

DITHIZON: AGEN PENGKOMPLEKS UNTUK ANALISIS LOGAM MENGUNAKAN SPEKTROFOTOMETRI UV-VIS

Ugi Rahman Kustiawan, Rimadani Pratiwi

Fakultas Farmasi, Universitas Padjadjaran
Jalan Raya Bandung-Sumedang Km. 21 Jatinangor, Sumedang 45363, Indonesia
rahman.kuatiawan@gmail.com

ABSTRAK

Dithizone merupakan suatu senyawa yang dapat digunakan untuk analisis logam menggunakan spektrofotometri UV-Vis. Logam dengan dithizon akan bereaksi membentuk suatu kompleks yang dapat dideteksi dengan spektrofotometri UV-Vis. Pembentukan kompleks tersebut dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya pH, suhu, dan konsentrasi dithizon yang digunakan. Dalam artikel review ini akan diulas metode analisis berbagai jenis logam dengan menggunakan dithizon yang dideteksi dengan spektrofotometri UV-Vis dan beberapa faktor yang mempengaruhi dalam pembentukan kompleks. Didapatkan beberapa data kondisi optimum beberapa senyawa logam dalam membentuk kompleks dengan dithizon.

Kata kunci: Spektrofotometri UV-Vis, logam, dithizon

ABSTRACT

Dithizone is a compound that can be used for metal analysis using UV-Vis spectrophotometry. Dithizon and metal will react to form a complex that can be detected by UV-Vis spectrophotometry. The complex formation is influenced by several factors, including pH, temperature, and concentration dithizon used. In this review article we review the method of analysis of various types of metal by using dithizon detected by UV-Vis spectrophotometry and some factors that influence the formation of the complex. Obtained some data optimum conditions in some metal compounds form complexes with dithizon.

Keywords: *UV-Vis spectrophotometry, metal, dithizon*

Pendahuluan

Logam merupakan unsur pokok sangat diperlukan oleh makhluk hidup. Logam pada hakekatnya terlibat dalam proses biologi termasuk dalam proses metabolisme, transduksi energi, ekspresi gen, pemberian sinyal pada sel, pembentukan endo dan eksoskeleton dan juga transfer informasi di dalam tubuh(3).

Namun jika konsentrasi logam tersebut besar dalam tubuh, logam tersebut akan memberikan efek toksik. Beberapa contoh senyawa logam yang bersifat toksik dan merupakan logam berat diantaranya Pb, Cr, Ni, Cd, As. Senyawa-senyawa logam ini bersumber dari aktifitas industri yang menyebar ke lingkungan dan memiliki efek yang buruk bagi organisme hidup(8).

Melihat fungsi dari senyawa logam pada tubuh, maka perlu dilakukannya analisis logam dalam makanan, kosmetika, lingkungan dan lain sebagainya untuk mengontrol paparan senyawa logam bagi makhluk hidup.

Senyawa logam dapat dianalisis menggunakan instrument seperti spektrometri massa, AAS dan AES. Instrumen ini memberikan hasil sensitifitas dan selektifitas yang baik namun memerlukan biaya yang relatif mahal, waktu yang dibutuhkan cukup banyak dan sulit digunakan(8). Spektrofotometri UV-Vis dapat mendeteksi senyawa-senyawa yang memiliki warna ataupun gugus kromofor dalam suatu sampel sehingga kompleks yang dihasilkan oleh logam dan dithizon dapat di deteksi dengan metode ini dengan mudah dalam penggunaan dan biaya yang murah(8).

Dithizone merupakan salah satu zat pengkompleks yang dapat bereaksi dengan beberapa logam. Reaksinya dengan ion logam akan membentuk kompleks logam dithizonat yang spesifik dan larut dalam pelarut organik dan dapat menyerap warna

yang kuat pada daerah sinar tampak, sehingga dapat dilakukan penentuannya secara spektrofotometri. Beberapa logam yang dapat membentuk kompleks dengan dithizon diantaranya Ag, Au, Bi, Cd, Cu, Co, Fe, Hg, Ni, Pb, Pd, Te dan Zn(13).

Analisis senyawa logam dengan spektrofotometri UV-Vis secara khas bergantung pada spektrum absorpsi dari kompleks yang terbentuk antara dithizon dengan logam yang akan di analisis. Setiap logam memiliki kondisi tertentu agar dapat membentuk kompleks dengan dithizon. Kondisi tersebut dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain pH, suhu dan konsentrasi pengkompleks yang digunakan.

Metode

Data-data logam yang dapat membentuk kompleks dengan dithizon dan dianalisis menggunakan spektrofotometri UV-Vis disajikan dalam bentuk tabel. Seluruh data ini didapatkan dari jurnal-jurnal penelitian yang telah dilakukan sebelumnya. Dari data data tersebut dicantumkan metode yang digunakan dalam analisis serta kondisi optimum

pembentukan kompleks dengan logam meliputi suhu, pH dan konsentrasi dithizon yang digunakan dalam analisis. Dalam artikel dibahas pula pengaruh dari kondisi optimum pada pengukuran sampel.

Data metode yang digunakan, kondisi beberapa logam dalam membentuk kompleks dengan dithizon dan parameter hasil pengukuran ditampilkan dalam tabel.

1.

Hasil

Tabel 1. Metode dan kondisi dalam membentuk kompleks dengan dithizon

Logam	Metode			Kondisi			Hasil		Referensi
	Metode	Pelarut	Buffer	pH	Suhu (°C)	Konsentrasi (dithizon)	λ_{\max} (nm)	Hasil Pengukuran	
Pb ²⁺	Standar adisi	kloroform	-	8,5	-	0,005% (b/v) dalam kloroform	515	Y= 0,1596 X + 0,1932 R ² = 0,9991	1
Pb ²⁺	Standar adisi	kloroform	Ammonium Buffer	10-11,5	-	0,1% (b/v) dalam kloroform dan ditambahkan larutan amonia 0,5N	510	R ² = 0,99781 Standar deviasi = 0,01793 Recovery = 93,8%	6
Zn ²⁺	Standar adisi	kloroform	Ammonium sitrat buffer	-	-	0,01% (b/v) dalam kloroform	525	Linearity range = 2-12 µg/mL R ² = 0,9829 Akurasi = 100,66±0,44 LOD = 0,111 µg/mL LOQ = 0,338 µg/mL	8
Zn ²⁺	Standar Adisi	Aseton	-	8	-	1,5 x 10 ⁻⁴ M dalam aseton	522	Absorptivitas molar = 2,20 x 10 ⁴ L/mol cm LOD = 0,005 mg/L (sangat sensitif)	7
Se ⁴⁺	Standar adisi	Metanol	-	-	-	45 µmol L ⁻¹	417	Range = 10-110 ppb Absorptivitas molar = 8,753 x 10 ³ L/mol cm LOD = 6,634 ppb LOQ = 20,104 ppb Recovery = 92,833 R ² = 0,998	11
Cd	Standar adisi	Aseton	-	9	-	(1 mg/L) dithizon dalam 1-undecanol	420	LOD = 0,0005 µg/mL Koefisien korelasi= 0,9948 RSD < 6%	4
Cd	Standar adisi dan DLLME	etanol	-	3	-	0.060 mmol/L	615	Upper linear range = 5 µg/mL LOD = 0,01 µg/mL R ² = 0,9948 RSD = 2,6%	10
Co ²⁺	langsung	kloroform	-	9	-	-	540	Persen Ekstraksi = 87,39% Angka banding distribusi = 6,69	2
Hg ²⁺	Cloud-Point Extraction	Etanol	-	8	54	3 x 10 ⁻⁶ M	539	LOD = 0,9 ng/mL Recovery = 98,21% RSD = 2%	9
Ag	Langsung	Etanol.	-	2-1,5	25	0.025% (b/v) dithizon dalam etanol	495	Linear range = 0,07-10 mg/mL Absorptifitas molar =	5

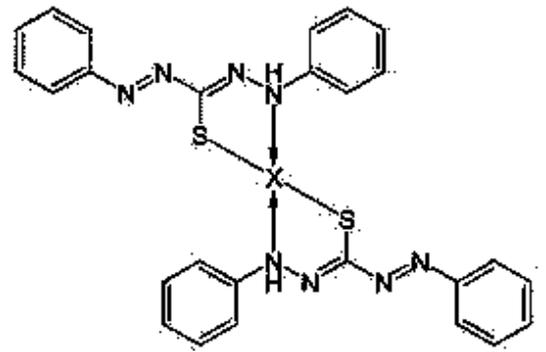
								$1,6 \times 10^5 \text{ L/mol cm}$ $\text{LOD} = 0,1 \mu\text{g/L}$ $\text{RSD} = 0-2 \%$ $R^2 = 0,999$
--	--	--	--	--	--	--	--	--

Pembahasan

1.1 Reaksi Pembentukan Kompleks

Ditizon mempunyai dua atom hidrogen aktif yang dapat disubstitusi dengan kation. Selain itu, ditizon juga merupakan molekul yang memiliki atom donor elektron, yaitu sulfur dan nitrogen yang dapat bereaksi dengan kation sehingga logam-logam akan bereaksi dengan ditizon membentuk kompleks logam ditizonat[14]. reaksi

yang terjadi antara logam dan ditizon diperlihatkan dalam gambar.1.



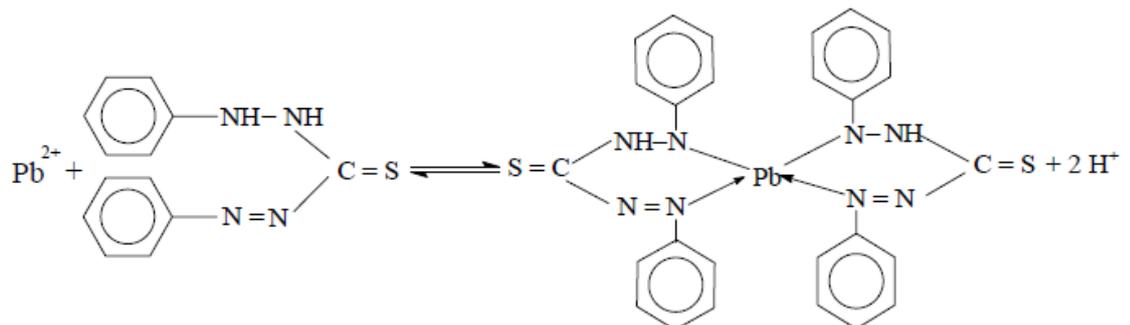
Gambar. 1 pembentukan kompleks ditizonat.

1.2 Senyawa logam

1. Timbal (Pb)

Timbal adalah logam yang berwarna abu-abu kebiruan, dengan kerapatan 11,48 gram/mL pada suhu kamar. Timbal merupakan unsur logam termasuk golongan IV A, periode 6 dengan nomor

atom 82, massa atom relatif 207,19 dalam SPU. Timbal mempunyai berat jenis 11,34 gram/mL, titik didih 1740°C, titik lebur 327,5°C, kerapatan pada suhu 20°C adalah 11,35 gram/mL(15). Gambar 2 menunjukkan reaksi yang terjadi antara ion Pb dengan ditizon.



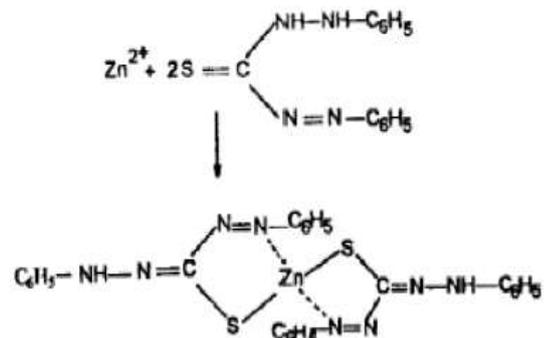
Gambar.2 Reaksi logam Pb dengan ditizon

Berdasarkan penelitian Marie (2015) kondisi optimum pembentukan kompleks dithizon dengan logam timbal terjadi pada pH 10-11,5 dengan konsentrasi dithizon sebesar 0,1% dalam kloroform. Kompleks yang terbentuk dapat menyerap sinar pada panjang gelombang 510 nm. Dalam pengukuran didapatkan nilai Recovery 93,8% nilai ini didapat dari perbandingan konsentrasi awal yaitu 5 ppm dan konsentrasi hasil pengukuran yang terdeteksi yaitu 4,69 ppm. Nilai ini memenuhi standar menurut AOAC yaitu untuk analit 100 ppb -10 ppm nilai recovery harus ada dalam rentang 80-110%(6).

2. Seng (Zn)

Berdasarkan penelitian Praktik (2012) analisis logam dengan dithizon digunakan pelarut kloroform dan konsentrasi dithizon yang digunakan 0,01% (b/v) dalam kloroform. Digunakan juga buffer ammonium sitrat sebagai penstabil pH. Kompleks yang terbentuk dapat menyerap sinar pada panjang gelombang 525 nm. Dalam pengukuran didapatkan linearity range 2-12 µg/mL, Koefisien korelasi

Seng adalah logam yang berwarna putih kebiruan, logam ini mudah ditempa dan liat pada suhu 110-150°C. Seng merupakan unsur logam termasuk golongan II B, periode 4 dengan nomor atom 30, massa atom relatif 65,37 dalam SPU. Seng mempunyai titik didih 906 0C, titik lebur 419,5 0C dan massa jenis 7,14 gram/mL(15). Reaksi yang terjadi antara ion Zn dengan ditizon dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3 reaksi dithizon dengan Zn

sebesar 0,9829; akurasi pengukuran 100,66%, batas deteksi sebesar 0,111 µg/mL dan batas kuantifikasi sebesar 0,338 µg/mL. Pengukuran ini dapat dikatakan akurat dikarenakan nilai akurasi dari pengukuran sudah memenuhi standar(8).

Pada penelitian Mohammad S (2013) digunakan pelarut aseton sebagai pelarut dikarenakan dalam optimasi yang dilakukan didapatkan absorbansi yang

bernilai paling besar diantara pelarut yang lain, konsentrasi dithizon yang digunakan sebesar $1,5 \times 10^{-4}$ M dalam aseton dan pH yang digunakan adalah 8. Kompleks yang terbentuk dapat menyerap sinar maksimum pada panjang gelombang 522 nm. Dalam pengukuran didapatkan Absorptivitas molar dari kompleks $2,20 \times 10^4$ L/mol cm dengan limit deteksi sebesar 0,005 mg/L (sangat sensitif).

3. Selenium (Se)

Selenium merupakan zat nutrisi untuk tumbuhan, hewan dan manusia. Selenium dikenal sebagai antioksidan dalam makanan dengan mekanisme mencegah oksidasi. Namun dalam konsentrasi yang tinggi selenium akan menimbulkan efek toksik. Dikarenakan range antara konsentrasi diperlukan dengan konsentrasi toksik sempit maka Se dapat dipertimbangkan sebagai komponen yang toksik namun diperlukan oleh tubuh. Se ditemukan dalam lingkungan dan bahan-bahan biologi. Di dalam lingkungan Se terdistribusi dalam tanah, air dan udara dalam konsentrasi yang sangat rendah (11).

Pada penelitian Yasinda (2013) pelarut yang digunakan dalam analisis yaitu metanol, konsentrasi dithizon yang digunakan dalam pembentukan kompleks dithizon-Se adalah sebesar $45 \mu\text{mol L}^{-1}$ dan range konsentrasi yang digunakan dalam optimasi yaitu 10-110 ppb. Kompleks yang terbentuk dapat menyerap sinar maksimum pada panjang gelombang 417 nm. Dalam pengukuran didapatkan absorptivitas molar dari kompleks $8,753 \times 10^3$ L/mol cm, konsentrasi analit terendah analit yang dapat diukur sebesar 6,634 ppb, konsentrasi analit terendah yang dapat diukur secara presisi yaitu 20,104 ppb, nilai akurasi pengukuran 92,833% dan nilai regresi yang didapat sebesar 0,998. Pengukuran ini dapat dikatakan akurat dikarenakan nilai akurasi memenuhi standar yaitu untuk konsentrasi 100 ppb nilai akurasi berada pada rentang 90-110%(11).

4. Kobalt(Co)

Kobalt memiliki lambang Co merupakan unsur transisi yang memiliki nomor atom 27 dalam golongan 9 periode 4. Kobalt memiliki warna sedikit

berkilauan, metalik, keabu-abuan. Unsur kimia kobalt tersedia di dalam banyak formulasi yang mencakup kertas perak, potongan, bedak, tangkai, dan kawat(15).

Pada penelitian Cheppy (2012) pelarut yang digunakan dalam analisis yaitu kloroform. pH yang digunakan dalam penentuan kadar kobalt didapatkan pada pH 9 dikarenakan pada pH tersebut dalam pengukuran didapatkan persamaan yang linearitasnya paling baik diantara pH yang lainnya. Kompleks yang terbentuk dapat menyerap sinar dengan maksimum pada panjang gelombang 540 nm. Dalam pengukuran didapatkan persen ekstraksi sebesar 87,39%. Persen ekstraksi ini menunjukkan perbandingan antara konsentrasi sebelum mengalami proses ekstraksi dengan konsentrasi yang terdeteksi dalam analisis. Angka banding distribusi yang didapatkan yaitu sebesar 6,69. Angka distribusi ini menunjukkan perbandingan antara kompleks yang terbentuk yang terlarut dalam fase organik (kloroform) berbanding dengan fasa air nya semakin besar nilai angka distribusi ini

maka semakin baik proses ekstraksi yang dilakukan(2).

5. Raksa (Hg)

Raksa atau merkuri adalah unsur kimia pada tabel periodik dengan simbol Hg dengan nomor atom 80 berwarna keperakan dan termasuk golongan transisi yang berwujud cair dalam suhu kamar memiliki massa atom standar 200.59(15). Merkuri bukan unsur yang melimpah di alam, unsur tersebut menjadi tersebar luas dikarenakan banyaknya industri dan penggunaan di bidang agricultural. Unsur merkuri ditemukan banyak di dalam industri lampu, baterai, termometer dan sebagai bahan pencampur terutama di pabrik elektrolisis pada klorin dan natrium hidroksida. Unsur merkuri digunakan sebagai katalis, fungisida, herbisida, desinfektan, dan sebagai pigmen(9).

Hasil optimasi pada penelitian Rasoul (2016) untuk analisis Hg didapatkan konsentrasi dithizon yang digunakan adalah 3×10^{-6} M dikarenakan memberikan absorbansi yang maksimum pada konsentrasi tersebut. Dalam proses ekstraksi digunakan beberapa variasi suhu

dan didapatkan absorbansi maksimum berada pada 54°C. Pelarut yang baik dalam ekstraksi ditunjukkan oleh etanol dengan pH 8. Kompleks yang terbentuk dapat menyerap sinar maksimum pada panjang gelombang 539 nm. Dalam pengukuran didapatkan batas deteksi 0,9 ng/mL, nilai akurasi sebesar 98,21% dan nilai RSD sebesar 2%. Pengukuran ini dikatakan akurat karena nilai akurasi memenuhi standar(9)

6. Kadmium (Cd)

Kadmium adalah suatu unsur kimia dalam tabel periodik yang memiliki lambang Cd, nomor atom 48 dan massa atom standar 112,411(15). Kadmium merupakan salah satu elemen yang paling berbahaya bagi kesehatan manusia, karena menghasilkan efek buruk pada proses metabolisme Kadmium di klasifikasikan sebagai unsur yang bersifat toksik dengan waktu paruh pada rentang 10-30 tahun dan dan diketahui dapat membuat kerusakan pada organ seperti ginjal, hati dan paru-paru, walau dalam konsentrasi yang sangat kecil(10).

Dalam optimasi yang dilakukan Heydari (2014) pH yang digunakan dalam analisis yaitu pada pH 9 dan menggunakan pelarut aseton dikarenakan memberikan absorbansi maksimum. Konsentrasi dithizon yang digunakan (1 mg/L) dithizon dalam 1-undecanol. Kompleks yang terbentuk dapat menyerap sinar maksimum pada panjang gelombang 420 nm. Dalam perhitungan didapatkan batas deteksi pada analisis yaitu 0,0005 µg/mL, nilai koefisien korelasi 0,9948 dan RSD < 6%(4).

Pada penelitian Xiaodong 2011 digunakan pelarut etanol dan pH yang digunakan yaitu pada pH 3 konsentrasi dithizon yang digunakan adalah 0,06 mmol/L. Kompleks yang terbentuk dapat menyerap sinar maksimum pada panjang gelombang 615 nm. Dalam pengukuran didapatkan batas deteksi sebesar 0,01 µg/mL dengan nilai regresi sebesar 0,9948 dan RSD sebesar 2,6%(10).

7. Perak (Ag)

Perak adalah unsur logam dengan nomor atom 47 yang memiliki massa atom standar 107,8682. Simbolnya adalah Ag,

dari bahasa Latin *argentum*, Sebuah logam transisi lunak, putih, dan berkilau, ia memiliki konduktivitas listrik, konduktivitas termal, dan reflektivitas tertinggi di antara semua logam. Logam ini terjadi secara alamiah dalam bentuk murni, bentuk bebas (perak asli), sebagai paduan dengan emas dan logam lainnya, dan dalam mineral seperti argentit dan klorargirit(15).

Pada optimasi yang dilakukan Jamaludin (2014) digunakan pelarut etanol dengan pH 2-1,5 dan digunakan konsentrasi dithizon sebesar 0,025% (b/v) dalam etanol. Kompleks yang terbentuk dapat menyerap sinar maksimum pada panjang gelombang 495 nm. Dalam pengukuran didapatkan absorptivitas molar dari kompleks $1,6 \times 10^5$ L/mol cm, batas deteksi sebesar 0,1 µg/L nilai RSD berada pada rentang 0-2% dan koefisien regresi yang didapatkan 0,999(5)

Simpulan

Berbagai kondisi dalam analisis senyawa logam menggunakan pengkompleks dithizon yang disajikan dalam artikel ini dapat digunakan sebagai

metode yang efektif untuk analisis senyawa-senyawa logam. Faktor-faktor yang mempengaruhi pembentukan kompleks antara dithizon dengan logam seperti pH, suhu, dan konsentrasi pengkompleks merupakan kondisi yang penting dalam pengukuran ini. Kondisi-kondisi dalam pengukuran akan mempengaruhi hasil yang didapatkan. Metode ini dapat digunakan sebagai metode alternatif untuk analisis logam karena biaya yang lebih murah, tidak membutuhkan waktu yang lama dalam analisis dan hasil yang didapatkan cukup valid.

Ucapan Terima Kasih

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Ibu Rimadani Pratiwi, M.Si., Apt selaku dosen pembimbing atas kritik, saran, dan kesediaannya dalam menelaah artikel ini.

Konflik Kepentingan

Penulis menyatakan tidak terdapat potensi konflik kepentingan dengan penelitian, kepenulisan (*authorship*), dan atau publikasi artikel ini.

Daftar Pustaka

1. Bohari Y, Alimuddin, Siti N. Analisa Pb^{2+} pada Lobster (*Panulirus* sp) dengan Metode Adisi standar Spektrofotometer UV-Vis menggunakan Pengompleks Ditizon. *Jurnal Kimia Mulawarman*. 2014;11(2):1693-5616.
2. Cheppy A, Askal M, Anton RP. Pengaruh pH Pada Pemisahan Ion Kobalt (II) menggunakan Pengkomplek Ditizon dengan Metode Ekstraksi Cair-Cair. *Warta Akrab*. 2014; 3:19-25.
3. Frausto da Silva JJR, Williams RJP. The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life. Oxford: Oxford University Press; 2001.
4. Heydari, S. Separation/Preconcentration and Determination of Trace Levels of Cadmium in Saffron Samples by Dispersive Liquid-Liquid Based on Solidification of Floating Organic Drop Microextraction Coupled to UV-Vis Spectrophotometry. *Canadian Chemical Transactions*. 2014;2(1):2291-6466.
5. Jamaluddin AM, Syeda RN. A Rapid Spectrophotometric Method for the Determination of Trace Level Silver Using 1, 5-diphenylthiocarbazon in Aqueous Micellar Solutions. *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*. 2014;4(4): 468-485.
6. Marie Y, Mathewos A, Tesfaye S. Trace Lead and Cadmium Analysis in the Effluents of MOENCO Garage, Feleg-Hiwot Hospital and Textile Factory in Bahir Dar, Ethiopia. *Journal of Physical and Chemical Sciences*. 2015;3(3):2348-327X.
7. Mohamad S, Mohd SNRK. Study on Inclusion Complex of β -Cyclodextrin-Dithizone-Zinc (β -CD-H₂Dz-Zn) by Spectrophotometry and Its Analytical Application. *Asian Journal of Chemistry*. 2013;25(4):1965-1969.
8. Praktik SM, Vandana BP. Spectrophotometric Method for Determination of Fe(II) and Zn(II) in Multivitamin Soft Gel Capsule. *International Journal of Pharmacy Research and Analysis*. 2012;2(2):2248-7781.
9. Rasoul JA, Nader S, Kazem K. Micelle Mediated Preconcentration of Mercury in pH Controlled Mode for Trace Analysis. *Iran. J. Chem. Chem. Eng*. 2016;35(2):79-87
10. Xiaodong W, Qiuling Y, Zhidong Y, Qingwen D. Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with UV-vis spectrophotometry. *Microchemical Journal*. 2011; 97:249-254.
11. Yasinda O, Okky DP, Muhammad I, Amir MM. The Analytical Application of Cloud Point Extraction: A Simple Spectrophotometric Method for Selenium Determination in Kangkong (*Ipomoea reptans* P.). *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2013;5(4):0975-1491.
12. Darmono. *Lingkungan Hidup dan Pencemarannya*. Jakarta: Universitas Indonesia Press; 2006.
13. Christian GD, O'Reilly JE. *Instrumental Analysis* 2nd.Ed. Boston: Allyn and Bacon; 1988
14. Antonio CSC, Leila L, Maria DGAK, Jicarla G. Separation and Pre-concentration of Cadmium, Copper, Lead, Nickel and Zinc by Solid-Liquid Extraction of their CocrySTALLIZED Naphthalene Dithizone Chelate in Saline Matrices. *J. Braz. Chem. Soc*. 2002;13(5):674-678
15. Vogel. *Analisis Kualitatif Makro dan SemiMikro*. Jakarta: PT.Kalman Media Pustaka; 1990