*Jurnal Kimia Andalas, Vol. 5, No.2, Tahun 1999* *ISSN : 0853-8018*

# METODA GENERASI HIDRIDA – SPEKTROFOTOMETRI SERAPAN ATOM UNTUK PENENTUAN TIMBAL

**Hamzar Suyani, Siti Gemala, Theresia Sita Kusuma dan Edison Munaf**

Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Andalas, Padang 25163

## INTISARI

Penggunaan timbal yang sangat luas mengakibatkan penyebarannya di lingkungan meningkat dan telah memperlihatkan efek racun yang serius pada organisme. Untuk mengetahui tingkat pencemaran dan bahaya keracunan timbal sangat diperlukan metoda yang baik, lagi pula konsentrasi timbal yang kecil pada sampel alam, juga memerlukan metoda yang sensitif, akurat, cepat dan biaya yang murah. Untuk itu dikembangkan metoda penentuan timbal dengan generasi hidrida kontinu menggunakan deteksi spektrofotometri serapan atom (SSA) dengan nyala asetilen udara. Pemisah gas – cair digunakan kolom gelas dan gas pembawa hidrida ke nyala langsung digunakan aliran udara dari SSA. Kondisi optimum pembentukan timbal hidrida adalah pada konsentrasi $NaBH_4$ 8% dalam NaOH 0,3%, $K_2S_2O_8$ 8%, kecepatan alir sampel, reagen dan gas pembawa masing-masing adalah 7,3 mL/menit, 3,8 mL/menit dan 1,0 L/menit, panjang koil 50 cm dan volume gas dalam GLS 7,06 mL. Batas deteksi diperoleh 23 µg/L, standar deviasi relatif pada konsentrasi timbal 5 mg/L untuk 5 kali ulangan adalah 0,6% dan perolehan kembali adalah 103,3 %.

## ABSTRACT

Since wide application of lead and its compound, their concentration in the environment increases and serous toxic effect on many organisms has also shown. To study the pollution and toxic effect of lead at low level concentration, a sensitive, accurate, fast and low cost method is needed. A method was developed for lead determination by continuous hydride generation using air acetylene flame atomic absorption spectrophotometric detection. A glass column was utilized as gas liquid separator and air from atomic absorption was used as carrier of lead hydride to the flame. Optimum condition for lead hydride formation were at 8% of $NaBH_4$ in 0,3% of NaOH and 8% of $K_2S_2O_8$, flow rate of sample, reagent, and carrier gas of 7.3 mL/min, 3.8 mL/min and 1,0 L/min respectively, coil length of 50 cm and gas volume in gas liquid separator of 7,06 mL. Detection limit obtained was 23 µg/L with relative standard deviation at 5 mg/L lead was 0.6% ($n = 5$) and recovery was 103.38 %.

## PENDAHULUAN

Kontaminasi timbal meningkat karena proses penambangan, peleburan, penggunaan dalam industri dan emisi dari kendaraan dengan bahan bakar bensin yang tersebar di udara, air dan tanah[1,2]. Kontaminasi timbal juga terjadi akibat penggunaan timbal seperti pipa air minum yang terbuat dari alloy logam timbal, wadah atau kemasan minuman dan makanan olahan. Efek racun yang serius dapat muncul pada organisme akibat kontaminasi timbal.

Penentuan timbal sangat diperlukan terutama terhadap bahan-bahan yang dikonsumsi langsung oleh manusia, seperti sayur-sayuran, binatang air, air minum, makanan dan minuman hasil olahan dan sebagainya. Disamping itu penentuan timbal juga perlu dilakukan terhadap material dan bahan lain seperti pada sedimen, lumut, bensin, dan sebagainya[3,4].

Konsentrasi timbal yang ada pada sampel alam biasanya kecil sekali sehingga sangat diperlukan metoda dengan sensitivitas dan ketelitian tinggi. Telah banyak metoda penentuan timbal yang dikembangkan saat ini, disamping metoda-metoda spektrometri juga banyak dikembangkan metoda lain seperti elektrometri. Diantaranya yang dilaporkan oleh Wu dan Batley[5] yang menggunakan metoda voltametri stripping dengan pengomplek silenol jingga dan waktu akumulasi 180 detik memperoleh limit deteksi 6 ng/L. Metoda ini diaplikasikan terhadap sampel air laut. Holgado *et al*[6] juga dengan metoda voltametri stripping anoda menggunakan pengomplek fenil ditiokarbazon dengan waktu akumulasi 6 menit memperoleh limit deteksi 16,7 ng/mL, standar deviasi relatif (SDR) untuk konsentrasi timbal 31,1 ng/mL adalah 5,8 % dan diaplikasikan terhadap air alam. Limit deteksi 0,04 nM diperoleh dari penelitian Yokoi *et al* [7] dengan metoda voltametri stripping yang menggunakan pengomplek kalsein biru dengan waktu akumulasi 1 menit. Metoda ini telah diaplikasikan terhadap air alam. Masih banyak metoda elektrokimia lainnya yang telah dilaporkan.

Metoda spektrometri adalah salah satu metoda yang sangat pesat perkembangannya akhir-akhir ini. Untuk penentuan timbal berbagai metoda spektrometri telah banyak dipublikasikan, seperti spektrofotometri serapan atom (SSA)-tungku grafit, SSA-nyala, spektrofotometri emisi atom (SEA)-plasma dan ada juga teknik gabungan seperti fourier transform laser-MS[8], dan LC-ESI-MS[9].

Barrera[10] melakukan penentuan timbal pada obat-obatan dengan SSA-tungku grafit menggunakan palladium sebagai modifier kimia. Limit deteksi yang diperoleh 31,4 µg/kg dengan temperatur atomisasi optimal 2400 °C dan rekoveri 98,0 – 105,0 % untuk rentang konsentrasi 2,4 – 40 µg/L. Penentuan timbal dalam minuman dengan menggunakan tabung grafit pirolitik dilaporkan oleh Jorhem[11], diperoleh SDR 2,8 % (n=2), sedangkan rata-rata untuk 4 sampel adalah 5 %.

Penentuan timbal dengan SSA-nyala juga telah banyak dilaporkan, diantaranya penentuan timbal pada daun tumbuh-tumbuhan yang terpolusi, yang memberikan limit deteksi 2 sampai 12 mg/L[12]. Naghmush *et al*[13] melakukan prekonsentrasi dan spesiasi timbal dengan sorben selulosa, eluen yang dipakai adalah campuran asam nitrat dan etanol yang memberikan limit deteksi 0,7 µg/L dari 50 mL sampel, SDR pada konsentrasi timbal 10 µg/L adalah 5,9% (n=10).

Sejak diperkenalkannya generasi hidrida untuk penentuan arsen oleh Holak 1969 metoda ini berkembang dan meluas untuk elemen-elemen lain yang dapat membentuk hidrida, termasuk timbal. Analit yang telah diasamkan direduksi menjadi bentuk hidrida yang volatil. Disamping asam-asam anorganik juga telah digunakan asam-asam organik seperti tartarat, malat, oksalat, laktat dan sebagainya. Berbeda dengan elemen lain pada pembentukan timbal hidrida kombinasi reduktor dengan oksidator seperti dikromat, persulfat, permanganat dan peroksida akan meningkatkan sensitivitas[14,15].

Diantara penelitian penentuan timbal dengan metoda generasi hidrida ini adalah

seperti yang dilaporkan oleh Cabrera *et al*[5] yang melakukan penentuan timbal dalam buah-buahan dan minuman yang menggunakan sistem injeksi alir-generasi hidrida-SSA. Reduktor yang dipakai adalah $NaBH_4$ dalam medium $H_2O_2$ – $HNO_3$. Tidak ada pengaruh matriks yang ditemukan dalam penentuan. Limit deteksi yang diperoleh untuk minuman dan buah-buahan masing-masingnya adalah 10 µg/L dan 1 ng/L.

Penentuan timbal material standar dan air hujan telah dilakukan oleh Xiu-ping dan Zhe-ming[16] dengan pengkonsentrasian timbal hidrida pada tabung grafit yang dilapisi zirkonium yang memberikan hasil lebih baik dari tabung grafit pirolitik. Massa karakteristik 52,8 pg. SDR pada konsentrasi timbal 3 ng untuk 10 ulangan adalah 2%. Limit deteksi absolut adalah 242 pg. Reduktor yang digunakan adalah $NaBH_4$ dalam medium $H_2O_2$ - $HNO_3$.

Disamping menggunakan oksidator $H_2O_2$ telah pula dilakukan pembentukan hidrida dengan oksidator lain seperti Temprano *et al*[15] yang menggunakan oksidator dikromat-asam laktat dengan reduktor tetap $NaBH_4$. Dengan detektor AES-plasma diperoleh limit deteksi 2 ng/mL, SDR pada konsentrasi 50 ng/mL adalah 1,3% dan telah diaplikasikan untuk penentuan timbal kadar rendah pada minuman ringan, sedimen dan lumut.

Selain dengan pembentukan timbal hidrida Temprano *et al*[17] telah melakukan pembentukan spesies timbal organik yang bersifat volatil dengan reduktor natrium tetraetil borat ($NaB(Et)_4$) yang membentuk tetra etil timbal $Pb(Et)_4$. Diperoleh limit deteksi 1 ng/mL, SDR 1,3 % (n=10) dan telah diaplikasikan terhadap sampel sayuran dan sedimen.

Metoda preparasi sampel untuk penentuan timbal sangat bervariasi. Untuk sampel tanaman ada yang melakukan destruksi dan ada pula yang membuat bubur[12,18,19]. Beberapa peneliti melakukan prekonsentrasi sebelum penentuan dengan sistem injeksi alir[13,20]. Berbagai teknik homogenisasi sampel juga telah diteliti, seperti secara mekanik, *impact bead* dan ultrasonik, dimana ultrasonik merupakan metoda homogenisasi yang terbaik[18].

## BAHAN DAN METODA

### Bahan

Larutan standar (Pb(II) dibuat dari timbal nitrat ($Pb(NO_3)_2$) dari Merck. Sebagai oksidator dipakai kalium peroksodisulfat ($K_2S_2O_8$) dari Merck dan sebagai reduktor dipakai natrium borohidrida ($NaBH_4$) dari Nakalai Tesque. Untuk penstabil natrium borohidrida digunakan natrium hidroksida (NaOH) dari Merck. Asam nitrat ($HNO_3$) dipakai untuk pembuatan dan pengenceran larutan standar.

### Peralatan

Detektor yang dipakai untuk penentuan timbal adalah Spektrofotometer Serapan Atom Alpha 4 dari Chem Tech Analytical Kempston, Bedford Inggeris, dengan lampu katoda timbal. Sampel dialirkan dengan pompa peristaltik Perista Mini Pump SJ-1211 satu canel, sedangkan reagen dialirkan dengan pompa peristaltik Gilson Minipuls 2 multi canel. Selang yang dipakai untuk pompa adalah selang peristaltik (Tygon) yang berdiameter 2 mm, untuk sistem aliran dipakai selang PTFE dengan diameter 0,5 mm dan konektor model Y. GLS yang dipakai dimodifikasi dari kolom kaca yang berdiameter 1 cm dan panjang 15 cm. Kondisi peralatan yang digunakan diperlihatkan dalam Tabel 1.

**Tabel 1.** Kondisi Instrumen untuk Penentuan Timbal

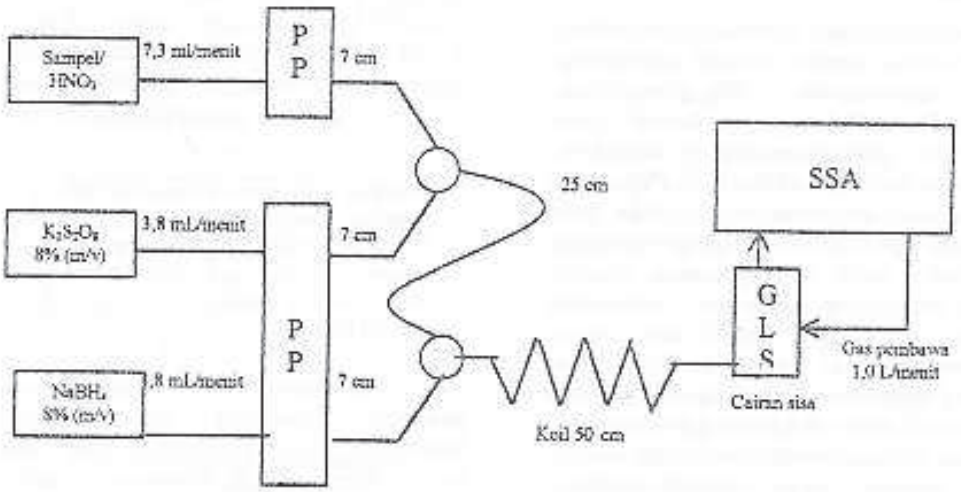
| | | |
|---|---|---|
| panjang gelombang | : | 217,00 nm |
| arus lampu | : | 6 mA |
| slit | : | 3 |
| gain | : | 9 |
| oksidan | : | 0,0 L/min |
| suplemen | : | 11,0 L/min |
| tinggi burner | | skala 7 pada alat |

### Sistem Pembentukan Hidrida

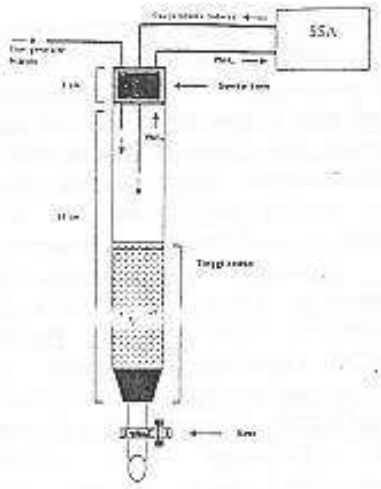
Peralatan pembentukan hidrida dan SSA disusun seperti pada Gambar 1. Sistem terdiri dari 3 canel yaitu sampel/standar yang telah diasamkan dengan $HNO_3$, canel oksidator ($K_2S_2O_8$) dan canel reduktor ($NaBH_4$). Aliran digabungkan dengan konektor model Y. Pompa peristaltik diatur pada laju aliran optimum untuk masing-masing canel dan SSA diset pada kondisi optimum. Gas-liquid separator seperti pada Gambar 2 diletakkan antara sistem generasi hidrida dengan detektor SSA, sehingga kemungkinan yang masuk ke atomizer hanya hidrida dari analit yang ditentukan.

Aliran gas pembawa dipasang pada aliran oksidan SSA. Sebagai ganti oksidan udara dilewatkan melalui aliran suplemen pada SSA. *Spray ball* yang berfungsi untuk memecah partikel besar diatur pada posisi yang tidak menghalangi aliran hidrida dan gas pembawa. Sebelum melakukan optimasi atau pengukuran SSA diset menurut kondisi pada Tabel 1. Setelah SSA diset, alirkan sampel, reagen dan gas pembawa, lalu lakukan pengambilan data absorpsi dalam periode 30 detik secara manual.

Optimasi yang dilakukan meliputi parameter kimia dan fisika, yaitu konsentrasi $NaBH_4$, $K_2S_2O_8$, NaOH dan $HNO_3$, kemudian laju aliran reagen, sampel, gas pembawa, bahan bakar serta tinggi burner, volume gas GLS dan panjang koil. Parameter yang dioptimasi divariasikan pada rentang tertentu, sedangkan parameter-parameter lain dijaga konstan.




**Gambar 1.** Sistem pembentukan timbal hidrida dengan detektor SSA. PP = pompa peristaltik, GLS = gas-liquid separator dan SSA = spektrofotometer serapan atom.



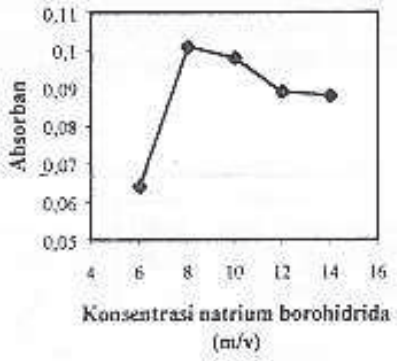

**Gambar 2**. Gas-liquid separator (panjang 15 cm dan diameter 1 cm) Kran dibuka dan diatur agar tinggi permukaan cairan konstan.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Bagian yang sangat menentukan pada sistem GH-SSA ini adalah pemisah gas-cair (gas liquid separator, GLS). Tanpa penggunaan GLS, kesensitivan sangat rendah karena gangguan dari larutan yang masuk ke atomizer dan dapat dilihat secara visual dari nyala yang berwarna merah. Pada tahap pertama dipakai GLS yang berbentuk pendingin kecil pada peralatan distilasi. Pada dalah satu ujungnya terdapat dua cabang. Cabang yang satu untuk melewatkan gas pembawa sedangkan cabang yang lain untuk aliran dari generator hidrida. GLS ini tidak berfungsi dengan baik dimana hidrida yang terbentuk tidak terpisah dan terbawa secara efektif sehingga absorban yang dihasilkan sangat rendah. GLS ini diganti dengan GLS yang dimodifikasi dari corong pisah 25 mL dengan diameter 2,5 cm. GLS yang kedua ini juga tidak berfungsi dengan baik karena diameter yang lebar mengakibatkan volume gas dalam GLS tersebut besar. Hal ini tidak efektif untuk transport analit ke atomizer, dan tidak digunakan selanjutnya. Kemudian dicoba membuat GLS dari kolom kaca dengan diameter 1 cm dan panjang 15 cm. GLS ini memperlihatkan hasil yang lebih baik dari kedua GLS sebelumnya dan dipakai untuk kerja selanjutnya.

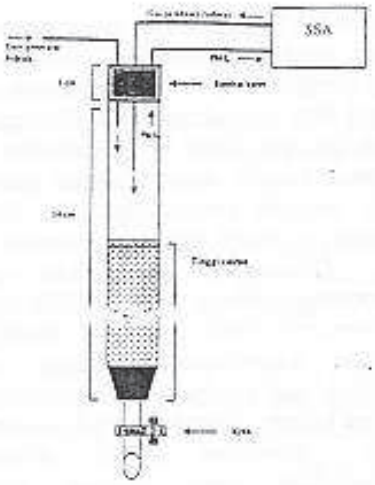
### Penentuan Konsentrasi $NaBH_4$ Optimum

Untuk mendapatkan jumlah hidrida yang optimum dilakukan optimasi terhadap konsentrasi $NaBH_4$ yang akan dipakai dalam penentuan sampel. Optimasi dilakukan dalam rentang konsentrasi 6 - 14%. Pengaruh konsentrasi ini diperlihatkan pada Gambar 3.




**Gambar 3**. Pengaruh konsentrasi $NaBH_4$ terhadap absorban Pb. $K_2S_2O_3$ 8% - $HNO_3$ 3%, Pb(II) 5 mg/L, kecepatan alir reagen, standar dan gas pembawa masing-masing adalah 0,6; 4,9 mL/menit dan 1,2 L/menit.

Dari kurva diperlihatkan bahwa absorban meningkat tajam setelah konsentrasi 6% dan penurunan yang tidak begitu tajam setelah konsentrasi $NaBH_4$ 8%. Pada konsentrasi $NaBH_4$ 8% $PbH_4$ yang terbentuk telah optimal. Penurunan absorban setelah konsentrasi 8% diasumsikan karena terjadinya peningkatan gas $H_2$ yang terbentuk pada oksidasi $NaBH_4$. Jadi makin tinggi konsentrasi $NaBH_4$ yang dipakai makin banyak pula gas $H_2$ yang dihasilkan sehingga $PbH_4$ ke atomizer per satuan waktu akan semakin



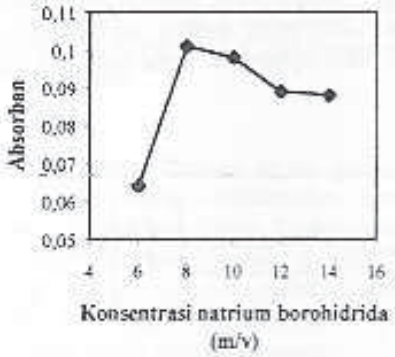

**Gambar 2**. Gas-liquid separator (panjang 15 cm dan diameter 1 cm) Kran dibuka dan diatur agar tinggi permukaan cairan konstan.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Bagian yang sangat menentukan pada sistem GH-SSA ini adalah pemisah gas-cair (gas liquid separator, GLS). Tanpa penggunaan GLS, kesensitivan sangat rendah karena gangguan dari larutan yang masuk ke atomizer dan dapat dilihat secara visual dari nyala yang berwarna merah. Pada tahap pertama dipakai GLS yang berbentuk pendingin kecil pada peralatan distilasi. Pada dalah satu ujungnya terdapat dua cabang. Cabang yang satu untuk melewatkan gas pembawa sedangkan cabang yang lain untuk aliran dari generator hidrida. GLS ini tidak berfungsi dengan baik dimana hidrida yang terbentuk tidak terpisah dan terbawa secara efektif sehingga absorban yang dihasilkan sangat rendah. GLS ini diganti dengan GLS yang dimodifikasi dari corong pisah 25 mL dengan diameter 2,5 cm. GLS yang kedua ini juga tidak berfungsi dengan baik karena diameter yang lebar mengakibatkan volume gas dalam GLS tersebut besar. Hal ini tidak efektif untuk transport analit ke atomizer, dan tidak digunakan selanjutnya. Kemudian dicoba membuat GLS dari kolom kaca dengan diameter 1 cm dan panjang 15 cm. GLS ini memperlihatkan hasil yang lebih baik dari kedua GLS sebelumnya dan dipakai untuk kerja selanjutnya.

### Penentuan Konsentrasi $NaBH_4$ Optimum

Untuk mendapatkan jumlah hidrida yang optimal dilakukan optimasi terhadap konsentrasi $NaBH_4$ yang akan dipakai dalam penentuan sampel. Optimasi dilakukan dalam rentang konsentrasi 6 - 14%. Pengaruh konsentrasi ini diperlihatkan pada Gambar 3.




**Gambar 3**. Pengaruh konsentrasi $NaBH_4$ terhadap absorban Pb. $K_2S_2O_8$ 8% - $HNO_3$ 3%, Pb(II) 5 mg/L, kecepatan alir reagen, standar dan gas pembawa masing-masing adalah 0,6; 4,9 mL/menit dan 1,2 L/menit.

Dari kurva diperlihatkan bahwa absorban meningkat tajam setelah konsentrasi 6% dan penurunan yang tidak begitu tajam setelah konsentrasi $NaBH_4$ 8%. Pada konsentrasi $NaBH_4$ 8% $PbH_4$ yang terbentuk telah optimal. Penurunan absorban setelah konsentrasi 8% diasumsikan karena terjadinya peningkatan gas $H_2$ yang terbentuk pada oksidasi $NaBH_4$. Jadi makin tinggi konsentrasi $NaBH_4$ yang dipakai makin banyak pula gas $H_2$ yang dihasilkan sehingga $PbH_4$ ke atomizer per satuan waktu akan semakin

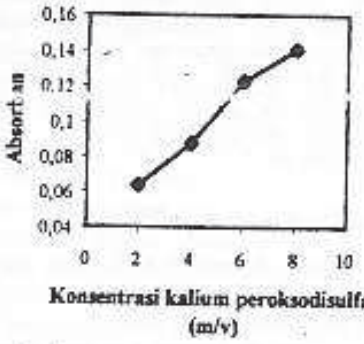
kecil. Untuk kerja selanjutnya dipakai $NaBH_4$ 8%.

Konsentrasi $NaBH_4$ optimal yang diperoleh pada penelitian ini lebih besar dibandingkan dari yang digunakan oleh Xiu-ping dan Zhe-ming[16], Temprano *et al*[15] dan Cabrera *et al*[3] yang masing-masingnya 6, 5 dan 6%. Hal ini mungkin pengaruh oksidator yang digunakan dalam penelitian ini merupakan oksidator yang lebih kuat dibandingkan dengan oksidator yang digunakan oleh peneliti-peneliti di atas. Kondisi kerja yang tidak persis sama juga akan mempengaruhi pengukuran.

### Penentuan Konsentrasi $K_2S_2O_8$ Opti-mum

Efisiensi pembentukan timbal hidrida paling kecil dibandingkan dengan elemen-elemen lain yang juga dapat membentuk hidrida, hal ini disebabkan oleh ketidak stabilannya, sehingga diperlukan suatu oksidan untuk mempertahankan Pb(IV) metastabil tersebut.

Dalam penelitian ini digunakan $K_2S_2O_8$ sebagai oksidator, yang konsentrasi optimalnya diuji dalam rentang 2 – 8%, dan memperlihatkan pengaruh pada absorpsi seperti pada Gambar 4.




**Gambar 4.** Pengaruh konsentrasi $K_2S_2O_8$ terhadap absorban Pb. $K_2S_2O_8$ – $HNO_3$ 3%, Pb(II) 5 mg/L, kecepatan alir reagen, standar dan gas pembawa masing-masing adalah 0,6; 4,9 mL/menit dan 1,2 L/menit.

Absorpsi terus meningkat hingga konsentrasi terbesar dalam rentang yang diuji. Konsentrasi $K_2S_2O_8$ 8% dipilih sebagai kondisi yang optimum. Konsentrasi diatas 8% tidak dilakukan pengujian karena telah merupakan larutan $K_2S_2O_8$ lewat jenuh dimana akan mengkristal kembali dengan cepat sehingga dapat menyumbat sistem aliran. Konsentrasi 8% dianggap sudah mencukupi untuk mengoksidasi seluruh timbal yang ada dalam sampel maupun standar.

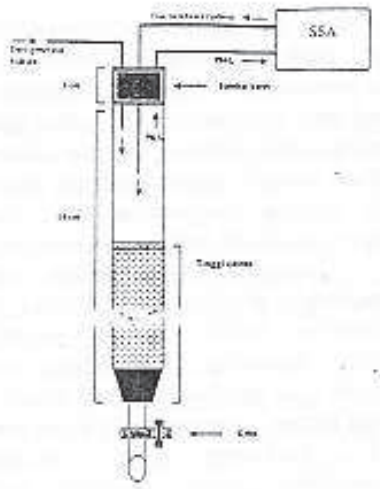
Penggunaan $K_2S_2O_8$ ini lebih menguntungkan bila dibandingkan dengan penggunaan oksidator-oksidator lain seperti $H_2O_2$[3,16] dan $K_2Cr_2O_7$[15]. $K_2S_2O_8$ bersifat asam dalam air, sehingga tidak diperlukan lagi penggunaan asam lain seperti $HNO_3$, asam laktat dan sebagainya. Hal ini akan lebih menyederhanakan zat, kerja dan peralatan.

### Penentuan Konsentrasi $HNO_3$ Optimum

Penentuan konsentrasi asam optimum perlu dilakukan karena reduksi oleh $NaBH_4$ berlangsung dalam suasana asam. Asam yang dipakai dalam penentuan timbal ini adalah $HNO_3$ dengan rentang konsentrasi 0,0 - 1,0%, Hal ini akan lebih menguntung-kan karena dalam pembuatan dan pengenceran larutan standar kita menggu-nakan asam yang sama. Pengaruh konsentrasi asam terhadap absorpsi adalah seperti pada Gambar 5.

Pada penelitian ini asam diga-bungkan dengan oksidator dalam 1 canel, Hal ini tidak mungkin dilakukan untuk asam-asam tertentu terutama asam organik seperti asam laktat[15].

Absorpsi tertinggi muncul pada pemakaian $HNO_3$ 0,0%, berarti tidak perlu lagi ditambahkan asam pada proses pembentukan hidrida. Hal ini akan menguntungkan karena disamping meng-hemat zat juga kerja dan sistem peralatan akan lebih sederhana tanpa perlu menambah canel untuk asam.



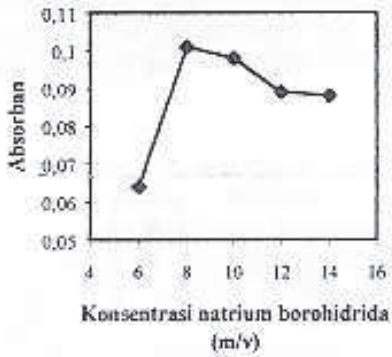

**Gambar 2**. Gas-liquid separator (panjang 15 cm dan diameter 1 cm) Kran dibuka dan diatur agar tinggi permukaan cairan konstan.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Bagian yang sangat menentukan pada sistem GH-SSA ini adalah pemisah gas-cair (gas liquid separator, GLS). Tanpa penggunaan GLS, kesensitivan sangat rendah karena gangguan dari larutan yang masuk ke atomizer dan dapat dilihat secara visual dari nyala yang berwarna merah. Pada tahap pertama dipakai GLS yang berbentuk pendingin kecil pada peralatan distilasi. Pada dalah satu ujungnya terdapat dua cabang. Cabang yang satu untuk melewatkan gas pembawa sedangkan cabang yang lain untuk aliran dari generator hidrida. GLS ini tidak berfungsi dengan baik dimana hidrida yang terbentuk tidak terpisah dan terbawa secara efektif sehingga absorban yang dihasilkan sangat rendah. GLS ini diganti dengan GLS yang dimodifikasi dari corong pisah 25 mL dengan diameter 2,5 cm. GLS yang kedua ini juga tidak berfungsi dengan baik karena diameter yang lebar mengakibatkan volume gas dalam GLS tersebut besar. Hal ini tidak efektif untuk transport analit ke atomizer, dan tidak digunakan selanjutnya. Kemudian dicoba membuat GLS dari kolom kaca dengan diameter 1 cm dan panjang 15 cm. GLS ini memperlihatkan hasil yang lebih baik dari kedua GLS sebelumnya dan dipakai untuk kerja selanjutnya.

### Penentuan Konsentrasi $NaBH_4$ Optimum

Untuk mendapatkan jumlah hidrida yang [illegible] konsentrasi $NaBH_4$ yang akan dipakai dalam penentuan sampel. Optimasi dilakukan dalam rentang konsentrasi 6 - 14%. Pengaruh konsentrasi ini diperlihatkan pada Gambar 3.




**Gambar 3**. Pengaruh konsentrasi $NaBH_4$ terhadap absorban Pb. $K_2S_2O_8$ 8% - $HNO_3$ 3%, Pb(II) 5 mg/L, kecepatan alir reagen, standar dan gas pembawa masing-masing adalah 0,6; 4,9 mL/menit dan 1,2 L/menit.

Dari kurva diperlihatkan bahwa absorban meningkat tajam setelah konsentrasi 6% dan penurunan yang tidak begitu tajam setelah konsentrasi $NaBH_4$ 8%. Pada konsentrasi $NaBH_4$ 8% $PbH_4$ yang terbentuk telah optimal. Penurunan absorban setelah konsentrasi 8% diasumsikan karena terjadinya peningkatan gas $H_2$ yang terbentuk pada oksidasi $NaBH_4$. Jadi makin tinggi konsentrasi $NaBH_4$ yang dipakai makin banyak pula gas $H_2$ yang dihasilkan sehingga $PbH_4$ ke atomizer per satuan waktu akan semakin

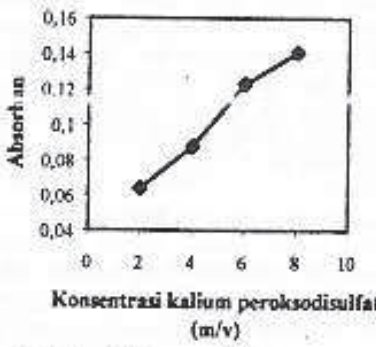
kecil. Untuk kerja selanjutnya dipakai $NaBH_4$ 8%.

Konsentrasi $NaBH_4$ optimal yang diperoleh pada penelitian ini lebih besar dibandingkan dari yang digunakan oleh Xiuping dan Zhe-ming[16], Temprano *et al*[15] dan Cabrera *et al*[5] yang masing-masingnya 6, 5 dan 6%. Hal ini mungkin pengaruh oksidator yang digunakan dalam penelitian ini merupakan oksidator yang lebih kuat dibandingkan dengan oksidator yang digunakan oleh peneliti-peneliti di atas. Kondisi kerja yang tidak persis sama juga akan mempengaruhi pengukuran.

### Penentuan Konsentrasi $K_2S_2O_8$ Opti-mum

Efisiensi pembentukan timbal hidrida paling kecil dibandingkan dengan elemen-elemen lain yang juga dapat membentuk hidrida, hal ini disebabkan oleh ketidak stabilannya, sehingga diperlukan suatu oksidan untuk mempertahankan Pb(IV) metastabil tersebut.

Dalam penelitian ini digunakan $K_2S_2O_8$ sebagai oksidator, yang konsentrasi optimalnya diuji dalam rentang 2 – 8%, dan memperlihatkan pengaruh pada absorpsi seperti pada Gambar 4.




**Gambar 4**. Pengaruh konsentrasi $K_2S_2O_8$ terhadap absorban Pb. $K_2S_2O_8$ – $HNO_3$ 3%, Pb(II) 5 mg/L, kecepatan alir reagen, standar dan gas pembawa masing-masing adalah 0,6; 4,9 mL/menit dan 1,2 L/menit.

Absorpsi terus meningkat hingga konsentrasi terbesar dalam rentang yang diuji. Konsentrasi $K_2S_2O_8$ 8% dipilih sebagai kondisi yang optimum. Konsentrasi diatas 8% tidak dilakukan pengujian karena telah merupakan larutan $K_2S_2O_8$ lewat jenuh dimana akan mengkristal kembali dengan cepat sehingga dapat menyumbat sistem aliran. Konsentrasi 8% dianggap sudah mencukupi untuk mengoksidasi seluruh timbal yang ada dalam sampel maupun standar.

Penggunaan $K_2S_2O_8$ ini lebih menguntungkan bila dibandingkan dengan penggunaan oksidator-oksidator lain seperti $H_2O_2$[3,16] dan $K_2Cr_2O_7$[15]. $K_2S_2O_8$ bersifat asam dalam air, sehingga tidak diperlukan lagi penggunaan asam lain seperti $HNO_3$, asam laktat dan sebagainya. Hal ini akan lebih menyederhanakan zat, kerja dan peralatan.

### Penentuan Konsentrasi $HNO_3$ Optimum

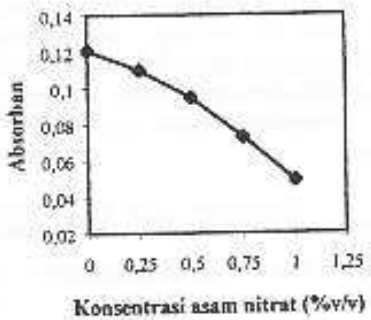
Penentuan konsentrasi asam optimum perlu dilakukan karena reduksi oleh $NaBH_4$ berlangsung dalam suasana asam. Asam yang dipakai dalam penentuan timbal ini adalah $HNO_3$ dengan rentang konsentrasi 0,0 - 1,0%, Hal ini akan lebih menguntungkan karena dalam pembuatan dan pengenceran larutan standar kita menggunakan asam yang sama. Pengaruh konsentrasi asam terhadap absorpsi adalah seperti pada Gambar 5.

Pada penelitian ini asam digabungkan dengan oksidator dalam 1 canel. Hal ini tidak mungkin dilakukan untuk asam-asam tertentu terutama asam organik seperti asam laktat[15].

Absorpsi tertinggi muncul pada pemakaian $HNO_3$ 0,0%, berarti tidak perlu lagi ditambahkan asam pada proses pembentukan hidrida. Hal ini akan menguntungkan karena disamping menghemat zat juga kerja dan sistem peralatan akan lebih sederhana tanpa perlu menambah canel untuk asam.

Penambahan asam yang tidak perlu lagi berkemungkinan disebabkan karena standar telah diasamkan dengan $HNO_3$ dan $K_2S_2O_8$ di dalam air bersifat sebagai asam, sehingga untuk kerja selanjutnya tidak perlu lagi ditambahkan asam.

Kelebihan asam akan menyebabkan $NaBH_4$ yang bereaksi semakin banyak sehingga gas $H_2$ yang terbentuk pada reaksi reduksi semakin banyak. $PbH_4$ yang masuk ke atomizer per satuan waktu semakin sedikit dan serapan akan menurun. Untuk kerja selanjutnya tidak dipergunakan lagi asam.

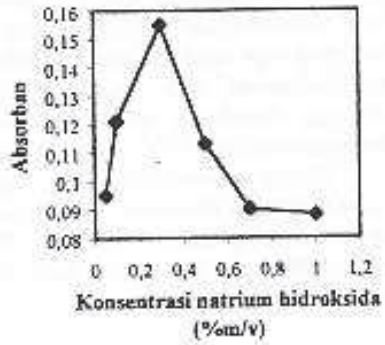



**Gambar 5.** Pengaruh konsentrasi $HNO_3$ terhadap absorban Pb. $K_2S_2O_8$ 8%, $NaBH_4$ 8% - NaOH 1%, Pb(II) 5 mg/L, kecepatan alir reagen, standar dan gas pembawa masing-masing adalah 0,6; 4,9 mL/menit dan 1,2 L/menit

### Penentuan Konsentrasi NaOH Optimum

NaOH dipakai sebagai pelarut sekaligus penstabil $NaBH_4$. Rentang konsentrsi NaOH yang diuji adalah 0,05 – 1%. Pengaruhnya diperlihatkan pada Gambar 6. Dari Gambar 6. terlihat bahwa absorpsi naik dengan tajam sampai konsentrasi 0,3% dan kemudian menurun dengan tajam pula. Penurunan absorban pada konsentrasi NaOH rendah dari 0,3% berkemungkinan disebabkan karena fungsinya sebagai penstabil $NaBH_4$ tidak begitu baik, sedangkan penurunan absorban pada konsentrasi diatas 0,3% diperkirakan karena pengaruh viskositas $NaBH_4$ yang turut meningkat. Makin tinggi viskositas $NaBH_4$ yang dipakai makin sulit tercapai kehomogenan dengan sampel dan reagen lainnya, sehingga reaksi yang diharapkan tidak berlangsung sempurna. NaOH 0,3% dipakai untuk melarutkan $NaBH_4$ selanjutnya.

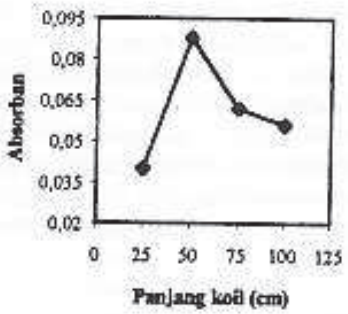
Konsentrasi NaOH yang dipakai untuk menstabilkan $NaBH_4$ bervariasi seperti Temprano *et al* [15] menggunakan NaOH 1% sedangkan Cabrera *et al*[3] menggunakan NaOH 0,1%. Hal ini mungkin disebabkan oleh jumlah $NaBH_4$ yang tidak sama serta kondisi kerja yang tidak tepat sama.




**Gambar 6.** Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap absorban Pb. $K_2S_2O_8$ 8%, $NaBH_4$ 8%, Pb(II) 5 mg/L, kecepatan alir reagen, standar dan gas pembawa masing-masing adalah 0,6; 4,9 mL/menit dan 1,2 L/menit.

### Penentuan Panjang Koil Optimum

Yang dimaksud dengan koil disini adalah bagian dari sistem alir yang merupakan tempat terjadinya reaksi pembentukan $PbH_4$ setelah analit dioksidasi terlebih dahulu. Letak koil ini tepat sebelum gas-liquid separator. Panjang koil akan berpengaruh terhadap waktu kontak analit dengan reagen, sehingga perlu untuk dioptimasi. Pengujian panjang koil optimum dilakukan pada 4 variasi, yaitu 25, 50, 75 dan 100 cm. Pengaruhnya terhadap absorban diperlihatkan pada Gambar 7.

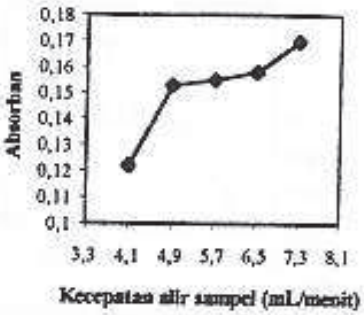



**Gambar 7.** Pengaruh panjang koil terhadap absorban Pb. $K_2S_2O_8$ 8%, $NaBH_4$ 8%, Pb(II) 5 mg/L, kecepatan alir reagen, standar dan gas pembawa masing-masing adalah 1,0; 2,5 mL/menit dan 1,2 L/menit.

Panjang koil 50 cm memper-lihatkan absorpsi paling tinggi. Untuk panjang koil kurang dari 50 cm memperlihatkan absorban yang rendah, diperkirakan penyebabnya adalah waktu kontak yang terlalu singkat pada ukuran koil yang pendek sehingga pembentukan $PbH_4$ belum sempurna. Sedangkan pada koil yang lebih panjang dari 50 cm waktu kontak akan lebih lama sehingga $NaBH_4$ yang tersisa akan terus bereaksi dengan asam yang ada dan akan membentuk $H_2$ lebih banyak. Hal ini mengakibatkan $PbH_4$ yang masuk ke nyala per satuan waktu berkurang. Panjang koil 50 cm dipakai untuk kerja selanjutnya. Pada penelitian Temprano *et al*[15] panjang koil yang digunakan hanya 7 cm, hal ini berkaitan dengan jumlah reagen dan sampel yang dipakai pada penelitian tersebut hanya sedikit dengan kecepatan alir masing-masing 0,75 mL/menit.

## Penentuan Kecepatan Alir Sampel Optimum

Kecepatan alir sampel yang diuji adalah dalam rentang 4,1 – 7,3 mL/menit. Pengaruhnya terhadap absorban Pb dapat dilihat pada Gambar 8.



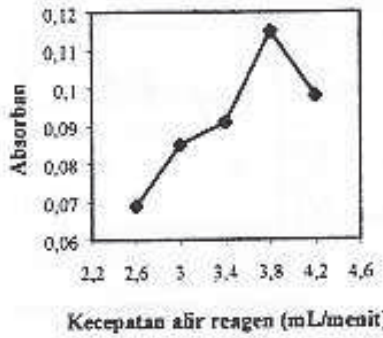

**Gambar 8.** Pengaruh kecepatan alir sampel terhadap absorban Pb $K_2S_2O_8$ 8%, $NaBH_4$ 8%, Pb(II) 5 mg/L, kecepatan alir reagen dan gas pembawa masing-masing adalah 1,0 mL/menit dan 1,2 L/menit.

Serapan meningkat hingga kecepatan alir maksimal karena jumlah timbal yang masuk dan bereaksi semakin banyak. Kecepatan alir 7,3 mL/min dipilih sebagai kecepatan optimum dengan pertimbangan kemampuan peralatan yang ada.

Disamping pengaliran sampel secara kontinu[15,16] dengan kecepatan alir masing-masing 0,75 dan 3,7 mL/menit juga ada peneliti yang menggunakan teknik injeksi untuk pemasukan sampel. Batas deteksi dapat ditingkatkan dengan memperbesar volume sampel yang diintroduksikan.

## Penentuan Kecepatan Alir Reagen Optimum

Kecepatan alir reagen ($K_2S_2O_8$ dan $NaBH_4$) adalah sama karena menggunakan satu pompa peristaltik multicanel dengan satu kecepatan. Pengujian kecepatan alir reagen dilakukan dalam rentang 2,6 – 4,6 mL/menit. Pengaruh kecepatan alir reagen diperlihatkan pada Gambar 9.



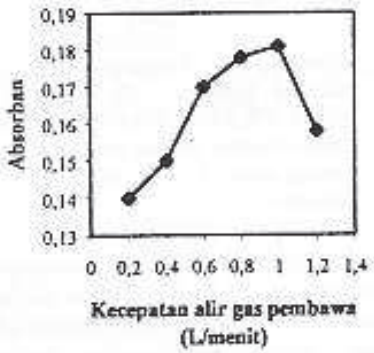

**Gambar 9.** Pengaruh kecepatan alir reagen terhadap absorban Pb. $K_2S_2O_8$ 8%, $NaBH_4$ 8%, Pb(II) 5 mg/L, kecepatan alir sampel dan gas pembawa masing-masing adalah 7,3 mL/menit dan 1,2 L/menit.

Absorpsi maksimal pada kecepatan 3,8 mL/menit dan setelah itu menurun. Kecepatan alir reagen berhubungan dengan waktu kontak analit dengan reagen untuk pembentukan hidrida. Kecepatan alir yang kurang dari kecepatan optimal akan menambah waktu kontak sehingga pembentukan $H_2$ menjadi meningkat dan $PbH_4$ yang masuk ke atomizer per satuan waktu akan menurun. Sedangkan kecepatan alir yang melebihi kecepatan optimal mengakibatkan waktu kontak analit dengan reagen semakin singkat sehingga reaksi tidak berlangsung dengan sempurna. Maka kecepatan alir 3,8 mL/menit dipilih sebagai kecepatan optimum.

Kecepatan alir reagen 3,8 mL/menit hampir sama dengan kecepatan alir reagen optimum pada penelitian Xiu-ping dan Zheming[16] yaitu 3,7 mL/menit.

## Penentuan Kecepatan Alir Gas Pembawa Optimum

Umumnya peneliti menggunakan gas inert sebagai gas pembawa seperti argon[3,15,16]. Gas pembawa yang digunakan dalam penelitian ini adalah udara yang diambil dari oksidan yang ada pada SSA itu sendiri. Hal ini sesuai dengan peralatan yang tersedia, biaya menjadi lebih murah dan peralatan lebih sederhana. Kelemahan pemakaian udara ini karena berbagai komponen yang terkandung didalamnya mungkin akan mempengaruhi pengukuran. Optimasi dilakukan pada rentang kecepatan alir 0,2 – 1,4 L/menit. Pengaruh kecepatan alir gas pembawa diperlihatkan pada Gambar 10.




**Gambar 10.** Pengaruh kecepatan alir gas pembawa terhadap absorban Pb. $K_2S_2O_8$ 8%, $NaBH_4$ 8%, Pb(II) 5 mg/L, kecepatan alir sampel dan reagen masing-masing adalah 7,3 dan 3,8 mL/menit.

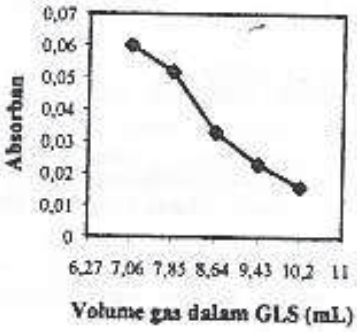
Absorpsi meningkat sampai kecepatan gas pembawa 1,0 L/menit dan menurun setelah kecepatan tersebut. Absorpsi yang rendah pada kecepatan alir dibawah 1,0 L/menit diperkirakan karena belum semua $PbH_4$ yang terbentuk didorong oleh gas pembawa ke nyala. Sedangkan penurunan absorpsi pada kecepatan alir diatas 1,0 L/menit disebabkan karena gas pembawa akan mendorong setiap $PbH_4$ yang keluar sedikit demi sedikit dan tidak terkumpul terlebih dahulu. Kecepatan alir gas pembawa 1,0 L/menit dipilih untuk kerja selanjutnya.

## Pengaruh Volume Gas dalam GLS

Volume gas yang ada dalam GLS dipertahankan konstan dengan mengusahakan tinggi cairan tetap. Tinggi cairan

akan berbanding terbalik dengan volume gas dalam GLS (Gambar 2). Semakin tinggi permukaan cairan semakin kecil volume gas dalam GLS. Pada Gambar 13 diperlihatkan pengaruh volume gas terhadap absorban Pb yang diuji dalam rentang 7,06 – 10,22 mL.

Absorban meningkat dengan semakin kecilnya volume gas dalam GLS, namun volume gas yang lebih kecil lagi tidak dilakukan pengujian karena gelembung-gelembung yang terbentuk pada reaksi telah mencapai selang aliran ke SSA sehingga dikhawatirkan cairan akan masuk kenyala dan menurunkan sensitivitas. Volume gas 7,06 mL dipilih sebagai kondisi optimum untuk kerja selanjutnya.




**Gambar 11.** Pengaruh tinggi larutan dalam GLS terhadap absorban Pb. $K_2S_2O_8$ 8%, $NaBH_4$ 8%, Pb(II) 5 mg/L, kecepatan alir standar, reagen dan gas pembawa masing-masing 7,3; 3,8 mL/menit dan 1,0 L/menit.

Dari parameter-parameter yang telah dilakukan pengujian, maka diperoleh kondisi optimum untuk pengukuran timbal dengan metoda generasi hidrida- spektrofotometer serapan atom (GH-SSA) seperti dipaparkan pada Tabel 2.

**Tabel 2.** Parameter-parameter kimia dan fisika optimum untuk penentuan timbal dengan metoda GH-SSA

**Parameter kimia**

| | | |
|---|---|---|
| $NaBH_4$ | : | 8% (m/v) |
| $K_2S_2O_8$ | : | 8% (m/v) |
| NaOH | : | 0,3% (m/v) |
| $HNO_3$ | : | 0,0% (tidak perlu ditambahkan) |

**Parameter fisika**

| | | |
|---|---|---|
| kecepatan alir gas bakar | : | 2,7 L/menit |
| panjang koil | : | 50 cm |
| kecepatan alir sampel | : | 7,3 mL/menit |
| kecepatan alir reagen | : | 3,8 mL/menit |
| kecepatan alir gas pembawa | : | 1,0 L/menit |
| volume gas dalam GLS | : | 7,06 mL |

**Karakteristik Analitis**

Batas deteksi, konsentrasi timbal yang memberikan serapan 3 kali standar deviasi blanko, diperoleh 23 µg/L. Batas deteksi yang diperoleh dari metoda ini lebih baik dibandingkan dengan metoda nebulisasi langsung yaitu 264 µg/L. Pada penelitian Xiu-ping dan Zhe-ming[16] dengan menggunakan tungku grafit sebagai atomizer diperoleh batas deteksi 242 pg/mL atau Temprano *at al*[15] 2 ng/mL dengan detektor SEA-plasma dan Cabrera *at al*[5] yang menggunakan atomizer sel kuarsa yang dipanaskan pada nyala udara-asetilen diperoleh 10 µg/L untuk minuman dan 1,0 ng/L untuk buah-buahan. Perbedaan sensitivitas ini mungkin saja disebabkan oleh perbedaan detektor atau atomizer, zat dan sebagainya yang digunakan dalam penelitian.

Standar deviasi relatif (SDR) pada konsentrasi Pb(II) 5 mg/L, dengan 5 kali ulangan (n = 5) diperoleh 0,6%. Ketepatan ulang metoda sudah cukup bagus dibandingkan dengan metoda introduksi langsung (SDR 1,6% untuk Pb(II) 5 mg/L dengan 5 ulangan). Pada penelitian Temprano *at al*[13] diperoleh SDR ± 1,3%

untuk konsentrasi Pb 50 ng/mL dengan 10 ulangan. Xiu-ping dan Zhe-ming[16] memperoleh SDR 2% untuk Pb 3 ng/mL juga dengan 10 ulangan.

**Aplikasi Metoda Terhadap Sampel**

Metoda generasi hidrida ini diaplikasikan untuk penentuan timbal dalam air laut Pantai Padang, diperoleh konsentrasi timbal 0,0834 mg/L, dan untuk sampel air laut yang dispike dengan standar Pb(II) 1 mg/L diperoleh konsentrasi 1,1106 mg/L. Dengan metoda aspirasi langsung, konsentrasi timbal diperoleh untuk sampel air laut Pantai Padang adalah 1,3354 mg/L, sedangkan untuk sampel yang dispike dengan standar Pb(II) 1 mg/L adalah 2,2976 mg/L. Konsentrasi yang diperoleh cukup besar namun tidak akurat karena gangguan matrik yang sangat komplek pada air laut.

Perolehan kembali yang dihitung dari hasil spike sampel air laut dengan standar Pb 1 mg/L adalah 103,3 %. Rekoveri yang diperoleh dari metoda GH-SSA ini tidak jauh berbeda dengan rekoveri yang diperoleh pada metoda aspirasi langsung yaitu 104,4 % untuk sampel dan perlakuan yang sama.

## KESIMPULAN

Kondisi optimum yang diperoleh untuk pembentukan timbal hidrida adalah, konsentrasi $NaBH_4$ 8% dalam NaOH 0,3%, $K_2S_2O_8$ 8%, kecepatan alir sampel, reagen dan gas pembawa masing-masing adalah 7,3 mL/menit, 3,8 mL/menit dan 1,0 L/menit, panjang koil 50 cm dan volume gas dalam GLS 7,06 mL.

Dengan mengaplikasikan kondisi optimum terhadap penentuan timbal diperoleh batas deteksi 23 µg/L, sedangkan pada metoda aspirasi langsung sampel larutan diperoleh batas deteksi 264 µg/L. Standar deviasi relatif pada konsentrasi timbal 5 mg/L untuk 5 kali ulangan adalah 0,6% dan 1,6% untuk metoda aspirasi langsung. Rekoveri yang diperoleh untuk penentuan konsentrasi timbal dalam air laut adalah 103,3 %, sedangkan dengan metoda aspirasi langsung diperoleh rekoveri 104,4%.

Dari perolehan karakteristik analitis di atas dapat disimpulkan bahwa metoda generasi hidrida dapat meningkatkan sensitivitas, dan hasil pengukuran pun lebih akurat karena yang masuk ke atomizer hanya $PbH_4$ yang terbentuk pada sistem generasi hidrida. Kerja menjadi lebih cepat dan sederhana karena tidak ada perlakuan khusus terhadap sampel, seperti pemisahan matrik dan prekonsentrasi.

Setelah aplikasi terhadap sampel air laut, maka metoda ini juga bisa digunakan untuk penentuan timbal dalam sampel air alam lainnya.

## DAFTAR PUSTAKA


1. F. C. Lu, *Toksikologi Dasar*, 2nd ed., UI Press, Jakarta 1994. hal. 358-359.
2. H. D. Belitz, W. Grosch, *Food Chemistry*, Spinger Verlag Berlin 1982. p: 354.
3. C. Cabrera, Y. Madrid, C. Camara., Determination of lead in wine, beverages and fruit slurries by flow injection hydride generation AAS with on-line microwave digestion, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**: 1432-1426 (1994).
4. B. Sures, H. Tarasehewski, C. Haug, Determination of trace metals (Cd and Pb) in fish by ETA-AAS after microwave digestion, *Anal. Chim. Acta*, **311**: 135-139 (1995).
5. Q. Wu, G. E. Batley, Determination of subnanomolar concentration of lead in sea water by adsorptive

stripping voltammetry with xylenol orange, *Anal. Chim. Acta*, **309**: 95-101 (1995).

6. T. M. Holgado, J. M. Marcias, L. Hernandez., Voltammetric determination of lead with chemically modified carbon paste electhrode with phenyl dithiocarbazone, *Anal. Chim Acta*, **309**: 117-122 (1995).

7. A. Yokoi, A. Yamaguchi, M. Mizumachi, T. Koide, Direct determination of trace concentration of lead in fresh water sampels by adsorptive chatodic stripping voltammetry of lead-calcein blue complex, *Anal. Chim. Acta*, **316**: 363-369 (1995).

8. K. Poels, L. V. Vaeck, R. Gijbels, Microprobe speciation analysis of inorganic solids by fourier transform laser mass spectroscopy, *Anal. Chem.*, **70**: 504-512 (1998).

9. A. R. S. Ross, M. G. Ikonomou, J. A. F. Thompson and K. J. Orians, Determination of dissolved metal species by electrospray ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **70**: 2225-2235 (1998).

10. P.B. Barrera, A. M. Pineiro, J. M. Pineiro, A. B. Barerra., Determination of lead in illicit drugs by ET-AAS using palladiun as chemical modifier. *Anal. Chim. Acta*, **310**: 355-367(1995).

11. L. Jorhem, B. Sundstrom, Direct determination of lead in wine using graphit furnace-AAS, *At. Spectrosc.*, **16** (5): 226-228 (1995).

12. M. Z. Iqbal, M. A. Qadir. AAS Determination of lead and cadmium in leaves polluted by vehicles exhaust. *Int. J. Environt. Anal. Chem.*, **38** (4): 533-538 (1990).

13. A. M. Naghmush, K. Pryzynska, M. Trojanowicz, Flame-AAS determination of lead in water with flow injection preconcentration and speciation using functionalized cellulose sorbent, *Talanta*, **42** (6): 851-860 (1995).

14. T. Nakahara, Application of hydride generation techniques in atomic absorption, atomic fluorenscence, and plasma atomic emission spectroscopy, *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.*, **6**: 163-223 (1983).

15. M. C. Temprano, M. R. F. Campa, A. S. Medel, Sensitive methods for determination of lead by potassium dichromat-lactic acid hydride generation ICP-AES, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**: 821-825 (1993).

16. Y. Xiu-ping, N. Zhe-ming, Determination of lead by hydride generation AAS with in situ concentration in a zirconium coated graphit tube, *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**: 483-486 (1991).

17. M. C. Temprano, M. R. F. Campa, A. S. Medel, Comparizon of plumbane and tetraethyllead for the determination of lead by ICP-AES, *Anal. Chim. Acta*, **309**: 369-378 (1995).

18. L. Sandoval, J.C. Herraez, G. Steadman, K. I. Mahan, Determination of lead and cadmium in sediment slurries by ETA-AAS : comparizon of methods for the preparation and analysis of sediment slurries, *Microchim. Acta*, **108** (1-2): 19-27 (1992).

19 G. Samanta, D. Chakraborti, Flow injection hydride generation AAS and spectrophotometric methods for determination of lead in environmental samples, *Environ. Technol.*, **17** (12): 1327-1337 (1996)

20 D. Rodriguez, P. Fernandez, C. P. Conde, A. Gutierrez, C. Camara, Determination of lead in natural water using flow injection with on line preconcentration and flame AAS detection. *Anal. Chem.*, **349** (6): 442-446 (1994).

21 J. Dedina, Evolution of hydride Generation and atomization for AAS, *Prog. Analyt. Spectrosc.*, **11**: 259-260 (1988).