

Penggunaan Electrode Grafit Pensil Secara Voltametri Differential Pulse Untuk Analisis Kadmium Dalam Sampel Ikan *Cakalang* (*Katsuwonus Pelamis*) Fufu

Marlina Karundeng^{a*}, Vlagia Paat^a, Stefan Rumengan^a

^a Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Manado, Tondano, 95618, Indonesia

INFO ARTIKEL

Diterima 31 April 2022

Disetujui 31 Maret 2023

Key word:

Grafit Pensil

Voltametri Differential Pulse

Cadmium

Cakalang Fufu

Kata kunci:

Grafit Pensil

Voltametri Differential Pulse

Kadmium

Cakalang Fufu

ABSTRACT

Skipjack tuna (Katsuwonus pelamis), is one of Indonesia's fishery commodities is better known as Cakalang fufu locally, and has high economic value and can penetrate the international market. In North Sulawesi, especially the resources of this type of fish reach 459,800 tons/year. Based on the FDA (Food and Drug Administration) report from 2001-2005 there were 350 rejections of Indonesian tuna products, the reason being their heavy metal content, including cadmium that exceeded the threshold. The purpose of this research is to develop a voltammetry method to determine the cadmium content in skipjack fufu samples using pencil graphite as a working electrode and to determine the detection limit of this method in detecting cadmium. The skipjack tuna meat sample to be examined was taken from the Amurang Traditional Market, South Minahasa Regency, North Sulawesi province. Samples were prepared and then destructed using nitric acid, perchloric acid, and hydrogen peroxide. The destructed Samples were analyzed using the differential pulse voltammetry method by pencil graphite as a working electrode with the addition of a standard where the working conditions were set for readings from a potential of -1.0 V to 1.2 V. The results from this research were obtained that the voltammetric method using pencil graphite electrodes can detect cadmium(II), Average of recovery are 50 %. The concentration of cadmium in the skipjack tuna sample obtained by the voltammetric method using a pencil graphite electrode was 2.2 ppm.

ABSTRAK

Ikan kayu atau skipjack tuna (Katsuwonus pelamis), adalah salah satu komoditas perikanan Indonesia yang lebih dikenal dengan sebutan lokal Cakalang fufu, yang memiliki nilai ekonomis tinggi dan mampu menembus pasar internasional. Di Sulawesi Utara khususnya sumber daya ikan jenis ini mencapai 459.800 ton/tahun. Berdasarkan laporan FDA (Food and Drug Administration) dari tahun 2001-2005 terdapat 350 penolakan pada produk tuna Indonesia, alasannya karena kandungan logam beratnya, diantaranya kadmium yang melebihi ambang batas. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk pengembangan metode voltammetry dalam menentukan kandungan cadmium dalam sampel ikan cakalang fufu dengan menggunakan grafit pensil sebagai electrode kerja dan menentukan batas deteksi metode ini dalam mendeteksi kadmium. Sampel daging ikan cakalang yang akan diperiksa diambil dari Pasar Tradisional Amurang Kabupaten Minahasa Selatan, provinsi Sulawesi Utara. Sampel dipreparasi setelah itu didestruksi menggunakan asam nitrat, asam perklorat, dan hydrogen peroksida. Sampel hasil destruksi kemudian dianalisis dengan metode voltammetry pulsa diferensia menggunakan grafit pensil sebagai electrode kerja dengan penambahan standar dimana kondisi kerja diatur untuk pembacaan dari potensial -1,0 V sampai 1,2 V. Dari penelitian ini diperoleh hasil bahwa metode voltametri menggunakan elektrode grafit pensil dapat mendeteksi kadmium (II), rata-rata perolehan kembali 50%. Konsentrasi kadmium dalam sampel ikan cakalang fufu yang diperoleh dengan metode voltametri menggunakan elektrode grafit pensil adalah 2,2 ppm.

*e-mail:

marlinakarundeng@unima.ac.id

*Telp:

08114320980

Pendahuluan

Sulawesi utara termasuk salah satu daerah yang memiliki sumber daya alam perikanan yang potensial di Indonesia. Salah satu komoditas perikanan daerah ini adalah Ikan Cakalang fufu (cakalang asap), sebutan lokal dari ikan kayu atau skipjack tuna (*Katsuwonus pelamis*), memiliki nilai ekonomis tinggi dan mampu menembus pasar internasional. Menurut data Dinas Kelautan dan Perikanan Provinsi Sulawesi Utara (2007) mengungkapkan bahwa potensi sumber daya ikan ekonomis penting, seperti tuna, cakalang, dan tongkol di sekitar perairan Sulawesi Utara setiap tahunnya mencapai 459.800 ton.

FDA (Food and Drug Administration) memberikan laporan dari tahun 2001-2005 terdapat 350 penolakan pada produk tuna Indonesia, alasannya karena kandungan logam beratnya, diantaranya kadmium yang melebihi ambang batas. Badan Standar Nasional (BSN) di Indonesia juga menunjukkan bahwa kandungan kadmium pada ikan jenis tuna mencapai 0,6 mg/kg, sedangkan batas maksimum cemaran logam kadmium dalam pangan khususnya tuna menurut BSN adalah 0,5 mg/kg

Aktivitas pertambangan bijih besi dan seng, pembakaran bahan bakar fosil, plastik, pewarna, atau transportasi merupakan sumber pencemaran kadmium di lingkungan, dengan demikian jalurnya dapat memasuki rantai makanan manusia [1]. Kadmium yang terlarut di dalam air sangat berbahaya bagi kehidupan organisme di dalamnya. Penyebabnya adalah sifat bioakumulatif logam berat yaitu logam berat tertumpuk dan kadarnya terus meningkat dalam jaringan tubuh organisme hidup walaupun kadar logam berat perairan rendah tetapi dapat diabsorpsi oleh tubuh organisme perairan. Bahan makanan yang tercemar logam berat, seperti kadmium menjadi tidak aman bagi konsumen karena akan mengganggu proses fisiologis dalam tubuh dan dapat mengakibatkan kerusakan DNA. Interaksi ion logam dengan DNA telah dipelajari akan mengubah fungsi dan struktur material genetik [2]. Keracunan kadmium dapat menyebabkan penyakit ginjal, gangguan lambung, rapuh tulang, mengurangi hemoglobin, dan pigmentasi gigi [3]. Oleh karena itu metode

analisis untuk mengetahui kandungan kadmium di dalam daging ikan cakalang perlu terus dikembangkan.

metode elektrokimia seperti ion-selektif elektrode, biosensor bakteri menggunakan elektrode tetes raksa dengan teknik voltametri pulsa diferensial [4] polarografi [5] dan voltametri dengan elektrode tetes raksa telah banyak digunakan sebagai pilihan metode yang menarik untuk menentukan kandungan kadmium, Teknik lain yang sudah dicoba untuk menentukan kadmium adalah elektrokimia yaitu voltametri.

Voltametri adalah metode elektrokimia yang mengamati hubungan arus dengan potensial. Dari beberapa penelitian yang telah dilakukan untuk menentukan kadmium dengan metode ini, masih banyak yang menggunakan tetes raksa sebagai elektrode kerja. Meskipun elektrode ini memiliki keunggulan seperti reproduktibilitas yang tinggi, dan permukaan yang dapat diperbaharui secara kontinyu, namun kekurangan elektroda ini yaitu bersifat toksik. Grafit adalah alotrop karbon dapat dijadikan elektrode karena sifatnya yang dapat menghantar arus listrik. Sifatnya yang rapuh menjadi alasan grafit ini digunakan sebagai bahan pengisi pensil. Elektrode grafit adalah salah satu elektrode padat yang memiliki keunggulan seperti rentang potensial yang luas dibanding elektrode raksa, murah, dan ramah lingkungan. Metode voltametri menggunakan elektrode grafit pensil dapat mendeteksi kadmium [6]

Logam kadmium merupakan racun bagi tubuh manusia. Waktu paruhnya 30 tahun dan dapat terakumulasi pada ginjal, sehingga ginjal mengalami disfungsi. Jumlah normal kadmium di tanah berada di bawah 1 ppm, tetapi angka tertinggi (1700 ppm) dijumpai pada permukaan sampel tanah yang diambil di dekat pertambangan biji seng. Kadmium lebih mudah diakumulasi oleh tanaman dibandingkan dengan ion logam berat lainnya seperti timbal. Logam berat ini bergabung bersama timbal dan raksa sebagai the big three heavy metal yang memiliki tingkat bahaya tertinggi pada kesehatan manusia. Menurut badan dunia FAO / WHO, konsumsi per minggu yang ditoleransikan bagi manusia adalah 400-500

g/orang atau 7 mg/ kg berat badan. Kadmium yang terdapat dalam tubuh manusia sebagian besar diperoleh melalui makanan dan tembakau, hanya sejumlah kecil berasal dari air minum dan polusi udara. Menurut penelitian yang dilakukan oleh Charlene dalam Ernawati pemasukan kadmium melalui makanan adalah 10-40 mg/ hari, sedikitnya 50% diserap oleh tubuh.

Sehubungan dengan sifat-sifat toksiknya maka banyak metode analisis yang dilakukan untuk menentukan kadar kadmium dalam lingkungan, metode yang hingga kini paling populer digunakan adalah AAS. Metode lain yang juga banyak digunakan untuk penentuan kadmium adalah metode ICP-AES. Prinsip umum metode ini adalah mengukur intensitas energi/radiasi yang dipancarkan oleh unsur-unsur yang mengalami perubahan tingkat energi atom (eksitasi atau ionisasi). Larutan sampel dihisap dan dialirkan melalui capillary tube ke Nebulizer.

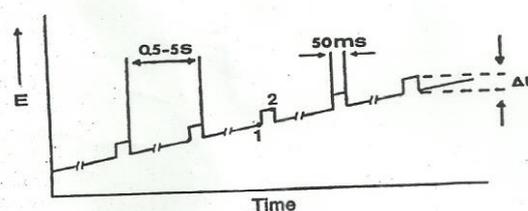
pengembangan metode analisis lainnya sebagai metode alternatif yang dapat mengatasi keterbatasan kedua metode tersebut. Metode elektrokimia seperti voltametri telah banyak digunakan dalam penentuan logam berat khususnya kadmium, karena metode ini memiliki sensitivitas tinggi, limit deteksi rendah (skala ppb), preparasi sampel yang mudah dan penggunaannya juga mudah [7] Penelitian yang dilakukan oleh Saryati & Wardiyati mengenai "Anodic stripping voltametri menggunakan elektrode kerja tetes raksa untuk penentuan kadmium dalam bahan lingkungan" adalah salah satu contoh penentuan kadmium yang menggunakan metode voltametri.[8]

Voltametri berasal dari kata "volt" yang merujuk pada potensial, "amperro" yang merujuk pada arus, dan "metry" yang merujuk pada pengukuran. Sehingga voltametri dapat diartikan pengukuran arus yang timbul karena pemberian potensial pada elektrode kerja. Timbulnya arus ini disebabkan oleh terjadinya reaksi oksidasi-reduksi pada permukaan elektrode, dimana arus yang dihasilkan sebanding dengan konsentrasi analit dalam larutan

Voltametri dikembangkan dari teknik polarografi yang ditemukan oleh kimiawan

Cekoslovakia, Jaroslav Heyrovsky pada awal tahun 1920. Polarografi merupakan salah satu tipe voltametri. Pada polarografi digunakan elektrode tetes air raksa sebagai elektrode kerja, dengan pemberian potensial yang klasik (potensial yang diberikan naik atau turun dengan kecepatan konstan dan arus diukur selama pemberian potensial). Polarografi sangat luas digunakan untuk penentuan konsentrasi sampel. Pada awalnya metode ini memiliki banyak kekurangan sehingga jarang dipergunakan dalam analisis rutin. Pada rentang tahun 1960-1970 banyak perkembangan penting dilakukan baik itu dari segi teori, metodologi maupun instrumentasinya. Perkembangan tersebut membuat metode voltametri menjadi meningkat sensitivitasnya dan memperluas ruang lingkup dari metode analitik. Pengukuran arus pada metode voltametri ini dilakukan dalam suatu sel yang biasa disebut sel voltametri [9]

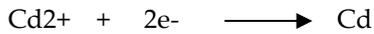
Voltametri pulsa diferensial merupakan teknik yang sangat berguna dalam pengukuran senyawa-senyawa tingkat runutan (yang sedikit sekali terdapat secara alami) baik dalam bentuk spesi organik ataupun anorganik. Pada metode voltametri pulsa differensial digunakan amplitudo yang besarnya tetap pada elektrode kerja. Arus diukur sebanyak dua kali, pada saat sebelum pulsa diberikan (titik 1) dan pada saat diakhir pulsa (titik2) (Gambar 1). Perbedaan kedua arus ini $[\Delta i = i(t_2) - i(t_1)]$ yang akan dihubungkan dengan potensial elektrode kerja. Voltamogram (Gambar 2) yang dihasilkan dari teknik voltametri pulsa differensial ini berupa puncak .



Gambar 1 Skema pemberian sinyal pada voltametri pulsa differensial

Metode penentuan kadmium secara voltametri adalah dengan metode voltametri stripping. Metode ini dikembangkan dari metode voltametri pada hubungan arus (I) dan potensial (E) dengan jumlah dan jenis komponen dalam analit. Metode ini meliputi

dua tahap. Tahapan pertama adalah analit dipekatkan pada elektrode (prakonsentrasi). Dengan menggunakan sel elektrolisis, analit mula-mula diendapkan pada katoda (reduksi) dengan diberi beda potensial tertentu selama jangka waktu tertentu.



Tahapan kedua adalah tahap stripping dengan mengaplikasikan potensial, analit dioksidasi secara selektif selama pemberian potensial ke arah anoda.



diukur sebagai arus puncak (I_p)

Arus puncak stripping ini sebanding dengan konsentrasi logam (kadmium) dalam larutan contoh yang diuji yang dapat dihitung dengan persamaan Cottrell

Cakalang termasuk jenis ikan tuna dalam keluarga Scombridae, spesies *Katsuwonus pelamis*. Collete dalam Isamu, dkk., dijelaskan tentang ciri-ciri morfologi cakalang antara lain bentuk tubuh fusiform, memanjang dan agak bulat, jumlah tapis insang pada helai pertama (gill rakes) adalah 53–63. Dua sirip punggungnya terpisah. terdapat jumlah 14-16 jari-jari keras pada sirip punggung yang pertama, jari-jari lemah pada sirip punggung kedua diikuti oleh 7-9 finlet. Sirip dadanya pendek, diantara sirip perut terdapat dua flops. diikuti 7-8 finlet pada Sirip anal. Badan tidak bersisik kecuali pada barut badan (corselets) dan lateral line terdapat titik-titik kecil. warna biru kehitaman (gelap) pada bagian punggung dan keperakan pada disisi bawah dan perut, serta pada bagian samping badan terdapat 4-6 buah garis-garis berwarna hitam yang memanjang. [10]

Bahan dan Metode

Bahan penelitian yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah daging ikan cakalang fufu yang akan diambil dari pasar tradisional Amurang kabupaten Minahasa Selatan, provinsi Sulawesi Utara, Asam asetat glasial, natrium asetat, asam nitrat, asam perklorat, hidrogen peroksida, kadmium nitrat (semua bahan berkualitas pro analisis dan dibeli dari Merck), dan akuabides, Alat yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah pensil *rotring*, pensil pilot ENO 2B dengan panjang 30 mm dan diameter 0,5 mm, pelat

pemanas, Potensiostat Metrohm® μ Autolab *type* III, pH meter, pipet mikro 20-100 μ L dan alat-alat gelas, seperti labu ukur, gelas ukur, gelas kimia, batang pengaduk, dan lain-lain.

Sampel daging ikan cakalang yang akan diperiksa diambil dari Pasar Tradisional Amurang kabupaten Minahasa Selatan, provinsi Sulawesi Utara, dengan metode sampling purfosis yaitu sampel diambil secara acak (random) dari populasinya dan dianggap sebagai sampel yang representatif dan memiliki sangkut paut yang erat dengan ciri-ciri dan sifat-sifat populasi yang sudah diketahui sebelumnya.[11]

Semua sampel dibersihkan, dikeringkan dan dihaluskan. Sebanyak 0,4 g sampel ditimbang dan dimasukkan dalam beker teflon, ditambahkan 2 ml asam nitrat pekat dan 5 ml asam perklorat pekat, lalu dipanaskan di atas pelat pemanas pada suhu 2500C dalam lemari asam sampai larut sempurna. Apabila tidak larut sempurna, ditambahkan lagi 1 ml asam nitrat pekat. Kemudian ditambahkan 0,4 ml hidrogen peroksida 30%, dipanaskan sampai diperoleh residu putih kemudian dilarutkan dalam air dimineralisasi sehingga diperoleh larutan sebanyak 10 ml.

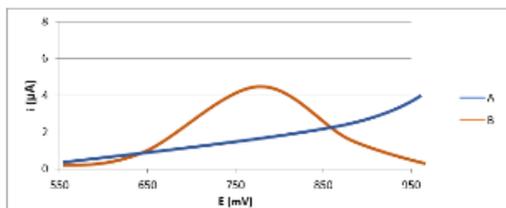
Penentuan kadmium dalam sampel dilakukan dengan cara adisi standar. Masing-masing konsentrasi standar dalam kurva baku ditambahkan sampel 1 ml dan diencerkan sampai 10 ml dengan akuabides. Elektrode grafit pensil yang sudah di-pretreatment pada waktu optimumnya dipasang pada potensiostat dengan besar potensial -1,0 V kemudian dicelupkan ke dalam bejana ukur yang diisi larutan standar kadmium dan sampel dalam larutan buffer pH optimum, kemudian larutan dianalisis secara voltametri pulsa diferensial pada rentang potensial dari -1 V sampai 1,2 V dengan waktu dan potensial deposisi optimum. Setiap pengukuran dilakukan lima kali untuk perhitungan ketepatan.

Hasil dan Pembahasan

1. Voltamogram Kadmium Secara DPV Dengan Elektrode Grafit Pensil.

Kemampuan dari elektrode grafit pensil ini dalam mendeteksi kadmium secara DPV dilihat dengan membandingkan hasil voltamogram pengukuran larutan blanko

(buffer asetat 0,2 M) dan larutan analit (buffer asetat 0,2 M ditambah kadmium (II) 10 ppm). Hasil pengukuran ditunjukkan pada gambar 4.1.



Gambar 2. Voltamogram pengukuran larutan (A) 0,2 M buffer asetat pH 5 dan (B) kadmium (II) 5 ppm dalam 0,2 M buffer asetat pH 5, kecepatan scan 0,01 V/detik, modulasi amplitudo 0,025 V.

Gambar 2, menunjukkan bahwa voltamogram (A) buffer asetat tidak memberikan arus puncak pada elektrode grafit pensil, sedangkan pada voltamogram (B) kadmium (II) memberikan respon arus puncak pada elektrode grafit pensil di daerah potensial 0,771 V terhadap Ag/AgCl (KCl 3M). Hal ini menunjukkan bahwa kadmium (II) dapat teradsorpsi di permukaan elektrode grafit sehingga menghasilkan respon arus puncak pada pengukuran larutan yang mengandung kadmium (II).

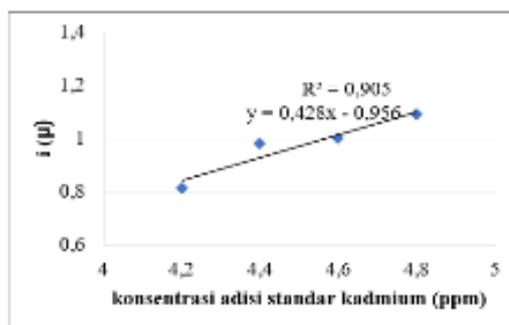
2. Penentuan Kadmium dalam Sampel secara DPV.

Penentuan kadmium dalam sampel secara voltametri telah dicoba, hasilnya ternyata pengukuran larutan sampel saja tidak terdeteksi atau tidak muncul arus puncak kadmium dikarenakan mungkin kadar kadmium dalam sampel dibawa batas kuantifikasi dari instrumen. Dengan demikian dilakukan penentuan sampel dengan menambahkan (adisi) beberapa volume dari konsentrasi standar yang diketahui (konsentrasi standar kurva baku) ke dalam larutan sampel kemudian diencerkan hingga volume tertentu, dan diukur dengan instrumen sampai diperoleh respon tinggi arus puncak. Data hasil pengukuran ditunjukkan di Tabel L.1.

Tabel L.1 Data Hasil Pengukuran Sampel dengan Penambahan Standar secara DPV

V stan (ml)	Po Ten (V)	Arus (μA)					Arus rata-rata (μA)
		1	2	3	4	5	
4,2	0,777	0,513	0,805	0,961	0,912	0,863	0,811 ± 0,176
4,4	0,752	0,132	0,204	0,171	1,669	2,719	0,979 ± 1,170
4,6	0,819	0,427	0,409	1,011	1,601	1,561	1,001 ± 0,581
4,8	0,773	0,13	1,911	0,172	1,911	1,322	1,089 ± 0,890

Dari data hasil pengukuran pada Tabel L.1, dapat dibuat kurva kalibrasi penambahan volume standar terhadap respon tinggi arus puncak ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3 Kurva kalibrasi penambahan volume standar kadmium.

Dari gambar 3 diperoleh persamaan garis linear $y = 0,428x - 0,956$, jika $y = 0$, dan $x = a/b$, maka diperoleh hasil untuk konsentrasi kadmium dalam sampel adalah $x = 2,2$ ppm. Untuk menentukan nilai sebenarnya dari sampel, maka dilakukan uji perolehan kembali.

3. Perolehan Kembali dan Ketepatan.

Untuk menentukan perolehan kembali ditambahkan standar ke dalam sampel. Dari hasil perhitungan diperoleh rata-rata perolehan kembali adalah 50% (Lampiran 5). Dari hasil rata-rata perolehan kembali dapat ditentukan

konsentrasi sampel sebenarnya yang terukur dan ketepatan pengukurannya. Diperoleh konsentrasi sampel yang terukur sebenarnya adalah 4,4 ppm dan ketepatan pengukurannya antara 47 hingga 55%. Hasil ini menunjukkan bahwa ketepatan pengukuran dari metode ini kurang baik untuk penentuan kadmium, kemungkinan karena elektrode grafit pensilnya yang kurang sensitif, dan juga masih banyak gas oksigen yang mengganggu reaksi oksidasi reduksi yang terjadi saat pengukuran dikarenakan sel voltammetrinya tidak dilengkapi atau dihubungkan dengan gas inert.

Ucapan terimakasih

Disampaikan terima kasih pada Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan (Ditjen Risbang) Kementerian Riset Teknologi dan Pendidikan Tinggi yang telah penelitian ini.

Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian ini, maka dapat ditarik kesimpulan bahwa:

1. Metode voltammetri menggunakan elektrode grafit pensil dapat mendeteksi kadmium.
2. Konsentrasi kadmium dalam sampel ikan cakalang fufu yang diperoleh dengan metode voltammetri menggunakan elektrode grafit pensil adalah 2,2 ppm,
3. Metode voltammetri dengan menggunakan elektroda grafit pensil belum bisa dinyatakan valid untuk menentukan kadar Cd dalam ikan.

Perlu penelitian lebih lanjut untuk menganalisis kandungan kadmium dalam sampel secara voltammetri menggunakan elektrode grafit pensil, mungkin perlu memodifikasi elektrode grafitnya, juga perlu menggunakan gas inert di dalam sel untuk menghilangkan gas oksigen yang mengganggu reaksi oksidasi reduksi pada saat pengukuran sehingga hasil analisisnya lebih optimum dan sensitive.

Daftar Pustaka

1. Massart, D.L.; Dijkstra, A.; Kaufman, L. Evaluation and Optimization of Laboratory Methods and Analytical Procedures: A

- Survey of Statistical and Mathematical Techniques; Elsevier Scientific Pub. Co.; Distributors for the U.S. and Canada, Elsevier North-Holland: Amsterdam, New York, 1978; ISBN 978-0-444-41743-5.
2. Oliveira, S.C.B.; Corduneanu, O.; Oliveira-Brett, A.M. In Situ Evaluation of Heavy Metal–DNA Interactions Using an Electrochemical DNA Biosensor. *Bioelectrochemistry* **2008**, *72*, 53–58, doi:10.1016/j.bioelechem.2007.11.004.
3. Ismi, L.N.; Elfidasari, D.; Puspitasari, R.L.; Sugoro, I. Kandungan 10 Jenis Logam Berat Pada Daging Ikan Sapu-Sapu (*Pterygoplichthys Pardalis*) Asal Sungai Ciliwung Wilayah Jakarta. *SST* **2019**, *5*, 56, doi:10.36722/sst.v5i2.350.
4. Sochor, J.; Zitka, O.; Hynek, D.; Jilkova, E.; Krejcova, L.; Trnkova, L.; Adam, V.; Hubalek, J.; Kynicky, J.; Vrba, R.; et al. Bio-Sensing of Cadmium(II) Ions Using *Staphylococcus Aureus*. *Sensors* **2011**, *11*, 10638–10663, doi:10.3390/s111110638.
5. Tokuşoğlu, Ö.; Aycan, Ş.; Akalin, S.; Koçak, S.; Ersoy, N. Simultaneous Differential Pulse Polarographic Determination of Cadmium, Lead, and Copper in Milk and Dairy Products. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 1795–1799, doi:10.1021/jf034860l.
6. Karundeng, M.; Hartati, Y.W. Parameter Analisis Voltammetri Pulsa Diferensial Elektrode Grafit Pensil Untuk Penentuan Kadmium. *fullerene journ of chem* **2017**, *2*, 82, doi:10.37033/fjc.v2i2.15.
7. Zhang, S.; Huang, W. Simultaneous Determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ Using a Chemically Modified Electrode. *ANAL. SCI.* **2001**, *17*, 983–985, doi:10.2116/analsci.17.983.
8. Almendro, J.M.E.; Ojeda, C.B.; de Torres, A.G.; Pavón, J.M.C. Determination of Cadmium in Biological Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry after Extraction with 1,5-Bis(Di-2-Pyridylmethylene) Thiocarbonohydrazide. *Analyst* **1992**, *117*, 1749–1751, doi:10.1039/AN9921701749.
9. Bruland, K.W.; Coale, K.H.; Mart, L. Analysis of Seawater for Dissolved Cadmium, Copper and Lead: An Intercomparison of Voltammetric and Atomic Absorption Methods. *Marine Chemistry* **1985**, *17*, 285–300, doi:10.1016/0304-4203(85)90002-7.
10. Zougagh, M. Determination of Cadmium in Water by ICP-AES with on-Line Adsorption Preconcentration Using DPTH-Gel and TS-Gel Microcolumns. *Talanta*

- 2002, 56, 753–761, doi:10.1016/S0039-9140(01)00605-1.
11. Ragan, H.A.; Mast, T.J. Cadmium Inhalation and Male Reproductive Toxicity. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*; Ware, G.W., Ed.; *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*; Springer New York: New York, NY, 1990; Vol. 114, pp. 1–22 ISBN 978-1-4612-7984-6.