

## **II. TINJAUAN PUSTAKA**

### **A. Bromin**

#### **1. Sifat Fisik dan Kimia Bromin**

Bromin adalah unsur halogen yang berwujud cair pada suhu kamar, sehingga dikenal juga sebagai air brom. Beberapa sifat fisik bromin adalah memiliki titik didih  $59,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , titik beku  $-7,25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , densitas  $3,12\text{ gram/cm}^3$  ( $20^{\circ}\text{C}$ ), larut dalam air dan beberapa pelarut organik seperti senyawa alkana, alkohol, eter dan karbon disulfida (Cotton and Wilkinson, 1962). Unsur ini memiliki toksisitas yang tinggi dan mudah terbakar sehingga memerlukan penanganan yang cermat.

Salah satu sifat kimia yang paling mendasar dari bromin adalah memiliki keelektronegatifan lebih kecil dari fluorin dan klorin, dan karenanya ion bromida dapat dioksidasi menjadi bromin oleh fluorin dan klorin. Reaksi oksidasi ion halogen dengan oleh unsur halogen lain yang memiliki keelektronegatifan lebih besar secara umum dikenal dengan reaksi pengusiran halogen. Reaksi ini merupakan dasar utama untuk produksi air brom dari senyawa bromida (Kesner, 1999).

## 2. Aplikasi Senyawa Bromin

Sebagai oksidator kuat, bromin memiliki reaktivitas yang tinggi terhadap sejumlah besar unsur atau senyawa kimia lainnya. Karena kemampuan ini, beragam senyawa bromida, baik anorganik maupun organik, dapat dibuat dengan reaktif mudah sehingga senyawa bromin merupakan golongan senyawa dengan aplikasi yang sangat luas dalam industri. Beberapa senyawa bromin anorganik dan penggunaannya disajikan dalam Tabel 1 (Kesner, 1999).

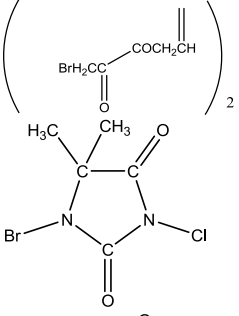
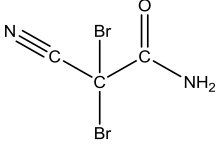
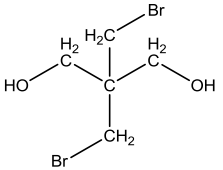
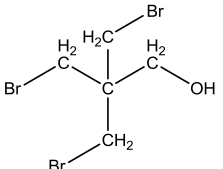
Tabel 1. Beberapa senyawa bromin anorganik dan kegunaannya.

No.	Nama Senyawa	Struktur	Kegunaan
1.	Hidrogen bromida	HBr	Sumber brom untuk proses industri
2.	Natrium bromat	NaBrO <sub>3</sub>	Tenun rambut dan proses pencelupan tekstil.
3.	Kalium bromat	KBrO <sub>3</sub>	Makanan industri aditif, terutama untuk membantu dalam membuat adonan naik
4.	Ammonium bromida	NH <sub>4</sub> Br	Pemadam api untuk tekstil, kayu dan kertas, emulsi foto dan pengembang dan industri obat
5.	Kalium bromida	KBr	Emulsi foto dan pengembang, dan industri obat
6.	Natrium bromida	NaBr	Emulsi foto dan pengembang, industri obat dan pengeboran minyak
7.	Kalsium bromida	CaBr <sub>2</sub>	Persiapan larutan untuk minyak pengeboran, industri obat
8.	Zink bromida	ZnBr <sub>2</sub>	pengeboran minyak, baterai

(Kesner, 1999).

Selain senyawa anorganik, sejumlah besar senyawa bromin organik juga dikenal dan dimanfaatkan untuk berbagai tujuan. Beberapa diantaranya disajikan dalam Tabel 2.

Tabel 2. Beberapa senyawa bromin organik dan kegunaannya.

No.	Nama senyawa	Struktur	Kegunaan
1.	Asam asetat monobromo	$\text{CH}_2\text{BrCOOH}$	Intermediet untuk biosida dan industri obat
2.	Bromometana (Metil bromida)	$\text{CH}_3\text{Br}$	Desinfektan untuk tanah dan benih
3.	Dibromometana	$\text{CH}_2\text{Br}_2$	Sintesis biosida dan insektisida, pelarut organik
4.	Bromokloro-metana	$\text{CH}_2\text{BrCl}$	Proses intermediet dalam organik, pelarut organik
5.	Asam $\alpha$ -Bromo propionat ( $\alpha$ -BPA)	$\text{CH}_3\text{CHBrCO}_2\text{H}$	Sintesis intermediet dalam obat-obatan
6.	BBAB	$(\text{BrH}_2\text{CC}(\text{COCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2))_2$	Biosida
7.	1-Bromo-3-chloro-5,5 dimetilhidantoin (halobromine)		Biosida untuk desinfeksi air
8.	2,2-dibromo-3-nitripropio-namida (Biobromine DBNP)		Peka terhadap panas dan cahaya, biosida untuk air industri,* menara pendingin dll
9.	Dibromo neopentil glikol (DBNPG)		Pemadam kebakaran
10.	Tribromo neopentil alkohol (TBNPA)		Pemadam kebakaran

.....\*Tidak larut dalam air. Agar larut dalam air perlu ditambahkan etilen glikol (Kesner, 1999).

### 3. Bahan Baku Produksi Bromin

Dewasa ini bahan baku utama yang dimanfaatkan adalah air laut, danau air garam dan sumur bawah tanah (Lyday, 2001). Davis *et al* (2004) menggunakan bahan baku dari air sumur bawah tanah. Beberapa bahan baku yang digunakan untuk produksi bromin disajikan dalam Tabel 3 (Kesner, 1999).

Table 3. Bahan baku utama untuk produksi bromin.

No.	Sumber	Konsentrasi Bromida	Negara Penghasil
1.	<i>Rocks</i> dan tambang garam	Sekitar 10 mg/kg (setelah pemisahan kalium diperoleh larutan mengandung bromida 1-3 g/liter)	Jerman, Prancis
2.	Air laut dan samudra	65 mg/liter	Inggris, Prancis, Jepang, Italia, Spanyol, India
3.	<i>Underground brine</i>	3-4 g/liter	USA (Michigan dan Arkansas), Rusia (area Laut Hitam)
4.	Laut asin dan kolam	2-6 g/liter	Israel, Laut Mati, 5-6 g/liter (setelah penghilangan kalium 10-12 g/liter), Amerika Serikat

(Kesner, 1999).

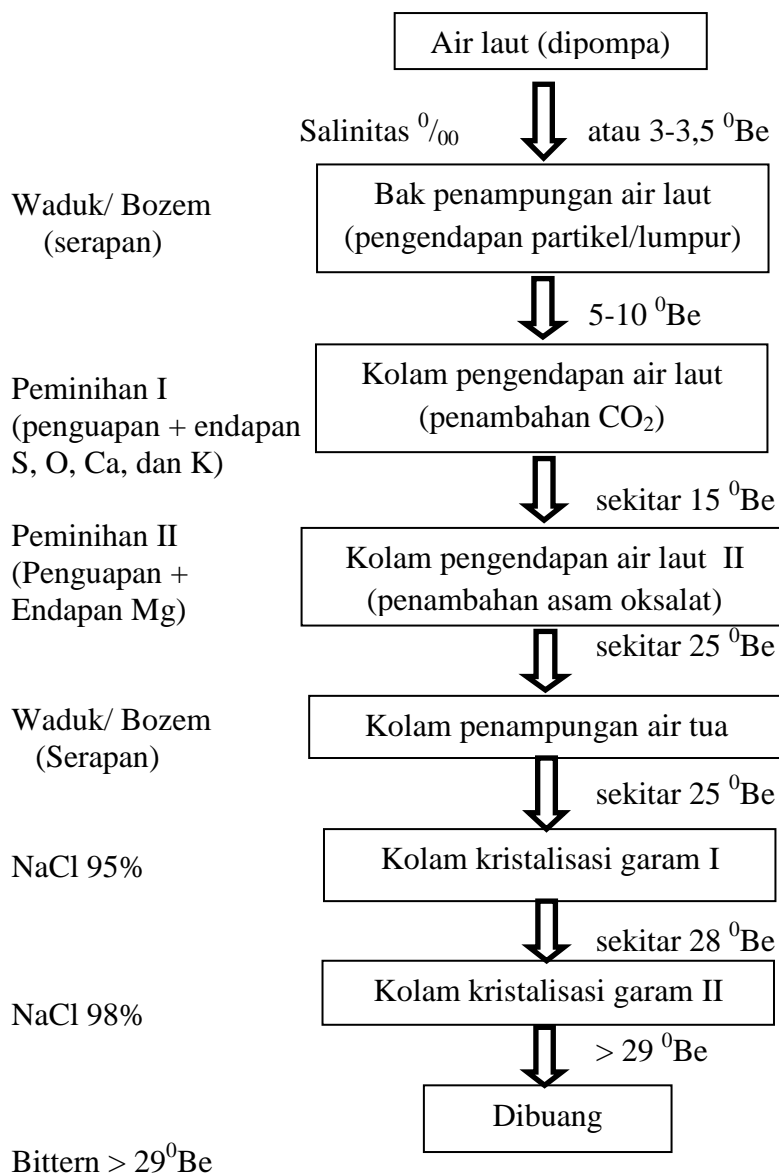
Bromin dihasilkan dari air garam dalam kolam penguapan setelah pemisahan sebagian besar natrium klorida dan kalium. Konsentrasi ion bromida dalam larutan ini mencapai 10-12 g/L, yang menjamin suatu proses produksi yang sangat efisien dan menguntungkan dibandingkan dengan sumber lain di dunia yang mengandung konsentrasi ion bromida yang lebih rendah (Kesner, 1999).

## B. Air Tua (*Bittern*)

Air tua (*bittern*) merupakan air limbah yang diperoleh dari proses produksi garam rakyat. Air tua (*bittern*) hasil produksi garam memiliki jumlahnya cukup melimpah dengan perbandingan jumlah garam yang diproduksi dengan air tua (*bittern*) yang terbuang dalam satu musim adalah 1:3 (Sani, 2010). Dengan jumlah yang cukup melimpah, diperlukan teknologi untuk memanfaatkan air tua (*bittern*) agar diperoleh produk bernilai ekonomi dan dapat meningkatkan pendapatan petani garam. Air tua (*bittern*) diperoleh dari sisa endapan garam NaCl hasil dari proses penguapan serta pencucian pada proses pemurnian garam. Air tua (*bittern*) memiliki kandungan mineral seperti Magnesium (Mg), Natrium (Na), Kalsium (Ca), serta garam-garam seperti  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ , dan NaCl (Sani, 2010). Pada proses pembuatan garam dihasilkan kristal garam disebut dengan garam krosok yang mengandung zat pengotor seperti ion  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , I dan  $\text{Br}^-$ . Untuk meningkatkan kualitas garam, perlu dilakukan pemurnian terhadap garam krosok tersebut. Salah satu cara untuk pemurniannya dengan menambahkan bahan pengikat pengotor. Bahan pengikat pengotor ditambahkan agar garam dapur yang dihasilkan melalui penguapan air laut tidak bercampur dengan senyawa lain yang terlarut, seperti  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ , KBr, dan KCl dalam jumlah kecil (Burhanuddin, 2001).

Pada proses pembuatan garam, ladang garam dibuat petak-petak dan bertingkat di pinggir pantai. Dengan medan yang bertingkat-tingkat, gaya gravitasi air mengalir ke hilir kapan saja yang dikehendaki. Dari proses tersebut, setiap air

laut yang diuapkan sampai kering mengandung mineral seperti  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaCl}$  dan air dengan berat total 1.025,68 gram. Setelah dikristalisasi, diperoleh garam dapur dengan kepekatan 16,75-28,5  $^{\circ}\text{Be}$  setara dengan 23,3576 gram dari jumlah bahan baku tersebut diperoleh garam dapur 40,97 % (Burhanuddin, 2001).



Gambar 1. Bagan proses pembuatan garam evaporasi kadar NaCl tinggi (Purbani, 2000).

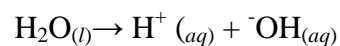
Untuk memperoleh bromin pada konsentrasi rendah cukup sulit, karena memerlukan proses yang sangat panjang sehingga menyebabkan harga bromin cukup tinggi. Akan tetapi, bromin dapat diperoleh dengan memanfaatkan limbah sisa pembuatan garam yang disebut juga dengan istilah air tua (*bittern*) yang mengandung garam bromida. Air tua (*bittern*) merupakan air limbah dari proses produksi garam rakyat, jumlahnya cukup besar sehingga dapat dimanfaatkan untuk menghasilkan produk yang bernilai ekonomi dan dapat meningkatkan pendapatan petani garam. Pada proses pembuatan garam dihasilkan kristal garam disebut dengan garam krosok yang mengandung zat pengotor salah satunya adalah ion bromida ( $\text{Br}^-$ ) (Purbani, 2006). Konsentrasi bromin pada air tua (*bittern*) yang memiliki  $29^\circ\text{Bé}$  adalah  $2,0 - 2,5 \text{ g/L}$  (Dave and Ghosh, 2005). Beberapa penelitian telah dilakukan untuk memanfaatkan air tua pada pembuatan minuman berion (minuman mengandung ion-ion), produksi pupuk anorganik cair, dan dapat pula dimanfaatkan untuk menghasilkan pupuk yang berkualitas tinggi (Sumada, 2007). Pemanfaatan lain dari air tua (*bittern*) adalah pada industri pakan ternak, *additive* pada boiler, pigmen pada cat dan pernis, industri baja, industri obat-obatan, industri pupuk (Sani, 2010).

### **C. Elektrokimia**

Salah satu cara untuk memperoleh bromin yang berasal dari air tua (*bittern*) adalah dengan menggunakan metode elektrokimia. Elektrokimia adalah salah satu dari cabang ilmu kimia yang mengkaji tentang perubahan bentuk energi listrik menjadi energi kimia dan sebaliknya. Proses elektrokimia melibatkan reaksi

redoks. Proses transfer elektron akan menghasilkan sejumlah energi listrik. Aplikasi elektrokimia dapat diterapkan dalam dua jenis sel, yaitu sel volta dan sel elektrolisis. Pada penelitian ini, bromin dapat dihasilkan dari reaksi oksidasi dari ion bromida menjadi bromin dengan adanya arus listrik.

Dalam elektrokimia ada dua jenis sel, yaitu sel volta dan sel elektrolisis. Dalam penelitian ini menggunakan jenis sel elektrolisis, yaitu terjadi perubahan energi listrik menjadi energi kimia. Hubungan kuantitatif antara jumlah muatan listrik yang digunakan dan jumlah zat yang terlibat dalam reaksi telah dirumuskan oleh Faraday. Hal ini dapat terjadi karena melibatkan reaksi reduksi-oksidasi yang mengandalkan peran partikel bermuatan sebagai penghantar muatan listrik. Air merupakan elektrolit sangat lemah, yang dapat mengalami ionisasi menjadi ion-ion  $H^+$  dan  $OH^-$ .



Oleh karena itu, air adalah media elektrolisis yang baik untuk membuat gas  $H_2$  dan  $O_2$ . Gas  $H_2$  diperoleh pada katoda karena terjadi reaksi reduksi ion  $H^+$ , sedangkan gas  $O_2$  diperoleh pada anoda karena terjadi reaksi oksidasi  $OH^-$ .

Metode elektrolisis telah digunakan dalam proses penghilangan ion bromida dalam limbah (*brine*) hasil dari produksi minyak dan gas alam yang memiliki konsentrasi bromin sekitar 1 g/L. Elektroda grafit cukup selektif dalam mengelektrolisis ion bromida dari ion-ion yang lain dengan beberapa tambahan perlakuan pada limbah (*brine*) (Sun *et al.*, 2013).



#### **D. Kromatografi Ion (*Ion Chromatography*)**

Dalam penelitian ini, instrumen yang digunakan untuk menganalisis kadar bromin yang dihasilkan secara kuantitatif adalah kromatografi ion (*Ion Chromatography/IC*). Kromatografi ion merupakan aplikasi teknik kromatografi cairan kinerja tinggi (KCKT) dalam kromatografi penukar ion dengan menggunakan komponen resin penukar ion dan detektor konduktometer. Resin terdiri dari resin penukar kation dan anion. Resin penukar kation biasanya dalam bentuk asam kuat yang dapat bereaksi dengan kation yang berbasa kuat seperti Na, K, Ca, Mg dan juga kation berbasa lemah misalnya  $\text{NH}_4^+$ , sedangkan resin penukar kation dalam bentuk asam lemah dapat bereaksi dengan kation berbasa kuat, tetapi kurang baik untuk kation berbasa lemah. Resin penukar anion biasanya dalam bentuk basa kuat mampu bereaksi dengan anion asam kuat seperti  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , dan anion asam lemah misalnya  $\text{CO}_3^{2-}$ , sedangkan resin penukar anion yang bersifat basa lemah hanya baik bereaksi dengan anion asam kuat.

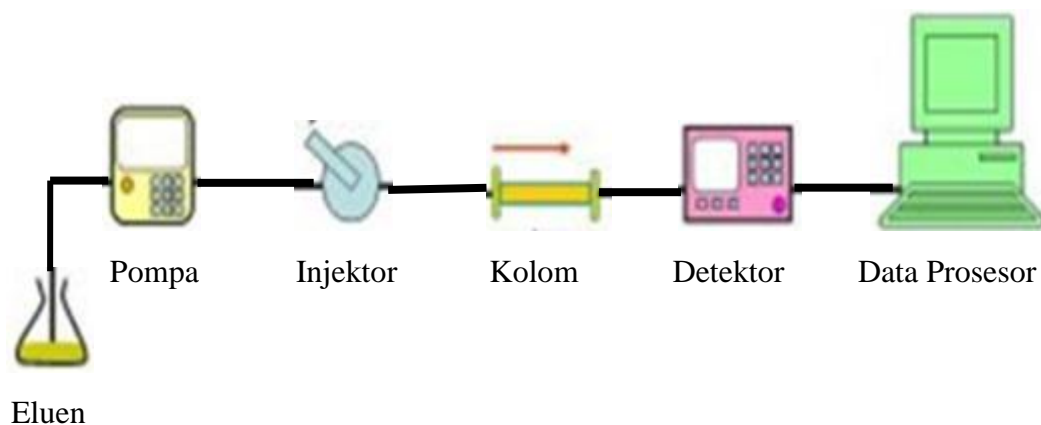
Sampel cair yang mengandung ion atau logam ini bisa diketahui atau dianalisis dengan menggunakan teknik kromatografi ion (*ion chromatography*). Dengan menggunakan teknik kromatografi ion, anda bisa memastikan ion-ion atau logam secara kualitatif ataupun kuantitatif dari sampel. Dalam waktu yang singkat, ion-ion positif (kation) seperti :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  dan sejumlah kation lainnya atau ion-ion negatif (anion) seperti :  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ , dan sejumlah jenis anion lainnya dapat diketahui secara pasti kepekatan perjumlahnya. Bahkan lebih dari itu, berbagai jenis ion (anion

atau kation) dalam sampel, dapat ditentukan secara serentak (*simultaneous*) dalam satu kromatogram (*one chromatogram run*). Pada umumnya, anion dan kation dapat diketahui dan dipisahkan dengan menggunakan teknik pemisahan. Atau dengan kata lain, untuk sekali injek sampel saja ke dalam sistem kromatografi ion, berbagai-bagai puncak kromatogram (*chromatogram peaks*) dari anion atau kation akan muncul. Inilah salah satu yang menjadikan teknik ini lebih populer, bukan saja sensitivitas dan selektivitasnya, tetapi juga waktu analisisnya yang relatif singkat dan juga hasilnya yang maksimal. Teknik kromatografi ion merupakan salah satu subset dari kromatografi, khususnya kromatografi cair (*LC=liquid chromatography*). Teknik ini dapat menentukan kepekatan spesies ion-ion (anion atau kation) dengan memisahkannya berdasarkan pada interaksinya dengan resin yang ada dalam kolom pemisah dan *mobile phase* yang digunakan. Spesies ion-ion ini kemudian dapat dipisahkan (*separated*) dalam kolom tersebut berdasarkan pada jenis, ukuran dan afiniti elektronnya. Campuran anion dan kation dalam suatu sampel dapat diketahui dan jumlah ion-ion tersebut dapat ditentukan dalam waktu yang relatif singkat (*relatively short time*). Suatu ion dalam sampel dengan konsentrasi yang sangat rendah, masih bisa diukur dengan teknik ini. Oleh sebab itu, teknik kromatografi ion menjadi pilihan bagi peneliti dalam mengetahui jumlah dan jenis ion yang ada dalam sampel air tua (*bittern*), karena teknik ini mempunyai kemampuan menentukan konsentrasi ion atau logam pada level ppt (*parts per trillion*). Ia juga mudah digunakan serta tidak rumit dalam pengendalian peralatan ini.

Pada umumnya, aplikasi teknik ini lebih menjurus kepada teknik mengetahui ion-ion non organik serta ion-ion organik dimana berat molekul relatif kecil, dan/atau ion-ion organik dengan berat molekul yang besar dapat diketahui dengan baik melalui persiapan sampel yang baik.

### 1. Komponen dasar kromatografi ion

Kromatografi ion yang digunakan dalam penelitian ini memiliki komponen dasar seperti rangkaian yang disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Rangkaian alat atau komponen dasar (Amin, 2009).

Memperlihatkan rangkaian alat atau komponen dasar yang biasa dipakai dalam teknik kromatografi ion, yang terdiri atas:

1. Eluent, yang berfungsi sebagai fase gerak yang akan membawa sampel tersebut masuk ke dalam kolom pemisah.

2. Pompa, yang berfungsi untuk mendorong eluent dan sampel tersebut masuk ke dalam kolom. Kecepatan alir ini dapat dikontrol dan perbedaan kecepatan bisa mengakibatkan perbedaan hasil.
3. Injektor, tempat memasukkan sampel dan kemudian sampel dapat didistribusikan masuk ke dalam kolom.
4. Kolom pemisah ion, berfungsi untuk memisahkan ion-ion yang ada dalam sampel. Keterpaduan antara kolom dan eluent bisa memberikan hasil/puncak yang maksimal, begitu pun sebaliknya, jika tidak ada kesesuaian, maka tidak akan memunculkan puncak.
5. Detektor, yang berfungsi membaca ion yang lewat ke dalam detektor.
6. Rekorder data, berfungsi untuk merekam dan mengolah data yang masuk.

Gambar 3. menunjukkan dua buah kolom; kolom pemisah kation dan kolom pemisah anion. Kolom pemisah inilah yang menjadi inti dalam teknik pemisahan kromatografi ion. Benda inilah yang bisa memisahkan ion-ion tersebut ketika sampel dilewatkan ke dalamnya, sehingga puncak yang muncul secara bergantian dan berurutan. Bisa diibaratkan dalam tubuh manusia bahwa kolom ini adalah sebagai jantung pada manusia, sehingga tanpa jantung, manusia tidak bisa hidup. Demikian halnya pada teknik ini, tanpa adanya kolom pemisah, maka tidak akan mungkin terjadi pemisahan ion (Weiss, 1995). Gambar kolom pemisah ini seperti yang disajikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Dua buah kolom pemisah kation dan anion (Weiss, 1995).

## 2. Kelebihan Kromatografi Ion

Beberapa kelebihan yang dimiliki kromatografi ion sehingga menjadi pilihan terbaik untuk menganalisis kadar bromin dan pemisahan ion-ion dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

### 2.1. Kecepatan (*speed*)

Kecepatan dalam analisis suatu sampel menjadi aspek yang sangat penting dalam hal analisis ion. Salah satu yang menyebabkannya adalah masalah klasik yaitu untuk mengurangi biaya dan bisa menghasilkan data-data analisis yang akurat dan cepat. Namun, sebenarnya yang lebih penting adalah memberikan andil dengan maksimal dalam perhatian kepada kondisi lingkungan (*environmental efforts*)

yang dari hari ke hari jumlah sampel yang mau dianalisis (untuk diketahui kandungan apa saja di dalamnya) semakin bertambah. Itulah sebabnya, teknik ini terus dikembangkan orang untuk mendapatkan teknik pemisahan/pendeteksian yang lebih praktis dengan biaya yang relatif murah. Sebagai tambahan pula bahwa limbah (*waste*) yang dihasilkan dari penggunaan eluen dapat dikurangi.

## **2.2. Sensitivitas (*sensitivity*)**

Dengan berkembangnya teknologi mikroprosessor, mulailah orang mengkombinasikannya dengan efisiensi kolom pemisah, mulai skala konvensional (ukuran diameter dalam milimeter) sampai skala mikro yang biasa juga disebut microcolumn. Sehingga walaupun hanya dengan jumlah sampel yang sangat sedikit, misal 10  $\mu$ l yang diinjeksikan ke dalam sistem kromatografi, ion-ion yang ada dalam sampel tersebut dapat terdeteksi dengan baik.

## **2.3 Selektivitas (*selectivity*)**

Dengan sistem ini, bisa dilakukan pemisahan berdasarkan keinginan, misalnya kation/anion organik saja atau kation/anion anorganik yang ingin dipisahkan. Itu dapat dilakukan dengan memilih kolom pemisah yang tepat. Ataupun hanya ion tertentu yang ingin diukur walaupun banyak ion lain yang ada dalam sampel.

#### **2.4 Pendeteksian yang serempak (*simultaneous detection*)**

Secara umum, anion dan kation dipisahkan/dideteksi terpisah dengan menggunakan sistem analisis yang terpisah (*different systems*). Padahal sangat penting dilakukan pendeteksian secara serempak (*simultaneous*) antara anion dan kation dalam sekali injek untuk sebuah sampel. Tentunya, pendekatan yang terakhir ini punya sejumlah kelebihan dibanding pemisahan terpisah. Sebagaimana telah dijelaskan di atas, beberapa kelebihan diantaranya dapat menekan biaya operasional, memperkecil jumlah limbah saat analisis berlangsung, memperpendek waktu analisis (*short time analysis*) serta dapat memaksimalkan hasil yang diinginkan.

#### **2.5 Kestabilan pada kolom pemisah (*stability of the separator column*)**

Walaupun sebenarnya, ketahanan kolom ini berdasarkan pada paking (*packing*) material yang diisikan ke dalam kolom pemisah. Namun, kebanyakan kolom pemisah bisa bertahan pada perubahan yang terjadi pada sampel, misalnya konsentrasi suatu ion terlalu tinggi, tidak akan mempengaruhi kestabilan material penyusun kolom. Walaupun diakui bahwa ada juga kolom pemisah yang mempunyai waktu penggunaan yang tidak terlalu lama, dikarenakan paking kolom yang kurang baik atau karena faktor internal lainnya (Amin, 2009).

## E. Validasi Metode Analisis

Validasi metoda analisis adalah suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu, berdasarkan percobaan laboratorium, untuk membuktikan bahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaannya. Validasi metode analisis bertujuan untuk memastikan dan mengkonfirmasi bahwa metode analisis tersebut sudah sesuai untuk peruntukannya. Validasi biasanya diperuntukkan untuk metode analisa yang baru dibuat dan dikembangkan. Sedangkan untuk metode yang memang telah tersedia dan baku (misal dari AOAC, ASTM, dan lainnya), namun metode tersebut baru pertama kali akan digunakan di laboratorium tertentu, biasanya tidak perlu dilakukan validasi, namun hanya verifikasi. Tahapan verifikasi mirip dengan validasi hanya saja parameter yang dilakukan tidak selengkap validasi.

Salah satu parameter analisis yang harus dipertimbangkan dalam validasi metode analisis adalah akurasi (*accuracy*)/kecermatan. *Accuracy* adalah ukuran yang menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya. *Accuracy* dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan. *Accuracy* dapat ditentukan melalui dua cara, yaitu metode simulasi (*spiked-placebo recovery*) atau metode penambahan baku (*standard addition method*). Dalam penelitian ini digunakan metode adisi (penambahan baku), sampel dianalisis lalu sejumlah tertentu analit yang diperiksa (*pure* analit/standar) ditambahkan ke dalam sampel, dicampur dan dianalisis lagi. Selisih kedua hasil dibandingkan dengan kadar yang sebenarnya (hasil yang diharapkan).



Perhitungan perolehan kembali dapat juga ditetapkan dengan rumus yang disajikan pada persamaan (1).

$$\% \text{ Perolehan kembali} = \frac{(C_F - C_A)}{C^*_A} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

Keterangan:

$C_F$  = konsentrasi total sampel yang diperoleh dari pengukuran

$C_A$  = konsentrasi sampel sebenarnya

$C^*_A$  = konsentrasi analit yang ditambahkan

Pada metode penambahan baku, pengukuran blanko tidak diperlukan lagi. Metode ini tidak dapat digunakan jika penambahan analit dapat mengganggu pengukuran, misalnya analit yang ditambahkan menyebabkan kekurangan pereaksi, mengubah pH atau kapasitas dapar, dll.

Dalam kedua metode tersebut, *recovery* dinyatakan sebagai rasio antara hasil yang diperoleh dengan hasil yang sebenarnya. Biasanya persyaratan untuk *recovery* adalah tidak boleh lebih dari 5% (Harmita, 2004).

## F. Spektrofotometer UV-Vis

Pada penelitian, untuk menentukan parameter-parameter optimum setiap percobaan dapat dilakukan dengan melihat perbedaan warna bromin yang dihasilkan dari proses elektrolisis. Tetapi bila data percobaan hanya dilihat dengan mata telanjang, data tersebut kurang relevan digunakan sebagai data

penelitian. Oleh karena itu, untuk menentukan parameter-parameter tersebut dilakukan dengan mengukur nilai absorbansi senyawa bromin. Bromin merupakan senyawa berwarna, yang warna tersebut dapat ditentukan serapannya pada panjang gelombang tertentu menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

Untuk menentukan nilai absorbansi, langkah awal yang harus ditentukan adalah menentukan panjang gelombang maksimum dari senyawa bromin hasil elektrolisis. Setelah panjang gelombang maksimum diperoleh, kemudian untuk menentukan parameter optimum dari masing-masing percobaan. Prinsip dasar spektrofotometer UV-Vis adalah interaksi antara radiasi elektromagnetik yang dipancarkan oleh sumber energi dengan materi, dimana hasil interaksi radiasi UV-Vis terhadap materi mengakibatkan materi tersebut akan mengalami transisi elektronik (Fessenden dan Fessenden, 1999). Transisi elektronik yang terjadi ada yang diserap oleh materi dan ada pula yang diteruskan.

Spektrofotometer UV-Vis didasarkan pada hukum Lambert-Beer. Lambert-Beer menyelidiki mengenai hubungan antara adsorpsi radiasi dan panjang gelombang melalui medium yang menyerap cahaya. Jika suatu sinar radiasi monokromatik melewati suatu medium dengan ketebalan tertentu, diketahui bahwa tiap lapisan menyerap bagian yang sama dari radiasi yang dipancarkan. Dari hukum Lambert dan hukum Beer, dapat dilihat adanya hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi, atau disebut sebagai hukum Lambert-Beer dimana secara matematis dapat ditulis seperti yang disajikan pada persamaan (2):

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad \dots\dots\dots (2)$$

Dengan : A= Absorbansi

$\epsilon$  = Serapan molar/ekstingsi

b = Panjang jalan lewat medium penyerap

c = Konsentrasi senyawa (*solute* yang menyerap) (Sudjadi, 1983).

Berdasarkan hal yang telah dipaparkan di atas, maka spektrofotometer UV-Vis digunakan untuk memantau perubahan nilai absorbansi pada bromin hasil elektrolisis, sebab menunjukkan adanya hubungan absorbansi dengan konsentrasi bromin.