



Penerapan Desain Eksperimen *Plackett-Burman* dan *Box-Behnken* pada Analisis Voltametri Pulsa Diferensial untuk Penentuan Kadar Senyawa Kompleks Gd-DTPA

Santhy Wyantuti^{a*}, Ravenna Aristantia^a, Yeni Wahyuni Hartati^a, Husein H. Bahti^a

^aLaboratorium Kimia Analisis dan Pemisahan - Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran Jl. Raya Bandung-Sumedang Km. 21 Jatinangor, Sumedang, Jawa Barat 45363

* Corresponding author

E-mail: santhy.wyantuti@unpad.ac.id

DOI: 10.20961/alchemy.16.1.35166.140-151

Received 24 October 2019, Accepted 13 February 2020, Published 01 March 2020

ABSTRAK

Gadolinium merupakan salah satu golongan unsur tanah jarang yang menarik karena memiliki sifat paramagnetik yang tinggi. Pengkelatan gadolinium dengan ligan dietilentriaminpentaasetat (DTPA) menghasilkan senyawa yang berguna dalam bidang kesehatan. Tujuan dari penelitian ini adalah menentukan kandungan unsur tanah jarang gadolinium sebagai kompleks dengan ligan DTPA secara voltametri pulsa diferensial dengan penerapan desain eksperimen *Plackett-Burman* dan *Box-Behnken*. Desain eksperimen *Plackett-Burman* digunakan untuk menyeleksi parameter yang memiliki relevansi positif terhadap respon arus. Parameter yang terpilih kemudian dioptimasi melalui desain eksperimen *Box-Behnken* sehingga diperoleh kondisi optimum tiap parameter. Parameter yang terseleksi meliputi konsentrasi ligan DTPA, waktu deposisi dan waktu kesetimbangan dengan nilai tiap parameter pada kondisi optimum masing-masing yaitu 150, 13 mgL⁻¹, 60 detik dan 30 detik. Berdasarkan hasil pengukuran pada kondisi optimum didapat nilai presisi dan akurasi untuk kompleks Gd-DTPA yaitu 99,79% dan 93,42% dengan nilai limit deteksi dan kuantisasi untuk kompleks Gd-DTPA yaitu 3,97 mg/L dan 10,71 mg/L.

Kata kunci: box-Behnken, dietilentriaminpentaasetat, gadolinium, plackett-burman, voltametri pulsa diferensial

ABSTRACT

The Application of Experimental Designs of Plackett-Burman and Box-Behnken in Differential Pulse Voltammetry Analysis for Gd-DTPA Complex Detection. Gadolinium is one of rare earth elements that is interesting because it has high paramagnetic properties. The gadolinium chelating with diethylenetriaminopentaacetic acid (DTPA) ligands produces useful compounds in the health field. The purpose of this experiment is to determine amount of gadolinium as complex with DTPA on differential pulse voltammetry by applying Plackett-Burman and Box-Behnken experimental design. The method employed experimental design of Plackett-Burman to select factors, which have positive relevance to response. The selected factors are optimized based on experimental design of Box-Behnken to obtain the optimum condition each factors. The selected factors are ligand concentration, deposition time and equilibrium time with optimum value of 150 mgL⁻¹, 60 s and 30 s, respectively. Based on the result of measurement at

optimum condition, the precision and accuracy value for Gd-DTPA complex is 99.79% and 93.42% with detection and quantization limit value for Gd-DTPA complex is 3.97 mg/L and 10.71 mg/L.

Keywords: box-Behnken, diethylenetriaminopentaacetic, differential pulse voltammetry, gadolinium, Plackett-Burman

PENDAHULUAN

Unsur tanah jarang semakin luas pemanfaatannya, salah satu yang cukup populer saat ini adalah penggunaan gadolinium sebagai senyawa pengontras *magnetic resonance imaging* (MRI) (Fisher and Kara, 2016; Hendrati *et al.*, 2018; Xie *et al.*, 2014) Metode analisis voltametri dapat digunakan untuk penentuan gadolinium karena batas deteksi rendah serta prakonsentrasi yang efektif (Wyantuti *et al.*, 2018; Zinoubi *et al.*, 2017). Pada metode voltametri, terdapat banyak parameter yang mungkin berdampak pada respon, salah satunya interaksi antar parameter juga mempengaruhi respon. *One-variable-at-a-time* merupakan cara optimasi yang paling sering digunakan dalam mengoptimasi parameter analisis voltametri pulsa diferensial (Baş and Boyacı, 2007). Namun, cara tersebut memiliki kelemahan utama yaitu tidak dapat mengamati interaksi antar parameter serta diperlukan jumlah percobaan yang banyak sehingga kurang efisien. Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan studi optimasi permukaan respon (*respon surface methodology*) *Box-Behnken* dengan jumlah percobaan lebih sedikit namun dapat mengamati interaksi antar parameter sehingga lebih efisien (Cuéllar and Ortiz, 2016; Quinlan and Lin, 2015; Yu and He, 2017).

Beberapa metode analisis yang pernah diterapkan untuk menentukan unsur tanah jarang diantaranya ICP-MS dan ICP-AES merupakan instrumen yang sering digunakan karena selektivitas dan selektivitas yang cukup tinggi (Bank *et al.*, 2016) namun instrumen tersebut memiliki kekurangan yaitu rentan gangguan spektral. Sementara itu, teknik elektrokimia memiliki keunggulan dalam sensitivitas, probabilitas serta biayanya yang relatif murah. Diantara metode elektrokimia lainnya, voltametri pulsa diferensial secara luas telah digunakan sebagai metode untuk kuantifikasi logam berat karena lebih efektif dalam proses prakonsentrasinya (Zinoubi *et al.*, 2017).

Penentuan logam tanah jarang secara DPV menggunakan ligan telah dilakukan oleh (Suyanta *et al.*, 2014), hasilnya menunjukkan bahwa ligan yang tepat dapat memiliki pengaruh yang baik pada penentuan logam tanah jarang yaitu dapat menghasilkan puncak arus yang kuat, spesifik dan stabil. Hal tersebut disebabkan karena gugus N pada ligan

organik dapat berkoordinasi secara selektif dengan logam transisi dan logam berat. Pada penelitian ini digunakan ligan organik dietilentriaminpentaasetat (DTPA) dengan harapan dapat menghasilkan puncak arus logam gadolinium yang kuat dan stabil.

Nilai kondisi optimum parameter analisis voltametri pulsa diferensial pada penentuan senyawa Gd-DTPA dapat diperoleh dengan seleksi dan optimisasi parameter menggunakan desain eksperimen *Plackett-Burman* dan desain eksperimen *Box-Behnken*.

METODE PENELITIAN

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya berbagai macam alat gelas, elektrode kerja grafit pensil Faber Castell 2B, elektrode pembanding Ag/AgCl, elektrode pembantu kawat platina (Pt), pipet mikro 10-1000 μL Eppendorf Research Plus, sel voltametri 20 mL, tip pipet serta beberapa instrumen dalam penelitian ini, diantaranya: neraca analitis digital Sartorius, pH meter jenway 3505, potensiostat Metrohm[®] $\mu\text{Autolab}$ yang terhubung ke komputer menggunakan program ANOVA 7.0.0., dan program Minitab 18.

Bahan-bahan yang digunakan yaitu asam klorida (HCl, p.a Merck), asam nitrat (HNO_3 , p.a Merck), asam sitrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, p.a Merck), aquamili Q, gadolinium oksida (Gd_2O_3 , 99,9%) (p.a Sigma Aldrich), dietilentriaminpentaasetat (DTPA) (p.a Sigma Aldrich), natrium hidroksida (NaOH, p.a Merck), natrium sitrat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, p.a Merck).

Penentuan Variabel Penentuan Gd-DTPA Dengan Desain *Plackett-Burman*

Optimasi parameter dilakukan untuk menentukan parameter yang memiliki pengaruh utama terhadap hasil respon arus dengan menggunakan desain eksperimen *Plackett Burman* menggunakan software Minitab 18.

Pada penelitian ini, variabel yang diuji meliputi *pretreatment*, pengadukan, pH elektrolit, konsentrasi ligan, potensial deposisi, potensial akhir, *step* potensial, modulasi amplitudo, waktu interval, waktu deposisi, waktu kesetimbangan.

Dalam desain *Plackett-Burman* pengukuran yang dilakukan adalah $k(s-1)+1$, dimana k adalah parameter dan s adalah level. Pada 11 parameter diperlukan 12 kali percobaan dan harus dilakukan penentuan nilai batas atas (+1) dan batas bawah (-1) seperti ditunjukkan pada Tabel 1. Sebelas variabel digunakan untuk mengetahui variabel yang memiliki pengaruh utama pada percobaan. Selanjutnya kesebelas variabel dimasukan ke

dalam desain eksperimen *Plackett-Burman* menggunakan Software Minitab 18 dengan pengkodean untuk dua belas eksperimen yang akan dilakukan dilihat pada Tabel 2.

Tabel 1. Penentuan 11 variabel pada desain eksperimen *Plackett Burman*.

	Parameter	Tertinggi(+)	Terendah(-)
A	Pre-treatment	Ya	Tidak
B	Pengadukan	Ya	Tidak
C	pH elektrolit	7	5
D	Konsentrasi Ligan	150,13 mgL ⁻¹	75,06 mgL ⁻¹
E	Potensial deposisi	-2,0 V	-3,5 V
F	Potensial akhir	2 V	1 V
G	Step potensial	0,025 V	0,001 V
H	Modulasi amplitudo	0,1 V	0,005 V
J	Waktu interval	0,5 detik	0,1 detik
K	Waktu deposisi	180 detik	60 detik
L	Waktu kesetimbangan	30 detik	10 detik

Tabel 2. Desain eksperimen *Plackett Burman* untuk penentuan Gd-DTPA dengan pengkodean.

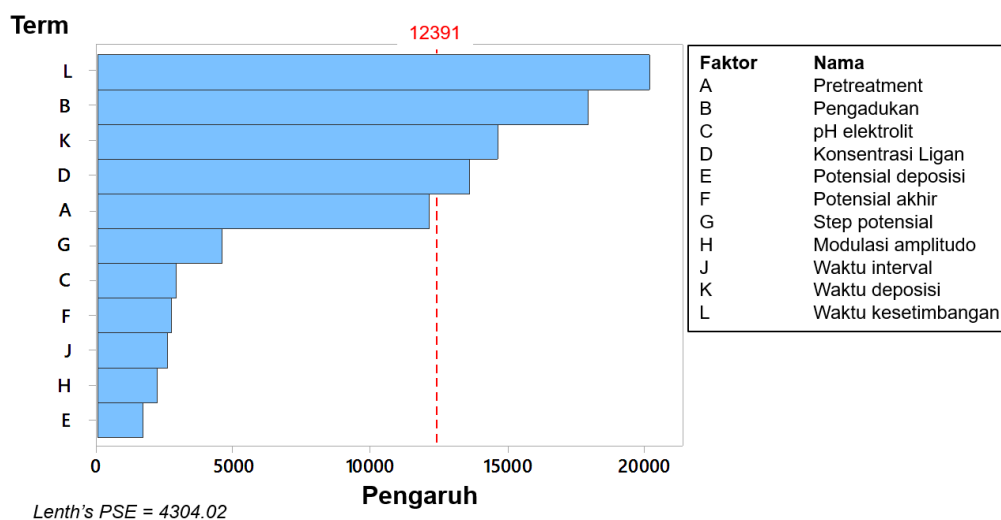
Run	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L	Respon (µA)
1	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	+	8552,6
2	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	6427,9
3	-	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	44868
4	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	+	2700,8
5	+	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	15167
6	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	-	0
7	-	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	0
8	-	-	+	+	+	-	+	+	-	+	-	2491,6
9	-	-	-	+	+	+	-	+	+	-	+	1750,2
10	+	-	-	-	+	+	+	-	+	+	-	0
11	-	+	-	-	-	+	+	+	-	+	+	56788
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0

Data hasil desain eksperimen *Plackett-Burman* kemudian diolah dan diperoleh koefisien dari fungsi respon dengan menggunakan persamaan linier berganda dalam persamaan (1).

$$Y = 2480 - 12175X_A + 17959X_B - 1435X_C + 181.3X_D - 1133X_E - 711X_F + 189252X_G + 23289X_H - 6479X_J + 122,0X_K + 1008X_L \quad (1)$$

Berdasarkan persamaan (1), dapat ditentukan parameter yang memiliki pengaruh positif terhadap respon yaitu meliputi X_B (pengadukan), X_D (Konsentrasi ligan), X_G (*Step potential*), X_H (Modulasi amplitudo), X_K (Waktu deposisi), X_L (Waktu kesetimbangan). Untuk mengetahui parameter yang berpengaruh positif tersebut signifikan atau tidak dapat

dilihat dari diagram pareto pada Gambar 1 dan tabel nilai p masing masing parameter pada Tabel 1.



Gambar 1. Diagram Pareto Respon Arus untuk 11 Parameter.

Berdasarkan Gambar 1 dapat diketahui parameter yang berpengaruh signifikan meliputi waktu kesetimbangan, pengadukan, waktu deposisi dan konsentrasi ligan.

Tabel 3. Tabel Nilai P Parameter-parameter yang berpengaruh positif.

No	Parameter	Nilai P
1	Pengadukan (X_B)	0,104
2	Konsentrasi ligan (X_D)	0,232
3	<i>Step potential</i> (X_G)	0,700
4	Modulasi amplitudo (X_H)	0,852
5	Waktu deposisi (X_K)	0,196
6	Waktu kesetimbangan (X_L)	0,063

Berdasarkan Tabel 3 dapat diketahui bahwa dari keenam parameter yang berpengaruh positif hanya ada 3 parameter yang bisa dioptimasi dengan desain *Box-Behnken* yaitu parameter dengan nilai P terkecil yaitu konsentrasi ligan, waktu deposisi, waktu kesetimbangan. Dalam hal ini pengadukan tidak bisa dioptimasi, karena tidak dapat ditentukan nilai batas tengahnya.

Optimisasi Variabel Penentuan Gd-DTPA Secara DPV Dengan Desain Eksperimen *Response Surface Methodology Box-Behnken*

Parameter hasil seleksi dengan desain eksperimen *Plackett-Burman* selanjutnya dioptimasi menggunakan desain *Box-Behnken*. Parameter yang dilibatkan dalam optimasi dengan desain eksperimen *Response Surface Methodology Box-Behnken* adalah potensial deposisi, modulasi amplitudo, dan konsentrasi ligan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Nilai Variabel Positif Pada Penentuan Gd-DTPA Secara DPV Dengan Desain Eksperimen *Plackett Burman*

Penentuan variabel yang berpengaruh positif terhadap respon menggunakan perhitungan koefisien (b) dan nilai P untuk masing-masing variabel pada data eksperimen. Koefisien kesebelas variabel (b₁, b₂, b₃,....., b₁₁) dapat dihitung dengan dua cara yaitu dengan cara klasik menggunakan perkalian masing-masing hasil dengan nilai masing-masing variabel (+1/-1) untuk setiap eksperimen, kemudian dibagi dengan jumlah eksperimen. Koefisien variabel (b) yang memiliki nilai positif menunjukkan bahwa dengan menaikkan nilainya maka akan menaikkan respon arus. Perhitungan respon arus secara statistik sesuai dengan persamaan (2)

$$Y = \beta_0 + \beta_1X_1 + \beta_2X_2 + \beta_3X_3 + \beta_4X_4 + \beta_5X_5 + \beta_6X_6 + \beta_7X_7 + \beta_8X_8 + \beta_9X_9 + \beta_{10}X_{10} + \beta_{11}X_{11} \quad (2)$$

untuk mengetahui variabel yang berpengaruh signifikan dan positif dapat dilihat pada Tabel 3.

Kondisi Optimum Menggunakan Desain Eksperimen *Box-Behnken*

Parameter yang terseleksi menggunakan desain *Plackett-Burman* kemudian dioptimasi menggunakan desain eksperimen *Box-Behnken*. Desain eksperimen *Box-Behnken* digunakan untuk menyelidiki pengaruh secara linier, kuadratik, dan *cross-product*. Desain *Box-Behnken* dipilih secara khusus karena memerlukan lebih sedikit *running* daripada desain komposit sentral (CCD) dalam kasus tiga atau empat parameter. Parameter-parameter hasil seleksi yang dioptimasi menggunakan desain eksperimen *Box-Behnken* dicantumkan pada Tabel 4.

Tabel 4. Parameter dan level analisis Gd menggunakan DPV.

Parameter	Level		
	-1	0	+1
Konsentrasi Ligan (X_A)	150,13 mg/L	112,59 mg/L	75,06 mg/L
Waktu deposisi (X_B)	60 detik	120 detik	180 detik
Waktu kesetimbangan (X_C)	10 detik	20 detik	30 detik

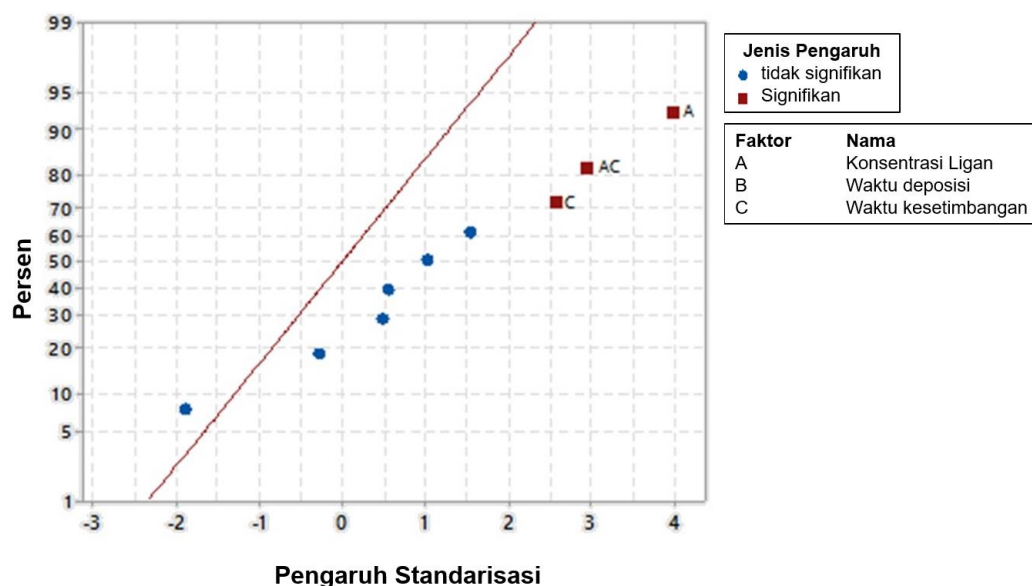
Pada program minitab 18, untuk 3 parameter dengan masing-masing parameter tiga level serta 2 replikasi dilakukan pengukuran sebanyak 30 kali. Respon hasil pengukuran dimasukkan ke dalam program Minitab 18 kemudian diolah sehingga diperoleh nilai koefisien masing-masing parameter untuk memprediksi respon yang diinginkan yaitu arus maksimal. Selama proses optimasi, hubungan respon, variabel utama, dan interaksi dapat diformulasikan sebagai persamaan model kuadrat yang juga mencakup istilah linier (Cuéllar *et al.*, 2016) (Persamaan 3).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3)$$

Y adalah respon yang diprediksi, β_0 adalah *off set term*, β_i adalah koefisien efek linier, β_{ii} adalah koefisien efek kuadrat, β_{ij} adalah koefisien efek interaksi, dan ε adalah kesalahan acak dengan koefisien regresi:

$$\begin{array}{lll} \beta_0 = 852159 & \beta_{a,a} = 24,7 & \beta_{a,c} = 258,2 \\ \beta_a = -10966 & \beta_{b,b} = 5,20 & \beta_{c,d} = -103,7 \\ \beta_b = -1819 & \beta_{c,c} = 162 & \\ \beta_c = -17145 & \beta_{a,b} = 22,5 & \end{array}$$

Parameter dengan nilai koefisien negatif memberi dampak berkurangnya respon, sedangkan parameter dengan nilai koefisien positif memberi dampak peningkatan respon. Untuk mengetahui parameter yang memiliki pengaruh signifikan dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Plot kenormalan desain eksperimen *Box-Behnken*

Berdasarkan Gambar 2. parameter konsentrasi ligan dan waktu kesetimbangan secara tunggal mempengaruhi puncak arus secara signifikan (nilai $P < 0,05$), sedangkan parameter waktu deposisi secara tunggal tidak memberikan pengaruh yang signifikan (Nilai $p > 0,05$). Interaksi antar parameter yang berdampak pada bertambahnya respon arus yaitu interaksi antara konsentrasi ligan dengan waktu kesetimbangan dengan nilai $P < 0,05$ itu artinya berpengaruh signifikan. Ringkasan nilai P masing-masing parameter tertera pada Tabel 5.

Tabel 5. Data hasil optimasi.

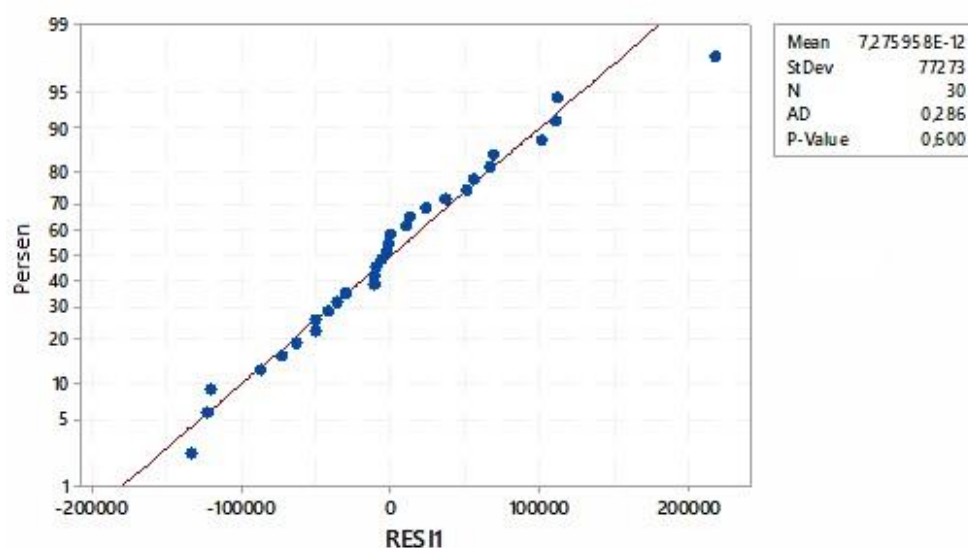
Source	DF	F-Value	P-Value
Model	9	4,27	0,003
Linear	3	7,47	0,002
Konsentrasi Ligan	1	15,79	0,001
Waktu deposisi	1	0,09	0,774
Waktu kesetimbangan	1	6,53	0,019
Square	3	0,46	0,712
Konsentrasi Ligan*Konsentrasi Ligan	1	1,03	0,321
Waktu deposisi*Waktu deposisi	1	0,30	0,591
Waktu kesetimbangan*Waktu kesetimbangan	1	0,22	0,642
2-Way Interaction	3	4,88	0,011
Konsentrasi Ligan*Waktu deposisi	1	2,37	0,139
Konsentrasi Ligan*Waktu kesetimbangan	1	8,68	0,008
Waktu deposisi*Waktu kesetimbangan	1	3,58	0,073

Untuk memastikan kecocokan model dapat melihat nilai *lack of fit* dan analisis residual. Pada Tabel 5 dapat dilihat nilai *lack of fit* sebesar 0,124 ($P_{lack\ of\ fit} > 0,05$) berarti tidak signifikan yang mengindikasikan adanya kecocokan model yang digunakan. Pengujian asumsi residual dilakukan dengan asumsi residual identik. Hipotesis yang digunakan untuk uji kenormalan adalah sebagai berikut:

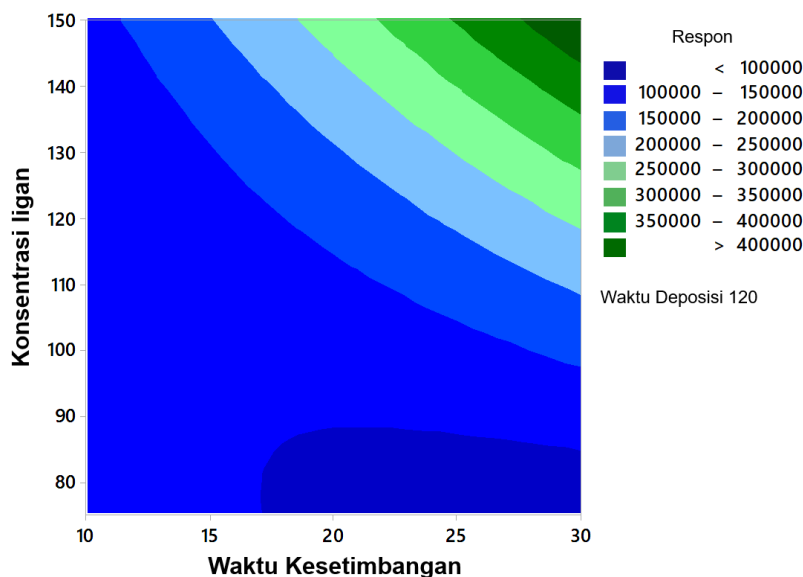
H_0 : Residual berdistribusi normal apabila nilai $p > 0,05$

H_1 : Residual tidak berdistribusi normal apabila nilai $p < 0,05$

Berdasarkan Gambar 3 dapat dilihat bahwa nilai $P = 0,6$ ($P > 0,05$) sehingga dapat disimpulkan terima H_0 dan residual telah terdistribusi normal. Asumsi kenormalan residual pada suatu model regresi telah dipenuhi oleh model regresi yang telah dibuat sehingga model bisa digunakan. Untuk mengetahui keakuratan model dapat diketahui melalui uji koefisien determinasi (R^2), dapat disimpulkan nilai yang diperkirakan model mendekati nilai yang diperoleh dari hasil percobaan. Nilai R^2 yang diperoleh pada penelitian ini sebesar 50,36% atau 0,5036 sehingga dapat disimpulkan bahwa hubungan antara variabel bebas semakin lemah. Interaksi antar parameter ditunjukkan pada Gambar 3.



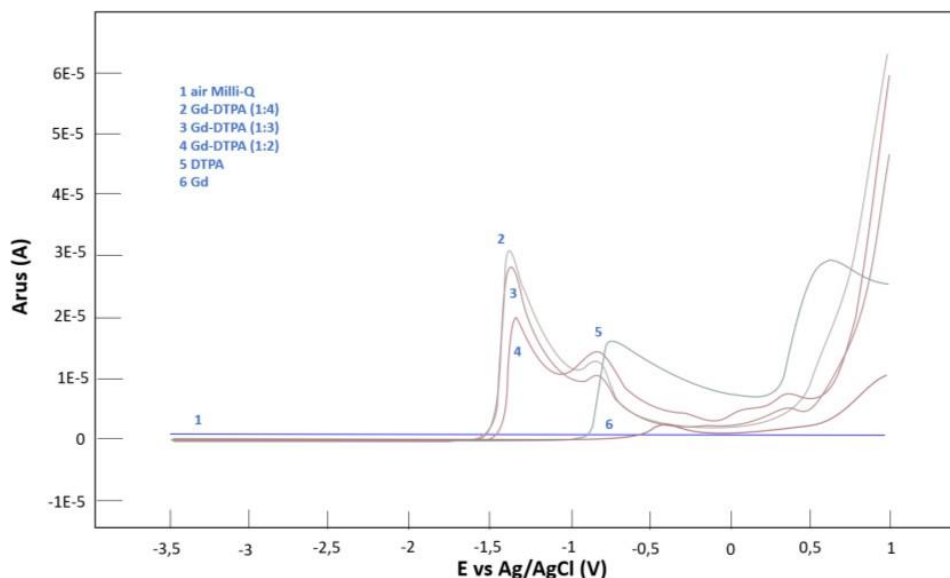
Gambar 3. Plot probabilitas pada RESI1 normal



Gambar 4. Grafik Contour Plot antara respon arus terhadap konsentrasi ligan dan respon arus terhadap waktu kesetimbangan.

Pada Gambar 4 dapat diketahui bahwa ketika nilai konsentrasi ligan dan waktu kesetimbangan diperbesar maka akan menghasilkan respon arus yang maksimal. Ketika efek kuantitatifnya linier maka nilai optimum parameter tersebut berada dititik akhir dalam rentang pengamatan (Yu *and* He, 2017). Pada parameter konsentrasi ligan dan waktu kesetimbangan (parameter yang berpengaruh signifikan) didapat nilai optimum pada nilai maksimumnya yaitu $150,13 \text{ mgL}^{-1}$ dan 30 detik. Pada parameter waktu deposisi (parameter non-signifikan) didapat nilai optimumnya pada nilai minimumnya yaitu 60 detik.

Pengukuran variasi konsentrasi Gd-DTPA menggunakan DPV dilakukan pada kondisi optimum hasil eksperimen *Box-Behnken*. Dari Gambar 5 dapat dilihat bahwa tinggi arus meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi analit dalam sel voltametri. Penambahan DTPA menyebabkan pergeseran potensial dan menghasilkan voltammogram dengan resolusi (pemisahan) yang baik. Semakin tinggi konsentrasi Gd menyebabkan respon arus puncak yang semakin tinggi pula, hal ini sesuai dengan persamaan *Randels-Sevcik*.



Gambar 5. Voltamogram variasi konsentrasi Gd-DTPA menggunakan DPV dengan kondisi konsentrasi ligan 150,13 mg/L, waktu deposisi 60 detik, waktu kesetimbangan 30 detik.

KESIMPULAN

Kondisi optimum yang diperoleh melalui seleksi parameter dengan desain eksperimen *Plackett-Burman* dan *Response Surface Methodology BoxBehnken* menggunakan Software Minitab 18 untuk penentuan Gd-DTPA secara DPV adalah konsentrasi ligan 150,13 mgL⁻¹, waktu kesetimbangan 30 detik dan waktu deposisi 60 detik.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih pada Universitas Padjadjaran Bandung atas Hibah Academic Leadership Grant dan Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat – Penelitian Dasar Unggulan Perguruan Tinggi dengan No. Kontrak: 2778/UN6.D/LT/2019.

DAFTAR PUSTAKA

- Baş, D. and Boyacı, İ.H., 2007. Modeling and optimization I: Usability of Response Surface Methodology. *Journal of Food Engineering*. 78, 836–845. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2005.11.024.
- Bank, T., Roth, E., Tinker, P., and Granite, E., 2016. Analysis of Rare Earth Elements in Geologic Samples using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Conference Paper*. 10, 1-7.
- Cuéllar, M., Pfaffen, V., and Ortiz, P.I., 2016. Application of Multi Factorial Experimental Design to Successfully Model and Optimize Inorganic Chromium Speciation by

- Square Wave Voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 765, 37–44. doi: 10.1016/j.jelechem.2015.07.050.
- Fisher, A. and Kara, D., 2016. Determination of Rare Earth Elements in Natural Water Samples – A Review of Sample Separation, Preconcentration and Direct Methodologies. *Analytica Chimica Acta*. 935, 1–29. doi: 10.1016/j.aca.2016.05.052.
- Hendrati, D., Purnamasari, E. S., Effendi, S., and Wyantuti, S., 2018. Pemantapan Proses Sintesis Ligan Dibutilditiokarbamat (DBDTK) Sebagai Pengekstrak Logam Tanah Jarang Berdasarkan Desain Eksperimen. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia* 14(1), 195-203. doi: 10.20961/alchemy.14.1.15006.195-203.
- Quinlan, K.R. and Lin, D.K.J., 2015. Run Order Considerations for Plackett and Burman Designs. *Journal of Statistical Planning and Inference*. 165, 56–62. doi: 10.1016/j.jspi.2015.04.001.
- Suyanta, Sunarto, Sari, L.P., Wardani, N.I., and Isa, I.M., 2014. Differential Adsorptive Stripping Voltametric Determination of Ultra Trace Lanthanum(III) based on Carbon Paste Electrode Modified with 3-Methyl-2-hydrazinobenzothiazole. *International Journal of Electrochemical Science*. 9, 7763–7772.
- Wyantuti S., Pratomo U., Hartati Y. W., Anggraeni A., Bahti H. H., 2018. Fast and Simultaneously Detection of Sm, Eu, Gd, Tb and Dy using Combination of Voltammetry Method and Multivariate Analysis. *Res. J. Chem. Environ.*, 22, 302–306.
- Xie, F., Zhang, T.A., Dreisinger, D., and Doyle, F., 2014. A Critical Review on Solvent Extraction of Rare Earths from Aqueous Solutions. *Minerals Engineering*. 56, 10–28. doi: 10.1016/j.mineng.2013.10.021.
- Yu, X.L. and He, Y., 2017. Application of Box-Behnken Designs in Parameters Optimization of Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry for Lead(II) Determination in Two Electrolytes. *Scientific Reports*. 7, 1–8. doi: 10.1038/s41598-017-03030-2.
- Zinoubi, K., Majdoub, H., Barhoumi, H., Bou, S., and Ja, N., 2017. Determination of Trace Heavy Metal Ions by Anodic Stripping Voltammetry using Nano Fibrillated Cellulose Modified Electrode. 799, 70–77. doi: 10.1016/j.jelechem.2017.05.039.