



Ekstraksi logam Cd, Pb dan Fe dalam air menggunakan resin Dowex 50wx2-200 secara bersamaan untuk meningkatkan nilai absorbansi pada pengujian secara SSA-nyala: pengaruh pH, laju alir, dan berat resin

YUNIAR^{1*}, LUSI SUWARTNI², DAN HANIDA YANTI¹

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sriwijaya, Sumatera Selatan 30862, Indonesia, ²UPT Laboratorium Terpadu Universitas Sriwijaya, Sumatera Selatan 30862, Indonesia,

<p>Kata kunci: Timbal, Kadmium, Besi, resin Dowex 50WX2-200, AAS-nyala</p>	<p>ABSTRAK: Teknik preparasi untuk pengujian logam Cd, Pb dan Fe dalam konsentrasi yang sangat kecil telah dilakukan secara ekstraksi fase padat menggunakan resin DOWEX 50WX2-200 di dalam kolom ekstraksi secara bersamaan. Logam yang terserap pada resin dilepaskan kembali menggunakan larutan asam nitrat dengan volume yang lebih kecil dari volume sampel, sehingga terjadi proses pemekatan logam dalam sampel. Pada saat sampel diukur menggunakan SSA-nyala maka akan terjadi peningkatan nilai absorbansi yang akan meningkatkan akurasi hasil.</p> <p>Optimasi kondisi ekstraksi larutan dilakukan menggunakan larutan model yang mengandung Cd, Pb dan Fe masing-masing 0,1 mg/L sebanyak 50 mL. Diperoleh kondisi optimum pada pH 3, laju alir 1 mL/menit, dan berat resin 0,5 g. Proses elusi dilakukan menggunakan asam nitrat 1 N 10 mL (faktor pengayaan 5 kali).</p> <p>Pengujian akurasi metode menggunakan <i>Certified Reference Material, CRM PotableWatR cat.697, Waters ERA</i> dengan hasil untuk logam Cd dan Pb sesuai dengan nilai sertifikat, sementara untuk Fe masih belum memenuhi nilai sertifikat. Secara umum nilai akurasi masih berada dalam batas keberterimaan antara 70-125% dengan presisi metode cukup memuaskan untuk semua logam (%RSD < 8).</p>
<p>Keywords: Pb, Cd, Fe, Dowex 50WX2-200 resin, AAS-Flame</p>	<p>ABSTRACT: The solid phase extraction of Cd, Pb and Fe metals in water with very low concentrations has been carried out using DOWEX 50WX2-200 resin in an extraction column simultaneously. The metal adsorbed on the resin was released again using a nitric acid solution with small volume and pre concentration of metals occurs in the solution. When the sample is measured using AAS-Flame, the absorbance value will increase.</p> <p>Optimization of the extraction conditions was carried out using a model solution containing 50 mL of Cd, Pb and Fe each of 0.1 mg/L. The optimum conditions were obtained at pH 3, flow rate of 1 mL/min, and resin weight of 0.5 g. The elution process was carried out using 10 mL of 1 N nitric acid (enrichment factor 5 times).</p> <p>The accuracy of the proposed method was verified using <i>Certified Reference Material, CRM PotableWatR cat.697, Waters ERA</i> with results for Cd and Pb metals according to the certificate value, for Fe still out of range of the certificate value. In general, the accuracy value is still within the acceptance criteria with range between 70-125%. The precision of the method quite satisfactory for all metals (%RSD < 8).</p>

1 PENDAHULUAN

Logam berat secara alami ditemukan di lingkungan, akan tetapi jumlahnya akan meningkat seiring dengan aktivitas antropogenik yang berasal dari berbagai industri, kegiatan pertambangan dan peleburan, emisi dari kendaraan, pupuk, infrastruktur

pasokan air bersih, kontaminan cat, baterai timbal dan asam dari baterai, olahan kayu, dan mikro plastik mikro yang mengambang di lautan biosfer[1].

Dampak bahaya yang ditimbulkan oleh logam-logam berat ini menjadi perhatian yang serius bagi dunia, sebagai contoh polusi kadmium (Cd) telah

* Corresponding Author: email: yuniarhasani@gmail.com

dianggap sebagai faktor risiko penyakit paru-paru kronis, penyakit prostat, dan gagal ginjal Timbal adalah xenobiotik beracun yang menyebabkan gangguan kesehatan yang membahayakan seperti gangguan gastrointestinal, hematologi, reproduksi atau sistem imun [1],[2]. Sedangkan Fe dalam jumlah berlebih dapat menyebabkan kerusakan jaringan di hati, pankreas, kulit, sendi, jantung, dan organ reproduksi [3].

Keterbatasan kemampuan pengukuran logam pada metode spektrofotometri serapan atom secara nyala (SSA-Nyala) membuat banyaknya penelitian bidang teknik preparasi untuk meningkatkan nilai absorbansi sehingga bisa terbaca pada alat. Saat ini teknik ekstraksi fase padat atau dikenal dengan istilah *Solid Phase Extraction (SPE)* banyak digunakan untuk meningkatkan nilai absorbansi logam dalam sampel. Berbagai bahan SPE yang digunakan sebagai media adsorpsi logam dengan alat bantu yang digunakan untuk proses adsorpsi telah diteliti. Beberapa penelitian tersebut antara lain *SPE-kolom dengan media adsorpsi E. profundum* yang diembankan pada resin *Amberlite XAD-4* [4], resin *Chelex-100* [1], *vortex-multiwalled carbon nanotubes (MWCNT)* [5], *magnetic dispersive SPE* [2],[6],[7], *ultrasonic-magnetic MWCNT/Zeolite nanocomposite* [8], *nanoporous Zn/Co/C derived from ZIF-8/ZIF-67 core-shell* [9], *DSPE combined with TS-FF-AAS* [10], resin *Amberlyst 15* [11], *sonication- DSPE stearic acid coated magnetic nanoparticle*[12], *sonication silica-based amino-tagged nanosorbent (MCM-41@NH₂)* [13]. Dari hasil penelitian menunjukkan teknik SPE memberikan hasil yang cukup efektif untuk meningkatkan nilai absorbansi logam dalam sampel.

Pada penelitian sebelumnya telah dilakukan pre-konsentrasi logam Pb dan Cd secara terpisah dengan hasil yang cukup efektif [8], [14], [15], [16]. Pada penelitian ini dilakukan pre-konsentrasi logam Cd, Pb dan Fe secara bersamaan menggunakan resin *Dowex 50WX2-200* dengan bantuan kolom.

2 METODOLOGI

Waktu dan Tempat

Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Analisa dan Instrumentasi Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sriwijaya pada bulan Mei-Oktober 2022.

Peralatan dan Bahan

Peralatan yang digunakan adalah labu ukur, gelas beaker, pipet tetes, pipet volumetrik, neraca analitik merk Adams kapasitas 250 g d=0,0001 g, kolom ge-

las diameter 1 cm panjang 30 cm, SSA merk Shimadzu model AA7000.

Bahan yang digunakan resin *Dowex 50WX2-200*, larutan standar Pb, Cd dan Fe masing-masing konsentrasi 1000 mg/L dari Merck, Jerman, *glasswool*, asam nitrat p.a, NaOH p.a, air ultra-murni dan *Certified Reference Material PotableWatR (cat.697)*, *Waters ERA*.

Prosedur Penelitian

Pengamatan parameter uji pada penelitian ini ada tiga yaitu pengaruh berat resin, laju alir, dan pengaruh pH. Penelitian dilakukan dengan melihat peningkatan nilai absorbansi optimum dari masing-masing larutan sampel setelah mendapat perlakuan SPE dan persen *recovery (%R)* logam yang diukur menggunakan alat SSA-nyala, dengan koreksi *background* lampu deuterium, jenis nyala: udara-asetilen, tinggi pembakar 7 mm untuk logam Pb dan Cd, dan 9 mm untuk logam Fe. Arus lampu Pb 10 mA, panjang gelombang 283,55 nm, laju alir gas pembakar 2 L/menit dan gas pendukung 15,0 L/menit. Sedangkan untuk logam Cd arus lampu 8 mA, panjang gelombang 228,8 nm, laju alir gas pembakar 1,8 L/menit dan gas pendukung 15,0 L/menit dan untuk logam Fe arus lampu 12 mA, panjang gelombang 248,3 nm, laju alir gas pembakar 2,2 L/menit.

Prekondisi resin Dowex 50WX2-200

Resin *Dowex 50WX2-200* dimasukkan ke dalam Gelas kolom panjang 30 cm dengan diameter 1 cm dilapisi *glass wool*. Kolom dibilas dengan cara mengalirkan 50 mL larutan blanko pH 3 ke dalam kolom dengan laju alir 1 mL per menit.

Optimasi Pengaruh Laju Alir

Larutan model yang mengandung Cd, Pb dan Fe masing-masing 100 µg dialirkan ke dalam kolom dengan variasi laju alir 1-4 mL per menit. Pelepasan kembali logam Cd, Pb dan Fe yang teradsorpsi pada resin menggunakan larutan HNO₃ 1 N sebanyak 10 mL. Dilakukan 3 kali ulangan. Dilanjutkan dengan pengukuran menggunakan SSA-nyala. Laju alir optimum digunakan untuk optimasi berat resin.

Optimasi berat resin

Optimasi dilakukan dengan prosedur yang sama, namun dengan mengubah berat resin sebagai adsorben di dalam kolom dengan variasi 0,25; 0,5; 0,75; 1; dan 1,25 g. Berat resin optimum digunakan untuk optimasi pH.

Optimasi pH

Optimasi pH dilakukan pada kondisi laju alir dan berat resin optimum yang diperoleh dari hasil sebelumnya. Variasi pH yang diaplikasikan berkisar antara 2-6.

Validasi Metode

Untuk evaluasi metode SPE-SSA-nyala yang diajukan ini dilakukan pengecekan akurasi dan presisi metode menggunakan *Certified Reference Material PotableWatR (cat.697), Waters ERA*.

Analisis Data

Data hasil pengamatan dihitung menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$\text{Kadar logam} \left(\frac{mg}{L} \right) = C_{\text{terbaca di alat}} \times Fp \quad (1)$$

$$\text{Akurasi (\%R)} = \frac{\text{Nilai terukur}}{\text{Nilai target}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Presisi (\%RSD)} = \frac{sd}{\bar{x}} \times 100 \quad (3)$$

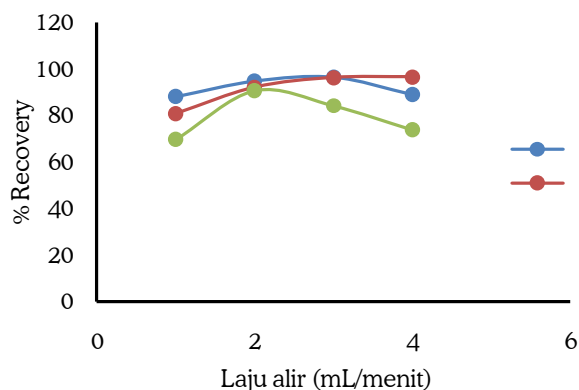
Analisis unjuk kerja metode dilihat dari konsentrasi hasil pengukuran dibandingkan dengan nilai yang tertera pada sertifikat CRM untuk logam Cd, Pb dan Fe, sedangkan untuk presisi dilihat dari nilai %RSD yang diperoleh dibandingkan dengan persamaan Horwitz. Untuk batas linier kurva kalibrasi dengan melihat nilai koefisien regresi linier dari persamaan garis linier kurva, $r < 0,998$.

3 HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Laju Alir

Pengaruh laju alir diamati pada variasi laju alir 1-4 mL/menit ($n=3$) faktor pengayaan 5 kali. Hasil diamati dengan melihat % recovery larutan model Cd, Pb dan Fe 100 $\mu\text{g/L}$ pada masing-masing laju alir.

Pada Gambar 1 menunjukkan nilai recovery tertinggi untuk ketiga logam yang di perlakukan dengan SPE berada pada laju alir 2 mL/menit. Pada laju alir yang lebih tinggi proses adsorpsi kurang sempurna. Hal ini disebabkan karena waktu interaksi antara ion-ion logam dengan resin yang pendek sehingga ion-ion logam masih ada yang belum terikat pada resin. Pada laju alir yang lebih lambat adsorpsi juga tidak terjadi secara sempurna karena dimungkinkan adanya ion-ion logam yang terikat pada resin terlepas kembali ke dalam larutan dan digantikan oleh ion H^+ yang ada di dalam larutan.

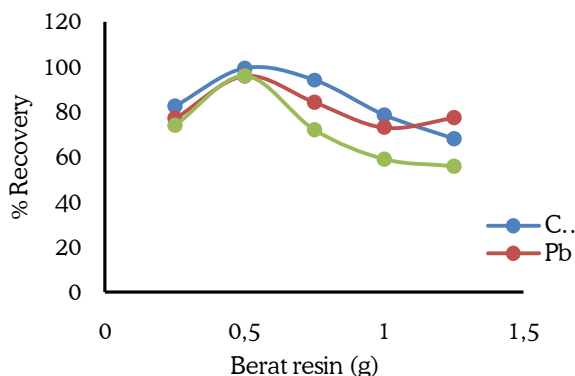


Gambar 1 Pengaruh laju alir terhadap ekstraksi logam Cd (II), Pb(II) dan Fe(III)

Pengaruh Berat Resin

Pengaruh berat resin dilakukan dengan variasi berat resin dari 0,25-1,25 g ($n=3$) dengan faktor pengayaan 5 kali. Adsorpsi optimum pada berat resin 0,5 g dengan % recovery tertinggi hampir 100% (Gambar 2).

Adsorpsi tidak berlangsung sempurna dengan berat resin yang lebih kecil dan lebih besar dari 0,5 g. Untuk resin dengan berat lebih kecil jarak antar partikelnya berjauhan, sehingga ukuran pori resin menjadi lebih besar. Ketika larutan yang mengandung ion logam dilewatkan pada resin ada kemungkinan ion-ion logam lolos melewati pori resin tersebut.

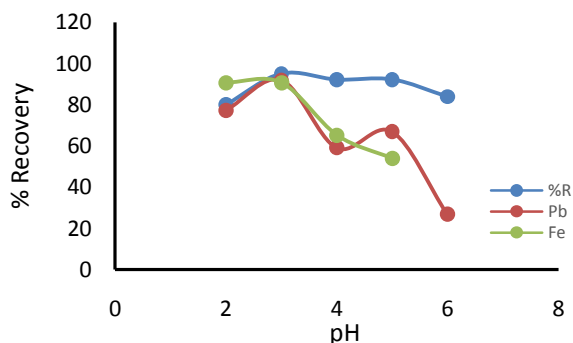


Gambar 2 Pengaruh berat resin terhadap ekstraksi logam Cd (II), Pb(II) dan Fe(III)

Sedangkan untuk jumlah resin yang lebih besar dari 0,5 g, jarak antar partikel sangat berdekatan sehingga akan terbentuk agregat yang menyebabkan ukuran partikel menjadi lebih besar dan luas permukaan menjadi lebih kecil.

Pengaruh pH

Kondisi pH larutan untuk proses adsorpsi logam pada resin Dowex 50WX2-200 memberikan pengaruh yang cukup signifikan terhadap adsorpsi logam Pb dan Fe, sedangkan untuk logam Cd pengaruh pH tidak terlalu signifikan. Kondisi optimum adsorpsi pada pH 3, sedangkan adsorpsi pH dibawah 3 lebih kecil dikarenakan banyaknya ion H⁺ di dalam larutan sehingga terjadi persaingan antara ion logam Cd²⁺, Pb²⁺ dan Fe³⁺ untuk berikatan dengan gugus aktif resin. Pada pH yang lebih tinggi dari 3 sudah mulai terbentuknya OH⁻ di dalam larutan yang akan berikatan dengan ion-ion logam yang menyebabkan interaksinya dengan resin melemah (Cd²⁺), bahkan menurun drastis (Pb²⁺ dan Fe³⁺), (Gambar 3).



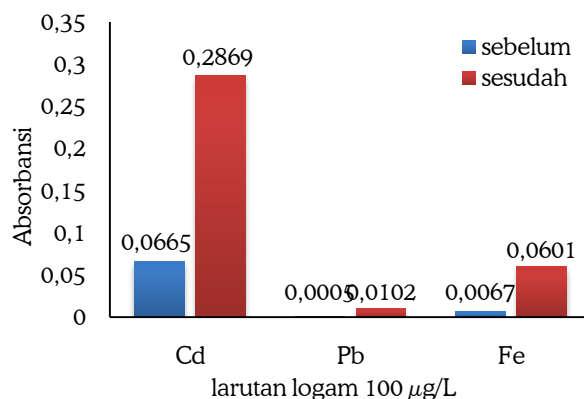
Gambar 3 Pengaruh pH terhadap ekstraksi logam Cd (II), Pb(II) dan Fe(III)

Pengaruh Teknik SPE terhadap Absorbansi

Pada kondisi laju alir, berat resin dan pH optimum terlihat teknik SPE untuk pre-konsentrasi logam Cd, Pb dan Fe menunjukkan peningkatan nilai absorbansi untuk ketiga logam tersebut (Gambar 4 dan Tabel 1). Hal ini menunjukkan bahwa teknik SPE bisa menjadi solusi untuk pengembangan metode bidang pengujian logam.

Tabel 1 Absorbansi logam sebelum dan sesudah pre-konsentrasi

Analit	Konsentrasi (mg/L)	Nilai Absorbansi (A)		Kenaikan A
		sebelum	sesudah	
Cd	0.1	0.0668	0.2754	4.3
		0.0663	0.2892	
		0.0664	0.2961	
	Rerata	0.0665	0.2869	
Pb	0.1	0.0006	0.0097	21.9
		0.0004	0.0101	
		0.0004	0.0108	
	Rerata	0.0005	0.0102	
Fe	0.1	0.0062	0.063	9.0
		0.0062	0.057	
		0.0077	0.0602	
	Rerata	0.0067	0.0601	



Gambar 4 Absorbansi logam sebelum dan sesudah pre-konsentrasi

Validasi Metode

Validasi metode dengan melihat akurasi dan presisi hasil menggunakan *Certified Reference Material Potable WatR (cat.697), Waters ERA*. Hasil disajikan pada Tabel 2 dan 3.

Tabel 2 Hasil pengujian CRM (n=3) tanpa SPE

Analit	Hasil (µg/L)	Nilai sertifikat	% R	% RSD
Cd	17.74 ± 0.8	11.5-14.4	134.4	4.3
Pb	40.63 ± 3.5	23.6-30.6	149.9	11.1
Fe	39.37 ± 2.5	85.4-107.0	40.8	6.5

Tabel 3 Hasil pengujian CRM (n=3) dengan SPE

Analit	Hasil (µg/L)	Nilai sertifikat	% R	% RSD
Cd	11.86 ± 2.7	11.5-14.4	89.9	2.3
Pb	24.36 ± 2	23.6-30.6	89.9	7.5
Fe	72.19 ± 3	85.4-107.0	74.9	4.6

Jika dilihat dari tabel 2 dan 3, pengukuran CRM secara langsung tanpa pre-konsentrasi dengan SPE terlebih dahulu memberikan hasil yang tidak memenuhi persyaratan akurasi yaitu pada kisaran 70%-125% [17] sedangkan CRM yang diukur dengan pre-konsentrasi dengan SPE menunjukkan hasil yang memenuhi persyaratan akurasi, walaupun untuk Fe masih belum masuk dalam kisaran konsentrasi pada sertifikat CRM. Jika ditinjau dari nilai presisi sebagai %RSD dimana %RSD dipersyaratkan harus lebih kecil dari 0,67 CV Horwitz atau $0,67 \times 2^{1-0,5 \log C}$ yaitu baik pengujian langsung maupun dengan pre-konsentrasi untuk semua logam masih memenuhi persyaratan presisi [18].

4 KESIMPULAN

Pengembangan metode pengujian dengan teknik pre-konsentrasi logam Cd, Pb dan Fe secara bersamaan menggunakan resin *Dowex 50WX2-200* sebagai adsorben dan dilakukan secara kolom memberikan hasil yang akurasi dan presisi pada kondisi pH 3, laju alir 1 mL/menit, berat resin 0,5 g, konsentrasi eluen 1 mol/L sebanyak 10 mL dan volume sampel 50 mL, dengan faktor pengayaan 5 kali. Pengembangan metode ini bisa diusulkan untuk menjadi calon metode baru untuk pengujian logam Cd, Pb dan Fe dalam air pada konsentrasi yang sangat kecil, namun perlu dilakukan penelitian lebih lanjut terkait parameter lain yang dapat mempengaruhi hasil.

UCAPAN TERIMA KASIH

Peneliti mengucapkan terima kasih kepada LPPM Universitas Sriwijaya yang telah mendanai penelitian ini yang berasal dari Anggaran DIPA Badan Layanan Umum Universitas Sriwijaya Tahun Anggaran 2022. Nomor SP DIPA No. 023.17.2.677515/2022, tanggal 13 Desember 2021, Sesuai dengan SK Rektor Nomor: 0018/UN9/SK.LP2M.PT/2022 Tanggal 15 Juni 2022.

REFERENSI

- [1] A. M. Massadeh, A. W. O. El-Rjoob, and S. A. Gharaibeh, "Analysis of Selected Heavy Metals in Tap Water by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry After Pre-Concentration Using Chelex-100 Ion Exchange Resin," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 231, no. 5, 2020, doi: 10.1007/s11270-020-04555-5.
- [2] P. Montoro-Leal, J. C. García-Mesa, M. T. Siles Cordero, M. M. López Guerrero, and E. Vereda Alonso, "Magnetic dispersive solid phase extraction for simultaneous enrichment of cadmium and lead in environmental water samples," *Microchem. J.*, vol. 155, no. January, p. 104796, 2020, doi: 10.1016/j.microc.2020.104796.
- [3] R. K. Sneha Ambwani, Arup Kumar Misra, "Prucalopride: A Recently Approved Drug by the Food and Drug Administration for Chronic Idiopathic Constipation," *Int. J. Appl. Basic Med. Res.*, vol. 2019, no. November, pp. 193–195, 2017, doi: 10.4103/ijabmr.IJABMR.
- [4] S. Ozdemir, E. Kılınç, Ö. Acer, and M. Soylak, "Simultaneous preconcentrations of Cu(II), Ni(II), and Pb(II) by SPE using E. profundum loaded onto Amberlite XAD-4," *Microchem. J.*, vol. 171, no. August, 2021, doi: 10.1016/j.microc.2021.106758.
- [5] P. dos Santos Morales, P. Mantovani dos Santos, A. Evaristo de Carvalho, and M. Zanetti Corazza, "Vortex-assisted magnetic solid-phase extraction of cadmium in food, medicinal herb, and water samples using silica-coated thiol-functionalized magnetic multiwalled carbon nanotubes as adsorbent," *Food Chem.*, vol. 368, no. August 2021, p. 130823, 2022, doi: 10.1016/j.foodchem.2021.130823.
- [6] M. Rajabi, M. Abolhosseini, A. Hosseini-Bandegharaei, M. Hemmati, and N. Ghassab, "Magnetic dispersive micro-solid phase extraction merged with micro-sampling flame atomic absorption spectrometry using (Zn-Al LDH)-(PTh/DBSNa)-Fe₃O₄ nanosorbent for effective trace determination of nickel(II) and cadmium(II) in food samples," *Microchem. J.*, vol. 159, no. August, p. 105450, 2020, doi: 10.1016/j.microc.2020.105450.
- [7] A. Islam, N. Zaidi, H. Ahmad, and S. Kumar, "Functionalized carbon nanotubes for dispersive solid-phase extraction and atomic absorption spectroscopic determination of toxic metals ions," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 2, pp. 707–718, Feb. 2019, doi: 10.1007/s13762-018-1700-4.
- [8] A. S. Gugushe, A. Mpupa, and P. N. Nomngongo, "Ultrasound-assisted magnetic solid phase extraction of lead and thallium in complex environmental samples using magnetic multi-walled carbon nanotubes/zeolite nanocomposite," *Microchem. J.*, vol. 149, no. May, p. 103960, 2019, doi: 10.1016/j.microc.2019.05.060.
- [9] Y. A. Gorbani, S. M. Ghoreishi, and M. Ghani, "Derived N-doped carbon through core-shell structured metal-organic frameworks as a novel sorbent for dispersive solid phase extraction of Cr(III) and Pb(II) from water samples followed by quantitation through flame atomic absorption spectrometry," *Microchem. J.*, vol. 155, no. December 2019, p. 104786, 2020, doi: 10.1016/j.microc.2020.104786.
- [10] S. Yang, S. Jiang, K. Hu, and X. Wen, "Investigation of dispersive solid-phase extraction combined with slurry sampling thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry for the determination of cadmium," *Microchem. J.*, vol. 154, p. 104542, 2020, doi: 10.1016/j.microc.2019.104542.
- [11] A. Tunçeli, A. Ulaş, O. Acar, and A. R. Türker, "Solid Phase Extraction of Cadmium and Lead from Water by Amberlyst 15 and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 102, no. 2, pp. 297–302, Feb. 2019, doi: 10.1007/s00128-018-2498-y.
- [12] B. T. Zaman, A. F. Erulaş, D. S. Chormey, and S. Bakirdere, "Combination of stearic acid coated magnetic nanoparticle based sonication assisted dispersive solid phase extraction and slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrophotometry for the accurate and sensitive determination of lead in red pepper samples and assessment of green profile," *Food Chem.*, vol. 303, no. August 2019, p. 125396, 2020, doi: 10.1016/j.foodchem.2019.125396.
- [13] [H. R. Sobhi, A. Mohammadzadeh, M. Behbahani, and A. Esrafil, "Implementation of an ultrasonic assisted dispersive μ -solid phase extraction method for trace analysis of lead in aqueous and urine samples," *Microchem. J.*, vol. 146, no. November 2018, pp. 782–788, 2019, doi: 10.1016/j.microc.2019.02.008.

- [14] Y. Yuniar and L. Suwartini, "PRE KONSENTRASI LOGAM Cd DALAM AIR MENGGUNAKAN RESIN DOWEX 50WX2 UNTUK PENGUJIAN SECARA SSANALYA : PENGARUH BERAT RESIN DAN KONSENTRASI ELUEN".
- [15] S. Nuraini and H. Yanti, "Jurnal Penelitian Sains," *J. Penelit. Sains*, vol. 21, no. 3, pp. 163–167, 2019, [Online]. Available: <http://ejurnal.mipa.unsri.ac.id/index.php/jps/index>
- [16] Y. Yuniar and S. Nuraini, "Cadmium in Water Samples determined by Atomic Absorption Spectrometry after Solid Phase Extraction using DOWEX 50WX2 resin," *Indones. J. Fundam. Appl. Chem.*, vol. 6, no. 1, pp. 14–19, 2021, doi: 10.24845/ijfac.v6.i1.14.
- [17] S. V. Work, "AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals," pp. 1–38, 2002.
- [18] C. Rivera, "Horwitz Equation as Quality Benchmark in ISO/IEC 17025 Horwitz Ratio (HorRat)". _____