

Syringe Solid-Phase Extraction for Pb(II) and Cu(II) in Milk Using Alginate-Chitosan-PVA and Alginate-Activated Carbon-PVA Adsorbents: Method Development and Application

AHMAD AKHIB AINUL YAQIN

22/500707/SPA/00857

ABSTRACT

Milk may contain trace levels of toxic metals such as Pb(II) and Cu(II), originating from environmental exposure or contamination during production. However, their direct determination using flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) is limited by the complexity of the milk matrix and low analyte concentrations. Syringe solid phase extraction (SPE) provides a simple, rapid, and effective preconcentration approach to enhance detection sensitivity and selectivity for these metal ions. This study developed and optimized a syringe solid-phase extraction (SPE) method using two modified adsorbents, chitosan–alginate–PVA (CAP) and alginate–carbon–PVA (ACP), to preconcentrate and determine Pb(II) and Cu(II) ions in various milk samples. The novelty of this method comes from its high preconcentration factor, which significantly enhances the sensitivity and accuracy of heavy metal analysis in complex milk matrices.

CAP and ACP adsorbents were successfully synthesized and characterized using various techniques. CAP was characterized by FTIR, SEM–EDX, and XPS, while ACP was characterized by FTIR, SEM–EDX, XPS, and SAA–BET. Several parameters were evaluated based on conventional one-variable-at-a-time (OVAT): pH, adsorbent mass, sample and eluent cycles, HNO₃ concentration as the eluent, and preconcentration factors. Additionally, selectivity and reusability were also tested under optimal parameter conditions. Optimization based on Central Composite Design (CCD) for CAP and Box Behnken Design (BBD) for ACP was compared with conventional optimization methods. Subsequently, syringe SPE validation was conducted by comparing the target analyte values with the certified reference material (CRM) ERM–BD151 values in response to recovery percentages.

Based on the characterization results, the CAP adsorbent was generally dominated by –COOH, –OH, and –NH₂ groups, while the ACP adsorbent was dominated by –COOH and –OH groups, with pores (1.5 nm to 2.5 nm) present on the surface of the adsorbent. The optimization results of the SPE syringe with CAP adsorbent showed an optimal pH of 5.0 for Pb(II) and pH 4.0 for Cu(II), CAP mass of 100 mg, sample and eluent cycles of 5, HNO₃ concentration of 2 M, and preconcentration factor of 100 times. The optimized with ACP adsorbent, it was at pH 5.0 for Pb(II) and pH 4.0 for Cu(II), ACP mass of 75 mg, 4 sample cycles, 9 eluent cycles for Pb(II), and sample–eluent cycles 8 for Cu(II), HNO₃ concentration of 1 M, and a preconcentration factor of 100 times. CAP also exhibited very high selectivity (around 90-99%) under optimal parameter conditions and could be reused up to 3 times in adsorption-desorption cycles. Meanwhile, ACP also demonstrated very high selectivity (around 90-99%) under optimal conditions and could be reused up to 8 times in adsorption-desorption cycles.

CCD optimization with CAP gave optimal conditions for Pb(II) adsorption were pH 5.0–5.4 and CAP mass of 100–150 mg. Pb(II) desorption occurred best under 5 times

eluent cycle with the HNO_3 concentration as eluent ranged from 1.9 to 2.1 M. For Cu(II), the optimal conditions for adsorption were pH 4.3 and a CAP mass of approximately 105 mg. For Cu(II) desorption, the best eluent cycle was 5 times, and the HNO_3 concentration ranged from 2.0 mol/L. Likewise, the optimal Pb(II) adsorption conditions under a BBD-assisted optimized ACP preparation were pH 4.7, using 90 mg ACP and 3 sample cycles. For Pb(II) desorption, the best eluent cycle was 9 times with HNO_3 concentration as eluent ranging from 1.0 M to a yield preconcentration factor of 97 times. For Cu(II), the optimal adsorption conditions were pH 4.1, requiring 68 mg ACP, and 4 sample cycles. The ideal Cu(II) desorption parameters required 4 elution cycles using 1.4 M HNO_3 yielding a preconcentration factor of 81 times. The optimization results were similar to those obtained through conventional optimization.

Validation results with CRM ERM-BD151 for the CAP adsorbent showed a recovery value of 96.2% for Pb(II) and 95.4% for Cu(II). The Pb(II) recovery was 97.6% for the ACP adsorbent and 98.9% for Cu(II).

After validation, syringe SPE was used to analyze powdered milk samples with CAP adsorbent. Pb(II) recovery values ranged from 90.0% to 98.4%, while for Cu(II), the recovery ranged from 90.8% to 97.8%. Meanwhile, liquid milk samples treated with the ACP-containing SPE syringe showed Pb(II) and Cu(II) recoveries corresponding to 90.2 to 98.3% and 91.5 to 99.2%. These results indicate that syringe SPE combined with CAP or ACP is highly accurate for the preconcentration of Pb(II) and Cu(II) in various milk samples. The development of efficient sample preparation techniques remains critical in trace metal analysis, particularly in complex food matrices like milk. Advancements in adsorbent design and extraction methods will continue to enhance analytical accuracy, safety monitoring, and regulatory compliance in food quality control.

Keywords: Preconcentration, CAP, ACP Pb(II) and Cu(II)

Ekstraksi Fase Padat *Syringe* untuk Prakonsentrasi Pb(II) dan Cu(II) dalam Susu dengan Adsorben Alginate-Kitosan-PVA dan Alginate-Karbon Aktif-PVA: Pengembangan dan Aplikasi Metode

AHMAD AKHIB AINUL YAQIN

22/500707/SPA/00857

INTISARI

Susu dapat mengandung logam toksik pada konsentrasi yang sangat rendah seperti Pb(II) dan Cu(II) yang berasal dari paparan lingkungan atau kontaminasi selama proses produksi. Namun, penentuan langsung menggunakan FAAS menjadi sulit karena kompleksitas matriks susu dan konsentrasi analit yang rendah. Metode *syringe SPE* menawarkan pendekatan prakonsentrasi yang sederhana, cepat, dan efektif untuk meningkatkan sensitivitas dan selektivitas deteksi ion logam tersebut.

Penelitian ini mengembangkan dan mengoptimasi metode *syringe SPE* menggunakan dua adsorben termodifikasi, yaitu kitosan–alginat–PVA (CAP) dan alginat–karbon–PVA (ACP) untuk prakonsentrasi serta penentuan ion Pb(II) dan Cu(II) dalam berbagai sampel susu. Kebaruan metode ini terletak pada penggunaan faktor prakonsentrasi yang tinggi sehingga meningkatkan sensitivitas dan akurasi analisis logam berat dalam matriks susu yang kompleks.

Adsorben CAP dan ACP berhasil disintesis dan dikarakterisasi menggunakan berbagai teknik. CAP dikarakterisasi dengan FTIR, SEM–EDX, dan XPS, sedangkan ACP dikarakterisasi dengan FTIR, SEM–EDX, XPS, dan SAA–BET. Beberapa parameter seperti pH, massa adsorben, siklus sampel dan eluen, konsentrasi HNO₃ sebagai eluen, dan faktor prakonsentrasi dievaluasi menggunakan metode konvensional OVAT. Selektivitas dan daya guna ulang juga diuji pada kondisi parameter optimal. Optimasi dengan CCD untuk CAP dan BBD untuk ACP dibandingkan dengan metode optimasi konvensional. Validasi metode *syringe SPE* dilakukan dengan membandingkan hasil analit target yang diperoleh terhadap konsentrasi dari bahan CRM ERM–BD151 berdasarkan persentase *recovery*.

Berdasarkan hasil karakterisasi, adsorben CAP didominasi oleh gugus –COOH, –OH, dan –NH₂, sedangkan ACP didominasi oleh gugus –COOH dan –OH dengan keberadaan pori (1,5–2,5 nm) pada permukaannya. Hasil optimasi *syringe SPE* dengan adsorben CAP menunjukkan kondisi optimal pH 5,0 untuk Pb(II) dan pH 4,0 untuk Cu(II), massa CAP 100 mg, siklus sampel dan eluen sebanyak 5 kali, konsentrasi HNO₃ 2 M, dan faktor prakonsentrasi 100 kali lipat. Untuk ACP, kondisi optimal yaitu pH 5,0 untuk Pb(II) dan pH 4,0 untuk Cu(II), massa ACP 75 mg, 4 siklus sampel, 9 siklus eluen untuk Pb(II), dan 8 siklus eluen untuk Cu(II), konsentrasi HNO₃ 1 M, serta faktor prakonsentrasi 100 kali lipat. CAP menunjukkan selektivitas sangat tinggi (sekitar 90–99%) pada kondisi optimal dan dapat digunakan ulang hingga 3 siklus adsorpsi-desorpsi. ACP juga memiliki selektivitas tinggi (sekitar 90–99%) dan dapat digunakan ulang hingga 8 siklus.

Optimasi CCD pada CAP menghasilkan kondisi adsorpsi Pb(II) optimal pada pH 5,0–5,4 dengan massa CAP 100–150 mg. Desorpsi Pb(II) optimal dengan

5 siklus eluen dan konsentrasi HNO_3 1,9–2,1 M. Untuk Cu(II), kondisi adsorpsi optimal pada pH 4,3 dan massa CAP sekitar 105 mg, sedangkan desorpsi optimal dengan 5 siklus eluen dan konsentrasi HNO_3 2,0 M. Optimasi BBD pada ACP menunjukkan kondisi adsorpsi Pb(II) optimal pada pH 4,7 dengan massa ACP 90 mg dan 3 siklus sampel. Desorpsi Pb(II) optimal dengan 9 siklus eluen dan konsentrasi HNO_3 1,0 M, menghasilkan faktor preconsetrasi 97 kali lipat. Untuk Cu(II), kondisi adsorpsi optimal pada pH 4,1, massa ACP 68 mg, dan 4 siklus sampel, sedangkan desorpsi optimal dengan 4 siklus eluen menggunakan HNO_3 1,4 M, menghasilkan faktor preconsetrasi 81 kali lipat. Hasil optimasi ini sebanding dengan metode konvensional.

Validasi dengan CRM ERM-BD151 menunjukkan nilai *recovery* untuk CAP sebesar 96,2% untuk Pb(II) dan 95,4% untuk Cu(II), serta untuk ACP masing-masing 97,6% dan 98,9%.

Setelah validasi, metode syringe SPE digunakan untuk analisis sampel susu bubuk dengan adsorben CAP, menghasilkan nilai *recovery* Pb(II) antara 90,0%–98,4% dan Cu(II) antara 90,8%–97,8%. Untuk sampel susu cair menggunakan ACP, *recovery* Pb(II) dan Cu(II) masing-masing berkisar antara 90,2%–98,3% dan 91,5%–99,2%. Hasil ini menunjukkan bahwa metode syringe SPE dengan adsorben CAP atau ACP sangat akurat untuk preconsetrasi Pb(II) dan Cu(II) dalam berbagai sampel susu.

Pengembangan teknik preparasi sampel yang efisien tetap penting dalam analisis logam pada konsentrasi yang sangat rendah, terutama pada matriks makanan kompleks seperti susu. Kemajuan dalam desain adsorben dan metode ekstraksi akan terus meningkatkan akurasi analisis, pemantauan keamanan, dan regulasi dalam pengendalian mutu pangan.

Kata kunci: Prakonsentrasi, CAP, ACP Syringe SPE, Pb(II), Cu(II)