan penimbal ammonium asetat 0.05M pH 8 dimasukkan untuk menetapkan pH turus.

Sebanyak 50 ml sampel (pada aras kepekatan 5-200 $\mu g/l$) dimasukkan ke dalam turus dengan kadar alir 20 ml/min. Pembilasan dilakukan dengan air suling ternyahion sebanyak 10 ml untuk mengeluarkan bahan-bahan yang tidak diperlukan sebelum pengelusan. 10 ml 2M HNO_3 digunakan untuk mengeluskan analit daripada resin. Larutan terelusi ini dianalisis dengan menggunakan ICPOES untuk menentukan kepekatan logam yang telah dijerap dan dinyahjerap

Prosedur pemekatan C_{18} -silika gel

Bahan penjerap C_{18} -silika gel ditimbang sebanyak 0.5 gram dan dimasukkan ke dalam turus kaca. 3 ml metanol dimasukkan untuk membasahkan penjerap yang bersifat hidrofobik ini dan diikuti pembilasan dengan air suling ternyahion sebanyak 3 ml. 50 ml sampel (pada aras 5-200 $\mu g/l$) ditambahkan dengan 1 ml agen pengkelat 0.1% 4-(2-piridilazo resorsinol) dan beberapa titis larutan NaOH 1M atau HNO_3 1M untuk mendapatkan pH yang sesuai iaitu pH 7. Larutan ion logam-PAR ini digoncang selama 1 minit untuk memastikan bahawa pembentukan kompleks ion logam-PAR terbentuk. Larutan dimasukkan ke dalam turus kaca pada kadar alir sekitar 4.0 ml/minit. Logam yang terjerp dielusi dengan 5 ml HNO_3 1M pada kadar alir 1.2 ml/min.

Prosedur pemekatan Amberlite XAD-4

Turus kaca dimasukkan dengan 0.5 g resin Amberlite XAD-4 yang telah disaluti dengan APDC. Dalam penyediaan Amberlite ini, Amberlite XAD-4 telah direndam dengan HNO₃ 4M semalaman, dibasuh dengan air suling ternyahion sehingga pH neutral dan dikeringkan pada suhu 40°C selama 24 jam di dalam ketuhar kering bervakum. Sebanyak 20 g resin Amberlite XAD-4 digoncang di dalam 10 ml larutan akues APDC 0.01M untuk pengkelatan pada suhu bilik selama 2 jam. Resin Amberlite XAD-4 yang disaluti ditiokarbamat ini dituras dengan kertas turas Whatman No.41 dan dikeringkan di dalam ketuhar bervakum selama 24 jam pada suhu bilik.

Sebanyak 50 ml sampel yang telah diubahsuai pada pH 5.0±0.2 dengan beberapa titik asid hidroklorik (50% v/v) atau ammonia akues (50% v/v) dan 2 ml larutan penimbal asetat dimasukkan ke dalam turus kaca dengan kadar alir 4.0 ml/min. Selepas itu, turus dibilas dengan 10 ml air suling ternyahion. Bagi tujuan pengelusan, 10 ml HNO₃ 4M dilalukan melalui turus kaca dan hasil elusi yang terkumpul dicairkan dengan air suling ternyahion sehingga 20 ml dalam kelalang isipadu 20 ml. Larutan ini seterusnya dianalisis dengan menggunakan ICPOES.

Keputusan Dan Perbincangan

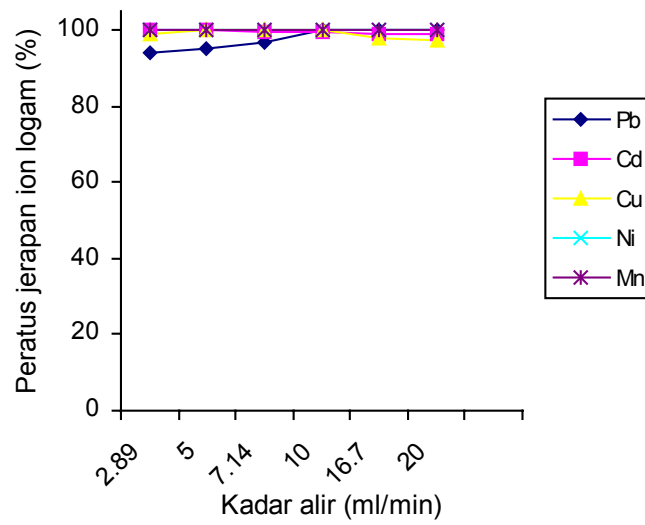
Pengoptimuman kadar alir

Sebanyak 50 ml larutan piawai yang berkepekatan 20 µg/l digunakan dalam ujian pengoptimuman. Kadar alir telah diuji untuk mendapatkan kadar alir penjerapan dan pengelusan yang optimum bagi penentuan logam Pb, Cd, Cu, Ni dan Mn ke atas setiap penjerap yang dikaji. Prosedur pemekatan dilakukan seperti yang dicadangkan. Peratus jerapan dan nyahjerapan logam terhadap kadar alir bagi kaedah yang menggunakan Chelex 100, C₁₈-silika gel dan Amberlite XAD-4 ditunjukkan dalam Rajah-rajah 1, 2 dan 3 bagi penjerapan dan Rajah-rajah 4 dan 5 bagi nyahjerapan. Kadar alir semasa penahanan dan pengelusan telah diuji dan didapati bahawa kaedah yang menggunakan Chelex 100 tidak dipengaruhi oleh faktor kadar alir. Dalam masa yang singkat ia berupaya menghasilkan peratus jerapan dan nyahjerapan yang baik iaitu masing-masing dengan kadar alir 20ml/min dan 2.0 ml/min (Rajah 1 dan 4). Dengan itu, masa analisis dapat dijimatkan berbanding dengan hasil kajian lepas yang memerlukan 1.5-2ml/min untuk kadar alir penjerapan [6] [11]. Sementara kaedah yang menggunakan C₁₈-silika gel pula menunjukkan peratus jerapan yang baik pada kadar alir 4.0 ml/min untuk penahanan dan 1.2ml/min untuk pengelusan (Rajah 2 dan 5). Dari Rajah 3 dapat dilihat bahawa penjerapan logam berat dengan kaedah yang menggunakan Amberlite XAD-4 gagal menghasilkan keputusan yang baik kecuali logam Pb yang dapat dijerap dengan kadar 83% pada kadar alir 4ml/min. Memandangkan kaedah yang menggunakan Amberlite XAD-4 ini gagal menjerap logam Cd, Cu, Ni dan Mn, maka ia dianggap tidak sesuai untuk pengesanan campuran logam dalam sampel.

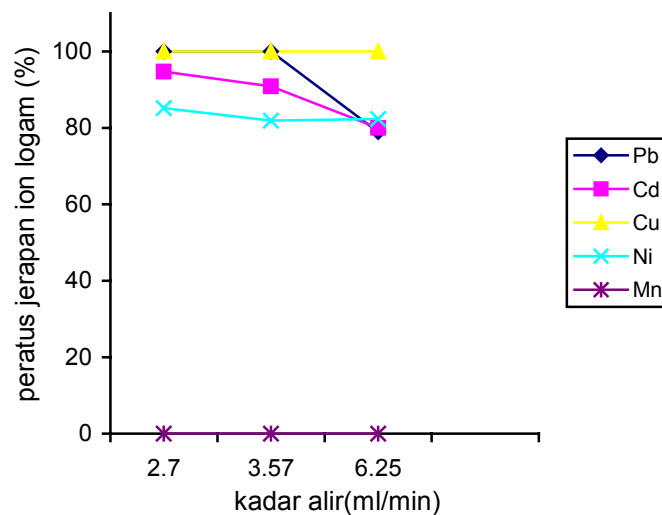
Pengoptimuman pH sampel

Kajian pengaruh pH dilakukan dalam julat pH 5 hingga 9 untuk mendapatkan pH penjerapan yang optimum bagi penentuan logam Pb, Cd, Cu, Ni dan Mn. Peratus jerapan logam terhadap pH bagi kaedah Chelex 100 dan C₁₈-silika gel ditunjukkan dalam Rajah 6 dan 7. Di dapati bahawa pH optimum bagi Chelex 100 adalah dari pH 6 hingga 8 dan untuk C₁₈-silika gel adalah pada pH 6 dan 7. pH ini akan digunakan untuk prosedur pemekatan seterusnya. Daripada pemerhatian yang dibuat, didapati bahawa faktor pH adalah sangat mempengaruhi unsur Mn dalam kaedah C₁₈-silika gel pada pH 5 dan 8. Keadaan ini mungkin berpunca daripada pemendakan Mn yang terjadi pada pH ini.

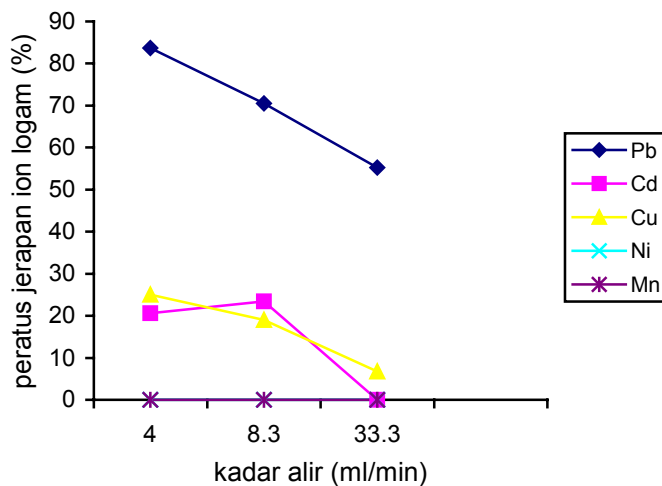
Resin Chelex 100 perlulah berada dalam bentuk ion ammonium untuk memastikan peratus perolehan semula yang tinggi berbanding dengan bentuk-bentuk lain seperti natrium dan hidrogen [12]. Oleh itu pembilasan ke atas Chelex 100 dengan ammonia akues adalah diperlukan. Chelex 100 yang dibilas dengan ammonia akues dan penimbal akan menghasilkan pH turus 7-8 berbanding Chelex 100 yang dibilas dengan penimbal sahaja iaitu pH5. Peratus jerapan sampel bagi kedua-dua keadaan ini adalah agak standing. Ini bermakna langkah pembilasan turus dengan ammonia akues boleh diabaikan dan sekaligus menjimatkan reagen dan juga masa analisis. Chelex 100 tetap berada dalam bentuk ion ammonium walaupun tidak dibilas dengan ammonia akues memandangkan penimbal yang digunakan adalah penimbal ammonium asetat.



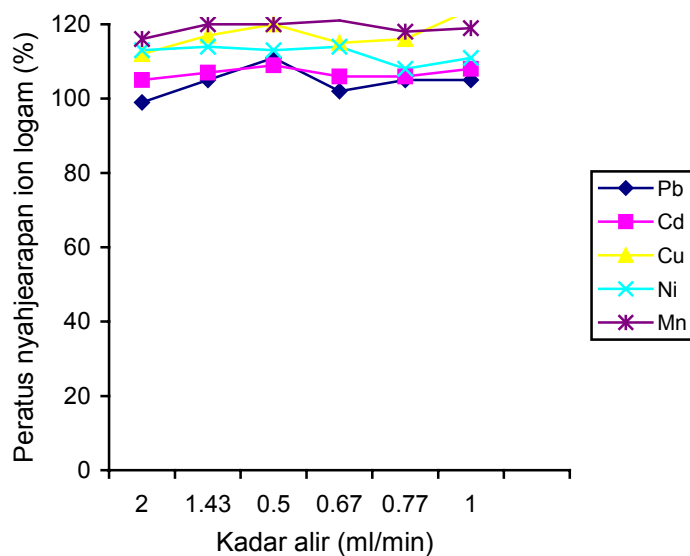
Rajah 1: Pengaruh kadar alir penjerapan terhadap peratus jerapan bagi pemekatan dengan Chelex 100



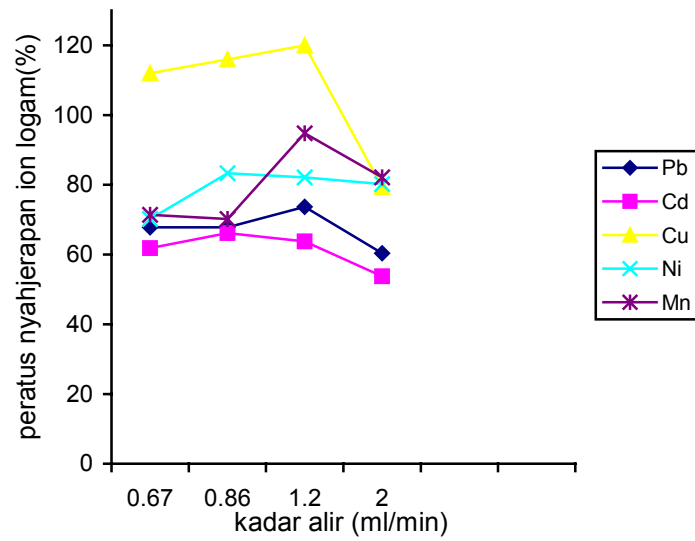
Rajah 2: Pengaruh kadar alir penjerapan terhadap peratus jerapan bagi pemekatan dengan C₁₈-silika gel.



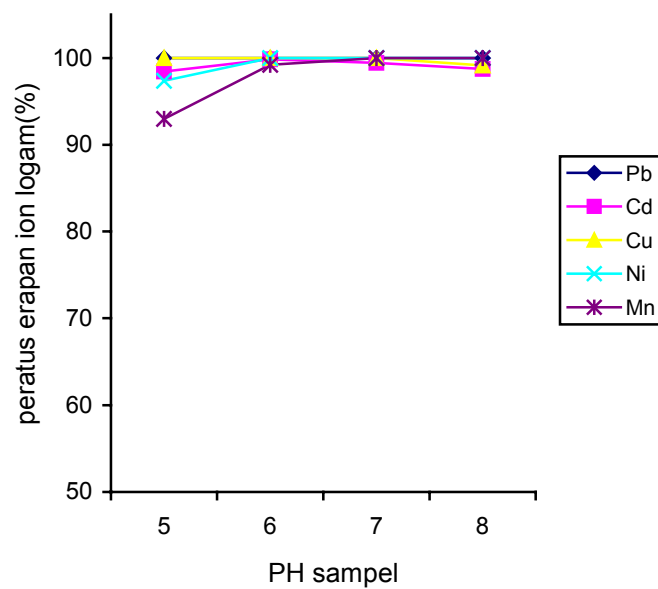
Rajah 3: Pengaruh kadar alir penjerapan terhadap peratus jerapan bagi pemekatan dengan Amberlite XAD-4



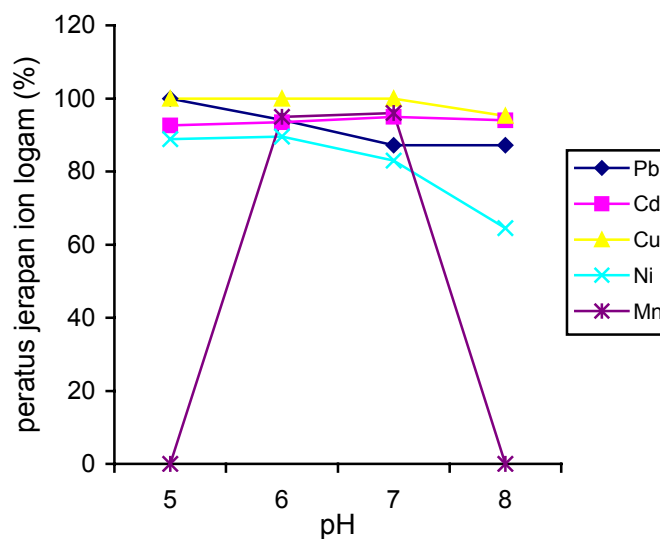
Rajah 4: Pengaruh kadar alir pengelusan terhadap peratus nyahjerapan bagi pemekatan dengan Chelex 100



Rajah 5: Pengaruh kadar alir pengelusan terhadap peratus nyahjerapan bagi pemekatan dengan C₁₈-silika-gel



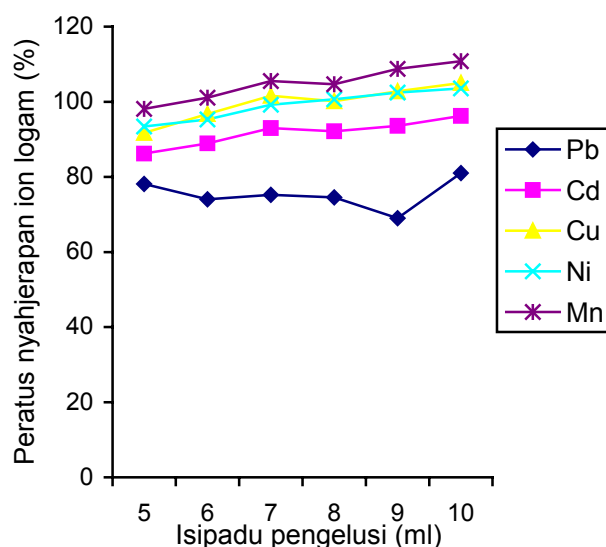
Rajah 6: Pengaruh pH sampel terhadap peratus jerapan bagi pemekatan dengan Chelex 100



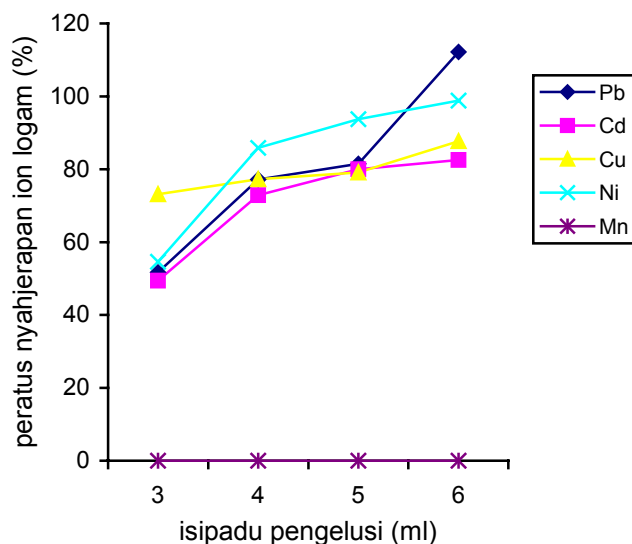
Rajah 7 : Pengaruh pH sampel terhadap peratus jerapan bagi pemekatan dengan C₁₈-silika gel

Pengoptimuman isipadu pengelusi

Dalam kajian ini, penggunaan HNO₃ sebagai pengelusi untuk kesemua kaedah telah dipilih untuk mengelakkan penggunaan pelarut organik yang akan menimbulkan masalah apabila ia ditentukan dengan alat ICP-OES [13]. Penentuan isipadu pengelusi yang optimum dilakukan dalam kajian ini dengan melakukan pengelusan pada isipadu yang berbeza iaitu dari 3 hingga 10 ml. Dari Rajah 8 didapati bahawa isipadu 10ml HNO₃ sudah mencukupi untuk mengelusi analit berbanding dengan kajian yang dilakukan Pakalns [11] yang mendapati bahawa pengelusan dengan Chelex 100 memerlukan 25 ml HNO₃. Kaedah C₁₈-silika gel pula memerlukan hanya 5ml HNO₃ untuk pengelusan sampel (Rajah 9).



Rajah 8: Pengaruh isipadu pengelusi terhadap peratus nyahjerapan bagi pemekatan dengan Chelex 100

Rajah 9: Pengaruh isipadu pengelusi terhadap peratus nyahjerapan bagi pemekatan dengan C₁₈-silika gel

Perolehan semula

Dalam kajian ini, peratus perolehan semula ion logam setiap penjerap ditentukan untuk membandingkan kebolehan penjerap dalam pemekatan. Peratus perolehan semula 1 μ g ion logam dengan pemekatan bagi ketiga-tiga penjerap dapat dilihat dalam Jadual 2. Untuk kaedah pemekatan dengan Chelex 100 peratus perolehan semula sebanyak 94 hingga 109% diperolehi berbanding dengan hasil kajian yang diperolehi oleh Abollino et al iaitu 65.1 hingga 90.9% [6]. Sementara peratus perolehan semula sebanyak 69 hingga 88% didapati untuk kaedah menggunakan C₁₈-silika gel.

Jadual 2: peratus perolehan semula ion logam pada keadaan optimum bagi 1 μ g ion logam bagi penjerap Chelex 100 dan C₁₈-silika gel

Ion logam	Peratus Penjerapan	
	Chelex 100	C ₁₈ -Silika gel -PAR
Pb	94.00 (1.44)*	81.90 (1.46)
Cd	97.30 (1.01)	69.80 (0.65)
Cu	108.0 (0.79)	83.81 (0.80)
Ni	104.0 (0.88)	81.61 (0.48)
Mn	109.0 (0.80)	88.85 (0.96)

*Angka dalam kurungan ialah sisihan piawai relatif, RSD

Daripada keputusan yang diperolehi, Chelex 100 telah dipilih untuk digunakan dalam pemekatan berdasarkan peratus perolehan semula yang tinggi bagi semua ion logam yang dikaji. Walau bagaimanapun, kaedah C₁₈-silika gel yang disalutkan dengan PAR boleh juga digunakan untuk pemekatan 4 ion logam iaitu Pb, Cu, Ni dan Mn yang mempunyai peratus pemulihan semula sekitar 80%. Peratus pemulihan semula yang rendah untuk logam Cd adalah berpunca daripada kegagalan HNO₃ dalam mengelusi logam; peratus perolehan semula bagi Cd hanya 69.80%. Keadaan ini mungkin terjadi disebabkan keselektifan ion logam tersebut adalah tinggi terhadap penkelat [14].

Kelinearan dan kepresisan

Melalui kajian perolehan semula ion-ion logam, graf kepekatan logam melawan serapan bagi lima ion logam telah diplot dalam julat 10 hingga 400 μ g/l untuk melihat kelinearan yang diperolehi apabila larutan piawai melalui kaedah pemekatan. Pekali korelasi, r dalam julat 20 hingga 400 μ g/l bagi pengukuran 7

replikat untuk kaedah penjerapan Chelex 100 adalah melebihi 0.99 (Jadual 3) menyatakan kelinearan yang sangat baik. Manakala bagi kaedah penjerapan C₁₈-silika gel nilai r ber julat dari 0.95 hingga melebihi 0.99 dengan Mn yang hanya menunjukkan garis linear sehingga 100µg/l sahaja.

Bagi penentuan kepersisan, kajian dilakukan pada keadaan optimum masing-masing penjerapan (Chelex 100 dan C₁₈-silika gel) dengan larutan piawai berkepekatan 20 µg/l dan ulangan sebanyak 7 replikat. Kepersisan adalah nilai yang dinyatakan dalam bentuk sisihan piawai relatif (RSD) purata bagi 5 bacaan yang tertinggal setelah nilai tertinggi dan terendah dalam sesuatu bacaan ditolak. Kepersisan dari 0.42 hingga 0.99% diperolehi untuk kaedah penjerapan Chelex 100 dan 0.35 hingga 0.93% untuk kaedah C₁₈-silika gel. Bagi aras µg/l nilai ini adalah sangat baik memandangkan nilai yang diterima adalah jauh lebih besar [15, 16].

Jadual 3: Perbandingan kelinearan dan kepersisan bagi kaedah pemekatan Chelex 100 dan juga C₁₈-silika gel bagi kelima-lima ion logam

Parameter	Kaedah	Ion logam				
		Pb	Cd	Cu	Ni	Mn
Kelinearan r	Chelex 100	0.9976	0.995	0.9961	0.9977	0.9982
	C ₁₈ -silika gel	0.9855	0.9997	0.9973	0.9866	0.9485
Kepersisan (RSD%)	Chelex 100	0.83	0.42	0.99	0.94	0.72
	C ₁₈ -silika gel	0.93	0.64	0.69	0.35	0.76

Had pengesanan kaedah dan had pengkuantitian

Had pengesanan kaedah telah ditentukan dalam kajian ini untuk mengetahui kepekatan terendah yang dapat dikesan menggunakan kaedah yang dipilih iaitu kaedah penjerapan Chelex 100. Larutan piawai berkepekatan 0.05, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.5 dan 2.0 µg/l telah disediakan dan diekstrak pada keadaan optimum. Tujuh replikat bacaan telah diambil dan larutan piawai yang memberi bacaan konsisten diambil dan nilai had pengesanan kaedah, MDL dikira daripada nilai purata sisihan piawai larutan didarab dengan nilai student-t (keyakinan 99%) iaitu 3.707. Had pengkuantitian (LOQ) adalah nilai yang diperolehi daripada MDL didarab dengan 3.33. Manakala had pengesanan instrumen (IDL) pula adalah had pengesanan paling minimum yang boleh dilakukan oleh instrumen yang digunakan iaitu ICPOES. Jadual 4 menunjukkan had pengesanan kaedah, had pengkuantitian dan juga had pengesanan instrumen.

Jadual 4 : Nilai IDL, MDL dan LOQ ion logam untuk kaedah pemekatan Chelex 100

Ion Logam	IDL(µg/l)	MDL(µg/l)	LOQ(µg/l)
Pb	4.27	5.53	18.4
Cd	0.63	0.81	2.70
Cu	0.44	0.57	1.90
Ni	0.90	1.08	3.60
Mn	0.10	1.08	3.60

Kesimpulan

Kajian ini telah menunjukkan bahawa kaedah pemekatan menggunakan Chelex 100 merupakan kaedah terbaik bagi penentuan logam berat dalam sumber air minum memandangkan kaedah ini mempunyai peratus perolehan semula, kepresisan, kejituan, kelinearan, had pengesanan dan had pengkuantitian yang sangat baik berbanding dengan penjerap lain seperti C₁₈-silika gel-APDC dan Amberlite XAD-4.

Penghargaan

Kami mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Sains, Teknologi dan Alam Sekitar atas pembiayaan pembelajaran melalui Biasiswa Skim Pasca Siswazah dan pembiayaan projek di bawah RMK-8, Program IRPA 08-02-02-0009-EA179.

Rujukan

- [1] E.H. Hansen, J.Wang. 2002. Implementation of suitable flow injection/sequential injection-sample separation/preconcentration schemes for determination of trace metals concentrations using detection by electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2184:1-10
- [2] Gueguen, C.Berlin, B.A Thomas, F.Monna, P.Y.Favarger, J.Dominik. 1999. The effect of freshwater prior to resin preconcentration of trace metals. *Analytica Chimica Acta* 386:155-159
- [3] P.K.Lewari, A.K.Singh. 2002. Preconcentration of lead with Amberlite XAD-2 and Amberlite XAD-7 based chelating resin for its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta* 56:735-744
- [4] H.Shizuko I.Yoshiko, A.Masato, H.Kazuto, S.Osamu. 2001. Determination of trace metals in seawater by online column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta.*, 438:205-214
- [5] S.L.Maria, V.Rosario, R.C.Juan. 2002. Performance of different preconcentration columns used in sequential injection analysis and inductively coupled plasma-mass spectrometry for multielemental determination in seawater. *Spectrochimica Acta Part B* 57:391-402
- [6] O.Abollino, M.Aceto, C.Sarzanini, E.Mentasti. 2000. The retention of metals species by different solid sorbents mechanisms for heavy metal speciation by sequential three column uptake. *Analytica Chimica* 411:223-227
- [7] R.X.Zhang, Y.D. Hong, K.X.Shu, L.F.Zhao. 2000. A sequential injection on-line column preconcentration system for determination of cadmium by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 55:213-219
- [8] Fardy, G.D.McOrist T.M Florence. 1984. Rapid radiochemical separation in neutron activation analysis. Part 1:The use of C18-bonded silica gel and selective complexation for determination of Mn, Cu and Zn in biological materials. *Analytica Chimica Acta* 159:199-209
- [9] M.C.Yebra, N.Carro, A.Moreno-cid. 2002. Optimization of a field flow pre-concentration system by experimental design for the determination of Copper in seawater by flow injection atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 57:85-93
- [10] H.Leinonen, J.Leito. 2000. Ion exchange of Nickel by IDA chelating resin Chelex 100. *Reactive & Functional Polymers* 43:1-6
- [11] P.Pakalns, G.E.Batley. 1978. The effect of surfactants on the concentration of heavy metals from natural waters on Chelex 100 resin. *Analytica Chimica Acta* 99:333-342
- [12] Su Cheng Pai. 1988. Preconcentration efficiency of Chelex 100 resin for heavy metals in seawater.Part 1:Effect of pH and salts on the distribution ratios of heavy metals. *Analytica Chimica Acta* 211:257-270
- [13] A.Ramesh, K.R.Mohan, K.Seshaiah.2002. Preconcentration of trace metals on Amberlite XAD-4 resin coated with dithiocarbamates and determination by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in saline matrices. *Talanta* 57:243-252
- [14] J.Inczedy. 1980. Analytical Applications of ion exchanger. *Talanta* 27:143.
- [15] Huber, L. 2001. Validation of analytical methods: Review and strategy (atas talian), <http://www.labcompliance.com/val/rev.html> (27 Ogos 2001).
- [16] IUPAC, 1995. Nomenclature in evaluation of analytical methods, including detection and quantification capabilities, *Pure & Appl. Chem.* 67: 1699-1723. ↵