



PENGARUH ION SILIKAT DAN KALSIUM TERHADAP TRANSPOR ION FOSFAT MELALUI *POLYMERIC INCLUSION MEMBRANE* (PIM)

Influence of Silicate and Calcium Ions to Transport of Phosphate Ion through Polymeric Inclusion Membrane (PIM)

Barlah Rumhayati*, Qonitah Fardiyah, dan Himayatul Musyarofi

Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran, Malang, Indonesia 65145

* Untuk korespondensi: Tel/Fax (0341)575838, e-mail: rumhayati_barlah@ub.ac.id

Received: June 25, 2017

Accepted: August 31, 2017

Online Published: September 7, 2017

DOI : 10.20961/jkpk.v2i2.11910

ABSTRAK

Pengukuran ion fosfat dengan metode molibdenum biru diganggu oleh keberadaan ion-ion pengganggu, antara lain ion silikat dan ion kalsium. Untuk mendapatkan hasil pengukuran yang akurat maka ion fosfat harus dipisahkan dari ion-ion pengganggu tersebut. Pemisahan dapat dilakukan dengan ekstraksi-ekstraksi balik menggunakan metode PIM. Efektifitas pemisahan dengan metode PIM ditentukan oleh efisiensi transpor ion target dari fasa umpan menuju fasa penerima. Tujuan penelitian yang telah dilakukan adalah menentukan pengaruh ion silikat dan kalsium terhadap transpor ion fosfat melalui PIM. PIM dibuat dari polimer PVC, 1,10-dekanadiol sebagai pemlastis, dan Aliquat 336-Cl sebagai ekstraktan dalam pelarut THF. Ekstraksi dilakukan dengan menggunakan sel difusi. Sel difusi terdiri atas dua wadah yaitu wadah fasa umpan dan wadah fasa penerima yang dipisahkan oleh PIM. Fasa umpan berupa campuran fosfat 10 mg/L dan SiO_3^{2-} 5; 10; 15; 20 serta 25 mg/L digunakan untuk menguji pengaruh ion silikat. Untuk uji pengaruh ion kalsium digunakan campuran larutan fosfat 10 mg/L dan Ca^{2+} $1,13 \cdot 10^{-4}$; $2,26 \cdot 10^{-4}$ dan $4,52 \cdot 10^{-4}$ mg/L di fasa umpan. Fase penerima adalah larutan NaCl 0,1 M. Kedua wadah diaduk selama 3 jam dengan kecepatan 180 rpm. Larutan pada kedua kompartemen diambil sebanyak 1 mL setiap 30 menit untuk dianalisis kadar ion-ionnya. Ion fosfat diukur secara spektrofotometri sinar tampak pada 690 nm dengan metode molibdenum biru. Ion silikat ditentukan dengan spektrofotometri sinar tampak pada panjang gelombang 410 nm dengan metode molibdenum biru. Ion kalsium ditentukan dengan AAS. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi ion kalsium, semakin rendah efisiensi transpor ion fosfat. Hanya 34,46% ion fosfat tertranspor dengan adanya ion kalsium $4,52 \cdot 10^{-4}$ mg/L. Sementara, membran PIM lebih selektif terhadap ion silikat pada konsentrasi ion silikat hingga 15 mg/L. Pada konsentrasi ion silikat yang lebih tinggi, PIM lebih selektif terhadap ion fosfat.

Kata kunci: PIM, fosfat, AAS, transpor ion, Aliquat 336-Cl

ABSTRACT

Measurement of phosphate ions by molybdenum blue method is influenced by the presence of interfering ions, such as silicate and calcium ions. To obtain an accurate measurement, interference ions should be separated from the phosphate ion. Separation could be carried out with extractions using PIM method. The effectiveness of separation based on PIM method depends to the transport efficiency of targeted ion from feed phase to stripping phase. The aim of this research was to determine the effect of silicate and calcium ions to phosphate ion

transport through PIM. PIM was prepared by mixing PVC as polymer, 1,10-dekanadiol as a plasticizer, and Aliquat 336-Cl as extractant in the solvent THF. Extraction was performed by using a diffusion cell, The cell was consisted by two containers, *i.e* feed phase container and stripping phase container which was separated by PIM. Feed phase was a mixture of phosphate 100 mg / L and SiO_3^{2-} at 5; 10; 15; 20 and 25 mg/L for studying the effect of silicate ion. Investigation of calcium ion effect was conducted by using a mixture of phosphate solution of 100 mg / L and Ca^{2+} of 1.13×10^{-4} ; 2.26×10^{-4} and 4.52×10^{-4} mg/L in the feed phase. The stripping phase was the solution of NaCl 0.1 M. Both containers were stirred for 3 hours at 180 rpm. The solution in the both containers was taken for 1 mL every 30 minutes. Phosphate ion was measured by visible spectrophotometry at 690 nm with molybdenum blue method. Silicate ion was determined by visible spectrophotometry at a wavelength of 410 nm with molybdenum blue method. Calcium ion was determined by AAS. The results showed that the higher concentration of calcium ions, the lower the phosphate ion transport efficiency. Only 34.46% of phosphate ions transported in the presence of calcium ions up to 4.52×10^{-4} mg/L. Meanwhile, PIM was more selective to silicate ion than ion phosphate at the silicate ion concentration up to 15 mg/L. At higher concentration of silicate ions, PIM was more selective to phosphate ion.

Keywords: PIM, phosphate, AAS, ion transport, Aliquat-336Cl.

PENDAHULUAN

Keberadaan ion fosfat yang berlebih dalam sistem perairan mengakibatkan peledakan pertumbuhan alga atau yang disebut eutrofikasi. Berbagai dampak dapat ditimbulkan akibat peledakan alga di sistem perairan, seperti kematian ribuan ikan, persoalan estetika, dan penurunan kualitas badan air. Selain dari sumber alami, misalnya pelapukan batuan fosfat, keberadaan fosfat di badan air berasal dari aktifitas manusia, misalnya domestik, pertanian, pertambangan, dan industri [1]. Untuk menentukan status badan air berdasarkan konsentrasi ion fosfat didalamnya (oligotropik, mesotropik, eutropik) diperlukan metode analisis ion fosfat. Ion fosfat ditentukan berdasarkan reaktifitasnya terhadap reagen molibdat dalam membentuk senyawa kompleks fosfomolibdat. Reagen pereduksi seperti asam askorbat dan SnCl_2 ditambahkan untuk mereduksi senyawa kompleks yang dihasilkan untuk menjadi senyawa kompleks tereduksi yang lebih mudah dideteksi secara visibel. Gangguan

yang terjadi pada analisa fosfat terbagi dalam dua kategori. Yang pertama adalah gangguan yang diakibatkan oleh ion yang bereaksi dengan molibdat sehingga menambah nilai absorbansi terukur. Gangguan tersebut disebabkan oleh anion silikat dan arsenat. Gangguan kedua menyebabkan penurunan nilai absorbansi terukur. Beberapa kation seperti Al^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , and Fe^{3+} dapat bereaksi dengan ion fosfat membentuk senyawa kompleks atau endapan [2]. Kedua tipe gangguan dalam analisis fosfat menyebabkan kesalahan dalam memprediksi konsentrasi ion fosfat dalam sampel. Untuk meningkatkan akurasi pengukuran ion fosfat maka keberadaan ion-ion pengganggu perlu dipisahkan.

Metode yang dapat digunakan untuk memisahkan ion fosfat dari ion pengganggunya adalah ekstraksi. Pengembangan metode ekstraksi saat ini adalah sistem ekstraksi-ekstraksi balik menggunakan *Polymeric inclusion membrane* (PIM). PIM merupakan pengembangan dari *Supported Liquid Membrane*

(SLM). Hilangnya ekstraktan (*carrier*) dalam SLM selama proses transpor/ekstraksi dapat diatasi menggunakan metode PIM dimana ekstraktan tertahan kuat dalam pori material polimer pendukung seperti PVC. Dari sisi ekonomis, jumlah ekstraktan yang digunakan dalam PIM lebih sedikit jika dibandingkan dalam SLM [3, 4].

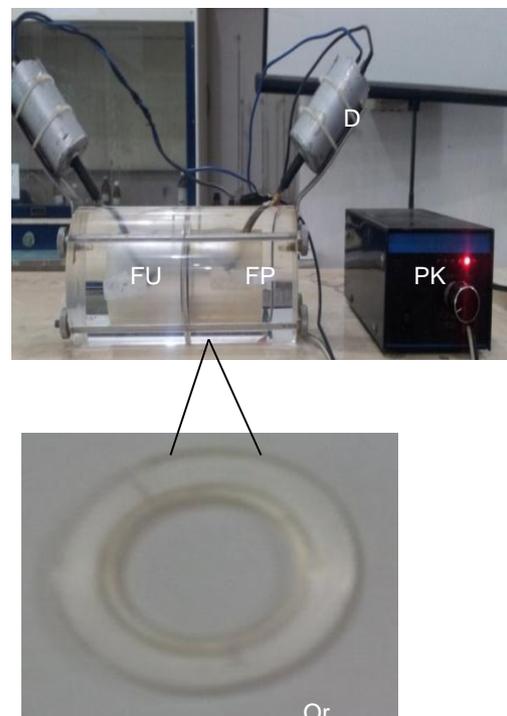
PIM dibuat dari polimer yang akan menghasilkan jaringan seperti gel yang akan menjebak ekstraktan dan pemlastis/modifier. *Poly(vinyl chloride)* (PVC) dan selulosa triasetat (CTA) sering digunakan sebagai polimer dasar dalam pembuatan PIM. Pemlastis atau modifier, misalnya 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE), dapat ditambahkan untuk meningkatkan elastisitas dan kelarutan spesies terekstrak dalam fase membran cair dalam PIM. Ekstraktan dalam PIM berfungsi untuk memfasilitasi transport selektif spesies terekstrak [5]. PIM yang mengandung PVC dan ekstraktan alquat-336 telah digunakan untuk ekstraksi anion anorganik seperti Cl^- , NO_3^- , SCN^- , ClO_4^- , dan SO_4^{2-} dan anion organik seperti asetat. PIM juga telah digunakan untuk pemisahan dan prekonsentrasi ortofosfat untuk meningkatkan limit deteksi penentuan fosfat secara online menggunakan *flow analysis* [6].

Komposisi larutan di fase umpan menentukan efisiensi transpor analit target dari fase umpan ke fase penerima [6]. Karena ion silikat dan kalsium menurunkan akurasi pengukuran ion fosfat maka pada penelitian ini diamati pengaruh ion silikat dan ion kalsium di fase umpan terhadap efisiensi transpor ion fosfat melalui PIM.

METODE PENELITIAN

1. Bahan dan Instrumen

Untuk membuat PIM diperlukan *motor rotary* untuk mengaduk campuran bahan PIM. Uji transport ion fosfat dilakukan dengan menggunakan sel difusi (Gambar 1) yang terbuat dari akrilik. Sel difusi terdiri atas dua wadah untuk fasa umpan dan fasa penerima. PIM dijepit dengan *O-ring* dari akrilik kemudian diletakkan diantara kedua wadah dalam sel difusi. Kedua larutan dalam sel difusi diaduk secara elektrik. Neraca analitik dan serangkaian alat gelas terkalibrasi digunakan untuk menyiapkan larutan standar dan larutan uji ion fosfat serta larutan di fasa penerima. Konsentrasi ion fosfat diukur dengan spektrofotometer UV-Visible Shimadzu model 160 A *double beam*.



Gambar 1. Sel difusi dan komponennya: FU (wadah fasa umpan), FP (wadah fasa penerima), D (dinamo), PK (pengatur kecepatan), Or (*O-ring*).

PIM dibuat dari polimer dasar PVC (Sigma), ekstrak Aliquat 336-Cl (Sigma), dan pemlastis yang dilarutkan dalam THF (Merck). Pemlastis yang digunakan antara lain DOP (Sigma), 1-dekanol (Sigma), dan 1,10-Dekanadiol (Sigma). Larutan fosfat sebagai fasa umpan dan larutan induk dibuat dari padatan KH_2PO_4 (Merck). Fasa penerima dibuat dari padatan NaCl (Merck). Bahan-bahan yang digunakan untuk analisis ion fosfat meliputi H_2SO_4 98% (Smartlab), padatan ammonium molibdat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), padatan $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SAP), gliserol (Merck), asam asetat 100% (Merck), $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, akuades.

2. Pembuatan PIM

PIM dibuat dengan konsentrasi PVC 60% b/b dalam 10 mL THF kemudian ditambahkan Aliquat-336 30% b/b. Total massa PVC-Aliquat 336 sebesar 300 mg. PIM dengan adanya pemlastis dibuat dengan menambahkan pemlastis yaitu 1,10-dekanadiol (10% b/b). Campuran diaduk selama 2 jam untuk menghindari agregasi polimer. Campuran dipindahkan ke dalam cawan petri dengan diameter 6 cm dan didiamkan selama 24 jam untuk menguapkan pelarut THF. Membran yang dihasilkan dan digunakan untuk uji transpor adalah yang memiliki karakteristik transparan, dan permukaannya tidak berminyak.

3. Uji transpor ion fosfat

PIM dijepit pada *O-ring* dan dipasang pada sel difusi, diantara kedua wadah. Salah satu wadah dalam sel difusi diisi dengan fasa umpan, yaitu larutan fosfat 100 mg/L, sebanyak 100 mL dan wadah yang lain diisi dengan fasa penerima, yaitu larutan NaCl 0,1

M, sebanyak 100 mL. Larutan pada kedua wadah diaduk selama 180 menit dengan kecepatan 180 rpm. Cuplikan dari fasa umpan diambil setiap 30 menit, sedangkan cuplikan pada fase penerima diambil saat menit awal dan menit akhir. Konsentrasi fosfat dari cuplikan diamati secara spektrofotometri pada panjang gelombang 660 nm. Permeabilitas membran (P) dihitung dari kemiringan garis linier dari grafik hubungan $\ln [M]/[M_0]$ terhadap waktu (t, menit) (Pers. 1) dimana [M] adalah konsentrasi ion fosfat di fasa umpan pada menit ke-t, dan $[M_0]$ adalah konsentrasi ion fosfat di fasa umpan pada waktu $t=0$ menit. A adalah luas area PIM yang kontak dengan fasa larutan (cm^2) dan V (ml) adalah volume larutan di fasa umpan. Sementara, efisiensi transpor (TE) dihitung berdasarkan Pers. 2 dengan membandingkan konsentrasi ion fosfat di fasa penerima pada $t = 180$ menit ($[M]_{s,t}$) terhadap $[M_0]$ di fasa umpan.

$$\ln \left(\frac{[M]}{[M_0]} \right) = - \left(\frac{A}{V} \right) Pt \quad (1)$$

$$TE = \frac{[M]_{s,t}}{[M_0]} \times 100 \quad (2)$$

Untuk menguji pengaruh ion silikat terhadap transpor ion fosfat maka fasa umpan terdiri atas ion fosfat dengan ion silikat pada konsentrasi 5; 10; 15; 20 and 25 mg/L. Sementara, uji transpor ion fosfat dengan adanya ion kalsium diamati pada berbagai konsentrasi ion kalsium di fasa umpan, yaitu 1.13×10^{-4} ; 2.26×10^{-4} and 4.52×10^{-4} mg/L.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Pengaruh ion silikat

Keberadaan ion silikat memberikan gangguan terhadap pengukuran ion fosfat, yaitu meningkatkan nilai absorbansi ion fosfat sehingga konsentrasi fosfat yang terukur lebih besar daripada aslinya [2]. Konsentrasi ion silikat dapat diukur secara spektrofotometri pada panjang gelombang 410 nm setelah ditambahkan larutan HCl 1:1, reagen ammonium molibdat dan larutan asam oksalat. Larutan asam oksalat ditambahkan untuk menghilangkan kandungan fosfomolibdat dan arsenomolibdat yang mungkin terbentuk karena reaksi dengan reagen molibdat, sehingga nantinya hanya tersisa silikomolibdat saja. Menurut Galhardo dan Masini [7], pada saat penambahan asam oksalat senyawa fosfomolibdat akan mengalami reaksi per-tukaran ligan dengan oksalat sehingga dihasilkan senyawa fosfat dan senyawa molibdo–oksalat. Senyawa molibdosilikat tetap berada dalam larutan karena silikomolibdat merupakan spesi yang bersifat inert sehingga tidak mengalami reaksi pertukaran ligan dengan oksalat. Namun pada penelitian ini adanya ion silikat tidak membuat absorbansi menjadi lebih besar. Hal tersebut dapat terjadi karena beberapa hal. Menurut Sheng Li, dkk [8], pengukuran senyawa fosfat maupun silikat menggunakan metode spektrofotometri dengan reagen ammonium molibdat dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu penggunaan panjang gelombang pengukuran, tingkat keasaman ketika bereaksi dengan ammonium molibdat (karena reagen ini bekerja dalam suasana asam), temperatur

saat reaksi, volume larutan sampel dan tingkat keasaman dari asam oksalat.

Pemisahan ion silikat dari ion fosfat bertujuan untuk meningkatkan akurasi pengukuran ion fosfat. Pemisahan ion silikat dengan metode PIM dimungkinkan terjadi karena ion silikat mampu melakukan per-tukaran ion dengan ion klorida dalam ekstraktan Aliquat 336-Cl sebagaimana ion fosfat. Akibatnya, permeabilitas PIM terhadap ion fosfat terganggu oleh adanya ion silikat di fasa umpan.

Tabel 1. Pengaruh ion silikat terhadap konstanta permeabilitas PIM terhadap ion fosfat melalui PIM dengan luas permukaan kontak (A) 7,065 cm². Permeabilitas membran dihitung untuk volume fosfat (V) 1 mL.

Konsentrasi Ion Silikat (mg/L)	Slope (min ⁻¹) (x10 ⁻³)	P (mL/min.cm ²) (x10 ⁻⁴)
0	9,502	13,45
5	3,299	4,67
10	1,498	2,12
15	7,899	11,18
20	9,298	13,16
25	6,097	8,63

Luas permukaan kontak (A) adalah 7,065 cm². Volume fasa umpan (V) yang diambil tiap 30 menit adalah 1 mL.

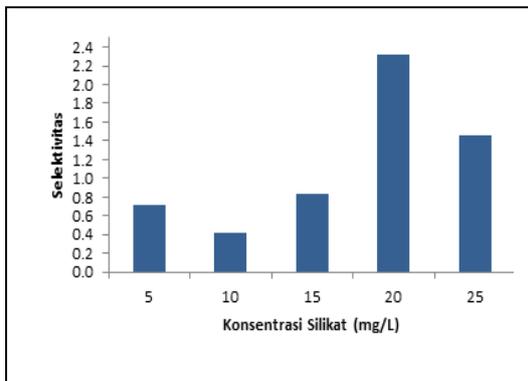
Pada tabel 1 diatas terlihat adanya penurunan nilai konstanta permeabilitas membran terhadap ion fosfat dengan adanya ion silikat. Penurunan yang signifikan terjadi pada konsentrasi ion silikat 0 mg/L hingga 10 mg/L. Hal tersebut terjadi karena adanya persaingan antara ion fosfat dan ion silikat dalam pertukaran ion dengan ion klorida pada ekstraktan. Sementara nilai permeabilitas PIM terhadap ion silikat dapat dilihat pada tabel 2 berikut ini.

Tabel 2. Konstanta Permeabilitas PIM terhadap Ion Silikat

Konsentrasi Ion Silikat (mg/L)	Slope (min^{-1}) ($\times 10^{-3}$)	P ($\text{mL}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$) ($\times 10^{-4}$)
5	5,002	7,08
10	2,600	3,68
15	3,299	4,67
20	1,703	2,41
25	1,999	2,83

Luas permukaan kontak (A) adalah $7,065 \text{ cm}^2$. Volume fasa umpan (V) yang diambil tiap 30 menit adalah 1 mL.

Pada Tabel 2 diatas dapat dilihat bahwa nilai konstanta permeabilitas mengalami penurunan dengan bertambahnya konsentrasi ion silikat kecuali pada konsentrasi 15 dan 25 mg/L. Berdasarkan nilai konstanta permeabilitas ion fosfat dan ion silikat yang telah diperoleh maka dapat ditentukan selektivitas PIM terhadap keduanya.



Gambar 1. Selektivitas PIM terhadap ion silikat dan fosfat.

Berdasarkan Gambar 1 diatas dapat dilihat bahwa pada konsentrasi 5 mg/L hingga 15 mg/L PIM lebih selektif terhadap ion silikat (nilai selektivitas kurang dari 1), sedangkan pada konsentrasi 20 mg/L dan 25 mg/L PIM lebih selektif terhadap ion fosfat. Menurut Nghiem, dkk [5] nilai selektivitas yang tinggi dalam PIM kemungkinan dapat terjadi karena pengaruh perbedaan kinetika

kompleksasi. Semakin cepat suatu senyawa dalam fase umpan membentuk kompleks dengan senyawa ekstraktan maka semakin tinggi nilai selektivitasnya. Pada konsentrasi 5 mg/L hingga 15 mg/L ion silikat lebih cepat membentuk kompleks dengan *carrier* sehingga nilai selektivitasnya lebih besar, sedangkan pada konsentrasi 20 mg/L dan 25 mg/L ion fosfat lebih cepat membentuk kompleks dengan ekstraktan sehingga selektivitas membran terhadap fosfat lebih besar.

2. Pengaruh ion kalsium terhadap transpor ion fosfat

Keberadaan ion kalsium dapat mengganggu transpor ion fosfat karena ion terbentuknya senyawa kalsium fosfat. Permeabilitas PIM terhadap ion fosfat dengan adanya ion kalsium ditunjukkan pada Tabel 3.

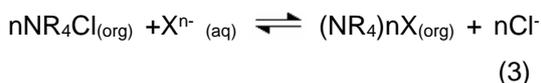
Tabel 3. Pengaruh ion kalsium terhadap permeabilitas PIM dan efisiensi transpor ion fosfat

Konsentrasi Ion Kalsium (mg/L)	Slope (min^{-1}) ($\times 10^{-3}$)	P ($\text{mL}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$) ($\times 10^{-4}$)	Efisiensi transpor (%)
0	9,502	13,45	51,47
$1,13 \times 10^{-4}$	3,497	4,95	50,49
$2,26 \times 10^{-4}$	4,098	5,80	47,92
$4,52 \times 10^{-4}$	4,698	6,65	34,46

Luas permukaan kontak (A) adalah $7,065 \text{ cm}^2$. Volume fasa umpan (V) yang diambil tiap 30 menit adalah 1 mL.

Fasa umpan pada penelitian ini diatur pada pH 6. Pada pH 6, ion fosfat dominan dalam bentuk ion H_2PO_4^- dan sebagian kecil HPO_4^{2-} . Dengan adanya ion kalsium di fasa umpan maka terbentuk senyawa $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$ dan $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$. Dengan menggunakan ekstraktan Aliquat 336-Cl, proses

transpor ion fosfat terjadi melalui pertukaran ion diantar muka fasa umpan-fasa membran dan fasa membran-fasa penerima berdasarkan reaksi pada Pers. 3.



X^{n-} dalam penelitian ini mewakili ion fosfat dalam bentuk H_2PO_4^- atau HPO_4^{2-} pada pH mendekati netral.

Berdasarkan pada Pers. 3 maka ion adanya ion kalsium menurunkan permeabilitas PIM (Tabel 3) karena jumlah ion fosfat yang dapat tertukar oleh ion klorida dari ekstraktn lebih sedikit. Namun, semakin tinggi konsentrasi ion kalsium, permeabilitas PIM mengalami kenaikan karena semakin banyak senyawa $\text{Ca}(\text{HPO})_4$. Elektron pada senyawa ini mampu menetralkan muatan positif pada ekstraktn sehingga senyawa fosfat tersebut membentuk pasangan ion dengan ekstraktn. Akan tetapi, pasangan ion ekstraktn- $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$ sulit untuk ditukarkan kembali dengan ion klorida di antar muka fasa membrane-fasa penerima. Hal ini menyebabkan penurunan efisiensi transpor ion fosfat dengan semakin naiknya konsentrasi ion kalsium di fasa umpan.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa efisiensi PIM dalam proses pemisahan ion fosfat dari ion silikat dan kalsium ditentukan oleh selektifitas PIM dalam mentranspor ion fosfat dibandingkan terhadap ion fosfat dibandingkan terhadap ion pengganggu. PIM efektif memisahkan ion

fosfat dari ion silikat pada konsentrasi lebih dari 10 mg/L. Sementara adanya ion kalsium menurunkan efisiensi transpor ion fosfat, sehingga menurunkan efisiensi pemisahan ion fosfat dari ion kalsium .

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan banyak terima kasih kepada Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya yang telah memberikan dana penelitian melalui skema DPP/SPP dengan surat perjanjian No. 11/UN10.9/PG/2014.

DAFTAR RUJUKAN

- [1] Kundu S., M.V. Coumar, S. Rajendiran, Ajay, and Rao, A.S., 2015, *Curr. Sci.*, 108, (7), p. 1320.
- [2] Peat D.M.W., McKelvie, I.D., Matthews, G.P., Haygarth, P.M., and Worsfold, P.J., 1997, *Talanta* 45, 47.
- [3] Scow A.J., Peterson, R.T., and Lamb, J.D., 1996 *J. Membr. Sci.* , 111, (2), p. 291.
- [4] Kim J.S., Kim, S.K., Cho, M.H., Lee, S.H., Kim, J.Y., Kwon, S.G., and Lee, E.H., 2001 *Bull. Kor. Chem. Soc.* , 22, (10), p. 1076.
- [5] Nghiem L.D., Mornane, P., Potter, I.D., Perera, J.M., Cattrall, R.W., and Kolev, S.D., 2006 *J. Membr. Sci.* , 281, 7.
- [6] Nagul E.A., Fontas, C., McKelvie, I.D., Cattrall, R.W., and Kolev, S.D., 2013 *Anal. Chim. Acta*, 803, 82.
- [7] Galhardo C.X. and Masini, J.C., 2000, *Analytica Chimica Acta*, 417, 191 – 200.
- [8] Sheng Li Y., Muo, Y., and Xie, H., 2001, *Analytica Chimica Acta*, 455, 315 – 325.