Jurnal Inovasi dan Kewirausahaan

Volume 2 **No. 1 Januari 2013** **Halaman 19-25**

PENENTUAN Cu, Cd DAN Pb DENGAN AAS MENGGUNAKAN *SOLID PHASE EXTRACTION*

Yuli Rohyami

Program DIII Analis Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia

rohyami@staff.uii.ac.id

ABSTRAK

Telah dilakukan kajian penentuan logam berat dengan atomic absorption spectrophotometer (AAS) menggunakan metode solid phase extraction (SPE). Hasil penelitian menunjukkan bahwa penentuan logam berat tembaga (Cu) kadmium (Cd), dan timbal (Pb) dengan AAS menggunakan metode solid phase extraction (SPE) dapat dilakukan dengan adsorben kitin terimobilisasi ditizon. Adsorbsi logam tembaga (Cu) dan cadmium (Cd) optimum pada pH maksimal 6 sedangkan adsorbsi logam timbal (Pb) optimum pada pH maksimal 5. Penentuan logam tembaga (Cu) menggunakan metode solid phase extraction (SPE) dapat optimum dengan faktor pemekatan 4 kali dengan recovery 100 %, sedangkan logam kadmium (Cd) dapat optimum dengan faktor pemekatan 1,37 kali dan recovery 34 % dan timbal (Pb) optimum dengan faktor pemekatan 2,90 kali dan 72 %.

Kata kunci : logam berat, solid phase extraction (SPE), kitin terimobilisasi ditizon, atomic absorbtion spectrophotometer (AAS)

PENDAHULUAN

Solid phase extraction (SPE) merupakan salah satu metode preparasi yang dapat digunakan untuk pemekatan konsentrasi analit dalam suatu sampel. Metode ini telah dikembangkan dalam beberapa penelitian dalam melakukan pengujian cemaran logam berat dengan menggunakan *atomic absorbtion spectrophotometer (AAS). Solid phase extraction* banyak dimanfaatkan para sebagai prosedur prekonsentrasi dengan berbagai modifikasi adsorben. Berbagai modifikasi adsorben seperti resin kromasorb-102 (Saracoglu et al., 2003), koiina ditiokarbamat (Suvardhan et.al., 2003), kitosan (Ketkangplu et al., 2005), 5-((4-heptiloksifenil)azo)–N-(4-butiloksifenil) salisilaldimin (Jadid dan Eskandari, 2008).

Penentuan logam berat dengan konsentrasi yang sangat rendah dapat dilakukan melalui prekonsentrasi dengan SPE pada logam berat dapat dilakukan melalui pembentukan khelat dengan ligan organik yang terdapat pada adsorben (Fritz, 1999). Berbagai hasil modifikasi adsorben dari zeolit, silika, alumina, kitin, kitosan, karbon aktif, polimer dan triasetilselulosa telah dikembangkan oleh para peneliti untuk mengisi kolom ekstraksi fasa padat pada prekonsentrasi logam. Modifikasi adsorben dapat dilakukan dengan menggunakan ligan organik untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi dan selektifitas pemisahan. Salah satu ligan organik yang banyak digunakan adalah ditizon (1,5-difeniltiokarbazon) yang mempunyai atom S dan N pada gugus –S-H dan –N-H yang sangat efektif berperan sebagai donor pasangan elektron untuk membentuk khelat dengan adsorben.

Tavallali dan Kazempourfard (2009) melakukan imobilisasi ditizon dalam adsorben

triasetilselulose. Modifikasi adsorben juga dapat dilakukan dengan mengimobilisasikan ligan ditizon pada resin ester polimetakrilat (Chwastowska et al., 2008), silika (Mahmoud et al., 2000) dan silika gel (Zaporozhets et al., 1999). Hasil imobilisasi ditizon pada permukaan kitin dapat meningkatkan selektivitas dan kapasitas adsorpsi (Mudasir et al., 2008). Selektifitas kitin yang diimobilisasi ditizon dapat dikembangkan untuk pengisi kolom ekstraksi fasa padat yang dapat digunakan untuk prekonsentrasi dalam pengujian logam berat seperti tembaga (Cu), kadmium (Cd), dan timbal (Pb) sehingga konsentrasi sampel dalam level konsentrasi yang rendah dapat dianalisis dengan AAS.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *atomic absorption spectrophotometer* (AAS) Perkin Elmer 3000, spektrofotometer inframerah Shimadzu FTIR 8201PC, difraktometer sinar-x Shimadzu XRD-600, ayakan 100 *mesh, hotplate* dan pengaduk magnet, kertas indikator pH universal, kertas saring Whatman no.42, kolom SPE Chromabond polipropilena, neraca analitik Mettler AE 100, pH meter Hanna, pompa vakum dan penyaring Buchner, termometer raksa, botol plastik, botol kaca, oven, seperangkat alat refluks, dan alat-alat gelas laboratorium.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah NaOH, HCl pekat 37%, CuSO4.5H2O, PbNO3, CdCl2.2H2O, HNO3 pekat 65%, C6H5CH3 p.a, kristal C13H12N4S, CH3OH, C6H8O7.H2O, C6H5Na3O7.2H2O buatan E.Merck serta C2H5OH teknis, akuabides, akuades, Ca(ClO)2 teknis, cangkang udang, larutan buffer pH 4,01 dan 7,00.

Preparasi Adsorben Kitin Terimobilisasi Ditizon

Cangkang udang didepigmentasi dengan larutan kaporit teknis (4%) selama 24 jam kemudian dikeringkan pada temperatur kamar. Cangkang yang telah kering dihaluskan agar lolos dalam ayakan 100 *mesh.* Isolasi kitin dilakukan melalui deproteinasi dengan larutan NaOH 3,5% (b/v) dan demineralisasi menggunakan larutan HCl 1 M.

Pembuatan adsorben kitin terimobilisasi ditizon dilakukan sesuai dengan prosedur yang dilakukan oleh Mudasir et al. (2008). Sebanyak 4 g kitin direfluks dengan 1,0311 g kristal ditizon dalam 80 mL toluena selama 6 jam pada temperatur 60 oC sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Hasil yang diperoleh disaring dengan kertas saring Wathman 42 menggunakan penyaring Buchner kemudian berturut-turut dicuci dengan 150 mL toluena, 150 mL etanol, dan 150 mL akuabides. Adsorben kitin terimobilisasi ditizon yang diperoleh dikeringkan dengan oven pada temperatur 70 oC selama 6 jam.

Penentuan Cu, Cd dan Pb

Penentuan logam berat yang konsentrasinya rendah dilakukan dengan proses prekonsentrasi atau pemekatan dengan metode ekstraksi fasa padat menggunakan kitin terimobilisasi ditizon sebagai adsorben (Rohyami dkk, 2010). Larutan logam dengan variasi pH 4, 5, dan 6 dimasukkan ke dalam kolom yang berisi adsorben kitin terimobilisasi ditizon. Ion logam yang diadsorpsi dalam adsorben kitin terimobilisasi ditizon didesorpsi menggunakan eluen larutan HCl 2 M. Proses adsorpsi dan desorpsi dilakukan dengan laju alir 0,15 mL/menit yang diatur menggunakan *syringe* yang dihubungan dengan adaptor.

Disiapkan kolom, dicuci dengan metanol kemudian dikeringkan. Frit dimasukkan ke dalam setiap kolom kemudian masing-masing diisi dengan 150 mg adsorben kitin terimobilisasi ditizon dan bagian atasnya dilapisi dengan frit sambil ditekan sampai benar-benar rapat. Pengkondisian kolom dilakukan dengan eluen larutan HCl 2 M dan akuabides. Larutan HCl 2 M dilewatkan dalam kolom ekstraksi fasa padat sebanyak 6 mL dilanjutkan dengan 6 mL akuabides.

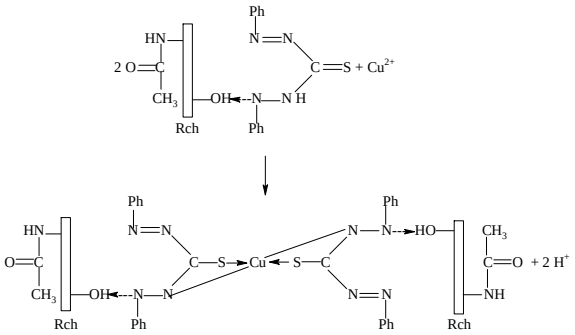
Larutan yang mengandung logam berat pada pH 4, 5, dan 6 dimasukkan ke dalam kolom ekstraksi fasa padat, masing-masing sebanyak 20 mL. Laju alir diatur 0,15 mL/menit dengan menggunakan *syringe* yang dihubungkan dengan adaptor. Larutan yang telah keluar dari kolom ditampung dan diukur volumenya. Logam berat yang teradsorpsi dalam adsorben kitin terimobilisasi ditizon didesorpsi menggunakan eluen larutan HCl 2 M sebanyak 5 mL. Larutan logam berat hasil desorpsi ditampung dan diukur volumenya. Larutan hasil desorpsi dianalisis kandungan logam Cu, Cd, dan Pb-nya nya dengan AAS menggunakan metode kurva kalibrasi standar.

HASIL DAN PEMBAHASAN

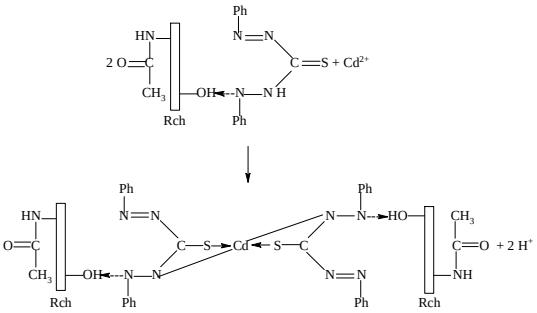
Adsorben kitin terimobilisasi ditizon yang telah dibuat merupakan salah satu adsorben yang selektif untuk logam berat maka dapat digunakan pada penentuan kandungan logam berat. Penentuan logam berat dilakukan pada sampel yang mengandung cemaran logam berat tembaga (Cu), kadmium (Cd), dan timbal (Pb) yang mempunyai level konsentrasi rendah menggunakan metode *solid phase extraction*.

Ligan ditizon yang terikat dalam permukaan adsorben kitin mempunyai pasangan elektron bebas yang efektif sebagai basa lunak dan basa menengah pada atom N dan S. Ligan ini sangat selektif untuk membentuk ikatan koordinasi dengan logam berat dalam golongan asam lunak dan asam menengah. Selektifitas adsorben ini dapat diaplikasikan sebagai salah satu alternatif adsorben yang digunakan dalam ekstraksi fasa padat menggunakan kolom SPE. Metode ini sangat bermanfaat dalam penentuan logam berat tembaga (Cu), kadmium (Cd), dan timbal (Pb) dalam suatu sampel.

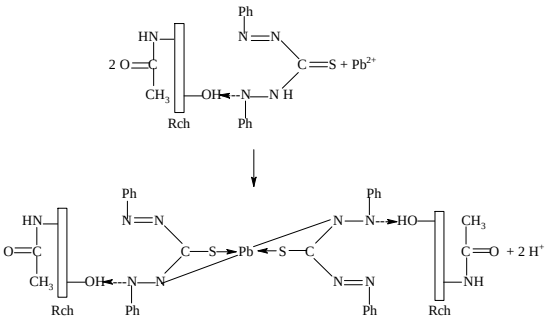
Kompleks logam-ditizonat dengan logam bervalensi dua merupakan kompleks netral sehingga memungkinkan untuk diekstrak ke fasa organik pada proses ekstraksi pelarut. Interaksi inilah yang mendasari proses adsorbsi ion logam Cu(II), Cd(II) dan Pb(II) dengan ligan ditizon yang terikat pada permukaan kitin. Interaksi ion logam Cu(II), Cd(II) dan Pb(II) dengan adsorben kitin terimobilisasi ditizon dapat ditunjukkan pada gambar 1 sampai gambar 3.



Gambar 1 Interaksi Cu(II) dengan adsorben kitin terimobilisasi ditizon



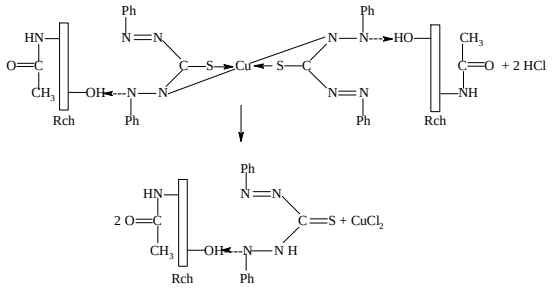
Gambar 2 Interaksi Cd(II) dengan adsorben kitin terimobilisasi ditizon



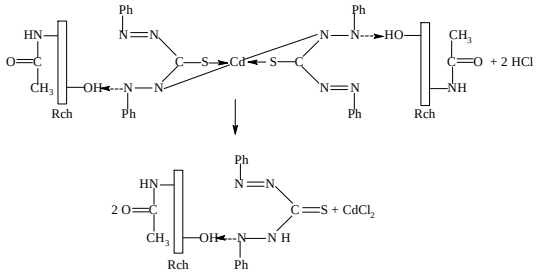
Gambar 3 Interaksi Pb(II) dengan adsorben kitin terimobilisasi ditizon

Reaksi pada gambar 1 sampai gambar 3 menunjukkan bahwa ion logam Cu(II), Cd(II) dan Pb(II) yang dimasukkan ke dalam kolom SPE akan diadsorbsi oleh adsorben kitin terimobilisasi ditizon. Adanya atom N akan membentuk ikatan kovalen dengan ion logam Cu, Cd, dan Pb dengan pasangan elektron pada atom S digunakan untuk membentuk ikatan kovalen koordinasi sehingga terbentuk khelat antara ditizon dengan ion logam Cu(II), Cd(II) dan Pb(II). Ion logam Cu(II), Cd(II) dan Pb(II) yang terikat dalam adsorben dapat dilepaskan apabila didesorbsi dengan suatu

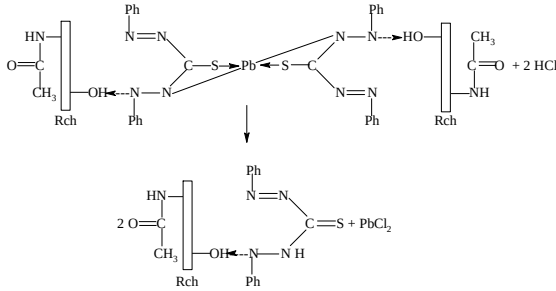
asam menurut reaksi ditunjukkan pada gambar 4 sampai 6.



Gambar 4 Desorpsi Cu(II) dengan larutan HCl



Gambar 5 Desorpsi Cd(II) dengan larutan HCl



Gambar 6 Desorpsi Pb(II) dengan larutan HCl

Berdasarkan uraian di atas, maka proses penentuan logam berat pada penelitian ini dilakukan melalui interaksi yang terjadi antara ion Cu(II), Cd(II), dan Pb(II) dengan permukaan aktif adsorben kitin terimobilisasi ditizon dalam kolom SPE dan desorpsi ion logam berat dengan larutan HCl maka banyaknya logam berat pada suatu sampel dapat dipekatkan sehingga dapat dianalisis menggunakan AAS.

Banyaknya ion logam Cu(II), Cd(II) dan Pb(II) yang dapat membentuk khelat sangat ditentukan oleh keberadaan spesies ion logam tersebut, sehingga proses adsorbsi sangat dipengaruhi oleh pH larutan dan jumlah ligan yang terdapat pada permukaan adsorben. Proses adsorbsi 20 mL sampel dalam kolom SPE yang diisi dengan adsorben kitin terimobilisasi ditizon dan desorpsi ion logam Cu(II), Cd(II) dan Pb(II) dari kolom SPE menggunakan 5 mL larutan HCl 2 M pada berbagai variasi pH larutan Cu(II), Cd(II) dan Pb(II) dapat ditunjukkan pada Tabel

Tabel 1. Hasil Penentuan logam berat menggunakan SPE

pH adsorpsi	Kandungan logam berat (mg/L)		
	Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)
4	0,136	0,807	0,490
5	0,116	0,766	0,570
6	0,216	1,367	0,166

Berdasarkan hasil penentuan logam berat dapat ditunjukkan bahwa pengujian logam berat menggunakan metode SPE dipengaruhi oleh pH adsorpsi. Hasil analisis menggunakan AAS menunjukkan perbedaan konsentrasi pada berbagai variasi pH larutan sampel yang dimasukkan ke dalam kolom SPE. Pengujian ion logam Cu(II) dan Cd(II) optimum pada pH 6, sedangkan pengujian ion logam Pb(II) optimum pada pH 5. Berdasarkan hasil analisis pada Tabel 5.1 dapat ditunjukkan bahwa pengujian setiap parameter logam berat dilakukan pada pH yang berbeda.

Penentuan logam Cu(II) dan Cd(II) menggunakan kolom SPE optimum pada pH 6, sehingga sebelum dilakukan pengujian pH sampel harus ditepatkan pada pH 6 dengan menggunakan larutan buffer pH 6. Apabila pH larutan kurang dari 6 maka interaksi ion logam Cu(II) dan Cd(II) dengan adsorben kitin terimobilisasi ditizon tidak optimal. Adsorbsi Cu(II) dan Cd(II) pada pH yang terlalu rendah akan menyebabkan terjadinya kompetisi Cu(II) dan Cd(II) dengan ion H+, sehingga proses adsorbsi logam Cu(II) dan Cd(II) tidak optimal. Pengujian ion logam juga tidak dapat dilakukan pada pH mendekati netral atau sedikit alkalis, karena ion Cu(II) dan Cd(II) dapat membentuk kesetimbangan Cu(OH)2 dan Cd(OH)2 sehingga sebagian Cu(II) dan Cd(II) akan mengendap dan tidak dapat dianalisis dengan AAS.

Penentuan logam Pb(II) optimum pada pH yang lebih rendah dibandingkan logam Cu(II) dan Cd(II), yaitu pada pH 5, sehingga sebelum dilakukan pengujian pH sampel harus ditepatkan pada pH 5 dengan menggunakan larutan buffer pH 5. Apabila pH larutan kurang dari 5 juga akan terjadi kompetisi Pb(II) dengan ion H+, sehingga proses adsorbsi logam Pb(II) tidak optimal. Logam Pb(II) membentuk kesetimbangan Pb(OH)2 pada pH di atas 5, sehingga sebagian Pb(II) akan mengendap dan tidak dapat dianalisis dengan AAS.

Penentuan kandungan logam berat tembaga (Cu) kadmium (Cd), dan timbal (Pb) menggunakan metode *solid phase extraction* dengan adsorben kitin terimobilisasi ditizon dari volume mula-mula 20 mL setelah didesorpsi dengan 5 mL larutan HCl 2 M dapat memberikan faktor pemekatan yang ditunjukkan pada tabel 2.

Tabel 2. Hasil pemekatan pada logam berat

pH	Konsentrasi logam berat (mg/L)		Pemekatan	Recovery
	Sebelum dipekatkan	Sesudah dipekatkan		
Logam Cu				
4	0,021	0,136	6,48	162%
5	0,029	0,116	4,00	100%
6	0,057	0,216	3,79	95%
Logam Cd				
4	1,005	0,807	0,80	20%
5	1,034	0,766	0,74	19%
6	0,996	1,367	1,37	34%
Logam Pb				
4	0,169	0,490	2,90	72%
5	0,087	0,570	6,55	164%
6	0,225	0,166	0,74	18%

Hasil pengujian logam berat menggunakan metode *solid phase extraction* (SPE) menunjukkan hasil yang baik pada penentuan logam Cu. Konsentrasi optimum yang dapat terdeteksi pada pengukuran dengan pH 5 dan 6 dengan faktor pemekatan 4 dan 3,79 kali dan recovery100 dan 95 %, sedangkan pada pH 4 faktor pemekatan dari hasil pengukuran melebihi faktor pemekatan yang diharapkan. Apabila 20 mL sampel dipekatkan menjadi 5 mL sampel, secara teoritis, pemekatan yang dihasilkan maksimal adalah 4 kali. Recovery yang diberikan juga melebihi 100 % sehingga monitoring logam berat ini tidak direkomendasikan dilakukan pada pH 4. Selain terjadi kompetisi adsorbsi Cu(II) dengan ion H+, adanya kelebihan konsentrasi ini kemungkinan juga disebabkan belum adanya kontrol volume hasil desorpsi sehingga kemungkinan adanya penguapan volume pelarut sehingga menyebabkan konsentrasinya lebih tinggi. Adanya faktor tersebut, maka perlu sebaiknya pada proses monitoring logam berat dengan menggunakan metode *solid phase extraction*, hasil desorpsi langsung dapat dianalisis dengan spektrofotometer serapan atom. Apabila ion logam Cu(II) dengan kisaran pH 4 – 6 tidak langsung dianalisis, maka kemungkinan akan terjadi perubahan komposisi sampel menjadi sangat besar.

Hasil penentuan logam berat menggunakan metode *solid phase extraction* (SPE) pada penentuan logam Cd dan Pb belum memberikan hasil pemekatan yang optimal. Pemekatan dapat dilakukan pada pH 6 dengan faktor pemekatan 1,37 kali dan recovery 34 %. Rendahnya faktor pemekatan ion logam Cd disebabkan oleh lemahnya proses desorpsi ion logam Cd(II) yang terikat dalam adsorben kitin terimobilisasi ditizon dalam kolom SPE sehingga belum semua logam Cd dapat dilepaskan. Kecenderungan terikatnya ion logam Cd(II) dalam kitin terimobilisasi ditizon membentuk ikatan koordinasi yang stabil, sehingga membutuhkan larutan HCl yang dengan konsentrasi yang lebih besar. Larutan HCl 2 M baru optimal untuk melepaskan ikatan Cu(II) yang terikat dalam kitin terimobilisasi ditizon, tetapi belum mampu melepaskan Cd(II), sehingga untuk mendapatkan recovery yang baik diperlukan larutan HCl yang konsentrasinya di atas 2 M.

Hasil penentuan logam Pb memberikan hasil optimum pada pH 5, tetapi pengukuran logam Pb memberikan faktor pemekatan 6,55 kali, melebihi faktor pemekatan teoritis yang diharapkan dengan

faktor recovery mencapai 164 %. Adanya pengurangan volume pelarut pada hasil desorpsi juga mungkin terjadi, sehingga pada pengukuran logam Pb, hasil desorpsi juga harus langsung dianalisis dengan spektrofotometer serapan atom. Monitoring logam Pb dengan menggunakan metode ini juga dapat dilakukan pada pH 4, tetapi peluang adanya kompetisi dengan ion H+ perlu dipertimbangkan. Pemekatan pada pH 4 memberikan hasil yang cukup baik dengan faktor pemekatan 2,90 kali dan recovery 72 %. Berbeda dengan logam Cu dan Cd, pada pH 6 ion logam Pb(II) akan mulai membentuk kesetimbangan dengan Pb(OH)2 sehingga sebagian ion logam Pb(II) akan mengendap dalam kolom SPE dan tidak dapat terukur oleh spektrofotometer serapan atom.

KESIMPULAN

Penentuan logam berat tembaga (Cu) kadmium (Cd), dan timbal (Pb) dari suatu sampel yang mempunyai level konsentrasi yang rendah menggunakan metode *solid phase extraction* (SPE) dapat dilakukan dengan adsorben kitin terimobilisasi ditizon. Ion logam berat akan teradsorbsi pada adsorben dan dapat didesorpsi kembali dengan menggunakan larutan HCl 2 M. Adsorpsi sampel logam berat dalam kolom *solid phase extraction* (SPE) menggunakan adsorben kitin terimobilisasi ditizon dipengaruhi oleh pH sampel. Adorbsi ion logam tembaga (Cu) dan kadmium(Cd) optimum pada pH maksimal 6 sedangkan adsorbsi ion logam timbal (Pb) optimum pada pH maksimal 5.

Hasil pengujian logam tembaga (Cu) menggunakan metode *solid phase extraction* (SPE) dapat optimum dengan faktor pemekatan 4 kali dengan recovery100 %, sedangkan logam kadmium (Cd) dapat optimum dengan faktor pemekatan 1,37 kali dan recovery 34 % dan timbal (Pb) optimum dengan faktor pemekatan 2,90 kali dan 72 %

SARAN

Perlu dilakukan kajian dan optimasi lebih lanjut pada berbagai penentuan cemaran logam berat menggunakan metode *solid phase extraction* (SPE), seperti optimasi penggunaan larutan asam yang digunakan untuk mendesorpsi.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Direktorat Penelitian dan Pengabdian Masyarakat (DPPM) Universitas Islam Indonesia yang telah membiayai penelitian ini dan seluruh staf Laboratorium Ilmu Kimia dan Laboratorium Instrumentasi Terpadu UII.

REFERENSI

Chwastowska, J., Skwara, W., Sterliñska, E., Dudek, J.M., D'browska and Pszonicki, L., 2008, *GF AAS Determination of Cadmium, Lead and Copper in Environmental Materials and Food Products after Separation on Dithizone Sorbent, Chem. Anal. (Warsaw)*, 53, 887

Fritz., J.S., 1999, *Analytical Solid Phase Extraction,* John Wiley & Sons., Inc., Canada

Jadid, A.P., Eskandari, H., 2008, *Preconcentration of Copper with Solid Phase Extraction and its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry,* E-Journal of Chemistry, Vol. 5, No.4, pp. 878-883

Ketkangplu, P., Phromdetphaiboon C., and Unob F., 2005, *Preconcentration of Heavy Metals from Aqueous Solution Using Chitosan Flake*, J. Sci. Res. Chula. Univ. 30, 87 - 95

Mahmoud, M.E., Osman, M.M., Amer, M.E., 2000 *,Selective pre-concentration and solid phase extraction of mercury(II) from natural water by silica gel-loaded dithizone phases,* Analytica Chimica Acta 415, 33–40

Mudasir, Raharjo, G., Tahir, I., Wahyuni, E.T., 2008, *Immobilization of Dithizone onto Chitin Isolated from Prawn Seawater Shells (P. merguensis) and its Preliminary Study for the Adsorption of Cd(II) Ion,* Journal of Physical Science, Vol. 19(1), 63–78, 2008

Rohyami, Y, Mudasir, Aprilita, N.H., Sugiharto, E., 2010, *Studi Pre-Konsentrasi Cu(II) dengan Ekstraksi Fasa Padat Menggunakan Adsorben Kitin-Ditizon,* Prosiding Seminar Nasional MIPA UNY

Saracoglu, S., Soylak, M., Elci, L., 2003, *Preconcentration of Cu(II), Fe(III), Ni(II), Co(II), and Pb(II) Ions in some Manganese Salts with Solid Phase Extraction Method Using Chromosorb-102 Resin,* Acta Chim. Slov. 50, 807−814.

Suvardhan, K., Kumar S.K., , K.M. Reddy, K.M., P. Chiranjeevi, P., 2003, *Determination of Trace Element by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) after Preconcentration on A Support Impregnated with Coniine Dithiocarbamat,* Proceedings of the Third International Conference on Environment and Health, Chennai, India, 15-17 December, 2003.

Tavallali H., and Kazempourfard F., 2009, *Determination of Cadmium Ions by Designing an Optode Based on Immobilization of Dithizone on a Triacetylecelluose Membrane in Polluted Soil and Water Samples, Journal of the Korean Chemical Society* 2009, Vol. 53, No. 2

Zaporozhets O., Petruniock N, Sukhan V., (1999), *Determination of Ag(I), Hg(II) and Pb(II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate,* Talanta 50 (1999) 865–873