

## IDENTIFIKASI KONTAMINAN TIMBAL DENGAN ELEKTRODA KERJA PASTA KARBON TERMODIFIKASI

**Submitted :** 24 November 2020

**Edited :** 22 Mei 2020

**Accepted :** 29 Mei 2021

Ni Ketut Esati\*, Kadek Duwi Cahyadi

Sekolah Tinggi Farmasi Mahaganesha Bali-Indonesia

Email: esati0110@gmail.com

### ABSTRACT

*This research identified lead (Pb) contaminants in vegetables. The measurement method used was anodic stripping voltammetry (ASV) with a working electrode of carbon paste modified acid-activated natural zeolite. The stages of the research were formulation of the working electrode, validation of the measurement method and measurement of lead levels in vegetables. The result showed that the optimum formulation of working electrode gave the highest measurement peak current. The optimum formulation with composition of graphite: liquid paraffin: acid activates zeolite is 100:35:10. This electrode was used for determination linear range concentration, limit of detection, percent recovery, and repeatability. The measurement of Pb using electrode by ASV method which gave valid results. It can be seen from a wide concentration range from 50-3000 ppb, a low detection limit of 55.28 ppb, good accuracy and precision. The application of this method is to measure Pb levels in vegetables, and the result is 1.43 mg/Kg.*

**Keywords:** lead, vegetables, zeolite, carbon paste electrodes, ASV

### PENDAHULUAN

Sayur-mayur termasuk dalam daftar makanan yang harus dikonsumsi setiap hari, karena kandungan gizi yang ada di dalamnya. Dalam sayuran terkandung serat yang sangat dibutuhkan oleh tubuh untuk memperlancar proses pencernaan. Selain itu sayuran juga mengandung sejumlah vitamin, mineral, dan zat antioksidan yang sangat penting untuk menangkal radikal bebas. Begitu pentingnya bahan makanan tersebut untuk kehidupan, sehingga diperlukan bahan dengan kondisi yang baik, terhindar dari segala kontaminan. Keberadaan kontaminan berupa logam berat dalam bahan makanan dapat membahayakan bagi kesehatan. Jika terakumulasi secara terus-menerus dalam tubuh dan dalam jangka waktu lama, logam berat dapat

mengakibatkan gangguan sistem saraf, kelumpuhan, kanker, dan kematian dini serta penurunan tingkat kecerdasan anak-anak<sup>(1)</sup>.

Timbal (Pb) merupakan salah satu kontaminan logam berat yang mendapatkan perhatian khusus karena sifatnya toksik, jika terakumulasi di tubuh secara terus-menerus dalam jangka waktu lama, dapat mengakibatkan penghambatan sintesis hemoglobin, disfungsi pada ginjal, sendi, gangguan pada sistem reproduksi, saraf, dan sistem kardiovaskular yang akut maupun kronis<sup>(2)</sup>. Logam Pb dideteksi mencemari sayuran, khususnya sayuran yang ditanam dekat jalan raya maupun kawasan industri. Tercemarnya tanah, air, maupun udara di sekitar pertanian akibat aktivitas manusia, kemungkinan membuat sayuran yang

ditanam dekat kawasan tersebut ikut terkontaminasi. Pemberian pestisida kemungkinan juga mempengaruhi adanya logam Pb dalam sayuran. Sesuai yang dilaporkan oleh Elbagermi, *et al.* (2012), beberapa sayuran yaitu tomat, bawang, kentang, mentimun dan bayam telah terkontaminasi logam berat Pb<sup>[3]</sup>. Pengukuran logam Pb sering menggunakan metode *atomic absorption spectrometry* (AAS). Namun penggunaan metode AAS untuk analisis memiliki beberapa kelemahan yaitu tidak dapat mengukur hingga konsentrasi terkecil seperti ppb (*part per billion*) dan ppt (*part per trillion*), tidak dapat mengukur logam secara simultan, dan tidak cocok untuk aplikasi di lapangan karena ukuran alat yang besar serta pengoperasian alat yang cukup rumit. Oleh karena itu dibutuhkan pengembangan suatu metode yang relatif murah, sederhana, dan dapat menganalisis Pb hingga konsentrasi terkecil dalam sayuran.

Elektroanalisis merupakan metode alternatif yang memiliki sensitivitas dan selektivitas tinggi, serta berpotensi menyediakan pengukuran *real-time*<sup>(4)</sup>. Salah satu metode elektroanalisis adalah voltametri, yang merupakan metode analisis elektrokimia yang didasarkan pada pengukuran arus sebagai fungsi potensial yang diberikan. Potensial divariasikan secara sistematis sehingga terjadi reaksi oksidasi-reduksi pada permukaan elektroda. Metode ini banyak digunakan untuk melacak keberadaan ion logam berat<sup>(5)</sup>.

Salah satu metode analisis voltametri, yaitu voltametri pelucutan anodik (*anodic stripping voltammetry*/ASV). ASV merupakan metode yang efektif digunakan untuk analisis logam berat sampai konsentrasi yang sangat rendah bahkan sampai skala ppb dan ppt, memiliki kemampuan mengukur logam secara simultan, instrumentasi relatif murah dan sederhana sehingga cocok untuk aplikasi di

lapangan. Dalam prakteknya, metode ASV menggunakan elektroda kerja. Elektroda kerja yang sedang populer, yaitu elektroda pasta karbon. Elektroda pasta karbon memiliki keunggulan diantaranya sederhana dalam penyiapannya, tidak toksik, dapat memberikan respon elektrokimia yang sangat stabil. Selektivitas dan sensitivitas elektroda ini dapat ditingkatkan dengan penambahan pengubah khusus ke dalam pasta karbon<sup>(5,6,7)</sup>.

Pada penelitian ini telah dilakukan pengembangan pada metode ASV yaitu pada elektroda kerjanya. Elektroda yang digunakan berupa karbon (grafit) yang dipadukan dengan variasi konsentrasi zeolit alam teraktivasi asam, yang diharapkan dapat mendeteksi logam Pb dalam sampel sayuran, dengan konsentrasi rendah, rentang konsentrasi luas, dan limit deteksi rendah.

## METODE PENELITIAN

### Alat dan bahan

Pada penelitian ini menggunakan alat dan bahan sebagai berikut: elektroda pembanding Ag/AgCl, elektroda pembantu (inert) Pt, potensiostat, wadah sel voltametri, tabung elektroda dengan kawat Cu, *magnetic stirrer*, grafit, parafin cair, zeolit alam yang telah diaktivasi dengan asam sulfat 0,1 M, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> (65 %), HCl (37 %), akuades, dan sampel sayuran. Sayuran yang digunakan, dibeli dan dipetik langsung dari perkebunan penduduk di daerah Bedugul-Bali, dipilih secara random dari perkebunan sayur yang dekat dengan jalan raya (yang letaknya sangat dekat dengan jalan raya dan pemukiman penduduk), dan diperoleh perkebunan sayur kol.

### Prosedur kerja

#### Formulasi elektroda pasta karbon dengan zeolit alam teraktivasi asam

Elektroda dibuat dengan menghomogenkan campuran serbuk grafit, cairan parafin dan zeolit teraktivasi asam hingga membentuk pasta, kemudian

dimasukkan ke dalam tabung elektroda, permukaannya dimampatkan serta dihaluskan dengan kertas timbang. Formulasi elektroda dapat dilihat pada Tabel 1. Masing-masing elektroda pada Tabel 1 diukur kemampuannya dalam mendeteksi logam Pb dalam larutan standar  $Pb^{2+}$  1 ppm dengan metode ASV. Elektroda yang menghasilkan arus puncak tertinggi (formulasi optimum) yang akan diuji validasi pengukurannya terhadap larutan  $Pb^{2+}$ .

**Tabel 1.** Formulasi elektroda pasta karbon termodifikasi zeolit alam teraktivasi asam

Elektroda	Serbuk grafit (mg)	Cairan paraffin ( $\mu$ L)	Zeolit teraktivasi asam (mg)
A	100	35	0
B	100	35	1
C	100	35	5
D	100	35	10
E	100	35	15

### Validasi metode pengukuran

Pada penelitian ini parameter yang diukur adalah rentang konsentrasi linear, limit deteksi (LOD), akurasi (persen perolehan kembali), dan presisi. Alat-alat dipasang seperti pada Gambar 1. Pada penentuan rentang konsentrasi linear dilakukan pengukuran larutan  $Pb^{2+}$  dengan konsentrasi 5-4000 ppb menggunakan elektroda formulasi optimum dengan metode ASV. Selanjutnya dibuat plot hubungan tiap konsentrasi larutan dengan arus puncak pengukuran, ditentukan persamaan regresi linear, nilai koefisien korelasi ( $R^2$ ), dan dihitung limit deteksi pengukuran. Sedangkan pengukuran akurasi digunakan larutan  $Pb^{2+}$  500 ppb dan presisi dengan pengukuran larutan  $Pb^{2+}$  1 ppm (konsentrasi larutan berada pada rentang konsentrasi linear).



Ket: parameter pengukuran: potensial deposisi -1200 mV; rentang potensial pengukuran -800 s/d -300 mV; kenaikan pulsa 3 mV; periode pulsa 300 ms; amplitudo pulsa 50 mV; dan waktu deposisi 450 s

**Gambar 1.** Susunan alat dalam pengukuran menggunakan metode ASV

### Pengukuran kadar Pb dalam sayuran

Preparasi larutan sampel dilakukan sebagai berikut: sayuran kol yang telah dibersihkan dan dikeringkan, ditimbang sebanyak 1,0 gram, kemudian kedalam sampel sayuran dituangkan 4 mL  $HNO_3$  65% dan 12 mL  $HCl$  37%, dipanaskan selama 15 menit, didinginkan, disaring, dan filtratnya diencerkan dengan akuabides sampai volume 25 mL.

Pengukuran logam Pb dalam sampel sayuran dilakukan dengan metode adisi standar, dengan membuat 6 larutan uji. Dalam setiap larutan uji terdapat 1 mL larutan sampel, yang masing-masing ditambahkan larutan standar logam Pb dengan konsentrasi 0 ppb ( $S_0$ ); 100 ppb ( $S_{100}$ ); 200 ppb ( $S_{200}$ ); 300 ppb ( $S_{300}$ ); 400 ppb ( $S_{400}$ ); dan 500 ppb ( $S_{500}$ ). Keenam larutan uji tersebut diukur arus puncak dengan elektroda formulasi optimum menggunakan metode ASV. Data yang diperoleh dari pengukuran diplot menjadi kurva adisi standar dengan sumbu y sebagai arus puncak pengukuran dan sumbu x sebagai konsentrasi logam Pb. Ketika garis yang dihasilkan dari kurva adisi standar, diekstrapolasi ke sumbu y sama dengan nol,

titik intersepsi absis adalah konsentrasi dari logam Pb dalam sampel,  $-C_s = C_x$ , yaitu  $C_s$  konsentrasi standar dan  $C_x$  konsentrasi logam Pb<sup>(8)</sup>.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Terlihat pada Tabel 2 bahwa, elektroda pasta karbon yang dipadukan dengan zeolit teraktivasi asam (elektroda B, C, D, E) memiliki arus puncak pengukuran yang lebih tinggi daripada elektroda A yang tidak mengandung zeolit. Adanya kandungan zeolit dalam formula elektroda pasta karbon dapat meningkatkan arus puncak pengukuran, disebabkan dengan penambahan modifier dalam elektroda tersebut dapat mempercepat terjadinya transfer elektron ke permukaan elektroda<sup>(9)</sup>. Semakin besar kandungan zeolit dalam elektroda, semakin tinggi arus puncak pengukuran yang dihasilkan, sampai pada kandungan zeolit optimum. Elektroda formulasi D memiliki arus puncak pengukuran tertinggi, yaitu sebesar  $2,4974 \times 10^{-4}$  Ampere. Zeolit dalam elektroda pasta karbon dapat meningkatkan arus puncak pengukuran, karena zeolit menjadi mediator transfer elektron dalam metode ASV. Zeolit memiliki luas permukaan, kapasitas adsorpsi dan penukar ion yang tinggi. Zeolit disebut sebagai *molecular sieve* (saringan molekuler) karena zeolit memiliki pori-pori berukuran molekuler sehingga mampu memisahkan atau menyaring molekul dengan ukuran tertentu. Zeolit mempunyai struktur pori yang terbuka dengan ukuran rongga tertentu dan luas permukaan yang besar mampu menyerap sejumlah besar molekul yang lebih kecil atau sesuai dengan ukuran rongganya<sup>(10,11)</sup>.

Pada penelitian Putra, *et al.* (2013), menyatakan bahwa zeolit alam memiliki struktur yang tidak beraturan, sehingga untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi atau kemampuan dalam menyerap sejumlah molekul dapat ditingkatkan dengan melakukan aktivasi zeolite<sup>(12)</sup>. Penambahan

asam sulfat dalam proses aktivasi akan memperbesar porositas, sehingga keaktifan zeolit meningkat<sup>(13)</sup>. Pada penelitian ini digunakan zeolit alam teraktivasi asam sulfat 0,1 M. Dengan adanya zeolit teraktivasi asam menyebabkan logam Pb dapat terjerap dalam jumlah yang lebih banyak dalam permukaan elektroda.

## Uji Validasi Pengukuran Elektroda

Validasi metode analisis adalah suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu, berdasarkan percobaan laboratorium, untuk membuktikan bahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaannya<sup>(14)</sup>. Pada penelitian ini parameter yang telah diukur adalah rentang konsentrasi linear, limit deteksi (LOD), akurasi (persen perolehan kembali), dan presisi, data hasil arus puncak pengukuran elektroda D dapat dilihat pada Tabel 2. Pada rentang konsentrasi linear diperoleh hasil seperti pada Gambar 2, rentang konsentrasi 5-4000 ppb, memiliki koefisien korelasi ( $R^2$ ) 0,9755; pada rentang konsentrasi 5-3000 ppb dengan  $R^2$  sebesar 0,9982; rentang 10-3000 ppb dengan nilai  $R^2$  sebesar 0,9991; dan pada rentang konsentrasi 50-3000 ppb memiliki  $R^2$  yang lebih mendekati satu yaitu 0,9997. Dengan nilai koefisien korelasi yang mendekati satu ini memperlihatkan bahwa, pengukuran logam Pb menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi zeolit teraktivasi asam sulfat 0,1 M (elektroda D) dengan metode ASV memiliki linearitas yang baik.

Dengan diperolehnya rentang konsentrasi linear pengukuran pada konsentrasi logam Pb 50-3000 ppb, dengan persamaan regresi linear  $y = 0,0607x + 14,602$  (Gambar 2), dapat digunakan untuk melakukan perhitungan LOD (*Limit of Detection*). LOD/ batas deteksi adalah jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi yang masih memberikan respon yang berbeda secara signifikan bila

dibandingkan dengan blanko<sup>(14)</sup>. Berdasarkan perhitungan yang dilakukan, pengukuran logam Pb menggunakan elektroda D memiliki batas deteksi sebesar 55,2808 ppb. Pada uji validasi ini membuktikan bahwa, pengukuran logam berat menggunakan metode ASV dengan elektroda pasta karbon termodifikasi zeolit teraktivasi asam dapat mendeteksi sampai konsentrasi analit skala terendah yaitu ppb, dalam hal ini dapat mendeteksi logam Pb sampai dengan konsentrasi terkecil 55,2808 ppb.

Pada pengukuran akurasi, elektroda D digunakan untuk mengukur larutan standar logam Pb<sup>2+</sup> konsentrasi 500 ppb, dan diulang sebanyak 3 kali. Arus puncak yang diperoleh dimasukkan ke dalam persamaan regresi linear sebagai nilai y, selanjutnya nilai x sebagai konsentrasi Pb berdasarkan pengukuran dapat diperoleh. Selanjutnya nilai akurasi dapat dilihat dari persen perolehan kembali logam Pb diperoleh rata-rata 100,77±7,17 %. Berdasarkan peraturan AOAC (2011), nilai persen perolehan kembali yang dapat diterima untuk pengukuran analit berada pada rentang 80 % sampai 110 %<sup>(15)</sup>.

Pada uji presisi dilakukan uji sebanyak 2 kali, tiap perlakuan diulang sebanyak 6 kali dalam mengukur larutan standar Pb<sup>2+</sup> 1 ppm. Uji presisi dilakukan untuk mengetahui tingkat keseksamaan suatu metode yang dinyatakan sebagai keberulangan (*repeatability*), jika dilakukan berulang kali oleh analis yang sama pada kondisi sama dan dalam interval waktu yang pendek<sup>(14)</sup>. Dari hasil perhitungan diperoleh bahwa rasio HorRat pengukuran logam Pb dengan elektroda D sebesar 0,154 dan 0,087. Hasil yang diperoleh sesuai dengan AOAC (2011), nilai keberulangan yang bisa diterima adalah jika nilai HorRat berkisar antara nol sampai dua<sup>(15,16)</sup>.

Dengan demikian, setelah dilakukan uji validasi pengukuran larutan standar logam Pb menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi zeolit teraktivasi asam sulfat 0,1 M (elektroda D) dengan metode ASV dapat dinyatakan valid karena memiliki keseksamaan dan akurasi yang baik, dan memenuhi persyaratan yang ditentukan.

**Tabel 2.** Data arus puncak pengukuran dengan metode ASV

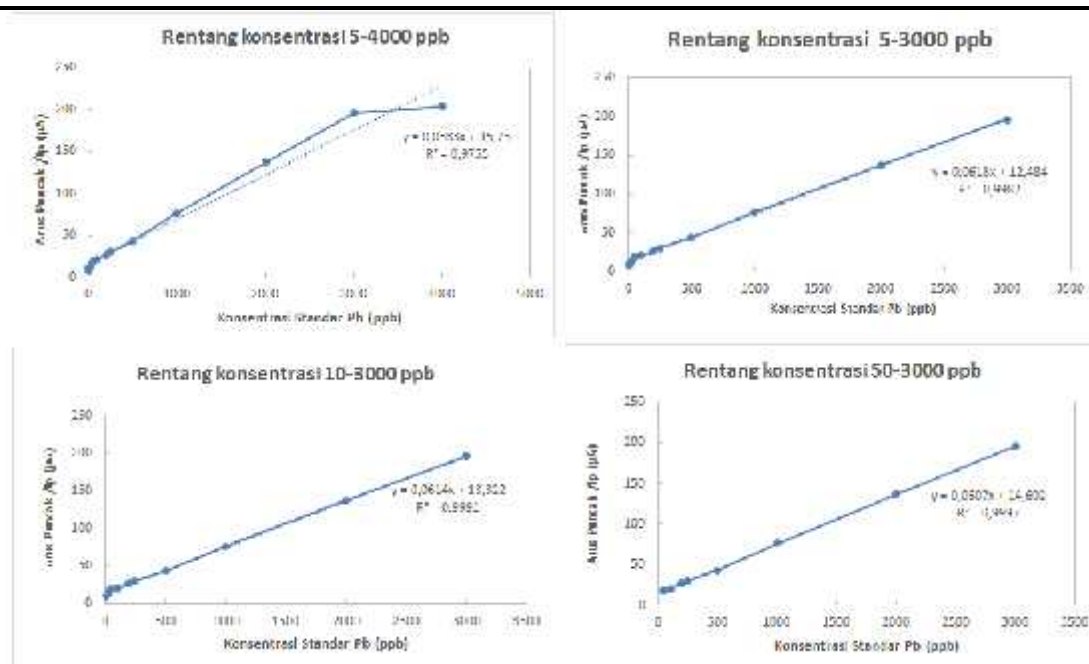
	Formula Elektroda				
	A	B	C	D	E
<b>Arus puncak (10<sup>-4</sup> Ampere)</b>	1,5686	1,7458	1,9235	2,4974	2,0244

Data pengukuran uji akurasi

Replikasi	Arus puncak pengukuran (10 <sup>-4</sup> Ampere)	Konsentrasi Pb (ppb)	% perolehan kembali
1	0,4353	476,52	95,30
2	0,4438	490,55	98,11
3	0,4765	544,46	108,89
<b>Rata-rata</b>			100,77±7,17 %

Data pengukuran uji presisi

Arus puncak ( $10^{-4}$ Ampere)			
Uji 1		Uji 2	
0,8572	0,8642	0,8930	0,8721
0,8860	0,8294	0,8925	0,8823
0,8867	0,8699	0,8633	0,8711
<b>CV(%)</b>	2,46	1,39	
<b>HorRat</b>	0,154	0,087	

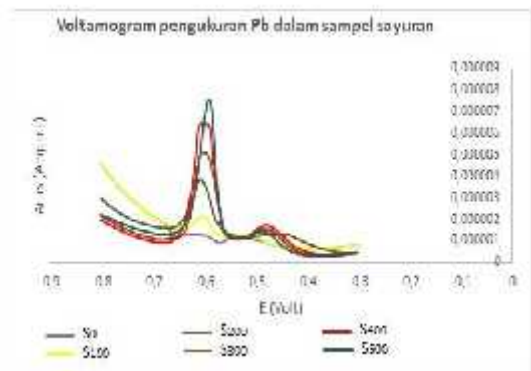
**Gambar 2.** Grafik rentang konsentrasi pengukuran dengan elektroda D

### Pengukuran kadar logam Pb dalam Sayuran

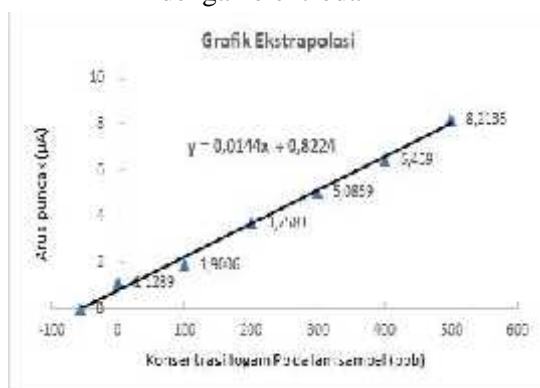
Dari voltammogram pada Gambar 3 terlihat puncak arus pengukuran logam Pb dalam sampel sayuran menggunakan metode ASV dengan elektroda D. Hasil pengukuran yang diperoleh kemudian diplot menjadi kurva adisi standar dengan sumbu y sebagai arus puncak pengukuran dalam satuan  $\mu A$  (mikro Ampere) agar memudahkan dalam perhitungan dan sumbu x sebagai konsentrasi logam Pb dalam satuan ppb. Terlihat hasil pengukuran arus puncak larutan uji  $S_0$ ;  $S_{100}$ ;  $S_{200}$ ;  $S_{300}$ ;  $S_{400}$ ; dan  $S_{500}$  berturut-turut yaitu 1,1289; 1,9006; 3,7581; 5,0859; 6,4590; dan 8,2136  $\mu A$ . Dari grafik didapat persamaan regresi linear  $y = 0,0144x + 0,8224$ . Ketika

garis yang dihasilkan dari kurva adisi standar, diekstrapolasi ke sumbu y sama dengan nol, terlihat pada Gambar 4, titik intersepsi absis adalah konsentrasi dari logam Pb dalam sampel, sehingga diperoleh konsentrasi Pb dalam sampel sayuran adalah 57,1111 ppb atau 1,4278 mg/Kg (1 gram sampel dalam 25 mL larutan). Konsentrasi Pb dalam sampel sayuran melebihi angka 0,5 mg/Kg, yang merupakan batas maksimum cemaran logam berat Pb dalam pangan untuk buah dan sayur<sup>(17)</sup>. Adanya logam berat Pb dalam sampel sayuran ini diduga karena letak perkebunan sangat dekat dengan jalan raya dan pemukiman penduduk, sehingga kemungkinan pencemaran tersebut berasal terutama dari sisa gas buangan pembakaran

bahan bakar kendaraan yang belum bebas dari Pb dan aktivitas dalam pemungkiman penduduk.



**Gambar 3.** Voltamogram pengukuran logam Pb dalam sampel sayuran dengan elektroda D



**Gambar 4.** Hasil ekstrapolasi dari kurva adisi standar pengukuran logam Pb dalam sampel sayuran

## SIMPULAN

Pengukuran logam Pb dengan elektroda pasta karbon termodifikasi zeolit alam teraktivasi asam menggunakan metode ASV memperlihatkan hasil yang valid dengan rentang konsentrasi yang luas, limit deteksi rendah, serta memiliki presisi dan akurasi yang memenuhi persyaratan. Pengukuran logam Pb pada sayuran menggunakan metode ini diperoleh kadar sebesar 1,4278 mg/Kg.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Peneliti memanjatkan syukur ke Hadirat Tuhan Yang Maha Esa dan

mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada semua pihak yang telah membantu terlaksananya penelitian ini.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Singh, R., Gautam, N., Mishra, A., and Gupta, R. 2011. Heavy Metals and Living Systems : An Overview. *Indian J Pharmacol*, 43(3): 246-253.
2. Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. C., and Egwurugwu, J. N. 2007. Heavy Metal Pollution and Human Biotoxic Effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2(5): 112-118
3. Elbagermi, M. A., Edwards, G.M., and Alajtal, A.I. 2012. Monitoring of Heavy Metal Content in Fruits and Vegetables Collected from Production and Market Sites in the Misurata Area of Libya. *International Scholarly Research Network*, 5(10):1-5.
4. Zarei, E., Jamali, M.R., Ahmadi, F. 2018. Highly Sensitive Electrocatalytic Determination of Formaldehyde Using a Ni/Ionic Liquid modified Carbon Nanotube Paste Electrode. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 13(3): 529-542).
5. Zheng, X., Chen, S., Chen, J., Guo, Y., Peng, J., Zhou, X., Ly, R., Lin, J., Lin, R. 2018. Highly Sensitive Determination of Lead(II) and Cadmium(II) by a Large Surface Area Mesoporous Alumina Modified Carbon Paste Electrode. *Royal Society of Chemistry*, 2018 (8): 7883-7891.
6. Shan, J., Liu, Y., Li, R., and Wu, C. 2015. Indirect Electrochemical Determination of Ciprofloxacin by Anodic Stripping Voltammetry of Cd(II) on Graphene-Modified Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 738 (2): 123-129.

7. Keawkim, K., Chuanuwatanakul, S., and Chailapakul, O. 2013. Determination of Lead and Cadmium in Rice Samples by Sequential Injection/Anodic Stripping Voltammetry using a Bismuth Film/Crown Ether/Nafion Modified Screen-printed Carbon Electrode. *Food Control*, 31(1):14-21.
8. Miller, J. C. and Miller, J. N. 1993. *Statistics for Analytical Chemistry*. 3<sup>rd</sup> Ed. London: Ellis Horwood PTR Prentice Hall.
9. Irdhawati, Suyanto, H., Andani, P.Y. 2017. Zeolite-Modified Carbon Paste Electrode For Determination of Copper Using Anodic Stripping Voltammetry Method. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*, 13(1): 1-16.
10. Ngapa, Y. D. 2017. Study of The Acid-base Effect on Zeolite Activation and Its Characterization as Adsorbent of Methylene Blue Dye. *Jurnal Kimia dan Pendidikan Kimia (JKPK)*, 2(2): 90-96.
11. Senthilkumar, S. and Saraswathi, R. 2009. Electrochemical Sensing of Cadmium and Lead Ions at Zeolite-modified Electrodes: Optimization and Field Measurements. *India Sensors and Actuators B*, 14(1): 65-75
12. Putra, B.R., Darusman, L.K., Rohaeti, E. 2013. Carbon Paste Electrode Hexadecyltrimethylammonium Bromide Modified Natural Zeolite For Chromium(VI) Detection. *Indo. J.Chem*, 13(2): 122-128.
13. Aidha, N.N. 2013. Aktivasi Zeolit Sexara Fisika dan Kimia Untuk Menurunkan Kadar Kesadahan (Ca dan Mg) Dalam Air Tanah. *Jurnal Kimia Kemasan*, 35(1): 58-64.
14. Harmita. 2004. Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya. *Majalah Ilmu Kefarmasian FMIPA-UI*, 1(3):117–135.
15. AOAC (Association of Official Analytical Chemist). 2011. Standard Format and Guidance for AOAC Standard Method Performance Requirement (SMPR) Documents. (Version 12.1; 31-Jan-11). [cited 2020 Aug. 3]. Available from: URL: [https://members.aoac.org/AOAC\\_Docs/ISPAM/3.5SMPRGuidelinev12.1.pdf](https://members.aoac.org/AOAC_Docs/ISPAM/3.5SMPRGuidelinev12.1.pdf)
16. Haustein, M. 2015. Horwitz Ratio (HorRat). ). [cited 2020 Aug. 3]. Available from: URL: [https://www.cipac.org/images/pdf/2015/HorRat\\_CIPAC\\_Athens\\_2015.pdf](https://www.cipac.org/images/pdf/2015/HorRat_CIPAC_Athens_2015.pdf)
17. Badan Standardisasi Nasional. 2009. SNI 7387: 2009 Batas Maksimum Cemaran Logam Berat dalam Pangan. Jan., [cited 2016 Jan. 10]. Available from: URL: <http://sisni.bsn.go>