

STUDI AKTIVITAS DITIZON SEBAGAI PENGOMPLEKS ION Pb^{2+} MENGUNAKAN METODE SPEKTROFOTOMETRI UV-Vis DAN SEMI EMPIRIS AM1

Endah Sekar Palupi¹, Hermin Sulistyarti², Muhammad Ikhlas Abdjan³,
Chairil Anjasmara Robo Putra⁴

¹Prodi Ilmu Forensik, Sekolah Pascasarjana, Universitas Airlangga Surabaya

Email: endah.sekar.palupi-2018@pasca.unair.ac.id

²Jurusan Kimia, Fakultas Ilmu Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya Surabaya

Email: hermin@ub.ac.id

³Dapertemen Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Airlangga Surabaya

Email: muhammad.ikhlas.abdjan-2018@fst.unair.ac.id

⁴Prodi Ilmu Forensik, Sekolah Pascasarjana, Universitas Airlangga Surabaya

Email: chairil.anjasmara.roboputra-2018@pasca.unair.ac.id

Masuk: 15-07-2020, revisi: 23-10-2020, diterima untuk diterbitkan: 24-10-2020

ABSTRAK

Pencemaran lingkungan merupakan masuknya zat, energi, makhluk hidup, atau komponen lain ke dalam lingkungan sehingga kualitas lingkungan turun hingga yang menyebabkan lingkungan menjadi kurang berfungsi lagi sesuai dengan peruntukannya. Salah satu jenis polutan adalah logam berat Timbal (Pb). Logam Pb dipelajari ditemukan dalam bentuk $PbOH^+$, Pb^{2+} , $PbSO_4$, $PbCO_3$, dan $PbHCO_3$. Timbal dapat dianalisis langsung menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan tes kit larutan (kolorimetri). Tes kit larutan dibuat dengan cara menambahkan suatu pereaksi pada sampel sehingga terbentuk adanya ikatan kompleks yang terjadi antara pereaksi dengan timbal. Pereaksi yang sering digunakan dalam penentuan analisis timbal yaitu ditizon. Telah dilakukan penentuan aktivitas ditizon sebagai pengompleks ion logam Pb^{2+} secara spektrofotometri UV-Vis. Hasil penentuan aktivitas ditizon dalam keadaan monomer dan sesudah membentuk kompleks menunjukkan konsentrasi pereaksi optimum ditizon, yaitu 60 ppm pada pelarut 2-propanol. Pengukuran waktu dan pH optimum pembentukan kompleks menunjukkan bahwa pada waktu 10 menit di pH 4 tercapainya kestabilan kompleks. Pemodelan geometri dan transisi elektronik monomer ditizon dan kompleks Pb(II)-ditizon dilakukan secara komputasi menggunakan metode semi empiris AM1/SCF (*ground state*) dan AM1/TD-SCF (*excited state*). Hasil menunjukkan energi total pemodelan ditizon: 0.266 a.u dan Pb(II)-ditizon: 1.125 a.u pada *ground state*. Tipe transisi pada masing-masing molekul menunjukkan tipe transisi $n \rightarrow \pi^*$ Orbital molekul yang terlibat dalam eksitasi elektron ditizon, yaitu HOMO-6/39, HOMO-2/43, HOMO/45, dan LUMO/46. Sementara itu, kompleks Pb(II)-ditizon terdapat 3 orbital, yaitu HOMO-4/85, HOMO/89, dan LUMO/90 yang terlibat.

Kata Kunci: Austin Model 1; Pb(II)-ditizon; Spektrofotometri UV-Vis; Pemodelan

ABSTRACT

Environmental pollution is an influx of energy substances, living creatures, or other components into the environment so that the quality of the environment is reduced to the point where the environment becomes less functional according to its purpose. One type of pollutant is heavy metals lead (Pb). Lead of metal in irrigation found in the form of $PbOH^+$, Pb^{2+} , $PbSO_4$, $PbCO_3$, and $PbHCO_3$. Lead can be analyzed using a UV-Vis spectrophotometer and test kit (colorimetry). The Test kit is created by adding a reagent to the sample so that there is a complex bond that occurs between the reagent and lead. The reagent often used in determining lead analysis is dithizone. Has been conducted to determine the activity of dithizone as a metal ion complex Pb^{2+} using spectrophotometry UV-Vis. Determination of the activity of dithizone in monomers and after forming complex indicates the concentration optimum of reagent dithizone in solvent 2-propanol is 60 ppm. Time measurement and optimum pH of Pb (II)-dithizone complex is 10 minutes in pH 4 for achieved complex stability. Geometry modeling

and electronic transitions monomer Dithizone and Pb (II)-dithizone complex are performed in computing using semi-empirical AM1/SCF (ground state) and AM1/TD-SCF (excited state) methods. The results showed the total energy modeling dithizone: 0266 a.u and Pb (II)-dithizone: 1,125 a.u the ground state. The transition type in each molecule indicates the type of transition $n \rightarrow \pi^$ Orbital molecules involved in the excitation of the electron dithizone are HOMO-6/39, HOMO-2/43, HOMO/45, and LUMO/46. Meanwhile, the Pb (II)-Ditizon complex has 3 orbitals are HOMO-4/85, HOMO/89, and LUMO/90 involved.*

Keywords: Austin Model 1; Modeling; Pb (II)-Dithizone; UV-Vis Spectrophotometry

1. PENDAHULUAN

Latar Belakang

Pencemaran merupakan masuk atau dimasukkannya zat, energi, makhluk hidup, dan atau komponen lain ke dalam udara atau air, dan atau berubahnya komposisi atau tatanan air atau udara oleh kegiatan manusia dan proses alam, sehingga menyebabkan kualitas air atau udara menjadi kurang atau tidak dapat berfungsi lagi sesuai peruntukannya. Sedangkan, pencemaran lingkungan merupakan masuknya atau dimasukkannya zat, energi, makhluk hidup, atau komponen lain ke dalam lingkungan atau berubahnya tatanan lingkungan oleh kegiatan manusia atau oleh proses alam. Sehingga, mengakibatkan kualitas lingkungan turun hingga ke tingkat tertentu yang menyebabkan lingkungan menjadi kurang atau tidak dapat berfungsi lagi sesuai dengan peruntukannya (Muralikrishna & Manickam, 2017). Salah satu polutan yang sering sekali ditemukan yaitu logam berat. Logam berat banyak ditemukan sebagai bahan baku di berbagai bidang industri. Masuknya polutan ini akan menyebabkan penurunan kualitas pada perairan. Logam berat dalam perairan akan terendapkan menjadi sedimen yang dapat mentransferkan bahan kimia beracun dari sedimen ke organisme (Tangahu et al., 2011).

Timbal atau timah hitam merupakan logam berat divalen yang memiliki sifat racun. Beberapa sifat fisika kimia dari timbal memiliki nomor atom 82, massa atom 207,1 g/mol, dan massa jenis 11,34 g/cm³. Logam Pb diperairan ditemukan dalam bentuk $PbOH^+$, Pb^{2+} , $PbSO_4$, $PbCO^+$, dan $PbHCO_3$. Timbal memiliki 2 bilangan oksidasi yaitu Pb^{2+} dan Pb^{4+} . Bentuk biloks Pb^{2+} sering ditemukan dialam karena lebih stabil dibandingkan dengan bentuk biloks Pb^{4+} . Selain itu, timbal adalah salah satu logam berat yang memiliki toksisitas yang tinggi yang sangat berpotensi dalam mencemari lingkungan (Flora et al., 2012; Papanikolaou et al., 2005). Timbal yang masuk dalam tubuh akan diproses dalam metabolisme dan terikat pada enzim yang akan menyebabkan tidak berfungsinya enzim. Selain itu, Pb dapat merusak kapiler dan arteriol yang menyebabkan kemunduran neuronal dan edema serebral (Wani et al., 2015).

Timbal dapat dianalisis langsung menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan tes kit larutan (Irving, 1980; Shiri et al., 2011). Spektrofotometer sinar tampak merupakan instrumen yang menggunakan cahaya tampak sebagai sumber radiasi. Sampel yang dapat dianalisa oleh spektrofotometer sinar tampak yaitu sampel yang memiliki warna dan hasil output berupa data kuantitatif (Isha et al., 2007). Sementara itu, tes kit larutan dibuat dengan cara menambahkan suatu pereaksi pada sampel sehingga terbentuk warna yang mencerminkan adanya ikatan kompleks yang terjadi antara pereaksi dengan timbal. Pereaksi yang sering digunakan dalam penentuan analisis timbal yaitu ditizon (Roto et al., 2019). Ditizon atau *diphenylthiocarbazone* merupakan pewarna pembentuk kompleks yang dalam jumlah konsentrasi yang kecil dapat menghasilkan warna yang khas. Ditizon larut dalam suasana basa, kloroform, karbon tetraklorida, dan pelarut organik yang akan memberikan warna hijau. Logam-logam yang dapat bereaksi dengan ditizon yaitu Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Tl, Sn, Pb, Bi, Mn, Co, Ni, Pd, dan Pt. masing-masing logam dalam analisis menggunakan ditizon akan memberikan warna yang khas (Ntoi et al., 2017; White, 1936).

Pemodelan secara komputasi dilakukan untuk memperoleh data-data fisika dan kimia perhitungan secara kuantitatif mengenai struktur senyawa pada tingkat molekul (Bikadi & Hazai, 2009; Jagiello et al., 2017; Stewart, 2013). Penggunaan dan pemilihan metode yang tepat dalam simulasi pemodelan suatu senyawa kimia secara komputasi memegang peran yang sangat penting (Lima et al., 2019). Salah satu metode semi empiris AM1 telah diketahui sebagai salah satu metode yang sering digunakan dalam pemodelan suatu molekul untuk mempelajari sifat fisika dan kimianya (Z. Khan et al., 2016). Studi mengenai pemodelan mengenai molekul ditizon dan Pb (II)-ditizon diharapkan mampu menjadi salah satu data sebagai acuan dasar dalam mempelajari struktur molekul senyawa pada beberapa kondisi melalui simulasi secara komputasi. Selain itu, pemodelan spektra UV-Vis menggunakan metode semi empiris AM1 mampu memprediksi dan menggambarkan transisi elektron pada keadaan tereksitasi ditingkat orbital (Mahboub, 2014). Penempatan elektron tersebut menunjukkan penggambaran dalam memprediksi keadaan elektron dalam menempati orbital HOMO dan orbital LUMO beserta energi yang dibutuhkan ketika mengalami eksitasi.

Rumusan Masalah

Rumusan masalah penelitian ini yaitu:

- a. Bagaimana kestabilan pembentukan kompleks Pb(II)-ditizon?
- b. Bagaimana analisis transisi elektron kompleks Pb(II)-ditizon secara *in silico*?

2. METODE PENELITIAN

Eksperimen

Dibuat larutan standar ion logam Pb(II) dari senyawa $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (s) dengan variasi konsentrasi (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, and 100 ppm) dan pH (2, 3, 4, 5, and 6) menggunakan HNO_3 (aq). Kemudian, dibuat larutan standar ditizon dengan variasi konsentrasi (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, and 200 ppm) menggunakan pelarut 2-propanol. Setelah itu, dilakukan pengukuran nilai absorbansi menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum intensitas warna terbaik atau absorbansi terbesar dari variasi tes kit yang merupakan jumlah optimum dari pemberian tes kit. Pengukuran tersebut dilakukan dengan disiapkan 15 tabung reaksi dan masing-masing tabung diisi dengan 4 mL larutan Pb (II) 10 ppm pH 3. Kemudian, ditambahkan 2 mL larutan ditizon dengan konsentrasi 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, dan 150 ppm. Selanjutnya, dilakukan pengukuran pH optimum dari pembentukan kompleks Pb-ditizonat dengan cara disiapkan 5 tabung reaksi dan masing-masing tabung diisi dengan 6 mL larutan Pb(II) 10 ppm pada pH 2, 3, 4, 5, dan 6. Kemudian, ditambahkan 3 mL larutan ditizon pada konsentrasi optimum dan diukur nilai absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum. Selanjutnya, dilakukan pengukuran rentang waktu optimum stabilisasi warna kompleks Pb-ditizonat. Larutan Pb(II) 1-10 ppm pada pH optimum sebanyak 4 mL dimasukkan ke dalam 10 tabung reaksi. Kemudian ditambahkan dengan konsentrasi optimum larutan ditizon. Kemudian, diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum. Larutan didiamkan selama 10 menit. Pengukuran ini dilakukan hingga waktu 50 menit dengan rentang waktu 10 menit.

Komputasi

Pemodelan molekul ditizon dan Pb(II)-ditizonat dioptimasi geometrinya dengan metode semi empiris AM1 (Austin Model 1) menggunakan paket program GaussView 5.0 and Gaussian 09W (Frisch et al., 2009). Optimasi geometri molekul dilakukan menggunakan pendekatan SCF pada

ground state. Hasil perhitungan dari optimasi geometri molekul akan menunjukkan nilai energi total terkecil yang menggambarkan struktur molekul yang stabil (Rakhman et al., 2019). Selanjutnya, pemodelan pada keadaan tereksitasi menggunakan pendekatan TD-SCF ($N=6$ siklus). Kemudian, data hasil perhitungan tersebut dilakukan untuk melakukan analisis energi orbital HOMO-LUMO, *molecular electrostatic potential*, and properti lainnya pada *excited state*.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Spektrofotometri Uv-Vis

Analisis Spektra Uv-Vis yang dilakukan dalam penelitian ini terhadap ditizon dalam pelarut 2-propanol menunjukkan warna hijau yang menyerap pada panjang gelombang 596,8 nm. Sedangkan, senyawa kompleks Pb(II)-ditizonat yang terbentuk merupakan senyawa yang berwarna merah yang menyerap panjang gelombang 500 nm pada saat pengukuran menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hal ini juga didukung oleh penelitian sebelumnya yang menyatakan bahwa kompleks Pb(II)-ditizonat memiliki panjang gelombang 500 nm (H. Khan et al., 2006). Konsentrasi ditizon optimum yang didapat pada variasi konsentrasi 10-160 ppm, yaitu sebesar 60 ppm (**Tabel 1**). Warna yang dihasilkan dari konsentrasi 10 ppm hingga 60 ppm yaitu merah muda hingga merah. Sedangkan, pada konsentrasi 70 ppm hingga 150 ppm yaitu warna ungu hingga ungu tua. Berdasarkan dari perbedaan warna yang dihasilkan bahwa konsentrasi optimum pereaksi yang dipilih adalah 60 ppm. Hal ini kemungkinan, pada panjang gelombang 500 nm menyerap baik warna komplementer ungu sehingga semakin ungu warna yang dihasilkan maka semakin tinggi absorbansinya.

Hasil pengukuran nilai absorbansi dilakukan pada waktu 0-50 menit dengan variasi konsentrasi yang berbeda, yaitu 1-10 ppm untuk melihat waktu optimum ketika kompleks terbentuk (**Gambar 1**). Hasil menunjukkan bahwa waktu kestabilan terbentuknya kompleks Pb(II)-ditizonat berkisar 0 hingga 10 menit. Hal ini dibuktikan dengan absorbansi yang semakin menurun setelah menit ke 10. Intensitas warna yang diamati, antara menit ke 0 hingga menit ke 50 tidak terjadi perubahan warna. Sehingga, waktu optimum stabilisasi terbentuknya kompleks yang dipilih untuk tahap selanjutnya yaitu 10 menit. Secara teoritis, waktu kestabilan terbentuknya kompleks Pb(II)-Ditizonat yaitu 24 jam (H. Khan et al., 2006).

Penentuan pH optimum dilakukan untuk mengetahui pada pH berapakah kompleks Pb-ditizonat dapat terbentuk secara maksimal. Penentuan ini dilakukan dengan cara mereaksikan larutan Pb(II) 10 ppm dengan variasi pH 2, 3, 4, 5, dan 6 dengan larutan ditizon 60 ppm. Hasil pengamatan warna dan absorbansi yang didapatkan bahwa pH optimum terbentuknya kompleks Pb(II)-ditizonat yaitu pH 4 (**Tabel 2**). Hal ini juga ditunjang secara kolorimetri yang menunjukkan pada pH 4 pembentukan warna kompleks Pb(II)-ditizonat yang terbentuk dapat membedakan adanya kandungan Pb dalam sampel pada variasi konsentrasi 1-10 ppm (**Gambar 2**).















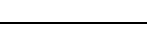
Pemodelan Molekul Ditizon Dan Pb(II)-ditizonat

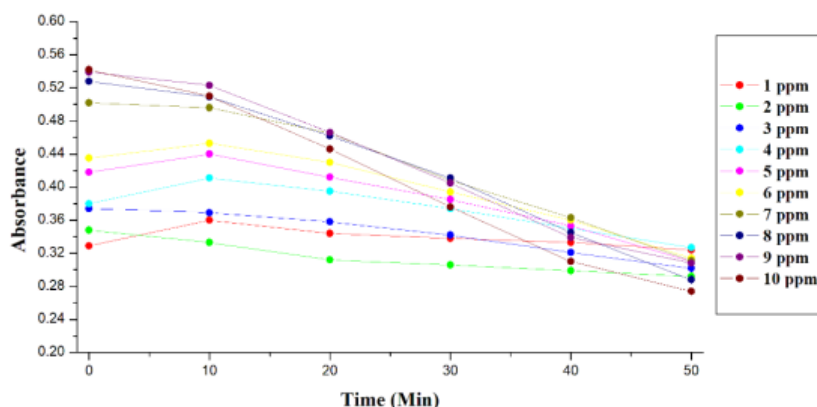
Optimasi geometri menggunakan metode semi empiris AM1 dilakukan pada pengompleks ditizon pada keadaan monomer dan sesudah membentuk kompleks dengan logam timbal (Pb^{+2}) (**Gambar 3**). Optimasi geometri pada *ground state* dalam fasa gas diharapkan mampu memberikan geometri molekul yang optimal guna untuk dilakukan analisis yang lebih lanjut (Rakhman et al., 2019). Hasil pemodelan menunjukkan beberapa perbedaan data fisikokimia berupa total energi, *molecular length*, *charge distribution*, dan *moment dipole* (**Tabel 3**). Pembentukan kompleks Pb(II)-ditizonat membutuhkan energi yang lebih besar dibandingkan pada keadaan monomernya. Hal ini mengidentifikasi bahwa pembentukan kompleks ditizon tidak terlalu stabil dibandingkan dengan keadaan monomernya. Selain itu, juga didukung oleh

hasil eksperimen kestabilan pembentukan kompleks dengan variasi konsentrasi 1-10 ppm yang mengalami penurunan sering bertambahnya waktu (**Gambar 1**).

Parameter fisika yang diukur seperti *molecular length* menunjukkan ukuran kompleks Pb(II)-ditizonat lebih besar dari keadaan monomernya. *Charge distribution* yang dihitung menggunakan *Mulliken atomic charge* pada fasa gas (Govindasamy et al., 2014; Rajesh et al., 2017). Hasil menunjukkan pembentukan kompleks dengan sebaran muatan pada atom timbal sebesar 0.814 eV. Logam timbal dalam keadaan ion mempunyai muatan +2 eV setelah mengalami ikatan kovalen (^1S : -0.105 eV, ^{19}S : 0.009 eV) dan kovalen koordinasi (^4N : 0.115 eV, ^{22}N : -0.046 eV) dengan 2 monomer pengompleks ditizon sebaran muatan pada logam mendekati 0 eV. Studi mengenai sebaran muatan pada kompleks merupakan salah satu parameter yang bertujuan untuk melihat tingkat kestabilan pada kompleks yang terbentuk. Sementara itu, untuk *moment dipole (D)* mampu memberikan gambaran kepolaran mengenai masing-masing molekul yang dimodelkan. Hasil menunjukkan bahwa kepolaran dari masing-masing molekul > 0 yang berhubungan erat dengan pengaruh efek elektronik masing-masing molekul.






Table 1. Optimasi Konsentrasi Pereaksi

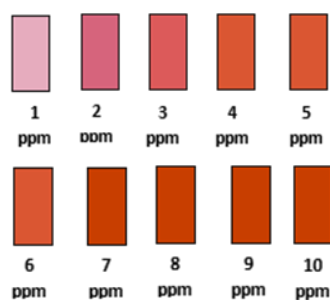
Ditizon (ppm)	Absorbansi	Warna
10	0.180	
20	0.310	
30	0.430	
40	0.490	
50	0.600	
60	0.720	
70	0.800	
80	0.820	
90	0.900	
100	0.906	
110	0.934	
120	0.942	
130	0.936	
140	0.938	
150	0.933	



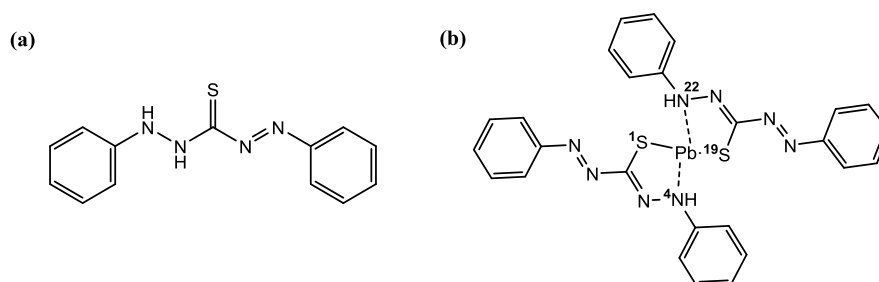
Gambar 1. Grafik Hubungan Stabilisasi Kompleks Pb-ditizonat Dengan Absorbansi

Tabel 2. Optimasi pH Pembentukan Kompleks Pb-ditizonat

pH	Absorbansi	Warna
2	0.325	
3	0.495	
4	0.482	
5	0.270	
6	0.260	



Gambar 2. Warna Kompleks Pb(II)-ditizonat Pada pH 4: Kondisi Larutan Pb(II) Konsentrasi 1-10 Ppm Dengan Ditizon 60 Ppm, Waktu Reaksi 10 Menit



Gambar 3. Struktur Molekul (a) Ditizon dan (b) Pb(II)-ditizonat

Tabel 3. Data Hasil Optimasi Menggunakan Metode Semi Empiris AM1

Parameter	Ditizon	Pb(II)-ditizonat
E_{Total} (a.u)	0.266	1.125
<i>Molecular Length</i> (Å)	12.623	17.950
<i>Charge Distribution</i> (eV)	-0.275→0.275	-0.158→0.814
μ (D)	4.974	8.120

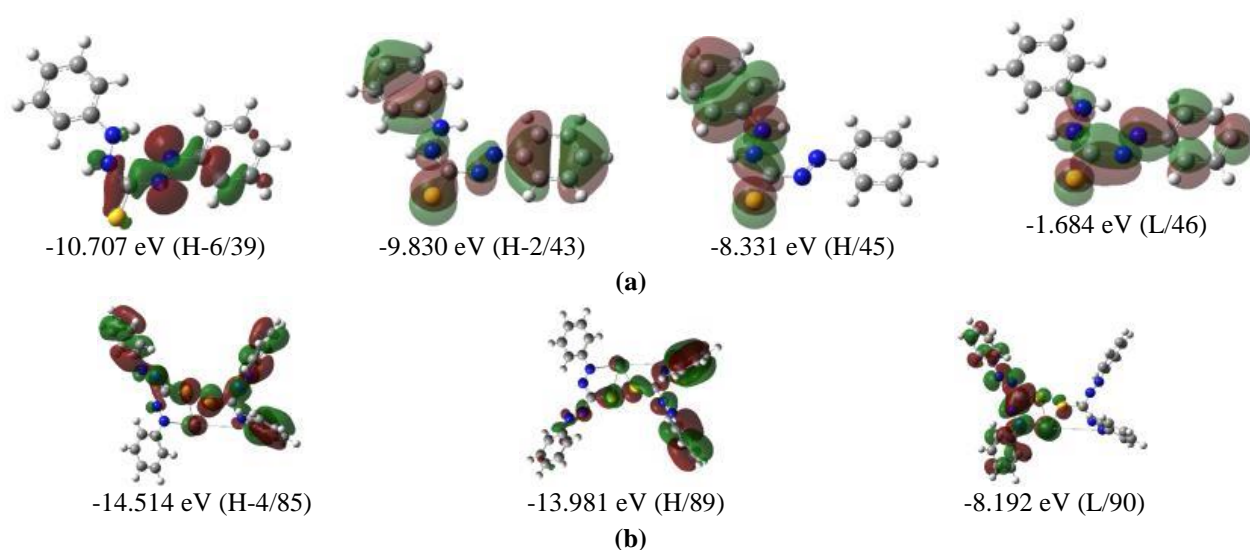
Analisis Keadaan Transisi

Pemodelan spektra UV-Vis pada monomer ditizon dan kompleks Pb(II)-ditizonat dilakukan menggunakan metode semi empiris AM1 dengan pendekatan TD-SCF. Hasil menunjukkan beberapa parameter yang diukur diantaranya panjang gelombang, intensitas, energi dan HOMO-LUMO (**Tabel 4**). Hasil menunjukkan bahwa pergeseran panjang gelombang menggunakan metode tersebut melihat hasil pergeseran yang cukup baik dengan hasil eksperimen. Pergeseran yang terjadi pada monomer ditizon menunjukkan pergeseran pada daerah ultraviolet (200-400 nm) dan daerah visible (400-800 nm). Sementara itu, kompleks yang terbentuk memiliki pergeseran panjang gelombang pada daerah visibel tepatnya pada daerah 498.08 nm dengan intensitas (*Oscillator strength*) yang menjadikan 0.1473.

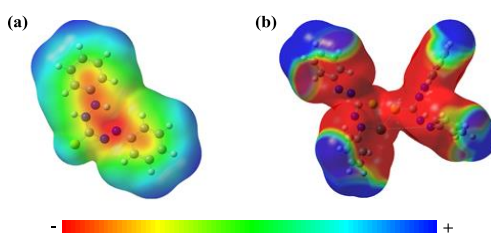
Tabel 4. Experimental Dan UV-Vis Menggunakan Metode TD-SCF-AM1

Compounds	Eigenvalue (eV)	MO	λ (nm)	Strenght f	ΔE_{Gap} (eV)	Assignment	Expt. λ_{Max} (nm)
Ditizon	2.130	39→46 (0.5184)	581.84	0.0004	9.0228	$n \rightarrow \pi^*$	596.8
	2.483	45→46 (0.6117)	499.34	0.3314	6.6467	$n \rightarrow \pi^*$	
	3.514	43→46 (0.5417)	352.83	0.4406	8.1455	$n \rightarrow \pi^*$	
Pb(II)-ditizonat	1.928	85→90 (0.3469)	643.07	0.2584	6.3212	$n \rightarrow \pi^*$	500
	2.489	89→90 (0.2184)	498.08	0.1473	5.7881	$n \rightarrow \pi^*$	

Analisis HOMO-LUMO beserta energinya juga dilakukan untuk melihat penempatan elektron pada level molekuler saat *excited state* (**Gambar 4**). Hasil menunjukkan bahwa terdapat 3 orbital HOMO (39, 43, 45) dan 1 orbital LUMO (46) yang terlibat. Sementara itu, pada kompleks terdapat 2 orbital HOMO (85, 89) dan 1 orbital LUMO (90) yang terlibat. Tipe transisi elektron pada ditizon dan Pb(II)-ditizonat merupakan tipe transisi $n \rightarrow \pi^*$. Hal ini disebabkan karena terdapat gugus kromofor ikatan terkonjugasi (C=C) pada cincin aromatik. Selain itu, perhitungan energi pada fase transisi dari HOMO ke LUMO juga dilakukan untuk melihat selisih atau energi Gap (ΔE_{Gap}) pada masing-masing molekul. Hasil menunjukkan bahwa pada keadaan transisi kompleks menunjukkan selisih energi Gap yang rendah sehingga proses transisi elektron lebih mudah terjadi (**Tabel 4**). Hal ini didukung oleh perubahan warna yang intens pada saat pembentukan kompleks terjadi.



Gambar 4. Tingkatan Molekul Orbital HOMO (H) Dan LUMO (L) Pada Molekul (a) Ditizon Dan (b) Pb(II)-ditizonat



Gambar 5. Densitas Elektron: (a) Molekul Ditizon dan (b) Molekul Pb(II)-ditizonat

The Molecular Electrostatic Potential (MEP) bertujuan untuk mempelajari sifat elektrostatis melalui struktur suatu molekul. Hasil perhitungan MEP menggunakan metode semi empiris AM1 menampilkan data densitas elektron (**Gambar 5**). Hasil menunjukkan bahwa area yang berwarna merah merupakan area *electrophilic attack* dan area warna biru merupakan area *nucleophilic* (Balachandran et al., 2014). Selain itu, area merah merupakan area atom N dan S yang memiliki jumlah elektron yang mengelilinginya yang berfungsi sebagai area *electrophilic attack*. Area tersebut merupakan koordinat atom-atom yang mempunyai peluang besar untuk menyerang dan berikatan dengan ion Pb^{+2} . Sementara itu, untuk area biru didominasi oleh atom C dan H pada permukaan masing-masing molekul.

4. KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Analisis spektrofotometri UV-Vis dan pemodelan semi empiris ditizone sebagai pengompleks ion logam Pb^{+2} didapatkan hasil dimana pengukuran secara spektrofotometri menunjukkan hasil konsentrasi optimum pereaksi berada pada konsentrasi 60 ppm dengan panjang gelombang maksimum, yaitu 596,8 nm. Panjang gelombang maksimum kompleks Pb(II)-ditizonat menunjukkan pergeseran pada 500 nm. Waktu optimum dan pH optimum pembentukan kompleks menunjukkan pada waktu 10 menit dengan pH 4. Pemodelan molekul ditizon sebelum dan sesudah berikatan dengan ion logam Pb^{+2} juga dilakukan menggunakan metode semi empiris AM1 pada *ground state* dan *excited state*. Analisis *excited state* menunjukkan bahwa tipe transisi kompleks adalah $n \rightarrow \pi^*$ pada wilayah visibel dengan nilai pergeseran 498.08 nm (0.1473) dan 643.07 nm (0.2584).

Saran

- a. Penelitian selanjutnya dapat melakukan pengujian selektivitas, sensitivitas, dan validitas
- b. Penelitian yang serupa dapat menggunakan metode dan pelarut lain untuk pengembangan tes kit

REFERENSI

- Balachandran, V., Janaki, A., & Nataraj, A. (2014). Theoretical investigations on molecular structure, vibrational spectra, HOMO, LUMO, NBO analysis and hyperpolarizability calculations of thiophene-2-carbohydrazide. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 321–330. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.08.091>
- Bikadi, Z., & Hazai, E. (2009). Application of the PM6 semi-empirical method to modeling proteins enhances docking accuracy of autodock. *Journal of Cheminformatics*, 1(1), 1–16. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-1-15>
- Flora, G., Gupta, D., & Tiwari, A. (2012). Toxicity of lead: a review with recent updates. *Interdisciplinary Toxicology*, 5(2), 47–58. <https://doi.org/10.2478/v10102-012-0009-2>
- Frisch, M. J., et al, 2009. Gaussian 09. Retrieved from <https://gaussian.com/citation/>
- Govindasamy, P., Gunasekaran, S., & Srinivasan, S. (2014). Molecular geometry, conformational, vibrational spectroscopic, molecular orbital and mulliken charge analysis of 2-acetoxybenzoic acid. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 130, 329–336. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.03.056>
- Irving, H. M. N. H. (1980). The analytical applications of dithizone. *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 8(4), 321–366. <https://doi.org/10.1080/10408348008542714>
- Isha, A., Yusof, N. A., Malik, M. A., & Hamdan, H. (2007). Simultaneous spectrophotometric determination of pb(ii) and cd(ii) using artificial neural networks. *Training*, 18(1), 1–10.
- Jagiello, K., Sosnowska, A., Kar, S., Demkowicz, S., Daško, M., Leszczynski, J., Rachon, J., & Puzyn, T. (2017). Geometry optimization of steroid sulfatase inhibitors - the influence on the free binding energy with STS. *Structural Chemistry*, 28(4), 1017–1032. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0903-x>
- Khan, H., Jamaluddin Ahmed, M., & Iqbal Bhanger, M. (2006). A simple spectrophotometric method for the determination of trace level lead in biological samples in the presence of aqueous micellar solutions. *Spectroscopy*, 20(5–6), 285–297. <https://doi.org/10.1155/2006/269568>
- Khan, Z., Maqsood, Z. T., & Tanoli, A. (2016). Semi empirical insights into the electronic structure of an isatin derived bis schiff base. *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 29(6), 2059–2063.
- Lima, N. B. D., Rocha, G. B., Freire, R. O., & Simas, A. M. (2019). RM1 semiempirical model: chemistry, pharmaceutical research, molecular biology and materials science. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30(4), 683–716. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180239>
- Mahboub, R. (2014). Structural conformational study of eugenol derivatives using semiempirical methods. *Advances in Chemistry*, 2014, 1-5. <https://doi.org/10.1155/2014/490358>
- Muralikrishna, I. V., & Manickam, V. (2017). Environmental management: science and engineering for industry. Amsterdam: Elsevier.
- Ntoi, L. L. A., Buitendach, B. E., & Von Eschwege, K. G. (2017). Seven chromisms associated with dithizone. *Journal of Physical Chemistry A*, 121(48), 9243–9251. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b09490>
- Papanikolaou, N. C., Hatzidaki, E. G., Belivanis, S., Tzanakakis, G. N., & Tsatsakis, A. M. (2005). Lead toxicity update: a brief review. *Medical Science Monitor*, 11(10), 329-336.

- Retrieved from <https://medscimonit.com/download/index/idArt/430340>
- Rakhman, A. K., Zam Zam, Z., Umar, S., & Abdjan, M. I. (2019). Study of electronic transition of complex $Fe(III)$, $Ni(II)$, and $Zn(II)$ -1,10-phenanthroline: modelling and uv-vis spectra Analysis. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, December, 155–168. <https://doi.org/10.18596/jotcsa.589848>
- Rajesh, P., Kandan, P., Sathish, S., Manikandan, A., Gunasekaran, S., Gnanasambandan, T., & Bala Abiramig, S. (2017). Vibrational spectroscopic, uv-vis, molecular structure and NBO analysis of rabeprazole. *Journal of Molecular Structure*, 1137, 277–291. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.072>
- Roto, R., Mellisani, B., Kuncaka, A., Mudasir, M., & Suratman, A. (2019). Colorimetric sensing of Pb^{2+} ion by using Ag nanoparticles in the presence of dithizone. *Chemosensors*, 7(3). <https://doi.org/10.3390/CHEMOSENSORS7030028>
- Shiri, S., Delpisheh, A., Haeri, A., Poornajaf, A., Golzadeh, B., & Shiri, S. (2011). Determination of trace amounts of lead using the flotation-spectrophotometric method. *Analytical Chemistry Insights*, 6(1), 15–20. <https://doi.org/10.4137/ACI.S5948>
- Stewart, J. J. P. (2013). Optimization of parameters for semiempirical methods VI: More modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *Journal of Molecular Modeling*, 19(1), 1–32. <https://doi.org/10.1007/s00894-012-1667-x>
- Tangahu, B. V., Sheikh Abdullah, S. R., Basri, H., Idris, M., Anuar, N., & Mukhlisin, M. (2011). A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation. *International Journal of Chemical Engineering*, 2011. <https://doi.org/10.1155/2011/939161>
- Wani, A. L., Ara, A., & Usmani, J. A. (2015). Lead toxicity: a review. *Interdisciplinary Toxicology*, 8(2), 55–64. <https://doi.org/10.1515/intox-2015-0009>
- White, W. E. (1936). Dithizone as an analytical reagent. *Journal of Chemical Education*, 2, 369–373. <https://doi.org/10.1021/ed013p369>